E674

magyar kémikusok lapja

1979/1

XXXIV. ÉVFOLYAM
1—56 OLDAL
MGKLAL 34 (1)
1—56 (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 1. SZÁM 1979.

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSI HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PÁLFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

TARTALOM

Kováts Gábor: A petrolkémia világhelyzete I. 1

Lásztity Radomir: Újabb eredmények és fejlődési irányok az élelmiszerfehérje biokémiában 8

Tóth Klára—Fehér Zsófia—Lindner Ernő—Nagy Géza: Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára I. Előzetes megfontolások 17

Apor Dénesné—Juhász Péterné: Az olefinkémia fejlesztésének néhány hazai gazdasági problémája 22

Szepessy László—Welther Károly—Szalai Ottó: Benzinpárlatok összehasonlítása és értékelése olefingyártási alapanyagként 27

Kerti József: Az elektrokémiai korrózió néhány időszerű kérdése .. 34

Beyer Hermann—Horváth József: Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa I. Zeolitok kristálykémiája 41

Költő László: Évfordulónaptár 1979. 48

A kémia oktatása

R. J. Gillespie: Kémia — tény vagy fikció? Néhány gondolat a kémia oktatásáról 51

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

1979. ÉVI XXXIV. ÉVFOLYAMÁNAK

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

NÉVMUTATÓJA

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER
HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PÁLFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

Felelős szerkesztő: SZEKERES GÁBOR
Szerkesztő: KINDL ERVIN
Technikai szerkesztő: NÉMETH PÁLNÉ

Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA
MINT A MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI EGYESÜLETEK SZÖVETSÉGE
TAGJAINAK LAPJA

XXXV. ÉVFOLYAM 2. SZÁM

mkl

A

Apor Dénesné, Juhász Péterné: Az olefinkémia fejlesztésének néhány hazai gazdasági problémája 22

B

Bacskai Antal, Erdélyiné Pataki Erzsébet: Készülékek, csővezetékek korróziós károsodásának ellenőrzése ultrahangos mérésekkel 571
Bakos Miklós: A nemzetközi mértékegység-rendszerre (SI) való áttérés 365
Balla László, Sisak Csaba: A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása választfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban I. 302
Balla László, Sisak Csaba: A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív választfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban II. 527
Balassa János: A vegyipar fejlődése — gazdasági szempontból 247
Balázs Lóránt: Kémia — tény vagy fikció? Hozzászólás *R. J. Gillespie* közleményéhez 100
Balázs Tibor, Bánóczy József, Parti Mihály, Topár József: Száradási- és zsugorodási viszonyok vizsgálata 775
Beyer Hermann, Horváth József: Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa I. 41
Beyer Hermann, Horváth József: Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa II. 84
Beyer Hermann, Varga Károly: Beszámoló a Zeolit Szimpóziumról 207
Beke Béla: A sugárőrlés elmélete és ipari alkalmazása 260
Blickle Tibor, Nagy Endre: Vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezése a szerkezetelmélet felhasználásával 57
Bontó László: A vegyipar távlati fejlesztésének fő irányai 242

Cs

Cseke Lajosné, lásd *Seder Julianna, Molnár Imre, Kelemen Ottó, Mester Béláné* 608
Cserfalvi Tamás, lásd *Mosó Imre, Seybold Károly, Károly László* 394
Cserháti Károly, lásd *Szergényi István, Rátosi Ernő, Fási Mátyás* 89
Csikós Rezső: A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet környezetvédelmi kutatásai . 480
Dr. Csűrös Zoltán (Nekrológ) 745

Cz

Czulek Attila: Szakaszos és folyamatos működésű elemeket tartalmazó bonyolult rendszer modellezése 794

D

Damján János, lásd *Harsányi Imre, Kolonics Zoltán* 463
Deák Gyula: Lewis-savak alkalmazásának újabb eredményei szerves szintézisekben 781
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben I. 254
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból gázzal fluidizált rétegben II. 308
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben III. 313
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben IV. 370
Dobó János: A nagy sugárforrások ipari alkalmazása 747
Dualszky Sándor: Környezetvédelem a gyógyszeriparban 471
Dutka Ferenc: Karbonsavak és karbonsavszármazékok reakcióinak mechanizmusa 211

E

Erdélyiné Pataki Erzsébet, lásd *Bacskai Antal* 571

F

Fási Mátyás, lásd *Szergényi István, Rátosi Ernő, Cserháti Károly* 89
Fehér Zsófia, lásd *Tóth Klára, Lindner Ernő, Nagy Géza, Pungor Ernő* 17
Fehér Zsófia, lásd *Tóth Klára, Lindner Ernő, Nagy Géza, Pungor Ernő* 77
Fenichel László, lásd *Tőke László* 549
Freund Mihály akadémikus 90 éves 169

G

Gere Anna: Szójalecitin poláris lipidjeinek vizsgálata 160
Gilányi Tibor: Vékony folyadékfilmek és habok stabilitását meghatározó paraméterek 589
Gilányi Tibor: Szennyezések habstabilitásra gyakorolt hatásának vizsgálata 593
Gillespie R. J.: Kémia — tény vagy fikció? 51
Gruhn G., Neumann W., Heinig H.: Technológiai berendezések megbízhatósági elemzése a Markov-eljárás alapján 763
Gulyás Tibor: Korróziós inhibítorok vizsgálata földgázgyűjtő vezetékek védelménél 102
Gyökhegyi László, Vértesi Ervin: Aromás aminok etilezésének kinetikai vizsgálata 564

H

Hajós Andor: Szelektív redukciók hidridekkel I. . 278
Dr. Halász András (Nekrológ) 270
Harangozó György: Ipari hulladékégetők kiválasztása 487

Harsányi Imre, Damján János, Kolonics Zoltán: Környezetvédelem a NITROKÉMIA Ipartelepeknél ... 463
Harsányi László, Irinyi György, Varga László: Vegyipari üzem dinamikus szimulációja I. .. 224
Harsányi László, Varga László: Vegyipari üzem dinamikus szimulációja II. ... 285
Hedvig Péter: Műanyagtermékek minőségellenőrzésének újabb módszerei III. ... 146
Heil Bálint, Markó László: Az oxoszintézis fejlődésének újabb irányai ... 505
Heinig H.. lásd *Neumann W., Gruhn G.* ... 763
Hirzel Walter: Vegyipari berendezések tisztítása .. 266
Holczer György: Habok alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata textilkikészítésben ... 597
Huszár Andor, Kiss László: Termel a Tiszai Vegyi Kombinát polipropilénygyára ... 754
Holderith József: Egyes lineáris összefüggések a többfázisú reaktorok hierarchikus modellezésében ... 561
Holló János, lásd *Szigeti László, Kurucz Imre, ifj. Pungor Ernő, Nyeste László* ... 297
Honti György: Nitrogén és energia ... 353
Horváth József, lásd *Beyer Hermann* ... 41
Horváth József, lásd *Beyer Hermann* ... 84

I

Ikrényi Károly: Különbségi konduktometriás titrálókészülék az analitikai kémiában ... 137
Irinyi György, lásd *Harsányi László, Varga László* . 224

J

Jakabos Áron: A Magyar Kémikusok Egyesületének 1978. évi tevékenysége és 1979. évi programja ... 171
Jakabos Áron: Beszámoló a Magyar Kémikusok Egyesülete Közgyűléséről ... 204
Juhász Péterné, lásd *Apor Dénesné* ... 22

K

Kalocsai Ferenc, Parragh Levente: Timföldgyári bepárló berendezés matematikai modellje ... 768
Károlyi László, lásd *Mosó Imre, Seybold Károly, Cserfalvi Tamás* ... 394
Kelemen Ottó, lásd *Seder Julianna, Molnár Imre, Cseke Lajosné, Mester Béláné* ... 608
Kerti József: Az elektrokémiai korrózió néhány időszerű kérdése ... 34
Kiss A. Sándor: A magnéziumos műtrágyázás gátló hatása a növények gombás betegségeire ... 131
Kiss György: Szilárd-gáz reakciók kinetikájának leírási lehetőségei ... 392
Kiss László, lásd *Huszár Andor* ... 754
Klopp Gábor, Sütő József, Szebényi Imre: A salétromsav-üzemi véggázok tisztítási lehetőségei . 512
Kóbor Lídia: Habzás és habzásgátlás a papíriparban ... 603
Kolonics Zoltán, lásd *Harsányi Imre, Damján János* ... 463
Kolos Ede: Az ellenőrzött gyógyszergyártás (GMP) elveinek érvényesítése a magyar gyógyszergyártás fejlesztésének feltétele ... 142
Kórodi Mihály, lásd *Valasek István, Simor László* .. 186
Kovács Miklós, Nádasy Miklós: Új növényvédőszerek kutatása a Nehézvegyipari Kutató Intézetben ... 119
Kovácsné Huber Gyöngyi, Szalontai Gábor, Pfeifer Gyula: Enzimes és immunológiai módszerek alkalmazása növényvédőszer-maradékok meghatározására ... 127
Kováts Gábor: A petrolkémia világhelyzete I. 1
Kováts Gábor: A petrolkémia világhelyzete II. ... 65
Kölcsei Márton, Nádasy Miklós: Regulátorok szerepe a mezőgazdaságban ... 122
Költő K. László: Évfordulónaptár, 1979. ... 48
Kőrös Endre: Beszámoló a XIII. Komplexkémiai Kollokviumról ... 206
Krasznai István, Mező Árpádné: Matematikai statisztika alkalmazása a minőségellenőrzésben . 381
Kurucz Imre, lásd *Szigeti László, ifj. Pungor Ernő, Nyeste László, Holló János* ... 297

L

Lásztity Radomir: Újabb eredmények és fejlődési irányok az élelmiszerfehérje biokémiában ... 8
Latorczai János, lásd *Tóth Ottó* ... 474
Lindner Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Nagy Géza, Pungor Ernő* ... 17
Lindner Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Nagy Géza, Pungor Ernő* ... 77
Lugosi György: A NEVIKI levegőtisztaság-védelmi információs rendszerének tervezése 522

M

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1979. évi nagyrendezvényei ... 106
Markó László: A hulladékmentes technológiák néhány elvi kérdése ... 453
Markó László, lásd *Heil Bálint* ... 505
Matrosz Jurij, Valkó Péter: Állóágyas adiabatikus reaktor periódikus optimalizálása ... 199
Mester Béláné, lásd *Seder Julianna, Molnár Imre, Kelemen Ottó, Cseke Lajosné* ... 608
Mizsei Zsuzsanna, Szántay Sándor: Fluorabszorpciós rendszerek a foszforműtrágya gyártásnál ... 518
Mojzes János: Átgondoltabb, kísérletekkel is alátámasztott tananyagtervezésre van szükség (Hozzászólás *R. J. Gillespie* cikkéhez ... 221
Molnár Imre, lásd *Seder Julianna, Kelemen Ottó, Cseke Lajosné, Mester Béláné* ... 608
Móri-Kőnig Gyula: A viszkózszivacs, cellulózból képezett üreges test ... 615
Mosó Imre, Seybold Károly, Károlyi László, Cserfalvi Tamás: Mérési módszerek felszíni vizek lúgosságának folyamatos meghatározására ... 394

N

Nádasy Miklós, lásd *Kovács Miklós* ... 119
Nádasy Miklós, lásd *Kölcsi Márton* ... 122
ifj. Nádasy Miklós: Új, környezetkímélő inszekticid hatásának vizsgálata ... 165
Nádasy Miklós: A piretroidok kémiája ... 534
Nánási Pál: Biológiailag aktív szénhidrát származékok ... 328
Nagy Endre, lásd *Blickle Tibor* ... 57
Nagy Géza, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Pungor Ernő* ... 17
Nagy Géza, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Pungor Ernő* ... 77
Neumann W., lásd *Gruhn G., Heinig H.* ... 763
Nógrádi Mihály: A sztereokémia újabb eredményei 217
Nyeste László, lásd *Szigeti László, Kurucz Imre, ifj. Pungor Ernő, Holló János* ... 297
Nyeste László, Sevella Béla: Fermentációs rendszerek matematikai modellezése I. ... 385
Nyitrai József: Az umpolung és alkalmazása a szerves szintézisben ... 401

O

Oláh József, lásd *Réczey Gusztáv* ... 494
Opauszky István: Felületek (vékonyrétegek) kémiai analitikája ... 175
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 254
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 308
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 313
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 370

P

Parti Mihály, lásd *Balázs Tibor, Bánóczy János, Topár József* ... 775
Parragh Levente, lásd *Kalocsai Ferenc* ... 768
Péter István, lásd *Tóth László, Vincze György, Szalahetdinov Fatek* ... 375
Petrikné Koncz Éva: Példák a vegyipari portalanításra ... 576
Pfeifer Gyula, lásd *Kovácsné Huber Gyöngyi, Szalontai Gábor* ... 127

Pungor Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza* 17
Pungor Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza* 77
ifj. Pungor Ernő, lásd *Szigeti László, Kurucz Imre, Nyeste László, Holló János* 297

R

Rátosi Ernő, lásd *Szergényi István, Cserháti Károly, Fási Mátyás* 89
Réczey Gusztáv, Oláh József: Kontakt anaerob szennyvíztisztítás elmélete és kísérleti eredményei 494
Repa Imre: 25 éves a Magyar Kémikusok Egyesületének Tervgazdasági Bizottsága 274
Rosdy Béla: Biokémiai Vándorgyűlés Salgótarjánban 208

S

Seder Julianna, Molnár Imre, Kelemen Ottó, Cseke Lajosné, Mester Béláné: Kísérleti eredmények az új típusú többkomponensű, társított integrál habszerkezetek előállítása terén 608
Sevella Béla, lásd *Nyeste László* 385
Seybold Károly, lásd *Mosó Imre, Károlyi László, Cserfali Tamás* 394
Shalaby E-Sayed Ahmed, lásd *Verzárné Petri Gizella* 71
Simek Rezső, Szász Károly: Vegyiparunk környezetvédelme 449
Simor László, lásd *Valasek István, Kóródi Mihály* 186
Sisak Csaba, lásd *Balla László* 302
Sisak Csaba, lásd *Balla László* 527
Somló György: Korlátozó tényezők energiatakarékos vegyipari technológiák kidolgozásánál ... 271
Sütő József, lásd *Klopp Gábor, Szebényi Imre* 512

Sz

Szabadváry Ferenc: Jöns Jakob Berzelius (1779—1848) születésének kétszázadik évfordulójára 349
Szabó Miklós: Keveréssel megvalósított diszpergálás mechanizmusa folyadék-folyadék rendszerben 133
Szabolcs József: Újabb módszerek és eredmények a karotinoidok kutatásában 336
Szakál Pál: Folyadék fajlagos felületének növelése difformálással 233
Szalahetdinov Fatek, lásd *Tóth László, Péter István, Vincze György* 375
Szalai Ottó, lásd *Szepesy László, Welther Károly* 27
Szalay Béla, lásd *Székely György, Székely Éva* 586
Szalontai Gábor, lásd *Kovácsné Huber Gyöngyi, Pfeifer Gyula* 127
Szántai Sándor, lásd *Mizsei Zsuzsanna* 518
Szász Károly, lásd *Simek Rezső* 449
Szebényi Imre: Környezetvédelmi kutatások a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszékén 456
Szebényi Imre, lásd *Klopp Gábor, Sütő József* 512
Székely Éva, lásd *Székely György, Szalay Béla* 586
Székely György, Székely Éva, Szalay Béla: Tűzoltóhabok fizikai kémiája, vizsgálatok perfluorózott habképző anyaggal 586
Szepesy László, Welther Károly, Szalai Ottó: Benzinpárlatok összehasonlítása és értékelése olefingyártási alapanyagként 26
Szergényi István, Rátosi Ernő, Cserháti Károly, Fási Mátyás: Paraffingyártásunk helyzete nemzetközi összehasonlítás tükrében 89
Szigeti László, Kurucz Imre, ifj. Pungor Ernő, Nyeste László, Holló János: Folytonos fermentációs folyamat részlegesen on-line optimális irányítása 297

T

Tettamanti Béla: Üzemi szűrés tervezése 319
Thuránszky Károly: A toxikológia szerepe a növényvédőszer-kutatásban, gyártásban és felhasználásban 113
Tomasz Jenő: A szintetikus polinukleotidkémia újabb eredményei 538
Topár József, lásd *Balázs Tibor, Bánóczy József, Parti Mihály* 775
Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza, Pungor Ernő: Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyagkioldódási tulajdonságainak vizsgálatára I. .. 17
Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza Pungor Ernő: Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyagkioldódási tulajdonságainak vizsgálatára II. 77
Tóth László, Péter István, Vincze György, Szalahetdinov Fatek: Benzol- és toluol-kihozatal növelése szovjet reformáló katalizátorokkal 375
Tóth Ottó, Latorczai János: A BVK környezetvédelmi tevékenysége 474
Tőke László, Fenichel László: Koronavegyületek .. 549
Tyihák Ernő: A biológiai N-metilezés-demetilezés és a kóros sejtszaporodás 190

V

Dr. Vajta László (Nekrológ) 241
Valasek István, Simor László, Kórodi Mihály: A kenésgazdálkodás, üzemfenntartás és a termelés alapvető összefüggései 186
Valkó Péter, lásd *Jurij. Matrosz* 199
Varga Károly, lásd *Beyer Hermann* 207
Varga László, lásd *Harsányi László, Irinyi György* 224
Varga László, lásd *Harsányi László* 285
Varsányi György: Kémia — tény vagy fikció? (Hozzászólás *R. J. Gillespie* cikkéhez 100
Varsányi György: Kémiai egyensúlyok — a termodinamika szemszögéből 152
Vértesi Ervin, lásd *Gyökhegyi László* 564
Verzárné Petri Gizella, Shalaby El-Sayed Ahmed ... 71
Vincze György, lásd *Tóth László, Péter István, Szalahetdinov Fatek* 375

W

Welther Károly, lásd *Szepesy László, Szalai Ottó* ... 27

1979 FEB 21

СОДЕРЖАНИЕ

Г. Ковач: Нефтехимия ва мире (Часть I.) 1

Р. Ластыть: Новые результаты биохимии пищевых белков и ожидаемые направления исследований 8

К. Тот—Ж. Фехер—Э. Линднер—Г. Надь—Э. Пунгор: Разработка автоматической установки для испытания свойств растворения эффективного вещества лекарственных препаратов I. 17

Д. Апор—П. Юхас: Некоторые экономические проблемы развития олефинов в ВНР 22

Л. Сепеши—К. Вельтер—О. Салаи: Сравнение о оценка сведений расходов различных бензиновых погонов I. 27

Й. Керты: Некоторые актуальные вопросы электрохимической коррозии 34

Г. К. Бейер—Й. Хорват: Химические свойства и механизм действия цеолитных катализаторов крекинга, I. Кристаллохимия цеолитов 41

Рдучение хияии

Р. Й. Гиллеспи: Химия — факт или фикция? Размышления о преподавании химии 51

CONTENTS

G. Kováts: The Petrochemistry on the World I. 1

R. Lásztity: Recent Results in the Biochemistry of Food Proteins — Trends in the Research 8

K. Tóth—Zs. Fehér—E. Lindner—G. Nagy—E. Pungor: Construction of Automatic Apparatus to Investigate the Drug Dissolution Properties of Pharmaceutical Preparations I. 17

Mrs. D. Apor—Mrs. P. Juhász: Some Economical Problems of the Development of the Domestic Olefin Chemistry 22

L. Szepesy—K. Welther—O. Szalai: Comparison and Evaluation of Product Yields Obtained from the Pyrolysis of Different Naphta Fractions 27

J. Kerti: Some Actual Problems of Electrochemical Corrosion 34

K. Beyer—J. Horváth: Properties and Mechanisms of Catalytic Effects of Zeolite Cracking Catalysts I. Crystal Chemistry of Zeolites 41

The Education of Chemistry

R. J. Gillespie: Chemistry—Fact or Fiction? Some Remarks on the Teaching of Chemistry 51

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Kováts Gábor: **A petrolkémia világhelyzete I.**

A közlemény I. részében a szerző adatokat mutat be a fontosabb vegyipari, illetőleg petrolkémiai termékek volumenéről, elterjedésének mértékéről. Ahol hozzáférhető adatok találhatók, bemutatja az egyes eljárásokra kiépített kapacitásokat, éves termelési adatokat főbb gazdasági körzetenként, illetőleg az egész világra összevonva. A folyamatban levő beruházások adatainak elemzése alapján felvázolja a szerző a legfontosabb termékek mennyiségének, illetőleg eljárások kapacitásnövekedésének perspektíváját. A cikk második felében az olvasó az egyes gyártási eljárások, technológiák műszaki fejlődésében tapasztalható változásokról, az esetleges technológiai áttörések valószínűségéről alakíthat ki magának képet.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 1 (1979)]
665.6/.7 : 338(100)

Lásztity Radomir: **Újabb eredmények és fejlődési irányok az élelmiszerfehérje biokémiában**

Az élelmiszerfehérjék biokémiájával kapcsolatos kutatások eredményeként egyre részletesebb képpel rendelkezünk az élelmiszerekben előforduló fehérjékről. Évről-évre nő azon fehérjék száma, amelyek szerkezetét teljesen felderítették. Különösen jelentős, hogy a genetikusok és élelmiszerkémikusok együttműködésével egyre reálisabbá válik az irányított fehérjetartalmú és fehérjeminőségű élelmiszeripari nyersanyagok termelése.

A tárolás és feldolgozás során bekövetkező változások mechanizmusának felderítése megalapozza a feldolgozási folyamatok rövidítésére, az enzimpreparátumok élelmiszeripari alkalmazásának bővítésére, a folytonos és automatizált technológiák kidolgozására irányuló törekvéseket.

A táplálkozástan fehérjeellátással kapcsolatos kérdéseiben az utóbbi évek kutatásai olyan jelentős eredményeket hoztak, amelyek szükségessé teszik az esszenciális aminosavakkal, a fehérjék biológiai értékével az optimális fehérjeszükséglettel összefüggő eddigi nézetek nagyfokú revízióját.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 8 (1979)]
663/664 : : 577.112 : 663.11: : 577.122

Tóth Klára—Fehér Zsófia—Lindner Ernő—Nagy Géza—Pungor Ernő: **Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára** *I. Előzetes megfontolások*

A hatóanyag-kioldódás sebessége a szilárd gyógyszerkészítmények fontos paramétere. A kioldódási sebesség mérésére általánosan elterjedt és elfogadott módszer nem áll rendelkezésre.

A BME Általános és Analitikai Kémia Tanszékén mérőmódszert és automata berendezést fejlesztettek ki a gyógyszerkészítményekből történő hatóanyag-kioldódás folyamatának nyomonkövetésére.

Jelen közlemény a tématerület szakirodalmát tekinti át és azokkal a megfontolásokkal foglalkozik, melyek a mérőberendezés tervezését és építését megelőzték.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 17 (1979)]
661.12—405 : : 615.015.1 : 541.8[532.731] : : 681.2[543]—52

Apor Dénesné—Juhász Péterné: **Az olefinkémia fejlesztésének néhány hazai gazdasági problémája**

A szerzők a TVK Olefinüzem várható népgazdasági eredményére vonatkozó számítások bizonytalanságát kívánják bemutatni; az előkészítés egyes fázisaiban készült számítások és az első két év teljesítménye alapján, az 1975—84 között várható eredmények egybevetésével. Érintik a belföldi és a külkereskedelmi árak eltéréséből fakadó problémákat és ezek konzekvenciáit a befektetés vállalati szintű gazdaságosságára.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 22 (1979)]
661.715.33.001.6 : 330.13.001.24
661.715.332.013.012.7(439)

Szepesy László—Welther Károly—Szalai Ottó: **Benzinpárlatok összehasonlítása és értékelése olefingyártási alapanyagként**

A hazai olefingyártás potenciális nyersanyagainak vizsgálatára a szerzők nagylaboratóriumi reaktorban mérték hétféle benzinpárlat hozamadatait. A benzinpárlatok hozamadatait az SF *am* szigorúság függvényében vizsgálták. A vizsgált benzinpárlatok minőségének hatását az olefinhozamokra két kiválasztott szigorúságnál hasonlítják össze. A benzinpárlatok jellemzésére és értékelésére a fő termékek hozamadatait a karakterizáló faktor függvényében vizsgálják. Megállapítják, hogy adott nyersolajból származó különböző benzinpárlatokból elérhető hozamok lineárisan nőnek a karakterizáló faktor növekedésével.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 27 (1979)]
665.73.033.25.012.5.012.77

Kerti József: **Az elektrokémiai korrózió néhány időszerű kérdése**

A korróziós jelenségek értelmezésénél és a korrózió-gátló intézkedések előírásánál a következetes fizikai-kémiai szemlélet és gondolkodásmód mindmáig nem honosodott meg és nem vált általánossá úgy, mint a kémiai gyakorlat más területein. A közlemény elvi megfontolások és gyakorlati példák alapján világítja meg az ebből eredő zavarokat és tévedéseket. Az elektrokémiai korróziót heterogén katalitikus ionizációnak tekinti és arra az eredményre jut, hogy meghatározott korróziótípuson belül annak sebességére a hajtóerő és a kinetikai gátlások együttes vizsgálata alapján lehet következtetni.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 34 (1979)]
620.193.013
541.124.7 : : 542.971.3 : 620.193

Beyer Hermann K.—Horváth József: **Zeolit krakkkatalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa I.** *Zeolitok kristálykémiája*

A korszerű zeolit krakk-katalizátorok hatásmechanizmusának megismeréséhez elengedhetetlen a zeolitok kristálykémiai tulajdonságainak részletes ismerete. Ebben az irodalmi áttekintésben a szerzők ezért az ipari krakk-katalizátorok aktív komponenseként jelenleg kizárólag alkalmazott Y-zeolit kristálykémiáját tárgyalják. A kitűzött célnak megfelelően az Y-zeolit kristály-

szerkezetét, a rácskationok eloszlását, a katalitikusan aktív Brönsted- és Lewis-típusú savas centrumok kialakítására alkalmas eljárásokat, e centrumok saverősségét és kémiai szerkezetét, valamint a termikus és hidrotermális kezelés hatására bekövetkező rácselváltozásokat ismertetik.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 41 (1979)]

549.67 : : 548.1.027 : 548.3 + 665.642.097.3

R. J. Gillespie: **Kémia — tény vagy fikció?** *Néhány gondolat a kémia oktatásáról*

A közlemény a szerzőnek az International Newsletter on Chemical Education c. folyóiratban 1977. májusban megjelent cikkének magyar nyelvű fordítása.

A kémiaoktatás a kémiai ismeretek állandó bővülésének és bonyolultságának növekedése miatt nehéz helyzetbe került. Ezzel magyarázható a kémia iránti érdeklődés, a szakmát választók számának és képességének csökkenése.

Ezt a problémát az eddigiekben a kézikönyvek terjedelmének növelésével, új oktatási módszerek (pl. audiovizuális) bevezetésével, az oktatásnak az alapelvekre való koncentrálásával próbálták megoldani, ami azonban nem hozott egyértelműen kielégítő eredményeket. Elősegítené a probléma megoldását, ha az oktatásban a tények (adatok, alapfogalmak) helyett a fő hangsúlyt a gondolkodásmód elsajátítására helyeznék.

Ennek a módszernek azonban nem szabad az elméletek megértése nélküli tanulássá fajulnia. A kémiai oktatásban ezért célszerű a leíró anyagot fokozni az elvi-elméleti rovására.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 51 (1979)]

372.854.02(045) = 03

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

GYŰJTÖGETÉSTŐL AZ INTENZÍV MEZŐGAZDASÁGIG. Az ember — mert élőlény —, termodinamikai értelemben nem zárt rendszer; az emberiségnek ezért állandó külső energia bevitelre van szüksége, mégpedig alapvetően az emberi szervezet által felhasználható energiahordozó, azaz táplálék formájában, aminek előállítási módja egyúttal megszabja az emberiség létszámkorlátját is.

Az ember a bioszféra része; táplálkozási láncát a bioszférára alapozza, amit viszont a napsugárzás tart fenn. Növénykultúrák a beeső napsugárzás 1%-át alakítják át bennük megtestesült vegyianyaggá. (Egyes algafélék 2%-os hatásfokra képesek.) Az ember azonban csak úgy jut hozzá táplálékához, hogy a növényekben tárolt kémiai energiát munkabefektetés árán termeli ki, ami jellegzetesen háromféle volt a történelem során:

— gyűjtögetéskor emberi munka;
— növénytermesztéskor a vadállatok megszelídítése igavonó energia befektetését tette lehetővé;
— a gőzgép feltalálása óta az ember korábbi földtörténeti korok napsugárkonzervéhez, az energiahordozókhoz nyúl; ez tette lehetővé az intenzív mezőgazdaságot. (1. táblázat).

1. táblázat

Jellemző adat	Gyűjtögetés	Igás mezőgazdaság	Intenzív mezőgazdaság
Időszak	i. e. 300 000—10 000	i. e. 10 000—i. u. 1 850	1850—2000
Mesterséges energiaforrás	ember	állat	energiahordozó
Kiegészítő berendezés	hombár	eke, kerék, hám, vetőmag	traktor, villanymotor, műtrágya, növényvédőszer
Befektetendő mesterséges energia aránya a hasznosított napenergiához, %	6	17—33	50—300
Természeti korlát	természetes növénytakaró	művelhető föld	energiahordozó készlet
Társadalmi forma	törzsközösség	osztálytársadalom	kapitalizmus, szocializmus
A Föld eltartható lakosainak száma, millió fő	10	700	8000

(*Forrás:* CHEMTECH 78. ápr. p. 252)

E fejlődés során az emberiség lélekszáma megnőhetett és megváltoztak a növekedést korlátozó tényezők is. Mind kevesebb emberi élőmunkával lehetett mind kisebb területről mind nagyobb terméshozamot betakarítani, de csak romló mesterséges energia befektetési hatásfok árán.

Az USA-ban 1930 és 1970 között a mezőgazdasági élőmunka termelékenysége az ötszörösére, a terméshozam a kétszeresére nőtt. Ma ott az élelmezésre az energiaszükséglet 12%-át fordítják (ebből 3%-ot a mezőgazdaságban, 4%-ot az élelmiszeriparban, 2%-ot a szállításban és a kereskedelemben, 3%-ot a háztartásokban). Ehhez nemes energiahordozóra van szükség. A mezőgazdaság a kőolajtermékek 3%-át, a villamosenergia 20%-át fogyasztja el.

PROFIT-MÉRCE. Bonyolult társadalmi jelenségek normatív értékei mindig tartalmaznak emberi megítélési faktort is, hiszen a normatív értékek helyességét mindig csak utólag tudja a történelmi tapasztalat igazolni. Az egyént ítéletében egyaránt vezeti az érdek, az előítélet, a lelkiismeret és a tudás. Az ebből eredő hibák egy részét közvéleménykutatás útján igyekeznek kiküszöbölni.

Az USA-ban 13 000 ember megkérdezésével reprezentatív felmérést végeztek arról, hogy mit tartanak ma a forgalomra vetített tisztességes nyereségnek. A válaszok súlyozott átlaga 13% volt.

Ehhez csak *Benjamin Disraelinek* a XIX. században kialakult angol imperialista világbirodalom miniszterelnökének egy mondását kell hozzáfűzni: „Háromféle hazugságot ismerek: közönségeset, pimaszt és a statisztikát".

(*Forrás:* Chemtech. 1978. április, p. 194, 199.)

AMMÓNIASZINTÉZIS ALAPSZABADALOM SZÓ SZERINT. A *Haber—Bosch* ammóniaszintézis alapszabadalma 1909-ből ered. Szerzői *Fritz Haber*, *Robert Le Rossignol*. A szabadalom kísérleti részének leírása szó szerint a következő: „Vezessünk át körülbelül 3 térfogatrész hidrogénből és 1 térfogatrész nitrogénből képzett keveréket finom eloszlású ozmium fölött 175 att nyomáson és mintegy 550 °C-on. Könnyen jutunk 8 térfogat-százalék ammónia kihozatalhoz".

(*Forrás:* Chemtech. 1978. április, p. 230.)

PATKÁNY AZ EMBER ELŐTT. Nil nocere (ne ártson) a humán gyógyszer közismert hatástani minimál-kritériuma. Ma minden gyógyszer rákkeltő hatását vizsgálják (a contergan katasztrófa óta az utódgenerációkban is). Farmakológiai vizsgálathoz alkalmas élőlény a patkány, amely olcsó, gyorsan szaporodik, reakciói az emberéhez hasonlóak, sőt a rákkeltő vegyszerekre érzékenyebb. Ebből kiindulva fogalmazta meg *Donald Othmer* az 1978. évi Perkin-érem elnyerésekor a korszerű gyógyszertani minimálkövetelményt: „A csodagyógyszer olyan vegyszer, ami nem öli meg a patkányt".

(*Forrás:* Chemtech. 1978. április, p. 229.)

KARBONLÁNC FELÉPÍTÉSE. A növények asszimilációjuk során szénsavból, tehát C_1 vegyületből szénhidrátot, tehát C_5—C_6 vegyületeket építenek fel. Az iparban csak drága és bonyolult eljárásokkal tudjuk a karbonláncot felépíteni (Fischer—Tropsch-szintézis szénhidrogénekre, oxo-szintézis, acetilén metánból, karbid kokszból). A szintetikus szerkezeti anyagok legjelentékenyebb építőköve az etilén, ezt azonban az iparban magasabb szénhidrogének lebontásával (pirolízis) állítják elő. A szénhidrogének árának drágulásával megint előtérbe került a karbonlánc szintézise szénből, ill. metánból. Viszonylag egyszerű belőlük szén-monoxidot, hidrogént és metanolt előállítani. A *Mitsubishi* japán cég most szabadalmaztatott egy eljárást, amely ebből a jellegzetesen C_1 keverékből jód vegyülettel promovált ruténium katalizátoron 100—300 °C-on és 200—800 at nyomáson főtermékként etilalkoholt, melléktermékként pedig ecetsavat és metil-acetátot, tehát C_2 vegyületeket állít elő.

(*Forrás:* Chemtech. 1978. április, p. 256.)

MARX ÉS EINSTEIN. *Marx Károlynak* azt a mondását, hogy a társadalom a problémákat csak akkor veti fel, ha azok megoldása már beért, *Albert Einstein Infeldd*el közösen írt: „A fizika fejlődése" c. könyvében a tudományra a következőképpen alkalmazza: „Sok esetben fontosabb a probléma megfogalmazása, mint annak megoldása, mert lehet, hogy az utóbbi kizárólag matematikai vagy kísérleti készséggel megoldható. Az igazi tudományos előrehaladáshoz alkotó képzelőerőre van szükség, amikor is új kérdéseket és új lehetőségeket kell felvetni vagy régi problémákat új szempontból kell vizsgálni".

(*Forrás:* Chemtech. 1978. április, p. 228.)

LÁNGGÁTLÓ MŰKÖDÉS. Testközelben hordott szerkezeti anyagainknak, a textíliáknak, van egy veszedelmes tulajdonságuk: könnyen égnek. A gyerekholmik közül a pamutból vagy szintetikákból készült alsóruházati cikkek, különösen a hálóruhák veszélyesek. Ezért az USA-ban ma már a gyermekhálóingeket és a pizsamákat lángkésleltető szerekkel impregnálják. Ezek a szerek szerves vegyületek, amelyek rendszerint halogénezett alifás alkoholoknak és foszforsavnak észterei.

Hő hatására a foszfor a karbonizálást gyorsítja, így egyrészt csökkenti az elgázosítást, másrészt gátolja a levegő oxigénjének hozzáférését a szálfelületre. A halogénezett alifás vegyületek hő hatására halogén-hidrogénekre is bomlanak, amelyek az égési láncreakciót tovább vivő aktivált szerves gyökök inhibitorai. Antimon-trioxid a halogénezett vegyületek hatását fokozza, mert illékony antimon-halogeniddé alakul át, ami ugyancsak inhibitor.

Szerves anyagot, például fát, teherhordó épületszerkezetként is használnak, de a vasszerkezet is szilárdságát veszti a tűzben. Ezért az építőiparban is fontosak a lángkésleltető bevonatok.

A lánggátló kencék egyik alkotóeleme az alumínium-oxid-trihidrát, ami 220—230 °C felett kristályvizét veszti és ezzel a lángot gyúláspontja alá hűti.

(*Forrás:* CEN 1978. április 24. p. 25—27.)

ENERGIAÁTALAKÍTÁSI HATÁSFOK. A legismertebb nemes energiahordozó a villamos áram, mert nem túl nagy távolságra jól szállítható és villanymotorokban jó hatásfokkal alakul át mechanikai munkává. Nemességéért árat kell fizetnünk, mert a hőerőművekben az energiahordozó kémiai energiájának felszabadításakor a Carnot-körfolyamat nem kerülhető meg, melynek energetikai hatásfoka mintegy 35%. Az energiahordozó, tüzelőanyag-cellákban elvileg jobb hatásfokkal lenne hasznosítható, itt azonban számos gyakorlati nehézséget kell még elhárítani, ami elsősorban onnan ered, hogy a villamosenergia-termelésre alkalmas nemesfém elektródok nagyon tiszta energiahordozót, rendszerint hidrogént követelnek meg, amelynek előállítása ugyancsak jelentős energiaveszteséggel jár.

Magas hőmérsékleten dolgozó fűtőanyag-cellák reményt keltőek. A *General Electric* nikkel elektródos, olvadt lítium és kálium-karbonát elektrolites cellája, 650 °C-on működik; remélik, hogy tüzelőanyag párlatok kémiai energiáját 45—50%-os hatásfokkal lehet majd vele villamosenergiává átalakítani.

Mi vegyészek ma ennél jobb hatásfokkal dolgozunk. A korszerű ammóniaszintézisben 1000 t/nap ammónia kapacitású egyvonalas üzemeinkben, földgázból kiindulva, 30 att nyomáson végzett reformálással, alacsony hőmérsékletű szénmonoxid konverzióval, kemoszorbenses szénsavmosással, metánosítással, centrifugál-kompresszoros sűrítéssel 300 att-ra, melynek gőzturbináját a földgázbontók hulladékhőjéből nyert 100 att gőzzel hajtják, 300 att-s ammóniaszintézissel: a földgázban megtestesült kémiai energiát 55%-os hatásfokkal alakítjuk át ammóniává. Ez a hatásfok még kicsit javítható is, ha az inert gázok keletkezését csökkentjük és a lefújt gázokat hasznosítjuk. Az ammóniát persze nem használják energiahordozóként, hanem nitrogénhordozóként elsősorban műtrágyában. A metanol az ammóniánál könnyebben tárolható és szállítható, mert szobahőfokon cseppfolyós; energetikai hasznosítását már fontolgatják, noha világtermelésének nagyságrendje ma még csak 10 millió t/év az ammónia 80 milliójával szemben. A legkorszerűbb alacsonynyomású eljárásokkal a földgáz kémiai energiájának 58%-át tudják benne konzerválni.

(*Forrás:* CEN 1978. április 24. p. 5.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 1. szám

A petrolkémia világhelyzete I.*

KOVÁTS GÁBOR**

Petrolkémia és energiahordozó ellátás

A petrolkémia az energetikával, ezen belül az olaj- és földgázfelhasználással áll a legszorosabb integrált kapcsolatban. Az olajválság óta éppen ezért sokan elég borúlátóan ítélik meg helyzetét és lehetőségeit. Az energiaéhség nem csökken, sőt a kevésbé hatékony energiahordozók kényszerű bevezetése, környezetvédelem stb. miatt romlik az energiafelhasználás hatékonysága, ami a primer kalóriafelhasználás gyorsabb növekedéséhez vezet.

* A MTA Petrolkémiai Munkabizottság 1978. VI. 5-i ülésén elhangzott előadás szerkesztett változata

** Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest

Az 1. táblázat adatai szerint 1974-ben a világ 6,06 mrd tonna kőolajegyenértékű energiahordozót használt fel. Ebből 2,9 mrd tonna volt a kőolaj és 1,1 mrd tonna a földgáz, tehát 65,1% volt a szénhidrogén. 2000-re 15,1 mrd tonna összes olajegyenértékből 6,3 mrd tonna a kőolaj, 2,4 mrd tonna a földgáz, összesen 57,7% szénhidrogén. A szén aránya nem nő, de a nukleáris energia részaránya 1,2%-ról 9,8%-ra nő meg.

Ez a prognózis kőolajra nézve kissé optimista. Egyes szerzők 2000-re 5 mrd tonnát prognosztizálnak, a perzsa sah (!) ajánlott tervében 4 mrd tonna kőolaj-felhasználás szerepel.

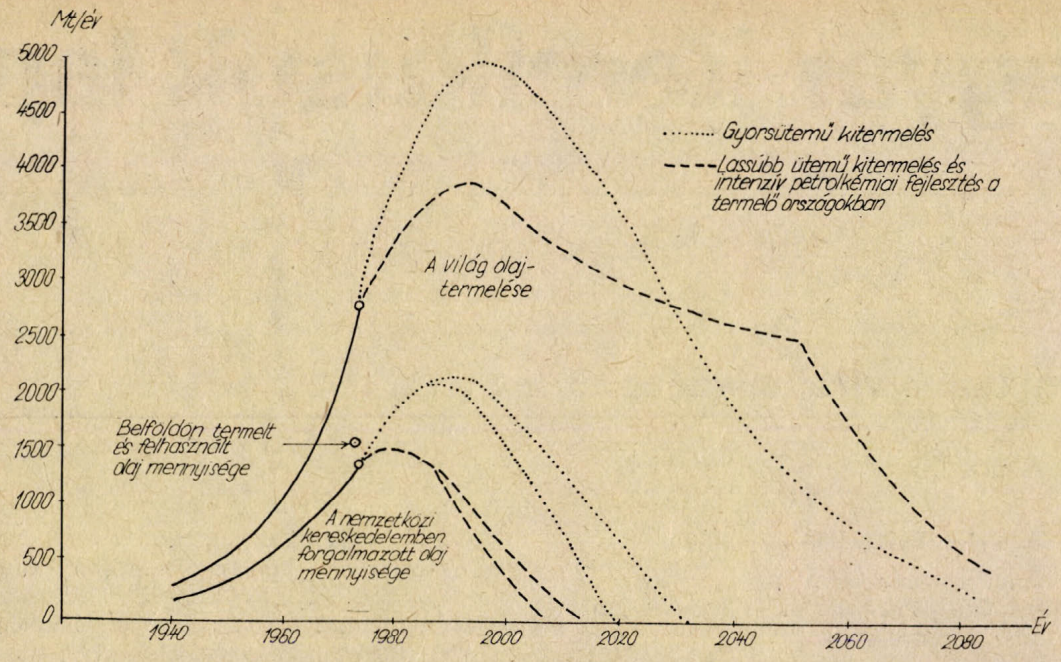
1. táblázat

A világ primer energiaszükséglete 1974-ben és 2000 ben [1]

Me.: Mt/év*

Megnevezés	Szén	Olaj	Gáz	Nukleáris	Víz és geoterm.	Összesen
1974. évben						
USA	320	830	525	30	70	1 775
Európa	255	700	145	25	85	1 210
Japán	55	280	5	5	20	365
Egyéb OECD országok	45	125	45	5	55	275
OECD összesen:	675	1935	720	65	230	3 625
Egyéb nem szocialista	135	440	80	...	60	715
Összesen:	810	2375	800	65	290	4 340
Szocialista összesen:	900	495	270	5	50	1 720
Világ összesen:	1710	2870	1070	70	340	6 060
Megoszlás, %	28,1	47,4	17,7	1,2	5,6	100
2000-ben						
USA	1005	1410	450	490	170	3 525
Európa	370	1455	500	310	120	2 755
Japán	130	580	40	115	30	895
Egyéb OECD országok	100	290	90	60	120	660
OECD összesen:	1605	3735	1080	975	440	7 835
Egyéb nem szocialista	515	985	305	80	165	2 050
Összesen:	2120	4720	1385	1055	605	9 885
Szocialista összesen:	1930	1565	1045	420	260	5 220
Világ összesen:	4050	6285	2430	1475	865	15 105
Megoszlás, %	26,8	41,6	16,1	9,8	5,7	100

*Olajegyenérték



1. ábra. Változatok a világ kőolajkészletének kitermelésére 1940—2080 között

A világon 1977-ben 3,025 mrd tonna olajat termeltek, 3,4%-kal többet, mint 1976-ban. Először lépték át a 3 milliárdos rekordadatot [2]. Az 1976. és 1977. évi adatokat fontosabb régiók szerint a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A kőolajtermelés és az ismert és várható készletek aránya alapján prognosztizálták a termelési lehetőségeket a távolabbi jövőre is. Az 1. ábra a [3] alapján két kitermelési változatot mutat be. A gyorsabb ütemű kitermelés 1990 és 2000 között kb. 2 mrd t/év-vel tetőzik és a jövő század közepére a termelés szintje visszaesne az 1,5 mrd tonnára. Lassúbb ütemű termelésnövekedés és a termelő országokban intenzív petrolkémiai fejlesztés esetén a termelés szintje 4 mrd t/év alatt tetőzne, de még a jövő század közepén is kb. 3 mrd tonnás szinten maradhatna.

Ez utóbbi esetben természetesen a nemzetközileg forgalmazott olaj mennyisége, amelynek alakulását az ábrán ugyancsak feltüntettük, hamarabb csökkenne a jelentéktelen mennyiségek szintjére.

2. táblázat

A világ kőolajtermelése 1976—1977-ben [2]

Me.: et/év

Gazdasági körzetek	1976	1977
Észak-Amerika	525 737	535 830
Latin-Amerika	226 560	232 804
Közel-Kelet	1 111 176	1 105 980
Afrika (Egyiptom nélkül)	268 423	278 120
Nyugat-Európa	39 133	66 810
Távol-Kelet	124 199	134 880
Világ összesen: (Szocialista országok és Kína nélkül)	2 295 228	2 354 420
Szocialista országok és Kína	630 587	652 650
Mindösszesen:	2 925 815	3 025 070

3. táblázat

A világ műtrágya-felhasználása hatóanyagban [4]

Me.: Mt

Megnevezés	1973/1974	1974/1975	1975/1976	1980/1981
N	39,6	38,8	40,9	61,3
P_2O_5	25,7	23,9	25,8	33,9
K_2O	20,9	20,3	21,4	30,3
Összes hatóanyag:	86,2	83,0	88,1	125,5

4. táblázat

Néhány fontosabb vegyianyag termelésének alakulása [5]

Me.: Mt/év

Megnevezés	1965	1970	1975	1976
Ammónia	17,5	39,4	~54,0	~56,0
Kén	—	41,8	52,2	52,9
Kénsav	—	91,9	108,4	113,2
Klór	11,0	18,7	22,5	~25,0
Marónátron	14,5	23,0	~29,0	~31,0

5. táblázat

Legfontosabb petrolkémiai termékek termelése a világon [6]

Megnevezés	1963/1965	1972/1974	1990	Növekedési ráta, %/év: a múltban 1963—1974 között	Növekedési ráta, %/év: becsült 1974—1990 között
	10^6 t				
Etilén	6,43	26,43	100,4	17,0	8,2
Propilén	3,69	13,75	52,0	15,7	8,1
Butadién, butilének	2,35	6,48	13,9	11,9	4,6
Benzol	4,72	12,95	42,6	11,9	7,2
Toluol	2,47	6,72	21,8	11,8	7,2
Xilolok	1,65	6,24	21,7	15,9	7,6
Összesen:	21,31	72,57	252,4	14,6	7,6

mkl

6. táblázat

A világ műanyagtermelésének és -felhasználásának prognózisa 1990-ig [7]

Megnevezés		1963/1965 átlag	1972/1974 átlag	1990 Prognosztizált	Növekedési ráta, %/év tény	Növekedési ráta, %/év prognosztizált
Lakosság lélekszáma, Mfő		3237	3820	5200	1,9	1,8
GDP (Gross Domestic Production) 1974. évi bázison,	mrd. $	3484	5414	11 870	5,0	4,7
GDP/fő	$	1080	1417	2 282	—	—
Műanyagfelhasználás						
kg/fő		3,80	10,90	34,60	12,4	7,0
kg/1000 $ GDP		3,50	7,70	15,20	9,2	4,1
Összes felhasználás,	Mt	12,13	41,50	180,00	14,7	9,0
Készletváltozás, veszteségek stb.	Mt	−0,45	−1,83	−3,78	16,8	4,4
Műanyagtermelés						
Összesen	Mt	12,60	43,30	184,00	14,7	8,9
Ebből:						
Hőre keményedők,	Mt	4,30	10,75	30,80	10,7	6,4
Hőre lágyulók,	Mt	8,30	32,55	153,20	16,5	9,5
Ebből:						
Polietilén,	Mt	2,43	11,68	57,60	19,1	9,8
Polipropilén,	Mt	0,22	2,42	18,30	30,0	12,6
PVC,	Mt	2,74	8,54	35,10	13,5	8,7
Polisztirol,	Mt	1,34	4,72	20,40	15,0	9,0
Egyéb hőre lágyulók,	Mt	1,57	5,19	21,80	14,6	8,7

Fontosabb vegyipari termékek és termékcsoportok helyzete

Ahhoz, hogy a petrolkémia helyzetét és fejlődését az egész vegyiparral összefüggésben is láthassuk, néhány fontos vegyi termék felhasználásának alakulásával is foglalkoznunk kell.

Az egyik legfontosabb termékcsoportban, a műtrágyákban, az 1975/76-os gazdasági évben 88 Mt hatóanyagot használtak fel világviszonylatban, ebből 41 Mt volt a N, 26 Mt a P_2O_5 és 21 Mt a K_2O. Néhány év adatait a 3. táblázatban foglaltuk összsze [4].

A 4. táblázat szerint a világ ammóniatermelése 1976-ban kb. 55 millió tonna volt, a kéntermelés 53 millió tonna, a kénsavtermelés 113 millió tonna. A klórtermelés kb. 25 millió tonna, a marónátroné több mint 30 millió tonna [5].

A legfontosabb petrolkemikáliák termeléséről [6] alapján az 5. táblázat tájékoztat.

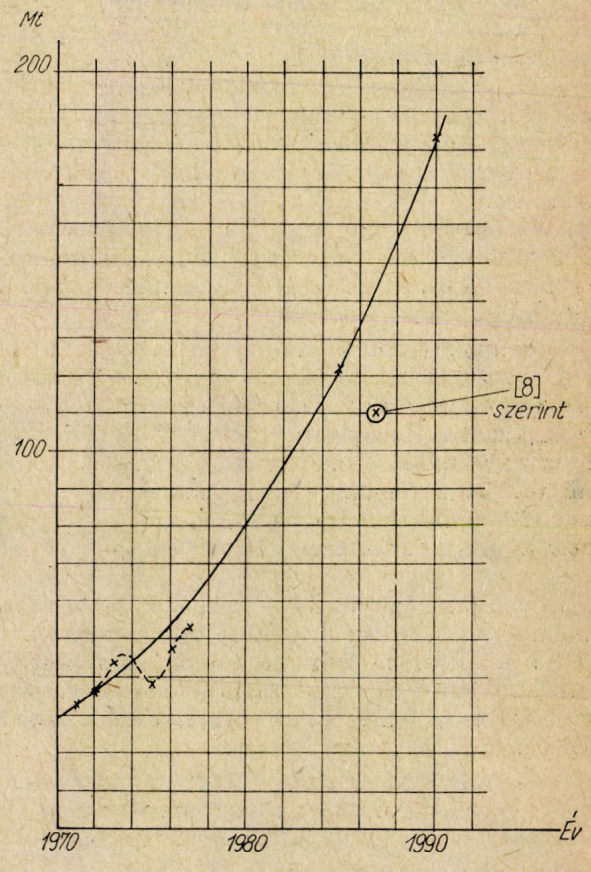
Ezek szerint 1972—74-től 46,7 millió tonna volt a mono- és diolefin-termelés és kereken 26 millió

7. táblázat

Polimer műanyagok felhasználása a világon [8]

Me.: et/év

Megnevezés	1976	1982	1987
Polietilén, nagynyomású	7 810	13 300	19 100
Polietilén, kisnyomású	3 530	6 200	9 200
Polipropilén	3 080	6 600	11 300
Poliolefinek összesen:	14 420	26 100	39 600
Polisztirolok	5 140	9 050	12 900
PVC	8 560	13 100	18 600
Egyéb	1 380	2 550	4 000
Összesen:	29 500	50 800	75 100
Növekedési ráta		11%/év	8%/év



2. ábra. A világ műanyagtermelése 1970—1990 között

——— Statisztikai adatok alapján megrajzolva

tonna a BTX aromások termelése, az olefinek mennyisége 1990-ben 166 millió tonna mono- és diolefin, az aromásoké 81 millió tonna BTX lesz.

A származékok közül a legfontosabb termékcsaládok helyzete a következőképpen vázolható fel.

8. táblázat

A világ kaucsukfelhasználásának prognózisa [9]

Me.: et/év

Megnevezés	1976	1977	1980*	1982	1985*	1987	1990*
Természetes kaucsuk	3 607	3 828	4 000	4 408	5 000	5 102	6 000
Szintetikus kaucsuk	7 478	8 234	10 000	10 697	13 000	13 733	16 000
Összes kaucsuk:	11 085	12 062	14 000	15 105	18 000	18 835	22 000
Szintetikusok részaránya, %	67,5	68,3	71,0	70,8	72,0	72,9	73,0

* Inter-, illetve extrapolált adatok.

9. táblázat

A világ szálasanyag-termelése [10]

Me.: Mt

Megnevezés	1970	1975	1980	1985	1990	2000
Természetes szálasanyag összesen:	12,93	13,40	14,20	14,00	14,00	13,50
Ebből: gyapot	11,30	11,90	12,50	12,20	12,00	11,50
gyapjú	1,59	1,51	1,70	1,80	2,00	2,00
selyem	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Vegyi szálak összesen:	8,37	10,40	16,50	21,00	27,00	38,50
Ebből: cellulóz alapú	3,44	3,00	4,50	4,00	3,50	3,50
szintetikus	4,93	7,40	12,00	17,00	23,50	35,00
Textilszál összesen:	21,30	23,80	30,70	35,00	41,00	52,00

Műanyagokra a 6. táblázatban a Chemical Age-ből átvett [7] adatokat közlünk, amely egyrészt az elmúlt évtized tényszámaira, valamint az 1990-ig terjedő prognózisra ad tájékoztatást. A táblázatban a közvetlen műanyag-felhasználáson kívül a lakosság lélekszámának, valamint a nemzeti jövedelemnek alakulására is találunk használható adatokat.

1972/74-ben 10,9 kg/fő a világfelhasználás, amely 43,3 millió tonna összes felhasználásnak felel meg! 1990-re 34,6 kg/fő felhasználást (összesen 184 millió tonna) jósolnak.

A prognózisadatok alapján szerkesztettük meg a 2. ábrán látható görbét. Az 1970—77 közötti szakaszra a más statisztikákból származó adatokat is felrajzoltuk, továbbá a [8] alapján 1987-re prognosztizált polimer műanyag-felhasználásból számítható összes műanyag-felhasználást, ami kereken 110 millió tonnára becsülhető. A [8] alapján készült prognózis adatai a 7. táblázatban találhatók.

A kaucsukfelhasználás adatai a 8. táblázatban találhatók. 1976-ban 3,6 millió tonna természetes és 7,5 millió tonna szintetikus kaucsukot használtak fel, 1990-re 6 millió tonna lesz a természetes kaucsuk és 16 millió tonna a szintetikus kaucsukfelhasználás világviszonylatban.

A 9. táblázat szerint 1975-re a világ szálasanyag termelésére 23,8 millió tonna volt az előirányzat, ebből 10,4 millió tonna a vegyiszál és 7,4 millió tonna a szintetikus.

A [11]-ben közölt statisztika szerint ezzel szemben 1976-ban 12,9 millió tonna volt a vegyiszál- és 9,27 millió tonna szintetikusszál-termelés. A 9. táblázatban látható prognózis szerint 1990-re 41 millió tonna, 2000-re 52 millió tonna összes szál-termelést jósolnak, 27, illetve 38,5 millió tonna vegyiszállal, s ebből 23,5, illetve 52 millió tonna szintetikus szállal.

Itt említem meg, hogy [12] szerint az USA 50 legnagyobb volumenben termelt vegyi terméke között 29 a szerves, petrolkémiai eredetű termék és ha ideszámítanánk az ammóniát, mint ugyancsak szénhidrogénalapon gyártott terméket, valamint derivátumait (salétromsav, ammónium-nitrát, karbamid), ez a szám már 33-ra emelkedik. Nincsenek azonban e termékek közé besorolva a műanyagok, szintetikus szálak és kaucsukok. Ha ezeket is besorolnánk, 8 polimertermék kerülne be az 50 legnagyobb volumenű termék közé (polietilének, polipropilén, PVC, polisztirol, poliészter, poliamidszál, SBR-kaucsuk) kiszorítva ebből a kategóriából pl. az ecetsavanhidridet, akril-nitrilt, adipinsavat stb.

A petrolkémiai beruházások alakulása

1976-ról 1977-re a vegyipari output világviszonylatban egyértelműen nőtt és 1978-ra további növekedéssel számolnak.

A növekedés hordozója intenzív beruházási tevékenység.

Az ECN International Project Review 1978 tavaszán megjelent füzetéből 73 termék adatait gyűjtöttük össze a 10. táblázatban [13]. A gyűjtés nem teljes, mivel az eredeti összeállítás sokkal több vegyi termékre terjed ki, a válogatás a saját szubjektív érdeklődésemet tükrözi. Az adatokat sorba állítottam a létesülő összes kapacitások, a létesülő üzemek száma és az átlagkapacitások szerint.

Az összes volumen alapján világviszonylatban az ammónia és származékai, az olefinek, a BTX-aromások, a polimer műanyagok vezetnek.

Ha darabszám szerint sorolunk, a vezető termékek nagyjából megmaradnak az élcsoportban, de bizonyos kis kapacitásokban épülő termékek lényegesen előbbre kerülnek (pl. Nylon 6). Az átlagos kapacitás alapján való sorolás kihozza a hasonló eljárás egyik szépséghibáját: élre ugrik az etilbenzol, amelyből 1 db épül, de 500 et/év kapacitás-

10. táblázat

Petrolkémiai tevékenységek rangsorolása [13]

Me.: et/év

Sor-szám	Sorolás összkapacitás szerint				Sorolás darabszám szerint				Sorolás átlagkapacitás szerint			
	Megnevezés	K	N	$\bar{K}$	Megnevezés	N	K	$\bar{K}$	Megnevezés	$\bar{K}$	N	K
1.	Ammónia	51 448	144	360	Ammónia	144	51 448	360	Etilbenzol	500	1	500
2.	Karbamid	40 755	100	410	Karbamid	100	40 755	410	Karbamid	410	100	40 755
3.	Etilén	27 713	83	330	Etilén	83	27 713	330	Ammónia	360	144	51 448
4.	Benzol	10 495	51	210	Polietilén, nagy-nyomású	61	6 354	105	NPK-műtrágya	355	22	7 788
5.	NPK-műtrágya	7 788	22	355	Klór	57	7 602	135	Metanol	340	22	7 475
6.	Klór	7 602	57	135	PVC	55	4 000	70	Etilén	330	83	27 713
7.	Metanol	7 475	22	340	Polipropilén	54	3 306	60	Etiléndiklorid	325	10	3 245
8.	Foszforsav	6 903	39	180	Poliészterszál	53	1 276	25	BTX	300	7	2 088
9.	Polietilén, nagy-nyomású	6 354	61	105	Benzol	51	10 495	210	Triple-szuperfoszfát	260	10	2 585
10.	Sztirol	6 011	29	210	Polietilén, kis-nyomású	41	3 442	85	Sztirol	210	29	6 011
11.	Vinilklorid	5 758	34	170	Foszforsav	39	6 903	180	Benzol	210	51	10 495
12.	Salétromsav	5 528	33	180	Vinilklorid	34	5 758	170	Foszforsav	180	39	6 903
13.	PVC	4 000	55	70	Salétromsav	33	5 528	180	Salétromsav	180	33	5 528
14.	Polietilén, kis-nyomású	3 442	41	85	Etilénoxid	29	2 902	100	Vinilklorid	170	34	5 758
15.	Polipropilén	3 306	54	60	Sztirol	29	6 011	210	Ecetsav	145	13	1 890
16.	Etiléndiklorid	3 245	10	325	DMT és tereftálsav	26	2 585	100	*m*-Xilol	144	1	144
17.	Glikol	2 959	26	110	Glikol	26	2 959	110	Etanol	140	3	411
18.	Etilénoxid	2 902	29	100	Polisztirol	24	1 245	50	Xilol-elegy	140	10	1 441
19.	Triple szuperfoszfát	2 585	10	260	Metanol	22	7 475	340	Klór	135	57	7 602
20.	DMT, tereftálsav	2 585	26	100	NPK-műtrágya	22	7 788	355	*p*-Xilol	135	16	2 169
21.	*p*-Xilol	2 169	16	135	Butadién	20	1 536	75	Kumol	115	8	920
22.	BTX	2 088	7	300	Fenol	17	1 530	90	Glikol	110	26	2 959
23.	Ecetsav	1 890	13	145	Ftálsavanhidrid	17	548	30	Polietilén, nagy-nyomású	105	61	6 354
24.	Butadién	1 536	20	75	Izocianát	16	380	25	DMT, tereftálsav	100	26	2 585
25.	Fenol	1 530	17	90	*p*-Xilol	16	2 169	135	Etilénoxid	100	29	2 902
26.	Xilol-elegy	1 441	10	140	Nylon-6	15	64	4	Protein	100	10	1 030
27.	Poliészter-szál	1 276	53	25	*o*-Xilol	15	784	50	Fenol	90	17	1 530
28.	Polisztirol	1 245	24	50	Akrilszál	14	276	20	Propilénoxid	90	7	634
29.	Akrilnitril	1 050	13	80	Detergens	14	870	60	Polietilén, kis-nyomású	85	41	3 442
30.	Protein	1 030	10	100	Formaldehid	14	458	30	Akrilnitril	80	13	1 050
31.	Kumol	920	8	115	Akrilnitril	13	1 050	80	Anilin	80	9	555
32.	Detergens	870	14	60	Ecetsav	13	1 890	145	Nitrobenzol	80	2	155
33.	*o*-Xilol	784	15	50	MSA	13	108	8	Vinilacetát	80	10	775
34.	Vinilacetát	775	10	80	Festékek	11	68	6	Akrilát	75	6	450
35.	Oxo-alkoholok	725	11	65	Kaprolaktám	11	544	50	Butadién	75	20	1 536
36.	Toluol	651	9	70	Oxo-alkoholok	11	725	65	Polikloroprén-kaucsuk	70	3	200
37.	Propilénoxid	634	7	90	Etiléndiklorid	10	3 245	325	PVC	70	55	4 000
38.	Anilin	555	9	80	Protein	10	1 030	100	Toluol	70	9	651
39.	Ftálsavanhidrid	548	17	30	Triple-szuperfoszfát	10	2 585	260	Oxo-alkoholok	65	11	725
40.	Kaprolaktám	544	11	50	Vinilacetát	10	775	80	Acetaldehid	60	4	236
41.	Etilbenzol	500	1	500	Xilol-elegy	10	1 441	140	Ciklohexán	60	4	248
42.	Formaldehid	458	14	30	Aceton	9	403	45	Detergens	60	14	870
43.	Akrilát	450	6	75	Aminosavak	9	104	10	Polipropilén	60	54	3 306
44.	Etanol	411	3	140	Anilin	9	555	80	Akrilsav	55	6	330
45.	Aceton	403	9	45	Toluol	9	651	70	Kaprolaktám	50	11	544
46.	Izocianát	380	16	25	Kumol	8	920	115	Polisztirol	50	24	1 245
47.	Akrilsav	330	6	55	SBR	8	237	30	*o*-Xilol	50	15	784
48.	Akrilszál	276	14	20	BTX	7	2 088	300	Aceton	45	9	403
49.	Biszfenol A	250	6	40	Propilénoxid	7	634	90	Acetilén	40	2	80
50.	Ciklohexán	248	4	60	Akrilát	6	450	75	Adipinsav	40	2	76
51.	SBR	237	8	30	Akrilsav	6	330	55	Allilklorid	40	1	40
52.	Acetaldehid	236	4	60	Benzoesav	6	16,5	2,8	Biszfenol A	40	6	250
53.	Polikloroprén-kaucsuk	200	3	70	Biszfenol A	6	250	40	Ciklohexanon	40	3	126
54.	Nitrobenzol	155	2	80	Polibutadién-kaucsuk	5	147	30	Lágyítók	35	4	132
55.	Polibutadién-kaucsuk	147	5	30	Acetaldehid	4	236	60	Butilkaucsuk	30	2	55
56.	*m*-Xilol	144	1	144	Ciklohexán	4	248	60	Epiklórhidrin	30	4	116
57.	Lágyítók	132	4	35	Epiklórhidrin	4	116	30	Izoprén	30	2	60
58.	Ciklohexanon	126	3	40	Lágyítók	4	132	35	Formaldehid	30	14	458
59.	Epiklórhidrin	116	4	30	Ciklohexanon	3	126	40	Foszgén	30	2	57
60.	MSA	108	13	8	Etanol	3	411	140	Ftálsavanhidrid	30	17	548
61.	Aminosavak	104	9	10	Furfurol	3	15	5	Polibutadién-kaucsuk	30	5	147

Sor-szám	Sorolás összkapacitás szerint				Sorolás darabszám szerint				Sorolás átlagkapacitás szerint			
	Megnevezés	K	N	$\bar{K}$	Megnevezés	N	K	$\bar{K}$	Megnevezés	$\bar{K}$	N	K
62.	Acetilén	80	2	40	Polikloroprén-kaucsuk	3	200	70	SBR	30	8	237
63.	Adipinsav	76	2	40	Acetilén	2	80	40	Izocianát	25	16	380
64.	Festékek	68	11	6	Acetociánhidrin	2	44	20	Nylon-66	25	2	50
65.	Nylon-6	64	15	4	Adipinsav	2	76	40	Poliészterszál	25	53	1 276
66.	Izoprén	60	2	30	Butilkaucsuk	2	55	30	Acetonciánhidrin	20	2	44
67.	Foszgén	57	2	30	Foszgén	2	57	30	Akrilszál	20	14	276
68.	Butilkaucsuk	55	2	30	Izoprén	2	60	30	Aminosavak	10	9	104
69.	Nylon-66	50	2	25	Nitrobenzol	2	155	80	MSA	8	13	108
70.	Acetonciánhidrin	44	2	20	Nylon-66	2	50	25	Festékek	6	11	68
71.	Allilklorid	40	1	40	Allilklorid	1	40	40	Furfurol	5	3	15
72.	Benzoesav	16,5	6	2,8	Etilbenzol	1	500	500	Nylon-6	4	15	64
73.	Furfurol	15	3	5	*m*-Xilol	1	144	144	Benzoesav	2,8	6	16,5

K = összes kapacitás, 10^3 t/év.
N = a létesítmények száma.
$\bar{K}$ = az egyes létesítmények átlagos kapacitása, 10^3 t/év.

sal. Mindenesetre az első 25 között 16 olyan termék van, amely mindhárom szempont szerint az élen van. Ezek közül összesen 10 a szerves vegyipari termék, nevezetesen az:

etilén,
benzol,
metanol,
polietilén (nagynyomású),
sztirol,
vinil-klorid monomer,
etilénglikol,
etilén-oxid,
dimetil-tereftalát,
p-xilol,

6 viszont szervetlen vegyipari termék:
ammónia,
karbamid,
NPK műtrágya,
klór,
foszforsav,
salétromsav.

Elemeztük az ammónia- és az etilénüzemek kapacitásnagyság szerinti megoszlását. Az elemzésbe némileg nagyobb számú eset került be (néhány önállónak minősíthető bővítést is bevontunk).

A 11. táblázat adatai szerint a 152 ammóniaüzem átlagkapacitása 355 et/év, 500 et/év felett csak négy üzem épül, 200 és 299 et/év között 21 db (13,8%), a kapacitás 10,4%-a épül, a 300—399 et/év tartományban 71 db üzem épül (ebből több mint 35 a Szovjetunióban), 46,7%, a kapacitás 43,3%-a. A négyszázezresek száma 49, a darabszám alapján 32,3%, kapacitás szerint 41,1%.

Amint a 12. táblázatból látható, az etilénüzemek zöme is 300—500 et/év közé esik, a darabszám 55%-a, a kapacitás 65%-a. 1 millió tonna/év kapacitású igen nagy üzemek sem az ammónia, sem olefinek gyártására nem épülnek.

Van ugyan hírünk 3 db 680 ezer tonnás etilénüzem építéséről — mindhárom az USA-ban a Gulf Coast-on — ez a kimutatás azonban csak egy ilyen üzemet tartalmaz.

Sokat beszélnek a kapacitások világrészek szerinti elhelyezkedésének megváltozásáról, pl. az arab országok szerepének növekedéséről.

Annak ellenére, hogy az OPEC és főleg az OAPEC-országok beruházásai húzódnak, és a kezdeti nagy tervekből elég sok nem fog megvalósulni, a folyamatban levő beruházások, valamint a kont-

11. táblázat

Épülő NH_3 üzemek megoszlása nagyság szerint [13]

Tartomány, et/év	Db	Db, %	ΣK et/év	K, %	$\bar{K}$, et/év
—99	3	2,0	178	0,33	60
100—199	4	2,6	522	0,97	130
200—299	21	13,8	5 618	10,40	267
300—399	71	46,7	23 393	43,30	329
400—499	49	32,3	22 177	41,10	453
500—	4	2,6	2 119	3,90	530
	152	100,0	54 007	100,00	355

12. táblázat

Épülő és tervezett etilénüzemek megoszlása nagyság szerint [13]
(1976—1980)

Tartomány, et/év	Db	Db, %	ΣK, et/év	K, %	$\bar{K}$, et/év
—99	7	8,1	388	1,4	55
100—199	8	9,3	1 022	3,6	128
200—299	14	16,3	3 235	11,2	231
300—399	20	23,3	6 575	23,0	329
400—499	27	31,4	11 885	41,4	440
500—599	9	10,5	4 870	17,0	541
600—	1	1,1	680	2,4	680
	86	100,0	28 655	100,0	333

13. táblázat

A szénhidrogén-iparokba beruházott összegek megoszlása (1977—1980) [16]

Me.: milliárd $

Megnevezés	USA	A világ egyéb részei	Összesen
Finomítás	2,20	6,80	9,00
Petrolkémia	3,60	8,30	11,90
Gázfeldolgozás	0,35	3,20	3,55
Szilárd tüzelőanyagok	0,15	0,25	0,40
Összesen:	6,30	18,55	24,85

raktor cégek véleménye alapján a következő adatok kerültek nyilvánosságra [14].

1990-ben az arab kapacitások az USA + nyugat-európai kapacitások százalékában kifejezve:

Etilén	34,6%
Propilén	9,0%
Butadién	17,5%
Benzol	15,5%
p-Xilol	27,0%
Vinil-klorid	34,0%
Sztirol	29,0%
Polietilén, nagyny.	49,3%
Polietilén, kisny.	31,5%
Polipropilén	15,5%

Az arab kapacitások az adatok szerint elég nagyok lesznek. Ezzel függ össze Seefelder-nek, a BASF elnökének és az NSZK vegyipari gyárai szövetsége elnökének nyilatkozatából az a mondat, hogy manapság bolondság lenne nekik a tömegműanyagok kapacitásának növelésére beruházni [15].

Úgy látszik, ennek ellenére mások azért beruháznak. A 13. táblázat adatai szerint [16] a világon kb. 25 mrd $-nyi, a szénhidrogénipari beruházás, ebből kereken 12 mrd $ a petrolkémiai iparba, 9 mrd $ a finomítókba, 3,6 mrd $ a földgáziparba.

Az egész petrolkémiai fejlődés egyik fontos meghatározó tényezője az alapanyagok és termékek árának, valamint a termelési költségeknek az alakulása. Az alapvető helyzet az, hogy a kőolaj- és földgázárak tartósan magasra emelkedtek, s ezzel a teljes energetikai árszínvonalat megemelték. Ennek következtében a petrolkémiai nyers- és alapanyagok ára is magas, az energiafelhasználás is költséges. Hallatlanul megnőttek a beruházási költségek minden vonatkozásban, részben a nyugati világban elharapózott infláció miatt, részben annak érdekében, hogy a petro dollárokat vissza lehessen szivattyúzni a fejlett ipari országokba.

A beruházási költségek gyors emelkedésének következménye azonban, hogy az összes termelési költségtényező igen megnőtt, tehát ma már nemcsak a nyersanyagárak drágulása, hanem a tőkeköltségek drágulása is rontja az ágazat gazdaságosságát. Ha ehhez hozzászámítjuk azt a tényt, hogy az elmúlt években általános volt a 65—75%-os kapacitáskihasználás a tőkés világban kialakult válságszerű recesszió miatt, nem lehet csodálkozni azon, hogy az új beruházásoktól a fejlett országok vegyi gyárosai lehetőleg tartózkodnak.

(A cikk folytatását a következő számban közöljük.)

IRODALOM

[1] OGJ, *75*, 11. szám p. 38. (1977).
[2] Erdöl und Kohle-Erdgas, 31. kötet 2. sz. p. 100. (1978).
[3] CEP, *71*, 3. sz. p. 9. (1975).
[4] NIMIGÜSZI: Vegyipari Prognózisok, 2. sz. p. 126.
[5] Statistical Year-Book, OECD és egyéb U. N. kiadványok (1974).
[6] HP, *57*, 2. sz. p. 23. (1978).
[7] Chemical Age, *114*, 3007. sz. p. 4. (1977).
[8] European Plastics News 4, 11. sz. p. 7. (1977).
[9] Kautschuk- Gummi- Kunststoffe, *30*, p. 567—572. (1977).
[10] 18/1974/4 B160 hivatkozás a NIMIGÜSZI „Vegyipari termékek prognózisa" c. kiadványban, p. 85. (1976. dec).
[11] Chemiefasern/Textil-Industrie, *28/80*, p. 99. (1978).
[12] C & EN, *55*, 18. sz. p. 37. (1977).
[13] ECN International Project Review, *32*, 825/a. sz. p. 3. (1978).
[14] Petroleum Economist, (Source: PB Godfrey, Chem Systems International) p. 127. (1977. ápr.).
[15] Chemical Economy & Engineering Review, *10*, 1. sz. p. 50. (1978).
[16] HP, *56*, p. 68-E. (1977. szept.).

РЕЗЮМЕ

Автор в статье представляет количественные данные об объеме и степени распространения важнейших химических и нефтяных продуктов. По возможности он приводит производительность, годовой выпуск для отдельной технологии по хозяйственным районам и суммирует мировые данные. На основе анализа данных текущих капиталовложений, автор показывает перспективу роста объема важнейших продуктов и производительность технологии. Во второй половине статьи читатель получает сведения об изменении технического развития отдельных технологий производства, о возможности эдентуальных пробитий в технологиях.

SUMMARY

Data are presented concerning quantity and consumption of some important chemicals and petrochemicals, respectively. Where data could be obtained concerning certain main economic areas and the world, capacity and production values are indicated. Based on studies regarding figures of present investments, perspectives are outlined on the growth of production rates of important products and capacities of some processes. In the second part of the paper technical and process developments are reviewed and the probability of technical breakthroughs are indicated.

Újabb eredmények és fejlődési irányok az élelmiszerfehérje biokémiában

LÁSZTITY RADOMIR*

Bevezető megfontolások

Az élelmiszeripari technológiában megfigyelhető fejlődés jellegzetes vonása a folytonos technológiák térhódítása, a technológiai folyamatok gyorsítása és tervszerű irányítása. Mindezek a feladatok az élő rendszerekből (növény, állat) származó élelmiszeripari nyersanyagok összetételének, a bennük lezajló biokémiai változásoknak minél behatóbb ismeretét igénylik. A szöveti enzimek, a mikroorganizmusok, a különböző technológiai tényezők (hőhatás, mechanikai igénybevétel, adalékanyagok hatása stb.) hatására lezajló folyamatok részletes elemzése nélkülözhetetlen feltétele a korszerű élelmiszeripar kialakulásának és valamennyi fejlesztési tevékenységnek.

Különösen aktuálissá teszi az élelmiszeripari nyersanyagok biokémiájával kapcsolatos kutatásokat az a tény, hogy a mezőgazdasági termelésben mélyreható változások következnek be a termelési rendszerek kialakulásával. Egyes esetekben előbbi fejlődés a nyersanyagok biokémiai jellemzőinek a változásával is járhat, ami befolyásolhatja a feldolgozási technológiát. A nyersanyagok biokémiájának beható ismerete lehetővé teszi a behatások tervszerű figyelembevételét és a mezőgazdaság, valamint az élelmiszeripar részéről olyan komplex fejlesztési irányok kijelölését, amelyek népgazdasági szinten optimálisak.

Az élelmiszer-fehérjékkel összefüggő biokémiai jellegű kutatás alapvetően a következő irányokban folyik:

— fehérjék (aminosavak) bioszintézise az élelmiszeripar nyersanyagait képező élő rendszerekben,
— az élelmiszerekben előforduló fehérjék összetételének, szerkezetének vizsgálata,
— a fehérjék az élelmiszeripari hasznosítást érintő változásainak felderítése és a változások mechanizmusának tanulmányozása,
— az élelmiszer-fehérjék biológiai, táplálkozástani értéke.

A tanulmány keretében nem törekszem teljességre. Az összeállítás elsődleges célja a legutóbbi 10—15 év fejlődése néhány olyan eredményének a bemutatása, amelyek az élelmiszeripar szempontjából a legnagyobb érdeklődésre tarthatnak számot. Célom a biokémiai alapkutatások élelmiszertudományi jelentőségének hangsúlyozása, a további kutatások várható súlypontjainak prognosztizálása. Az összeállításban a példák alapvetően a hagyományos állati és növényi élelmiszeripari nyersanyagok területéről származnak és csak érintik a perspektivikusan feltehetően az emberi táplálkozásban is szerephez jutó új fehérjeforrásokat (mikrobiológiai „egysejt" fehérjék, levélfehérjék stb.).

Fehérjék (aminosavak) bioszintézise élelmiszeripar nyersanyagait képező élő rendszerekben

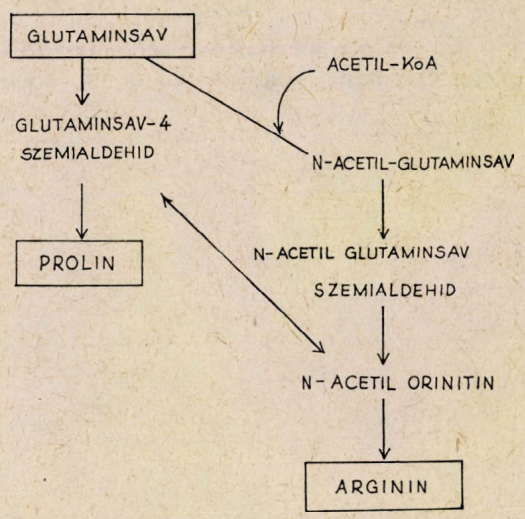
A növényi és az állati aminosav-fehérje-anyagcsere eltérő jellege miatt célszerűnek látszik a kétféle alapvető nyersanyag külön-külön való tárgyalása.

A növényekben lezajló aminosav-bioszintézisben már régóta ismert a 2-ketoglutársav és a glutaminsav kiemelkedő szerepe. A legfontosabb reakció, amelyben az ammónia szerves vegyülethez kötődik és így felhasználódhat az aminosav-bioszintézisben a reduktív aminálás, amelynél 2-ketoglutársavból glutaminsav képződik.

Hasonló típusú reakció piruváttal is lejátszódhat, mennyiségi jelentősége azonban sokkal kisebb. Vitatott még, hogy végbemegy-e „in vivo" feltételek mellett az analóg oxálecetsav → aszparaginsav átalakulás. Így végső soron a különböző aminosavak szintézisének befejező lépésében a transzaminálási folyamatban a glutaminsavé a fő szerep.

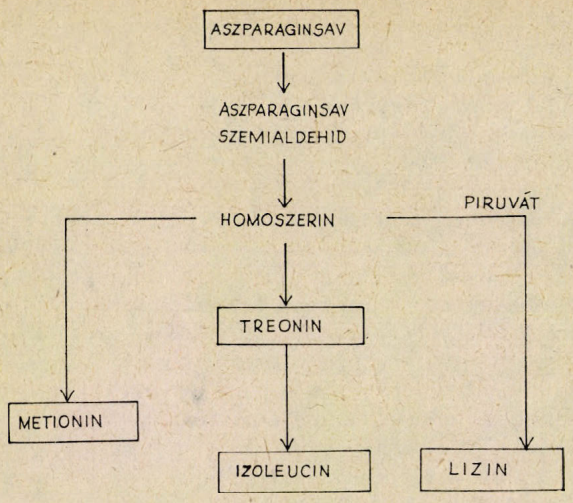
A növényi aminosav-bioszintézisről több könyv [1, 2, 3, 4, 5, 6] ad részletes és kitűnő összefoglalást. E helyen röviden a fő bioszintézis-utakat vázolom.

A glutaminsavból kiinduló szintézisek közül (1. ábra) a prolin bioszintézis mechanizmusa viszonylag régebben ismert. Újabb kutatások derítették fel az acetilezett glutaminsav részvételét növényi bioszintézisutakban, így többek között az arginin bioszintézisben.



1. ábra. A glutaminsavból kiinduló aminosavbioszintézisek vázlata

* Budapesti Műszaki Egyetem, Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék



2. ábra. Aszparaginsavból kiinduló aminosav bioszintézisek vázlata

Az aszparaginsav-család szintézis útjait a 2. ábra vázlata tekinti át. Az utóbbi években mind a lizin, mind a treonin, mind a metionin bioszintézisével kapcsolatban újabb adatokkal bővültek ismereteink.

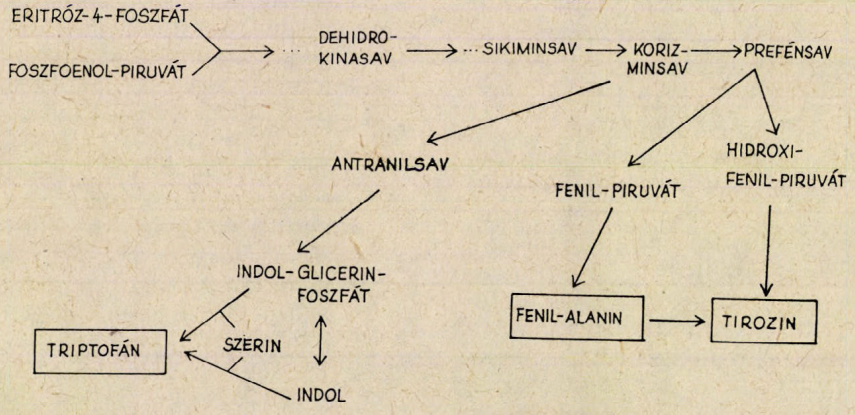
Az aromás aminosavakkal kapcsolatban az újabb izotópos kísérletek egyértelműen bizonyították, hogy a triptofán, tirozin, fenilalanin mindegyike a sikiminsavon keresztül bioszintetizálódik (3. ábra), Viszonylag keveset tudunk a hisztidin bioszintéziséről.

Az elágazó szénláncú aminosavak bioszintézisének főbb útjai már jól ismertek (4. ábra). Az utóbbi időben a fő figyelem az enzimek izolálására és jellemzésére koncentrálódott.

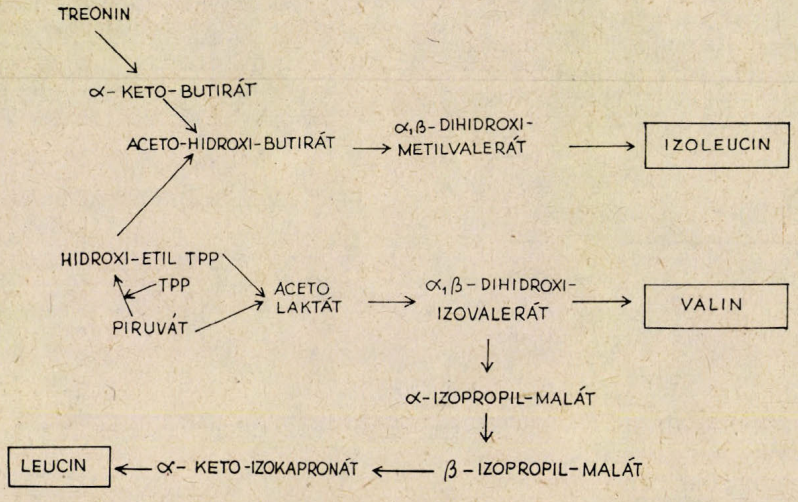
Az aminosav bioszintézis szabályozásával összefüggő kutatások arra világítottak rá, hogy a baktériumoknál nagy szerepet játszó enzimrepresszió nem jelentős a növényi anyagcserében. Bizonyított viszont a nitritredukáló enzimek koncentrációjának nagymértékű emelkedése fokozott nitrátellátás esetében. A fő szabályozási útnak a negatív visszacsatolás („feed back control") típusú szabályozás látszik. Összefoglaló adatokat *Miflin* [7] nyomán az 1. táblázatban mutatunk be.

A növényekből ma már több mint 200 olyan aminosavat sikerült izolálni, amelyek nem tartoznak a 20 fehérjeépítő, a genetikai kódokban szereplő aminosavak közé. Ezek az aminosavak általában az ismertebb aminosavak származékai.

Így például sok a glutaminsav-származék [ω-N-alkil vagy acil, vagy N-(amido)-alkil stb.]. Gyakoriak az iminsavak, beleértve a gyűrűben helyettesített prolinszármazékokat is. A kéntartalmúak általában a cisztein S — helyettesített származékai. Új aminosavakhoz vezetnek az aromás aminosavak gyűrűben történt helyettesítései. Végül gyakoriak a telítetlen láncú (etilén, ill. acetilén) amino-



3. ábra. Aromás aminosavak bioszintézise



4. ábra. Elágazó szénláncú aminosavak bioszintézis útjai

1. táblázat

Negatív visszacsatolás a növények aminosav bioszintézisében
(*Miflin*, [7])

Aminosav típusa	A bizonyítás típusa			
	növekedés-inhibició	(^{14}C) prekurzor-adagolás	cikloheximid inhibiciós vizsgálatok	aminotriazol-inhibició
Aszparaginsavcsalád				
Aszparagin	(·)	(·)	(·)	(·)
Aszparaginsav	(·)	(·)	(·)	(·)
Lizin	+	+	+	(·)
Threonin	+	+	+	(·)
Methionin	+	(·)	(·)	(·)
Glutaminsavcsalád				
Glutamin	(·)	(·)	(·)	(·)
Glutaminsav	(·)	(·)	(·)	(·)
Prolin	+	+	+	(·)
Arginin	+	+	+	(·)
Elágazó szénláncú aminosavak				
Izoleucin	(·)	+	+	(·)
Leucin	+	+	+	(·)
Valin	+	+	(·)	(·)
Aromás aminosavak				
Triptofán	(·)	+	(·)	(·)
Tirozin	+	(·)	(·)	(·)
Fenilalanin	(·)	(·)	(·)	(·)
Hisztidin	(·)	(·)	(·)	+

+ negatív visszacsatolás („feed back control") bizonyított

savak is. A növényekben található szabad aminosavakról többek között *Fowden* [8] ad jó összefoglalást.

A nem fehérjeépítő aminosavak biológiai szerepéről az utóbbi évek kutatásai kezdenek bizonyos információkat adni. Így több kísérleti adat világít arra rá, hogy egyesek mint izosztérikus analógok befolyásolhatják a fehérjeszintézist. Így például az azetidin-2-karbonsav, mint prolin analóg esetében sikerült ilyen hatást kimutatni egyes növényeknél. Érdekes, hogy a sok azetidin-2-karbonsavat termelő növényeknél „védettség" alakul ki az azetidin-2-karbonsavnak a fehérje-bioszintézisbe történő bevitelével szemben. Az egyéb biológiai hatások közül említést érdemel a biológiai aminosav-transzport befolyásolása. Egyes acetilén aminosavak, így pl. a 2-amino-4-metilhex-5-insav, vagy a 2-amino-4-hidroxihept-6-insav a kísérleti növényekben (uborka, Vicia faba) a penészspórák csírázását gátolták.

A nagyszámú növényekben előforduló peptid közül a glutation bioszintézise a legjobban tisztázott:

L-glutamát + L-cisztein + ATP → γ-glutamil-cisztein + ADP + P_i

γ-glutamil-cisztein + glicin + ATP → glutation + + ADP + P_i

A többi peptid bioszintézise még nem ismert. Sok adat utal arra, hogy szintézisük nem a fehérjékre szokásos mechanizmus szerint játszódik le.

A növényekben előforduló fehérjék biológiai funkcióikat és a növényeken belüli eloszlásukat tekintve legalább öt csoportra oszthatók az alábbiak szerint:

— kloroplasztiszok fehérjéi,
— citoplazma-fehérjék,
— membrán- és sejtfalépítő fehérjék,
— levélfehérjék,
— tartalékfehérjék.

A növényi fehérjékkel kapcsolatos korábbi kutatásokról *Lugg* [9], az újabb eredményekről *Harborne* és *Van Sumere* [16] ad áttekintést. Míg a gabona- és olajos magvak fehérjéinek nagyobb része tartalékfehérje, addig, eltekintve egyes csonthéjas gyümölcsöktől, a tartalékfehérjék nem fordulnak elő a gyümölcsökben és főzelékekben, így ezeknél a fehérjék zöme enzimfehérje vagy egyéb alapvetően operatív funkciójú fehérje. Kivételt legfeljebb egyes szerkezetkialakító fehérjék képezhetnek.

A növényi fehérjék bioszintézise — az eukarionos sejtekben észlelt, közismert eltérések mellett — alapvetően ugyanazt a mechanizmust követi, mint a baktériumoké. Jellegzetessége azonban a növényeknek a riboszomás fehérje-bioszintézis mellett a kloroplasztiszokban folyó kiegészítő fehérjeszintézis. A kétféle fehérje bioszintézis arányaira a zöldbablevélben a 2. táblázat ad információt *Bradbeer* [10] nyomán. A növényi fehérje-bioszintézis alapvető mechanizmusai ugyancsak megfelelnek a génszintű szabályozás jellegzetes útjainak. A gyümölcsök szempontjából külön érdekessége van az etilén szabályozó szerepének. Mai ismereteink szerint az etilén a magasabb rendű növények metabolizmusának terméke, tehát endogén hormon hatású vegyület, aminek hatására bekövetkező változások a gyümölcstermelés, tárolás és feldolgozás szempontjából egyaránt jelentősek. Így nem véletlen, hogy ezzel összefüggésben igen intenzív kutatómunka folyik.

Az etilén hatására a fehérjeanyagcserében is változások következnek be. A vizsgálati adatok szerint mind az oldható, mind a sejtfal, ill. membrán fehérje mennyisége csökken. A csökkenés tényét alátámasztják a fehérje beépüléssel kapcsolatos vizsgálatok, amelyek 30—50%-os csökkenést

2. táblázat

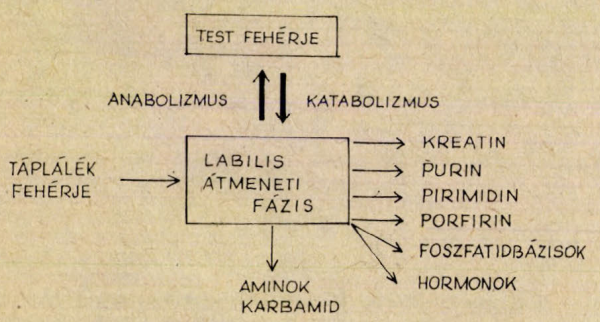
Egyes növényi enzimek fehérjéinek szintézis helye
(*Bradbeer*, [10])

Kloroplaszt (70 S riboszómák)	Citoplazma (80 S riboszóma)
Foszforibulokináz	Kloroplaszt triózfoszfátdehidrogenáz
Ribulóz-difoszfokarboxiláz	Citoplazma triózfoszfátdehidrogenáz
Citokróm-f	Ferredoxin
Citokróm b-563	Ferredoxin: NADP reduktáz
Citokróm b-559	Foszfoglikolát-foszfatáz
	Kloroplasztglioxilát-reduktáz
	Peroxiszómaglioxilát-reduktáz
	Glikolát-oxidáz
	Kataláz
	Foszfoglicerát-kináz
	Triózfoszfát-izomeráz
	FDP aldoláz
	Transzketoláz
	Ribózfoszfát-izomeráz
	Foszfoenolpiruvát-karboxiláz

mutatnak. Az általános fehérjeszint csökkenés mellett változatlan marad a peroxidáz aktivitás és megnövekszik egyes hidroxiprolint tartalmazó fehérjék mennyisége. Ez utóbbi fehérjék kovalens kötéssel kapcsolódnak szénhidrátokhoz. Biológiai szerepükkel kapcsolatban intenzív kutatások folynak. Lokalizációjukat tekintve elsősorban a sejtfalakban fordulnak elő. Több kísérleti tény arra utal, hogy etilén hatására csökken a sejtfalak rugalmassága, nyújthatósága, amit elsősorban a hidroxiprolin tartalmú glikoproteinek beépítésével szabályoz a növényi szervezet.

Tekintve, hogy sem az etilénkeletkezés mechanizmusa, sem a szabályozóhatás részleteiben nem ismert, az érés közben lejátszódó, a fehérje (aminosav) anyagcserét érintő változások mibenlétére, ill. mechanizmusára is csak hipotéziseket tudunk felállítani. Több kísérleti eredmény utal arra, hogy az etilénképződés a metioninból kiindulva zajlik le, számos kutató feltételezi az érés során új enzimfehérjék bioszintézisét vagy legalábbis aktivitásuk változását különböző regulátorok hatására.

Az állati szervezetben az aminosav- és fehérjeanyagcsere jellege eltérő. Az állati szervezet fehérjéket (aminosavakat) vesz fel és ezek lebontásával átalakításával biztosítja a saját fehérjék felépítéséhez szükséges építőköveket. A fehérje-, ill. aminosavanyagcsere fő folyamatai ma már jól ismertek — ezt szemlélteti az 5. ábra egyszerűsített vázlata — és azokat számos szakkönyv [11, 12, 13, 14, 15] foglalja össze. Az egyes aminosavak intermedier anyagcseréjének egyre újabb és újabb részleteit ismerjük meg. Az élelmiszerkémikus számára az egyik legfontosabb kérdés az esszenciális aminosavak problémaköre. *Rose* alapvető vizsgálatai óta ismert, hogy számos aminosavat az állati szervezet nem tud szintetizálni, így azokat a táplálékkal készen kell megkapnia. Az utóbbi évek biokémiai táplálkozástudományi eredményeinek tükrében úgy tűnik, hogy számos vonatkozásban a korábbi álláspontok revíziójára van szükség. A problémakörre még a táplálkozástani kérdésekkel foglalkozó fejezetben vissza fogok térni.



5. ábra. Az állati fehérjeanyagcsere általános vázlata

Az élelmiszerfehérjék összetételével, szerkezetével kapcsolatos eredmények

A korszerű fehérjevizsgálati módszerek egyre bővülő alkalmazása a kutatókapacitás bővülése eredményeként általánosságban elmondható, hogy valamennyi élelmiszer-fehérje vonatkozásában ismereteink rendkívül kibővültek. Míg 20—25 évvel ezelőtt egy-egy élelmiszerben mindössze néhány fehérjefrakciót ismertünk, ma már minden esetben nagyszámú fehérjefrakciót sikerült elválasztani. Jelentős előrehaladás történt a szerkezetvizsgálat területén is.

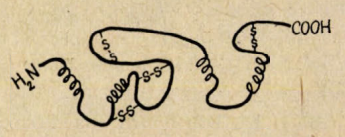
Általánosságban megállapítható, hogy az állati eredetű élelmiszer-fehérjék vizsgálata jelentősen előtte járt és jelenleg is előtte jár a növényi eredetű fehérjék vizsgálatának. Elég, ha azt említem meg, hogy 1967-ben oldották meg az első növényi fehérjék primer szerkezetének a felderítését (búzacsírából izolált *citokróm C.* és spenót *ferredoxin*). Az 1972-ben publikált fehérje szekvencia atlaszban 6 növényi fehérje és 230 állati fehérje szerepelt. A növényi fehérjék kutatásának viszonylagos elmaradása több tényezőre vezethető vissza. Egyrészt általában sokkal nehezebb a fehérjék kivonása és különösen a tiszta állapotban történő izolálása, másrészt a kutatásra fordított anyagi eszközök és kutatói kapacitás is kisebb. Több állati eredetű fehérje beható vizsgálatát (pl. hemoglobin) elsősorban nem élelmiszer-tudományi célkitűzésekkel végezték.

A fejlődés szemléltetésére a búzafehérje-kutatás néhány eredményét kívánom bemutatni. Az évszázad elején *Osborne* a búzaszem endoszpermiumból négyféle fehérjét izolált (albumin, globulin, gliadin, glutenin). Egészen a 30-as évekig alapvető előrehaladás nem történt a területen. Az elektroforézistechnika, majd a gélkromatográfia alkalmazása lehetővé tette a frakcionálás tökéletesítését. Ennek eredményeképpen kb. 50-re nőtt az elválasztott fehérjefeléségek száma.

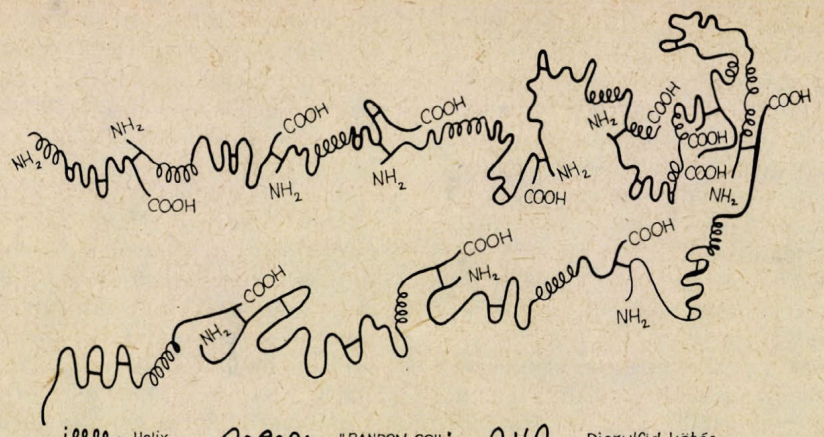
Számos összetett fehérjét sikerült kimutatni és frakcionálni. A szerkezetvizsgálatok kezdeti lépését az N-terminális aminosavak vizsgálata jelentette. 1950-ben *Kőrös* a gliadin frakcióban egyféle terminális aminosavat mutatott ki. Későbbi, többek között intézetünkben végzett kutatások [53] mutatták ki, hogy az N-terminálisok között tízféle aminosav fordul elő. A mennyiségi arányok kb. 40—50 polipeptidlánc-féleség jelenlétére utalnak. Mai ismereteink szerint a sikér-fehérjekomplexeket alapvetően kétféle fehérjetípus alkotja. A kis molekulasúlyú komponensek egyféle polipeptidláncból állanak intramolekuláris diszulfidkötésekkel, míg a nagy molekulasúlyú alkotók több polipeptidlánc intermolekuláris diszulfidkötésekkel történő összekapcsolásával állanak elő. A két molekulatípus szerkezetét a 6. és 7. ábra szemlélteti.

Végül bemutatom a 8. ábrán az α-purotionin primer szerkezetét, amelyet nemrégen közöltek kanadai kutatók [52].

A gyümölcs- és főzelékfehérjék vizsgálata még a növényi fehérjék átlagához képest is elmaradott, Az okokat vizsgálva először is azt említhetjük meg.



6. ábra. A kismolekulasúlyú sikérfehérje komponens molekulájának szerkezete



7. ábra. A nagymolekulasúlyú sikérfehérje komponens feltételezett szerkezete

α_1 – PUROTIONIN H_2N-LYS-SER-CYS-CYS-ARG-SER-THR-LEU-GLY-ARG-ASN-CYS-

α_2 – PUROTIONIN H_2N-LYS-SER-CYS-CYS-ARG-THR-THR-LEU-GLY-ARG-ASN-CYS-

TYR-ASN-LEU-CYS-ARG-ALA-ARG-GLY-ALA-GLN-LYS-LEU-

TYR-ASN-LEU-CYS-ARG-SER-ARG-GLY-ALA-GLN-LYS-LEU-

CYS-ALA-GLY-VAL-CYS-ARG-CYS-LYS-ILE-SER-SER-GLY-

CYS-SER-THR-VAL-CYS-ARG-CYS-LYS-LE-THR-SER-GLY-

LEU-SER-CYS-PRO-LYS-GLY-PHE-PRO-LYS-COOH

LEU-SER-CYS-PRO-LYS-GLY-PHE-PRO-LYS-COOH

8. ábra. Az α-purotioninok aminosav szekvenciája

hogy a gyümölcsök és főzelékfélék jellegzetes összetevői a cukrok, szerves savak, vitaminok, szín- és aromaanyagok mellett a fehérjék (aminosavak, peptidek) mennyisége és táplálkozástani jelentősége is lényegesen kisebb. Másik okként említhetők azok a metodikai nehézségek, amelyek a gyümölcs- és főzelékfehérjék izolálásával, tisztításával kapcsolatosak.

Az utóbbi évek élelmiszer-tudományi fejlődése tette világossá, hogy a gyümölcs- és főzelékfélék fehérjéi (aminosavak, peptidek) behatóbb megismerése nemcsak szorosan vett tudományos szempontból érdekes, hanem gyakorlati jelentősége sem elhanyagolható. Így pl. bár kétségtelenül a lakosság fehérjeellátottságában nem a gyümölcsök és főzelékek szerepe a döntő, mégis egyes főzelékfélék fehérjéinek, szabad aminosavainak jelentősége nem becsülhető le a megfelelő aminosavellátás szempontjából. Egyre részletesebben ismerjük a fehérjék, aminosavak részvételét az enzimes és nem enzimes barnulás folyamataiban. A cukorgyártásban sok gondot okozó melaszarány-növekedés, a bepárláskor fokozódó korrózió ugyancsak a nyersanyag nem fehérje nitrogén komponenseivel függ össze. Ha ehhez hozzátesszük, hogy olyan fontos kérdések, mint a gyümölcsök érése, a természetes enziminhibitorok szintén ehhez a témakörhöz kapcsolhatók, akkor világosan látható a gyümölcs- és főzelékfehérjék további tanulmányozásának fontossága.

A főzelékfélék közül a burgonya fehérjéit tanulmányozták a legbehatóbban [17, 18, 19, 20, 21]. Meghatározták ezek aminosavösszetételét, valamint tanulmányozták biológiai értékét. A tuberint találták mind mennyiségi, mind minőségi szempontból a legértékesebbnek. Megállapították, hogy a fehérjefrakciók minőségében nincsenek határozottan észlelhető különbségek. A frakciók mennyisége azonban fajtánként jelentős különbségeket mutat.

A burgonya proteáz inhibitoraival többek között *Kaiser és mtsai* [22, 23] foglalkoztak. Tizenkét burgonyafajtában a 42 féle fehérje mellett 21 inhibitor hatású anyagot izoláltak. A fajták közötti különbségek azonosításra is felhasználhatók a szerzők értékelése szerint. Más szerzők e területen végzett munkái [24, 25, 26, 27] ugyancsak arra világítanak rá, hogy a poli-akrilamid gélelektroforézissel kapott fehérje és proteáz inhibitorfrakciók a fajtákra jellegzetesek.

A gyümölcsök fehérjéivel kapcsolatos általános megállapítások szerint a viszonylag kicsiny fehérjetartalom a funkcionális biológiai szerep következtében (enzimfehérjék, regulátorok stb.) rendkívül heterogén. Így magyarázható az, hogy csak

az újabb elválasztási technikák elterjedése tette lehetővé behatóbb vizsgálatukat.

Általában az összes nitrogéntartalmon belül a fehérjék részaránya 40—85% között változik. A legtöbb vizsgálatot az almákkal végezték, ennek megfelelően ezen gyümölcsféléről rendelkezünk a legtöbb adattal. Ezek egy része dinamikus vizsgálat eredménye, amelyek során általában az érés közbeni változásokat tanulmányozták. Jó összefoglalás található a hatvanas évek végéig végzett kutatásokról *Hulme* [28] monográfiájában. Ugyancsak sok adat áll rendelkezésre az almafehérjék aminosav-összetételéről is.

A többi gyümölcs közül a citrusfélék sokoldalú tanulmányozását lehet kiemelni, sok adat található a banán fehérjéiről is. A szőlő fehérjéinek kutatása ugyancsak széles körű. Az összefoglaló munkákban [28, 29] található adatokon túl sok újabb vizsgálati eredmény is áll rendelkezésre. A hazai kutatások közül *Molnár* [30, 31] munkáját emeljük ki, aki különböző szőlők és borok fehérjéit vizsgálta gélelektroforézissel. Ugyancsak különböző szőlőfajták fehérjéit hasonlították össze *Drawert* és *Görg* [32] poliakrilamid gélen történő vizsgálattal. Ennek alapján a kutatók lehetségesnek látják a szőlőfajták megkülönböztetését a fehérje-, ill. enzimspektrum alapján.

Az állati fehérjék megismerésében elért eredmények egy részét már a korábbi összefoglaló tanulmányban [33] ismertettem. Az utóbbi években különösen a tejfehérjék, valamint a húsfehérjék, vizsgálatában születtek jelentős eredmények. Jó összefoglalást ad ezekről *Mc Kenzie* könyve [34]. A tejfehérje-kutatás eredményeképpen sikerült felderíteni a kazeinkomplexum szerkezetét, izolálták az egyes fehérjekomponenseket, nagy részüknél a primerszerkezet felderítése is befejeződött. Még ezeknél is fontosabb az a megállapítás, hogy a kazeinfrakciók heterogenitása a genetikai bázisra vezethető vissza, mivel az egyes frakciókon belül a fajtától függő számú genetikus variáns található. A variánsok közötti analógiák és eltérések elemzése lehetőséget nyújt az egyes gének számára vonatkozó következtetések levonására, másrészt a különböző fehérjeféleségek közötti genetikus kapcsolat felderítésére.

A felderített törvényszerűségek jelentősége túlnő a tejfehérjéken. Az azonos funkciójú fehérjék genetikus variánsainak felfedezése és azonosítása alapot ad a fajták azonosítására, a nemesítési munka céltudatosabb irányítására, az ipari feldolgozás szempontjából optimális tulajdonságú fehérjéket tartalmazó nyersanyag előállítására.

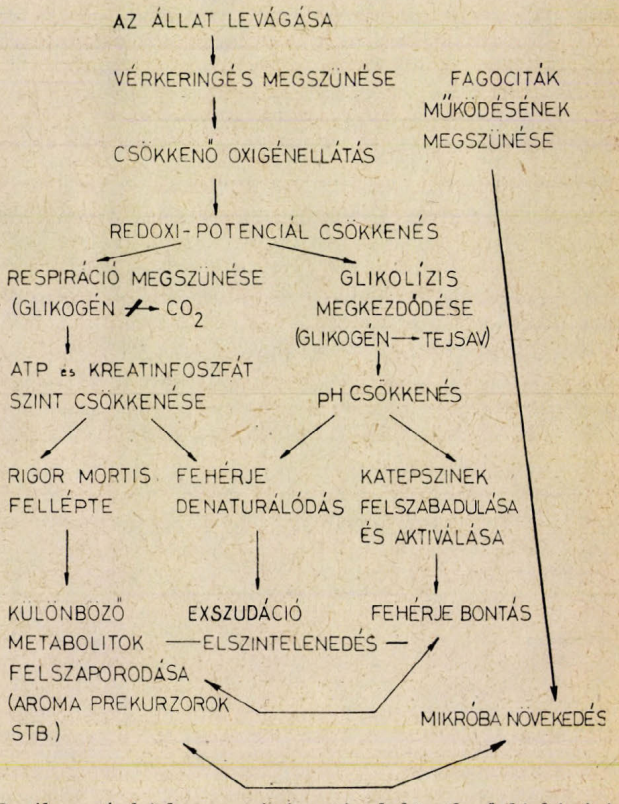
A húsfehérjék közül a miozin- és az izomműködésben szerepet játszó néhány más fehérje szerkezetének vizsgálata hozott sok új eredményt. Tisztázódott a molekulaaggregátum felépítése [35] és közel áll a komponensek teljes szekvenciafelderítése. Bár a kutatások nem élelmiszeripari célokból folytak, eredményeik számos olyan új ismeretet hoztak, amelyek a húsipari technológia fejlesztésében is hasznosíthatók lesznek.

Érdekesek általános fehérjekémiai szempontból is a kötőszöveti fehérjék (kollagén, keratin, elasztin) szerkezet-vizsgálatával kapcsolatos újabb eredmények is. Ezek bizonyították be véglegesen, hogy peptidláncok között a diszulfidkötéseken kívül egyéb kovalenskötéses kapcsolódások is létrejöhetnek. Ezekről egy korábbi tanulmányban [33] is beszámoltam, emellett kitűnő összefoglaló könyvek [35, 36, 37] is rendelkezésre állnak. Az újabb eredmények közül az ε-(γ-glutamil)-lizin keresztkötések kérdését emelem ki. Ezt a kötéstípust először a véralvadáskor képződő fibrinben mutatták ki, majd a legújabb kutatások szerint egyes egyéb szerkezeti fehérjékben (pl. a keratincsoportba tartozó néhány fehérje) is megtalálhatók. A kötés kialakulását a transzglutamináz enzim katalizálja. A témakörről *Folk* és *Finlayson* újonnan megjelent tanulmánya [38] ad jó áttekintést.

Élelmiszerfehérjék biokémiai változásai a feldolgozás során

Az élelmiszeripari nyersanyagokban a feldolgozás során bekövetkező biokémiai változások alapvető jelentőségűek a késztermék tulajdonságai és minősége szempontjából. Pontos megismerésük elősegíti a technológiai folyamatok tudományos alapon történő irányítását, olyan új eljárások kidolgozását, amelyek meggyorsítják a lezajló reakciókat és így jelentős idő- és költségmegtakarítást tesznek lehetővé változatlan, esetleg jobb minőség mellett. Az e területen elért újabb eredmények közül a hús vágás utáni biokémiai változásait, a tejfehérjék sajtgyártás közbeni átalakulásait, valamint a gyümölcsökben, főzelékekben lejátszódó enzimes barnulás kérdéseit emelem ki.

A húsban a vágás után lezajló folyamatokról a 9. ábra ad áttekintést. E változások fehérjékkel



9. ábra. A húsban a vágás után bekövetkező biokémiai folyamatok vázlata

kapcsolatos részét vizsgálva látható, hogy az ATP-szint csökkenése következtében aktomiozin komplex alakul ki és bekövetkezik a hullamerevség. Az ilyen állapotban feldolgozott hús kemény, rágós, kevésbé ízletes. Jelentős denaturálódás lép fel a szarkolemma fehérjéinél. A pH-csökkenéssel párhuzamosan jelentősen csökken a hús vízmegkötő képessége. A hullamerevség beálltát követően a hús konzisztenciájában újabb változás lép fel. Az érés címszó alatt összefoglalt folyamatok révén a kedvező konzisztenciát kedvező íz, aroma kialakulása is kíséri. Bár a változások okait tárgyaló szerzők sok ellentmondásos adatot is közölnek, mégis alapvetően az izomszövet fehérjebontó enzimeinek a hatása is döntő. E megfigyeléseken alapszik egyes fehérjebontó enzimpreparátumok alkalmazása a húsok gyorsított érlelésénél, ill. a húsok puhításánál.

Az utóbbi években a kutatók jelentős figyelmet fordítottak a hús érése során egyes esetekben fellépő minőséget rontó biokémiai változásokra. Ezek közül a legjelentősebb az exszudatív húsok kérdése. Az exszudatív jellegű sertéshúsok (marhahúsnál a jelenséget nem észlelték) izomszövetei feltűnően halvány színűek, laza (puha) állományúak, főzési súlyveszteségük az átlagosnál nagyobb. Amerikai kutatók becslése szerint az exszudatív húsokból származó veszteségek az USA-ban évi 200—300 millió dollárra becsülhetők [39]. A problémakörrel kapcsolatos kutatásokról korábban *Briskey* [40] újabban *Casseus és mtsai* [41] adnak részletes összefoglalást. Az eddigi vizsgálatok során bizonyos különbségeket sikerült kimutatni az exszudatív és a normál húsokban lezajló biokémiai folyamatok között, ugyancsak eltéréseket mutattak az elektronmikroszkópos felvételek az izomrostokban. Így bizonyított, hogy az exszudatív húsok pH-ja a normál típusú húsok pH-jánál alacsonyabb. Különösen az érés kezdeti szakaszában tapasztalható gyors pH-csökkenés. Nem egységes a kutatók állásfoglalása abban, hogy a kezdeti gyors pH-változás a glikolízis enzimjeinek nagyobb aktivitásával vagy fokozott ATP-áz aktivitással függ-e össze. Egyes kutatók az izomszövetek kezdeti glükózmonofoszfát-tartalmában mutattak ki különbségeket, mások egyes nukleotidok arányát találták eltérőnek.

Az észlelt biokémiai különbségek okait elemezve a kutatók egy része a vágás előtti sztresszhatásokra vezeti vissza a hús abnormális viselkedését, míg más szerzők szerint az exszudatív tulajdonságok kifejlődésének hajlama a hormonális rendszer öröklődő egyensúlyzavaraira vezethető vissza. A további kutatásnak éppen ezen kérdések eldöntése az egyik legfőbb feladata. A jelen szakaszban viszont igen nagy segítséget jelentene olyan gyors megbízható biokémiai vizsgálat kidolgozása, amely alkalmas az exszudatív hajlam vágás előtti megállapítására.

Másik példaként a tejfehérjék sajtgyártás során bekövetkező változásainak felderítését hozom fel. Tisztázták a $\varkappa$-kazein szerkezetét; bizonyítani lehetett, hogy a kimozin enzim szénhidráttartalmú peptidet hasít le a $\varkappa$-kazeinből. Ez utóbbi hatásaként következik be a kazein micellák stabilitásának a megszűnése, majd a szól géllé alakulása, vagyis a tej megalvadása.

A gyümölcsök és főzelékek enzimeinek részletes vizsgálata különösen az utóbbi évtizedben lendült fel a vizsgálati módszerek gyors fejlődésével párhuzamosan. A nagyfokú érdeklődést indokolttá teszi az a tény, hogy a tárolás és feldolgozás során bekövetkező változások nagy része enzimműködéshez kötött. Így a tárolási veszteségek csökkentése, a feldolgozás során bekövetkező kedvezőtlen változások elkerülése szorosan összefügg az egyes enzimek hatásmechanizmusával, az aktivitásukat befolyásoló paraméterek megismerésével. Magyarországon a főzelék- és gyümölcsenzimek közül különösen a pektinbontó enzimek, a cukorrépa invertázai és a gyümölcsök, főzelékek enzimes barnulási folyamataiban szerepet játszó peroxidázok és polifenoloxidázok körében végeztek, ill. végeznek széles körű kutatásokat.

Az enzimes barnulásban résztvevő enzimekkel kapcsolatos magyarországi kutatások a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet keretében folynak a legnagyobb intenzitással. Eredményeikről több publikáció is ad ismertetést [42, 43, 44, 45, 46].

A sokoldalú kutatások nemcsak az egyes gyümölcsfajták (almafélék, sárgabarackok) enzimaktivitása közötti különbségeket derítették fel, hanem az enzimaktivitás szubsztrátumkoncentráció összefüggéseit is. Így alapot szolgáltatnak az enzimes barnulási folyamatok meggátlását célzó technológiai intézkedések kidolgozásához is.

A gyümölcsök és főzelékek oxidációs rendszereiről *Aylward* és *Haisman* [47] ad jó összefoglalást.

3. táblázat

Növényi enzimek oxidációs mechanizmusa

Enzim	Szubsztrátum	Elsődleges termék	Másodlagos reakció
Peroxidáz	H_2O_2 (esetleg más peroxidok)	„Oxidált" peroxidáz	Elektronátvitel hidrogéndonortól (pl. amin, fenol)
Kataláz	H_2O_2	$2H_2O + O_2$	
Citokróm oxidáz	Citokróm *c* és oxigén	Oxidált citokróm *c*	Kapcsolt oxidáció (fenolok, aminok)
o-Difenol-oxidáz	*o*-Dihidroxi-fenol, monofenolok	Kinon *o*-Dihidroxifenolok	A kinon képződést másodlagos kapcsolt oxidáció követi
p-Difenoloxidáz	*o*- és *p*-Dihidroxi-fenolok	Kinonok	További kapcsolt oxidáció
Aszkorbát-oxidáz	Aszkorbinsav	Dehidroaszkorbinsav	Spontán delaktonizáció diketogulonsavvá

4. táblázat

Oxidáló enzimek növényekben
(Aylward és Haisman, [47])

Enzim megnevezése	A prosztetikus csoport jellege	pH-optimum	Megjegyzés
Peroxidáz	Hem	7,0	Nagyon elterjedt, gyökerekben koncentrálódik
Kataláz	Hem	5,3—8,0	Minden növényben megtalálható a citokróm-rendszerhez kapcsolódva
Citokróm-oxidáz	Hem és réz	—	—
o-Difenol-oxidáz	Réz	5,5—7,0	Szén-monoxid inaktiválja
p-Difenol-oxidáz	Réz	—	Szén-monoxidra nem érzékeny
Aszkorbát--oxidáz	Réz	5,6	Szén-monoxidra nem érzékeny
Amin-oxidáz	Réz	8,5	—
Glikolát-oxidáz	Flavin	8,3	Spenótból izolált
Lipoxigenáz	Nincsen	5,5—10,0	—

A fontosabb enzimeket a 3. táblázatban mutatjuk be, míg a 4. táblázat a jellegzetes reakciómechanizmusokat szemlélteti.

Fehérjék biológiai, táplálkozástani értéke

Az elmúlt időszak kutatásai az esszenciális aminosavakkal, ill. a fehérjék táplálkozástani értékével kapcsolatos nézetek jelentős módosítását igénylik. Az új ismeretek egyrészt az egyes aminosavak bioszintézisével, átalakulásával kapcsolatosak, másrészt nagyszámú biológiai (takarmányozási, táplálkozási) kísérleten alapulnak. Előbbiek alapján egyrészt megállapítható, hogy nincsen éles határ az esszenciális és nem esszenciális aminosavak között, másrészt bizonyíthatók a különböző aminosavak közötti kölcsönhatások. Így például elágazó szénláncú zsírsavak adagolása esetében a kísérleti állatok (csirkék) valin, leucin- és izoleucinmentes táplálékon is fejlődnek. Az arginin, cisztein, glicin, fenilalanin, triptofán és tirozin attól függően tekinthető nélkülözhetetlennek, vagy sem, hogy milyen és mennyi prekurzor áll rendelkezésre.

A fehérjék biológiai értékének szoros összefüggése az aminosav-összetétellel vezetett a limitáló aminosavak minimumtörvényének a megfogalmazásához, amely szerint a legkisebb mennyiségben jelen levő esszenciális aminosav szabja meg a fehérjehasznosulás értékét. A legutóbbi időszakban végzett kutatások eredményei közül különösen érdekesek *Kofrányi és mtsai* [47, 48, 49, 50, 51] biológiai kísérletei, amelyek a minimum törvény abszolút érvényét megcáfolták. Bizonyították, hogy egy adott aminosav minimálisan szükséges mennyiségét a többi aminosav mennyisége és arányai szabják meg. Minden élőlény számára létezik az aminosavak optimális aránya. Ez utóbbitól történő bármilyen irányú eltérés a biológiai érték csökkenésével járhat. Ez magyarázza azt a tényt, hogy egyes fehérjekeverékek táplálkozástani értéke kedvezőbb — bizonyos optimális arányoknál — a keverék nagyobb biológiai értékű komponensénél. Várhatóan a vizsgálatok eredményeinek további feldolgozása az állati és növényi fehérjék biológiai értékével kapcsolatos nézetek átértékelését fogja meghozni.

Biokémiai szempontból is rendkívül érdekesek azok a kísérletek, amelyek során bizonyítani lehetett, hogy az emberi táplálék aminosav-, ill. fehérjetartalmának egy része ammónium-citráttal is helyettesíthető. Ez ugyanis azt jelenti, hogy bizonyos feltételek mellett az emberi szervezet képes a bejutott ammóniát aminosav felépítésre felhasználni.

A jövő várható kutatási irányai

A fehérje-bioszintézis és annak szabályozási, befolyásolási lehetőségei várhatóan a jövőben is az élelmiszer-kémikusok, a növénynemesítők és állattenyésztők együttes koordinált kutatómunkájának tárgyát fogja képezni. E kutatás eredményei vezethetnek olyan nyersanyagok előállításához, amelyek fehérjetartalma, enzimjei optimálisak az előállítandó élelmiszer szempontjából. Az élelmiszeripari szempontból fontos növények és állatok biológiai folyamatainak molekuláris szintű megismerése adhatja meg az alapot a leszedés, levágás után bekövetkező biokémiai változások felderítéséhez, befolyásolási lehetőségeik kidolgozásához.

A tárolás, feldolgozás közbeni változások vizsgálatánál a mechanizmus felderítése a résztvevő enzimek minél mélyrehatóbb megismerése lesz várhatóan a fő fejlődési irány. Ezek a kutatások alapozhatják meg a további fejlődést a technológiai folyamatok lerövidítésében, az enzimkészítmények élelmiszeripari alkalmazásában, a folyamatok folytonossá tételében és automatizálásában.

Végül igen nagy fejlődés várható a fehérjékkel kapcsolatos táplálkozástani kutatásokban. Olyan kérdések várnak megoldásra, mint a fehérjeszükséglet végleges tisztázása, az új potenciális fehérjeforrások táplálkozástani alkalmassága, a nem fehérje nitrogén felhasználhatósága, a megtermelt fehérjekészletek optimális hasznosítása.

IRODALOM

[1] *Kretovics, V. L.:* Osznovü biochimiji rasztyenyij. Moszkva. 1971.
[2] *Milborrov, B. V.:* Biosynthesis and its Control in Plants. London, New-York, Academic Press 1973.
[3] *Goodwin, T. W.—Mercer, E. I.:* Introduction to Plant Biochemistry. Oxford, Pergamon Press 1974.
[4] *Hewitt, E. J.—Cutting, C. V.:* Nitrogen Metabolism in Plants, New-York, London, Academic Press 1968.
[5] *Meister, A.:* Biochemistry of Amino Acids. Vol. I—II. New-York, London, Academic Press 1965.
[6] *Greenberg, D. M.:* Metabolic Pathways. Vol. VIII. New-York, London, Academic Press 1969.

[7] *Miflin, B. J.:* Amino Acid Biosynthesis and its Control in Plants. New-York, London, Academic Press 1973.
[8] *Fowden, L.:* In „Progress of Phystochemistry" (Reinhold, L.—Liwschitz, Y., eds) London, Wiley 1970. Vol. *2*, 203—266.
[9] *Lugg, W. H.:* Plant proteins. In Advances of Protein Chemistry. Ed. Anson, M. L.—Edsall, J. T. New-York, Academic Press 1949. Vol. *5*, p. 230.
[10] *Bradbeer, J. W.:* The Synthesis of Chloroplast Enzymes. In: Milborrow, B. V.: Biosynthesis and its Control in Plants. New-York, London, Academic Press 1973. p. 279.
[11] *Rapaport, S. M.:* Medizinische Biochemie. Berlin, VEB Verlag Volk und Gesundheit 1975. 6. kiadás.
[12] *Kostiř, J.:* Allgemeine Biochemie. Berlin, 1970.
[13] *Karlson, P.:* Biokémia. Budapest, Medicina Könyvkiadó 1973.
[14] *Lehninger, A. L.:* Biochemistry. New-York, Academic Press 1970.
[15] *Kállai L.—Kralovánszky U. P.:* A hús és tejtermelés biológiája. Budapest, Mezőgazdasági Kiadó 1975.
[16] *Harborne, J. B.—Van Sumere, C. F.:* The Chemistry and Biochemistry of Plant Proteins. New-York, London, Academic Press 1975.
[17] *Lindner K.—Jaschik S.—Korpáczy I.:* Élelmiszervizsg. Közl. *6*, 97 (1960).
[18] *Lindner K.:* Élelmiszervizsg. Közl. *7*, 311 (1961).
[19] *Lindner K.* és mtsai: Acta Chim. *11*, 152 (1957).
[20] *Jaschik S.—Lindner K.:* Növénytermesztés, *4*, 213 (1955).
[21] *Lindner K.—Bödö M.:* Élelm. Ipar *10*, 100 (1956).
[22] *Santarics, K.—Belitz, H. D.:* Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. *2*, 56 (1972).
[23] *Kaiser, K. P.—Belitz, H. D.:* Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. *1*, 1 (1971).
[24] *Zaccharius, R. M.—Krulick, D.—Porter, W. L.:* Amer. Pot. J. *48*, 57 (1971).
[25] *Macko, V.—Stegemann, H.:* Z. Physiol. Chem. *350*, 917 (1969).
[26] *Desborough, S.—Peloquin, S. J.:* Phytochemistry. *8*, 425 (1969).
[27] *Stegemann, H.:* Kartoffelbau. *11*, 338 (1970).
[28] *Hulme, A. C.:* The Biochemistry of Fruits and Their Products. New-York, London. Academic Press 1970. Vol. I.
[29] *Schorlmüller, J.:* Handbuch der Lebensmittelchemie. Berlin, Springer Verlag 1968. Band V/2.
[30] *Molnár I.:* Proceedings of the I-st Methodological Conference of Food Analysis. Warszawa 1974.
[31] *Molnár I.:* Hazai szőlők és borok fehérjéinek gélelektroforézises vizsgálata. Budapest, Műszaki doktori értekezés, 1970.
[32] *Drawert, F.—Görg, A.:* ZLUF *154*, 328 (1974).
[33] *Lásztity R.:* Magyar Kémikusok Lapja. *28*, 321 (1973).
[34] *McKenzie, H. A.:* Milk Proteins. New-York, London, Academic Press 1971. Vol. I—II.
[35] *Fraser, R. D. B.—MacRae, T. P.:* Conformation in Fibrous Proteins. New-York, London, Academic Press 1973.
[36] *Eskin, N. A. M.—Henderson, H. M.—Townsend, R. J.:* Biochemistry of Foods. New-York, London. Academic Press 1971.
[37] *Balázs E.:* Chemistry and Molecular Biology of the Intercellular Matrix. New-York, London. Academic Press 1970. Vol. 1—3.
[38] *Folk, J. E.—Finlayson, S. J.:* The ε-(γ-glutamyl) lysine Crosslink and the Catalytic Role of Transglutaminases. Adv. in Prot. Chem. *31*, 2 (1977).
[39] *Hall, J. T.:* Economic importance of pork. In: „Proceedings of Pork Quality Symposium (Ed. by Cassens, R. G.—Giesler, F. and Kolb, Q.) p. IX. Univ. of Wisconsin Ext. 1972.
[40] *Briskey, E. J.:* Adv. in Food Res. *13*, 89 (1964).
[41] *Cassens, R. G.—Marple, D. N.—Eikenboom, G.:* Adv. in Food Res. *21*, 71 (1975).
[42] *Almási E.—Molnár D.:* Élelmiszervizsg. Közl. *7*, 180 (1961).
[43] *Mihályi K.—Vámosné Vigyázó L.:* Acta Alimentaria. *5*, 69 (1976).
[44] *Vámosné Vigyázó L.—Gajzágó I.:* Die Nahrung. *18*, 765 (1974).
[45] *Vámosné Vigyázó L.—Gajzágó I.—Nádudvari-Márkus V.—Mihályi K.:* Confructa. *21*, 24 (1976).
[46] *Aylward, F.—Haisman, D. R.:* Adv. in Food Res. *17*, 1 (1969).
[47] *Kofrányi E.:* Z. Physiol. Chem. *309*, 174 (1957).
[48] *Kofrányi E.—Jehat, F.:* Z. Physiol. Chem. *325*, 166 (1964).
[49] *Kofrányi E.—Jehat F.—Brand K.:* Z. Physiol. Chem. *350*, 1401 (1969).
[50] *Kofrányi E.—Jehat F.:* Z. Physiol. Chem. *342*, 249 (1965).
[51] *Kofrányi E.:* Die Nahrung. *11*, 863 (1967).
[52] *Jones, B. L.—Mak, A. S.:* Cereal Chem. *54*, 511 (1977).
[53] *Lásztity R.—Varga J.—Örsi F.—Békés F.:* Periodica Polyt. *20*, 303 (1976).

РЕЗЮМЕ

Благодаря результатам новых исследований с года в год растет число пищевых белков с полностью выясненной структурой. Очень важным является факт, что с помощью совместной работы научников пищевой промышленности и генетики сталась более реальной возможность регуляции количества и качества белков в сырьях пищевой промышленности.

Выяснение механизмов биохимических изменений происходящих в пищевых продуктах при хранении и переработке дает основы интенсификации и автоматизации технологических процессов, а также повышенного применения энзимов в пищевой промышленности.

В связи с биологической ценностью пищевых белков в питании достигнуты в последние годы тоже важные результаты. На основе последних стала необходимой ревизия некоторых представлений, связанных с незаменимыми аминокислотами и оптимальной потребностью белков в питании человека.

SUMMARY

On the basis of the investigations in biochemistry of food proteins we have a more deeper and wider picture about the structure and properties of proteins occuring in foods. From year to year is growing the number of proteins with fully known structure. It is of special importance that due to the cooperation of food chemists and genetics a perspective of the regulation of protein quantity and quality in raw materials is open.

The elucidation of the mechanisms of the biochemical changes in food raw materials give a basis for the intensification, automation and use of enzymes in the food processing.

The recent results concerning the determination of the biological value of proteins are very important. It seems that some views connected with the problems of essential amino acids and with the optimal protein consumption may be changed.

Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára I.

Előzetes megfontolások

TÓTH KLÁRA*
FEHÉR ZSÓFIA*
LINDNER ERNŐ*
NAGY GÉZA*
PUNGOR ERNŐ*

Bevezetés

Gyógyszerkészítmények hatásmechanizmusának alapvető lépése — szilárd gyógyszerforma esetében — a hatóanyag kioldódása. Számos gyógyszerkészítménynél az a követelmény, hogy a hatóanyag a készítményből minél gyorsabban kioldódjék. Más esetekben viszont a kioldódás folyamatának késleltetésére vagy lassítására van szükség. Azon készítmények esetében, melyeknél a hatóanyag-kioldódás folyamata gyors, a kioldódási sebesség viszonylag kis hatást gyakorol a vérszintre (gyógyszerkoncentráció a vérben, a szövetnedvben stb.), amelyet általában a gyógyszerhatás egyik kémiai jellemzőjeként fogadnak el. Sokkal inkább befolyásolja a vérszintet a beadott dózis mennyisége, a felszívódási folyamat sebessége, a kiürülési és metabolizációs folyamatok kinetikus állandói stb.

Nyilvánvaló ezek után viszont, hogy a késleltetett vagy nyújtott kioldódású készítmények esetében a kioldódási folyamat sebessége befolyást gyakorolhat — mint lassú, esetleg sebességmeghatározó folyamat — a hatóanyag szervezeten belüli koncentrációjára. A kioldódás késleltetésének célja lehet emellett savas közegre érzékeny hatóanyagok esetén a hatóanyag gyomortraktusban bekövetkező bomlásának megakadályozása. A hatóanyag-kioldódás folyamatának mennyiségi viszonyai ennek megfelelően sok esetben a készítmény legfontosabb jellemzői közé sorolhatók. A legújabb gyógyszerkönyvek [1] a szilárd gyógyszerkészítmények esetében már korábban is megkívánt szétesési vizsgálatokon kívül a hatóanyag-kioldódás sebességének meghatározását is megkövetelik.

A már forgalomban levő készítmények minőségellenőrzésén túl a hatóanyag-kioldódás sebességének vizsgálatára új készítmények előállítási technológiájának kidolgozásakor van szükség.

Jelen közlemény tárgya a gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatával kapcsolatos ismeretek rövid összefoglalása és egy olyan berendezés kialakításával kapcsolatos megfontolások ismertetése, mely a kioldódási tulajdonságok vizsgálatára alkalmas.

Egy következő közleményben szándékozunk beszámolni a berendezés kialakításáról, felépítéséről és a berendezéssel kapott eredményeinkről.

A kioldódási folyamatot számos tényező befolyásolja [2], így például a hatóanyag részecskemérete, oldékonysága, sóformája, kristályformája, a készítményben jelen levő egyéb anyagok, a készítmény szerkezete, különböző más technológiai paraméterek, mint a tablettázásnál alkalmazott présnyomás, granulálási hőmérséklet, bevonatvastagság stb. Ezen tényezők változtatásának hatását célszerű kísérletileg nyomon követni az oldódási folyamat vizsgálatával. Nyilvánvaló, hogy e szempontból is a nyújtott vagy késleltetett hatású készítmények esetében van nagyobb jelentősége a kioldódási sajátság vizsgálatának, mivel ezek előállításához többnyire bonyolultabb technológia kidolgozására és fokozottabb megtartására van szükség.

A különböző készítmények esetében végzett hatóanyag-kioldódási vizsgálatok lebonyolításával kapcsolatban két kérdés merül fel.

Egyrészt kérdéses, hogy milyen körülmények között és hogyan történjék a vizsgálat. Másrészt fontos, hogy a vizsgálatoknál kapott eredményekkel miképpen jellemezzük az egyes készítményeket, hogyan interpretáljuk az eredményeket.

Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében célszerű lenne azonos körülményeket teremteni a kioldódási vizsgálatok során. Az egységes, széles körben elfogadott kioldódási vizsgálati módszer kialakulása még várat magára. Napjainkig rendkívül sokféle módszer és mérőberendezés kialakítására került sor. A különböző módszerek és berendezések kidolgozásakor a kutatók rendszerint igyekeznek az élő szervezetben uralkodó viszonyokat (oldási térfogat, hőmérséklet, keverési mód és intenzitás) minél jobban megközelítő oldási viszonyokat biztosítani, hogy ezzel az in vitro kioldódási vizsgálat eredményével minél igazabban jellemezhető legyen az illető szilárd gyógyszerkészítmény in vivo kioldódási sajátsága. A kialakított egyes készülékekben — ennek ellenére — az oldási körülmények jelentősen különböznek egymástól.

Az oldásvizsgálattal kapcsolatos kutatómunka jelentős része a gyógyszerkészítmények vizsgálata céljára megfelelő, reprodukálható oldási viszonyokat, vizsgálati körülményeket teremtő berendezés és módszer kifejlesztésére irányult.

A gyógyszerkioldódás vizsgálatára szolgáló berendezés optimális esetben a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

— egyszerű felépítésű, kezelése nem igényel különösebb gondosságot, működése flexibilis. Kutatásra, minőségellenőrzésre, gyártmányfejlesztő gyógyszertechnológiai munkához egyaránt jól használható;

* Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

— a berendezéssel kapott eredmények és az egyes készítmények in vivo kioldódási sajátsága között jó korreláció áll fenn;
— a kapott eredmények reprodukálhatóak és pontosak;
— a berendezés lehetőleg párhuzamosan több készítmény vizsgálatát tudja elvégezni;
— a minta beviteli módja egyszerű, a bejuttatott minta az oldófolyadékban teljesen elmerül a vizsgálat alatt;
— az oldótér keverési viszonyai reprodukálhatóak. A vizsgálat során nem következik be a minta mechanikus aprítása. Ragadóssá váló minták esetében is reprodukálható eredmények nyerhetők;
— az oldófolyadék szakaszos vagy folyamatos megújítására a vizsgálat során lehetőség van;
— az oldótér és az analizátorberendezés közöttikapcsolat megfelelően biztosított. A mintavételezés nem zavarja az oldási folyamatot;
— különböző méretű, felépítésű és hatóanyagtartalmú készítmények vizsgálata egyaránt lehetséges;
— a készülék automatikus működésű;
— a kioldóedény átlátszó, hogy a szétesési folyamat is nyomon követhető legyen.

Természetes, hogy az eddigiekben kialakított készülékek a felsorolt tulajdonságok közül nem mindegyikkel rendelkeznek. A különböző módszerek, berendezések [3—9] — melyek részletes ismertetésére nem térünk ki — a következő főbb sajátságokban térnek el egymástól:
— az oldóedényben alkalmazott oldóközeg összetétele és térfogata;
— az oldótérben alkalmazott konvekció erőssége, létrehozásának módja. (Az egyszerű központi keverő alkalmazása mellett gyakran a mintatartó drótkosár forgatására, bonyolult pályájú mozgatására, vagy bólogató, forgó mozgást végző oldócella használatára került sor);
— az oldóedény geometriája. (Az egyszerű, termosztáló köpennyel ellátott főzőpohár alakú oldóedények mellett különböző más alakú (pl. „V" alakú) edények alkalmazására is sor került);
— a készítmény elhelyezésének módja. Az oldótérbe közvetlenül történő mintabejuttatás mellett különböző szűrő és mintatartó funkciót ellátó eszközök, tartozékok kialakítására és használatára került sor. Ezek a tartozékok a ragadóssá váló készítmények, kapszulák esetében, vagy az oldófolyadéknál kisebb fajsúlyú minták esetében különös jelentőségűek. Alkalmazásuk nélkül nem nyerhetők reprodukálható eredmények);
— az analízishez szükséges mintavétel módja. (A mintavétel módját az alkalmazott analitikai módszer nagymértékben megszabja. Előnyös, ha a mintavétel olyan, hogy az oldási folyamatot nem, vagy csak csekély mértékben befolyásolja);
— az analízis módja. (Az ultraibolya és látható abszorpciós spektrofotometriás módszerek uralkodó volta ugyan nyilvánvaló, de az analízis közvetlen megoldását illetően jelentős eltérések vannak);

Az egyes készítmények kioldódási tulajdonságainak jellemzése rendszerint a kioldott anyagmennyiséget az idő függvényében ábrázoló integrál oldásgörbével történik. Szokás az oldásgörbét a kioldott hatóanyag %—idő formájában megadni.

A gyógyszergyári ellenőrzésben dolgozók, ill. a gyógyszertechnológusok munkájuk során általában többé-kevésbé primitív felépítésű, házilag összeállított készülékek segítségével végeznek hatóanyag kioldódásvizsgálatokat, esetleg a kereskedelemben kapható, e célra gyártott néhány berendezés közül választanak. Ilyen berendezéseket gyártanak a Beckman Inc., a Sartorius és a Coffmann Industries Inc. cégek.

Az oldásvizsgálatokhoz szükséges kémiai analízis mechanizálására előnyösen használhatók az átfolyó analíziscsatornát alkalmazó mechanizált elemzők [10] (pl. Technicon Auto Analyzer, Contiflo, Carlo Erba Analyser). Az oldóedényzetből és egy ilyen elemzőből összekapcsolt rendszerek — flexibilitásuknál fogva — nagyobb érdeklődésre tarthatnak számot, mint a fent említett célműszerek. (Ezek működtetéséhez természetesen megfelelő vezérlőegységre van szükség.) Az oldóegységet napjainkban a Technicon cég már gyártja.

Gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára alkalmas berendezés kialakításával kapcsolatos előzetes megfontolások

Az automatikus hatóanyag-kioldódást vizsgáló berendezés tervezése és építése előtt három, többékevésbé elkülönült területen kellett előzetes vizsgálatokat, megfontolásokat végezni, döntéseket hozni. Ezek a következők:
— az oldódási körülmények megfelelő megválasztása;
— a kémiai analízis megfelelő megoldása;
— az automatizált működés programjának alkalmas megszervezése.

Az oldási körülmények megválasztása

Az oldóközeg összetételének, hőmérsékletének kiválasztását az in vivo viszonyokhoz hasonló feltételek biztosítására való törekvés szabja meg.

Az oldódási vizsgálatok során bizonyos esetekben az oldóközeg szakaszos vagy folyamatos megújítását is el kell végezni. Ennek két oka lehet. Egyrészt az in vivo viszonyok megfelelő megközelítése megkívánja, hogy az oldófolyadék koncentrációja a telített oldatéhoz képest elhanyagolható (annak maximum 10—20%-a) [11] legyen, hiszen a szervezetben a hatóanyag-kioldódás folyamata csak abban az esetben sebesség-meghatározó, ha az abszorpció sebessége ehhez képest gyors. A koncentráció kis értéken tartását — az abszorpció hatásának szimulálását — az oldat egy részének folyamatos vagy szakaszos eltávolításával és friss oldattal történő pótlásával lehet legegyszerűbben megoldani. A hatóanyag egy részé-

nek eltávolítása megoldható az adott komponens szerves oldószer fázisba történő folyamatos átoldásával [12] vagy a dialízistechnika alkalmazásával [6] is.

Az oldóközegcsere megvalósítását másrészt az indokolja, hogy bizonyos esetekben a gyógyszerkészítmények fokozatosan változó pH-viszonyok közötti vizsgálata a cél, szimulálva ezzel azokat a viszonyokat, mely közé a tabletta vagy drazsé az emberi tápcsatornában bekövetkező előrehaladása során kerül. Ezt gyakran szakaszos hígítással, az úgynevezett „half change" módszerrel valósítják meg. Ezen módszer szerint az oldásvizsgálatot gyomor pH-jú közegben kezdik, majd bizonyos időnként az oldóközeg felét eltávolítják és a béltraktus további szakaszainak megfelelő pH-jú oldóközeggel pótolják.

Az oldótér, az oldóközeg térfogatát úgy célszerű megválasztani, hogy az analízishez szükséges, nem recirkuláltatott mintamennyiség ne okozzon számottevő hibát és ugyanakkor az analizálandó koncentrációk az analitikai módszer méréstartományán belül legyenek. 100 ml-es oldóedény-térfogat ilyen szempontból sok készítmény esetében tekinthető optimálisnak. Az oldótérben előidézett konvekcióra, a készítmény elhelyezésének módjára, ill. az oldóedény geometriájára vonatkozóan *Hersey* 1975-ben megjelent kritikai összefoglalója [4] a rendkívül sokféle módszer közül az ún. pohár (beaker) módszert, a forgó kosár (rotating basket) módszert és az oszlop (column) módszert tartja előremutatónak.

Előzetes vizsgálataink során nyilvánvalóvá vált, hogy a megfelelő pontosságú szakaszos hígítás (half change) módszer egyszerű alkalmazását lehetővé tevő kis keresztmetszetű, henger alakú, 100 ml-es oldócellák esetében a megfelelő reprodukálhatóságot, azaz intenzív keverést biztosító központi keverő mellett külön mintatartó kosár (egyszerű geometriai viszonyok mellett) nem helyezhető el a cellában.

Ennek megfelelően a felmerülő lehetőségek közül a mintatartó és a keverő egybeépítését, a forgó kosár módszer alkalmazását választottuk. A központi keverőtengelyre épített forgó mintakosár több kipróbált változata közül két különböző megoldás volt megfelelően alkalmazható. Az oldóközegnél nagyobb fajsúlyú készítményeket szitaszövettel burkolt palástú, felül nyitott forgó mintatartó hengerben célszerű vizsgálni. Az oldóközegben el nem merülő készítmények vizsgálatára zárt, korong alakú mintakosarat találtunk alkalmasnak.

A kémiai analízis alkalmas módszere

Az oldóközegben levő hatóanyag-koncentráció nyomon követésére elsősorban a direkt jeltranszformációt alkalmazó műszeres analitikai módszerek jöhetnek számításba. Szerencsés körülmény az analízis szempontjából, hogy a vizsgálandó közegben számottevő mértékben viszonylag kevés komponens fordul elő, továbbá ezek a komponensek — a vizsgált készítmény összetételéből adódóan — ismertek. A detektor szelektivitása az illető körülmények között így egyszerűen megvizsgálható.

Az átfolyó analíziscsatorna elv alkalmazása sok esetben jelentősen leegyszerűsíti az analízis mechanizmusának, automatizálásának problémáját. Az oldásvizsgálatokhoz is kézenfekvő ennek alkalmazása.

Ennek megoldásához az átfolyó analíziscsatornába kell juttatni az oldótérből vett mintát. A mintavétel lehet folyamatos vagy szakaszos automatikus. A folyamatos mintavétel állandó szívósebességű szivattyú segítségével egyszerűen megoldható. Ez esetben azonban a mintaoldatot az analízis után célszerű az oldótérbe visszatáplálni az oldatveszteség megakadályozása érdekében. A mintavétel térfogatsebessége ugyanis a koncentrációprofil megfelelő pontosságú nyomon követése érdekében nem lehet olyan kis értékű, mely mellett a vizsgálat ideje alatt vett mintatérfogat az oldótér össztérfogatához képest elhanyagolható.

A minta visszatáplálása természetesen csak olyan analitikai módszerek alkalmazása esetében oldható meg, melyek nem változtatják meg az oldat összetételét.

A szakaszos mintavételezés mellett szól az, hogy a detektor időnkénti újrakalibrálása, párhuzamosan több oldótér egy detektorral történő analízise — melynek elsősorban hosszan tartó vizsgálatok esetében van jelentősége — csak szakaszos mintavétel esetében oldható meg egyszerűen. Ez esetben természetesen az átfolyó analíziscsatorna —, mely tartalmazza az alkalmas detektort — nem lehet recirkulációs kiképzésű. Az analízis céljára vett oldatminták az átfolyó analíziscsatornán áthaladva a lefolyóba távozhatnak.

A programozott szakaszos mintavétel segítségével viszont az integrál oldásgörbe folyamatos nyomon követésére nincs lehetőség. Másik hátránya a megoldásnak, hogy a viszonylag kis térfogatú egyedi oldatminták esetében az alacsony koncentrációk tartományában rendszerint nem végezhető el olyan pontossággal az analízis, mint az állandó, viszonylag nagy térfogatsebességű recirkulációs analíziscsatornában.

A fenti okok miatt nyilvánvaló, hogy egy széles területen használható, korszerű, a szilárd gyógyszerkészítményekből történő hatóanyag-kioldódás vizsgálatára szolgáló berendezés mindkét mintavételezési mód alkalmazását lehetővé teszi. Képes folyamatos mintavétel mellett integrál kioldódásgörbe nyomon követésére, illetőleg programozott szakaszos mintavétel mellett képes egyidejűleg több oldótérben bekövetkező koncentrációváltozásról információt szerezni.

A folyamatos mintavétel esetében nem kérdéses, hogy milyen analízismódszert alkalmazzunk. A recirkulációs megoldás miatt reagens vagy hígítószer alkalmazása kizárt, csak egyszerű, megfelelően reprodukálható detektorjel — koncentráció összefüggéssel jellemezhető átfolyó detektorcella alkalmazására kerülhet sor.

A szakaszos mintavétel esetében más a helyzet. Elvileg bármilyen analízisséma alkalmazható. Korábbi munkánkban újszerű mérésréstechnikát dolgoztunk ki [13, 14, 15], mely kis térfogatú egyedi oldatminták analízisére jól alkalmazhatónak bizo-

nyult. A módszer segítségével különböző típusú átfolyó detektorcellák alkalmazásával oldottunk meg különböző analitikai feladatokat. A laboratóriumunkban kidolgozott ún. injektációs méréstechnikát újabban többen találták különböző feladatok megoldására alkalmasnak [16—20]. Az alapelv alapján ma már több, a kereskedelmi forgalomban beszerezhető mérőműszer működik [21, 22].

Az injektációs méréstechnika azon alapul, hogy egy átfolyó detektorcellán állandó térfogatsebességgel azonos összetételű oldatot áramoltatunk át. A mérőcella előtt az oldatba periodikusan kis térfogatú oldatdózisokat injektálunk. Az injektálás helye és a mérőcella között a mérőrendszerbe egy átfolyó homogenizátor foglal helyet. Az injektált oldatdózis az oldatárammal áthalad a mérőcellán. Ennek következtében egy csúcs alakú detektorjel—idő profil alakul ki, melynek mennyiségi viszonyai egyértelmű függvénykapcsolatban vannak az injektált oldat koncentrációjával, ill. az injektált oldatban levő egyes anyagok tömegével.

Voltammetriás detektorcella alkalmazása esetében a voltammetriás áram—idő (csúcs alakú) görbe alatti terület (T) a következő összefüggéssel írható le:

$$T = \frac{KM}{V}(a + V^{1/2}),$$

ahol

K és a az alkalmazott rendszer hidrodinamikai sajátságaitól, illetve a vizsgált komponens elektrokémiai sajátságaitól függő állandó;

M az injektált oldatdózisban levő elektroaktív anyag mennyisége;

V az áramlási sebesség a mérőcellában.

Az injektációs méréstechnika számos előnyös tulajdonsága közül kettő indokolta elsősorban azt, hogy a programozott, szakaszos mintavétel esetére ezt az analízismódot válasszuk. Egyrészt az injektációs méréstechnikát és recirkulációs mintavételt egyaránt alkalmazó berendezés igen egyszerűen megszerkeszthető, másrészt az injektálásos méréstechnika előnyösen kis térfogatú oldatminták analízisét teszi lehetővé.

A készülék tervezésénél alapszempont volt, hogy az alkalmazott megoldások lehetővé tegyék az analízis üzemmódváltást — recirkulációs módszerről injektálásra való áttérést és viszont — az oldásvizsgálat közben is.

Az automatikus működtetés programjának szervezése

A kioldódásvizsgáló berendezés működéséhez két különböző funkció programozására van alapvetően szükség. Egyrészt az *oldási folyamattal* kapcsolatos *beavatkozások* időprogram szerinti végrehajtásához (elsősorban oldóközeg megújítása), másrészt a különböző oldóterekből, kalibráló standard oldatokból történő *mintavételezés* vezérléséhez kell alkalmas időprogram szerint működő vezérlőegységgel rendelkezzünk. Természetesen a két időprogram nem lehet teljesen független egymástól.

A kioldódásvizsgálat tervezett lefolyása meghatározza az oldóközeg bemérésének, megújításának időprogramját és ez nagymértékben meghatározza az alkalmazandó analízisprogramot is. Szükség lehet arra is, hogy az analizátorrész üzemmódjának átváltása (recirkuláció, ill. szakaszos mintavétel) is időprogramozott vagy a jelintenzitás által szabályozott módon történjen.

A készülék üzemeltetése egyszerűbbé, kényelmesebbé válik, ha a berendezés kimosását, az analízis előkészítéséhez szükséges lépéseket ugyancsak automatikusan, megfelelő időprogram szerint lehet elvégezni. A készülék automatikus működéséhez szükséges időprogram megszervezését a fentiek alapján nyilvánvaló, hogy a követni kívánt kioldódásvizsgálati séma alapján kell végezni. Ugyanakkor azonban sem általánosan elfogadott vizsgálati körülmények nincsenek, sem a különböző típusú vizsgálatokhoz egyformán jól alkalmazható módszer nem képzelhető el. A készüléket ezért célszerű volt úgy megépíteni, hogy automata üzemmódban is megválaszthatók legyenek azok a funkciók (oldatcsere, mintavétel), melyeket a „merev" vizsgálati időprogram vezérelni képes. Ugyancsak célszerűnek látszott a programsebesség és a mérőprogram időtartamának változtatását lehetővé tevő megoldást választanunk. Ennek megfelelően jelentősen eltérő vizsgálati feltételek megteremtésére kínálkozik lehetőség automata üzemmód esetében az alkalmazott „merev" program mellett is. Természetes, hogy a kioldódásvizsgálatok kézi vezérléssel történő lebonyolítására is lehetőséget kell teremteni.

IRODALOM

[1] The United States Pharmacopeia 18th rev. Mack Publishing Co. Easton Pa. 1970.

[2] *Davis, S. S.:* British Medical Journal 1972. Jan. 8. 102. o.

[3] *Hersey, J. A.:* Mfg., Chemist and Aerosol News *40* 42 (1969).

[4] *Hersey, J. A.—Marty, J. J.:* Mfg., g Chemist and Aerosol News 1975. jún. 43. o.

[5] *Withey, R. J.:* J. Pharm. Pharmac. (1971) *23*, 573—582.

[6] *Borzilay, R. B.—Hersey, J. A.:* J. Pharm. Pharmac (1968) *20*, 232 S—238 S.

[7] *Macdonald, H.—Pisano, F.—Burger, J.—Dornbush, A.—Pelcak, E.:* Drug Information Bull January/June 69, 77.

[8] *Shepherd, R. E.—Price, J. C.—Luzzi, L. A.:* Journal of Pharmaceutical Sciences *61* (1972) 1152.

[9] *Shah, A. C.—Peot, C. B.—Ochs, J. F.:* J. Pharm. Sci *62* (1973) 671.

[10] *Engdahl, A.—Karbery, B.—Thelander, S.:* J. Pharm, Sci *65* (1976) 349.

[11] *Cioffi, F. J.—Abdou, M. M.—Warren, A. T.:* J. Pharm. Sci. *65* 1234 (1976).

[12] *Poole, J. W.:* Drug Information Bulletin 1969/Jan, Jun. 8. o.

[13] *Nagy G.—Fehér Zs.—Pungor E.:* Anal. Chim. Acta *52*, 47 (1970).

[14] *Tóth K.—Nagy G.—Fehér Zs.—Pungor E.:* Z. Anal. Chem. *282*, 379 (1976).

[15] *Fehér Zs.—Pungor E.:* Anal. Chim. Acta: *71*, 425 (1974).

[16] *Ruzicka, J.—Hansen, E. H.:* Anal. Chim. Acta *78*, 145 (1975).

[17] *Ruzicka, J.—Stewart, J. B.:* Anal. Chim. Acta *79*, 79 (1975).

[18] *Stewart, J. B.—Ruzicka, J.—Filho, H. B.—Zagotto, E. A. G.:* Anal. Chim. Acta *81*, 371 (1976).
[19] *Hansen, E. H.—Ruzicka, J.:* Anal. Chim. Acta *87*, 353 (1976).
[20] *Eswara Dutt, V. V. S.—Eskander, H. A.—Mottola, H. A.:* Anal. Chem. *48*, 1207 (1976).
[21] Flow Injection Analysis BIFOK, Postbox 7004, S-19107 Sollentuna, Sweden.
[22] Flow-through cell for voltammetric analysis, Metrohm Ltd. CH-9100 Herisan, Switzerland.

РЕЗЮМЕ

Скорость растворения эффективного вещества является важным показателем твердых лекарственных препаратов. Для измерения скорости растворения не имеется в распоряжение общеизвестный и принятый метод. В Кафедре Общей и Аналитической химии Будапештского Технического Университета были разработаны метод измерения и автоматическая установка для исследования процесса растворения эффективного вещества из лекарственных препаратов. В настоящем сообщении авторы дали литературный обзор данной тематики, и они занимались соображениями, предшествующими расчет и постройку измерительной установки.

SUMMARY

The dissolution rate of drug is one of the most important characteristics of solid pharmaceutical preparations. In spite of this there is no method generally accepted and used for the determination of the rate of dissolution.

In the Department of Analytical Chemistry of the Technical University of Budapest an apparatus and a method have been developed for the determination of the dissolution rate of drug from pharmaceutical preparations.

In this paper a short review is given about the literature of the dissolution rate studies and about the considerations preceeding the design and construction of the apparatus.

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, LENIN KÖRÚT 9—11.

Az olefinkémia fejlesztésének néhány hazai gazdasági problémája*

APOR DÉNESNÉ**
JUHÁSZ PÉTERNÉ**

A hazai eredmények

Az olefinkémia hazai bázisüzeme, a TVK 250 et/év kapacitású Olefinüzeme idestova két éve működik. A befektetés gazdasági eredménye — az eddig eltelt idő tényleges adatai alapján — a tervezettnél kedvezőbb. A termelés mennyisége meghaladja a tervezettet, a benzinfogyasztás a garantált értéken belül marad. Az eredményeket jellemzi, hogy 1976 végéig az Olefinmű elszámolt amortizációja és a realizált tiszta jövedelem megközelítheti a tiszta jövedelem mentes fejlesztési költség 40%-át.

A jó eredmények alapja egyfelől a sikeres, nagyobb zökkenők nélküli üzemindulás, másrészt a TVK és a Chemolimpex — a kedvező piaci lehetőségeket rugalmasan kihasználó — külkereskedelmi munkája.

A TVK elszámolásaiban kimutatott eredmény természetesen a hazai árfeltételek mellett realizálódott; egyebek között a vegyipari benzint 1400 Ft/t, illetőleg 1976-ban 1600 Ft/t áron kapta. 1977 elején ismét emelkedett a vegyipari benzinár — 1800 Ft/t —, azonban még így is lényegesen alacsonyabb, mint a benzin tőkés piaci értékesítése esetén ma minimálisan elérhető kb. 90 $/t exportár.[1] Természetesen ennek megfelelően az olefin-, illetőleg cseretermékek belföldi értékesítési árai is többnyire alacsonyabbak, mint a közép-európai árak (1. táblázat).

Egész termelői árrendszerünkre jellemző, hogy a tőkés piaci árakhoz képest alacsonyan tartott alapanyag- és intermedierárakkal különböző mértékű burkolt támogatást adunk a vertikális láncban soron következő feldolgozási fázist képviselő üzemeknek; a külkereskedelmi árak alapján kimutatható eredmény ad közvetlen képet arról, hogy az üzem milyen mértékben járul hozzá a népgazdasági egyensúly javításához.

A beruházás előkészítése kapcsán tervezett és a tényleges eredményeket azért is szükséges a népgazdaság szempontjából összehasonlítani, mert az eredetileg tervezett és jelenleg várható vállalati szintű gazdasági eredmény változását is jelentős

1. táblázat

Olefintermékek belföldi és közép-európai árai 1977 elején

Termék	Belföldi fix vagy leirati ár, Ft/t	Közép-európai piaci ár, fco határ, ill. ab gyártelep	
		$/t	Ft/t
Etilén	5 700	313	12 700
Polietilén, nagyny.	21 280	580	23 950
Polisztirol, ütésálló, színes	26 600	750	30 980
Cisz-poliizoprén kaucsuk	27 000	980	37 200
Hidrogénezett pirobenzin	3 400	160*	6 600

* Az egyszer hidrogénezett pirobenzin külkereskedelmi forgalmunkban nem szerepel; a táblázatban közölt külkereskedelmi árat arányosítás alapján becsültük.

részben a nemzetközi gazdasági környezetben 1972—1975 között végbement folyamatok indították el.

A szükségképpen számos bizonytalansági tényezőt tartalmazó előzetes számítások és az első néhány év tényleges teljesítménye alapján várható eredmény egybevetése azért is tanulságos, mert számszerű információt nyerhetünk a bizonytalanság mértékéről, a döntéssel járó kockázat egyik lényeges eleméről is.

A döntéselőkészítés keretében készült számítások bizonytalansága egyrészt a technológiai folyamat műszaki paramétereinek bizonytalanságából, másrészt a gazdasági környezetnek az előkészítés során feltételezett körülményekhez képest bekövetkezett változásából fakad. Elsősorban ez utóbbi problémakör bemutatására törekszünk; a műszaki természetű bizonytalanság mértéke ugyanis jelentősen csökkenthető, ha az eljárás szállítóját kellő gondossággal, megfelelő referenciák alapján választják meg. Erre vonatkozóan éppen az Olefinüzem sikeres üzembe helyezése szolgálhat meggyőző bizonyítékul.

Az előzetesen tervezett és a ténylegesen várható eredmények eltérése különösen három területen érdemel figyelmet, ami a gazdasági eredményt lényegesen befolyásolja:

— üzemköltségek (folyamatos ráfordítások) alakulása;
— az értékesítési volumen, a relációk és a termékárak alakulása;
— a fejlesztési költség és ezzel arányos folyó költségek alakulása.

A folyamatos ráfordítások meghatározó eleme: a vegyipari benzin ára

A benzinbázisú olefingyártás költségstruktúráját meghatározza, hogy 1 t etilén, valamint a kényszerkapcsolatban keletkező egyéb termékek

* A közlemény az 1976 szeptemberében tartott miskolci Vegyészkonferencián elhangzott előadás anyaga alapján készült, s 1976 végi adatokat tartalmaz. A gazdasági feltételek változása 1977-ben nem volt olyan mértékű, hogy emiatt korábbi megállapításainkat és feltételezéseinket módosítani kellene; az 1977 végéig bekövetkezett jelentősebb árváltozásokat azonban lábjegyzetben közöljük. *(A szerzők megjegyzése.)*

** Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest

[1] A vegyipari benzin tőkés piaci ára 1977 folyamán valamelyest csökkent; 1977 decemberében a rotterdami fob-ár kb. 116—120 $/t volt. Ennek alapján az elérhető magyar export-ár ez idő tájt 70—80 $-ra volt tehető.

kinyeréséhez a hazai finomítók közepesen nehéz benzinjéből közepesen szigorú üzemmód mellett kb. 3,6 t benzin szükséges. Minthogy a benzinfogyasztás felső határát a technológiát szolgáltató Linde-cég garantálta, s ezt referenciaüzemeinek tényleges fogyasztási adatai is alátámasztották, az olefintermelés folyamatos népgazdasági ráfordításainak a vegyipari benzin *értéke* meghatározó eleme.

A 70-es évek elején Közép-Európában a vegyipari benzin ára 20—22 $/t körül mozgott. Figyelemmel arra, hogy egyéb hazai felhasználás hiányában évi 900 ezer tonna benzint kellett volna exportálnunk, 1972-ben készült számításainkban az 1975—85 évi periódusra a fuvar- és egyéb külkereskedelmi költségeket 4—6 $/t-ra, a vegyipari benzin átlagos exportárát pedig 16 $/t-ra becsültük. Ilyen feltételek mellett a felhasznált vegyipari benzin értéke a népgazdasági szintű ráfordításoknak mintegy 71%-át tette ki.

Az 1973—74. évi olajválság a nemzetközi valutarendszer összeomlása, és a vegyi világpiacon bekövetkezett árrobbanás következtében a vegyipari benzin ára is előre nem várt és előre nem látható mértékben — kb. hatszorosára — növekedett, s ára 1974—75. évi recesszió során sem csökkent lényegesen.

1976 végén Rotterdamban az eseti (spot) vásárlások 120—130 $/t fob áron bonyolódtak, a külföldi szakértők akkoriban az évtized végére, illetőleg a 80-as évek elejére 180 $/t benzinárat jósoltak. A fellendülés megtorpanása, kísérletek olcsóbb nehéz párlatok felhasználására a pirolízis kiinduló anyagául stb., ezt a prognózist ugyan megkérdőjelezik,[2] 1975—84 évek átlagában azonban 140—150 $/t benzinár nem elképzelhetetlen.

Az árszínvonal általános növekedésével együtt a fuvarköltségek is többszörösükre nőttek. Véleményünk szerint mintegy 40 $/t-ra lehet becsülni azt a fuvar-, jutalék- és egyéb külkereskedelmi költséget, amely ilyen árutömeg külföldi értékesítése esetén felmerülhet. Jelenlegi ismereteink alapján a vegyipari benzin exportja esetén 1975—84 között átlagosan 100—110 $/t árbevételre számíthatnánk.

Ezen az átlagáron értékelve, a felhasznált benzin értéke az összes költségeknek mintegy 89%-ára rúgna, miközben — népgazdasági szemléletben — maga a költségtömeg csaknem négyszerese az 1974. évi árszínvonalon becsültnek.

A benzinár változása természetesen sokkal érzékenyebben hat az eredményre, hiszen az utóbbi volumene lényegesen kisebb, mint a költségtömegé. Ha pl. a benzinár csupán 20%-kal csökkenne, ami kb. 89—90 $/t exportárat adna — a jelenlegi bizonytalan piaci helyzetben ez nem nagyobb a becslés elfogadható hibájánál — az eredmény tömegében több mint 50% különbség jelentkezne, s ez már lényegesen befolyásolja a befektetés megtérülését.

[2] Feltételezve természetesen, hogy a $-paritás a nemzetközi piacon nem romlik olyan mértékben, mint 1971—76 között.

Bizonytalanság az árbevételben: az árrobbanás és a recesszió hatása

Az 1972. évi számítások szerint az Olefinüzem teljes kiterhelése után mintegy évi 470 et olefin és 200 et pirolízisbenzin elhelyezéséről kellett gondoskodni. A pirobenzin, továbbá az olefinek kb. 80%-ának értékesítése a hazai igények alapján biztosítottnak volt tekinthető részint közvetlenül olefintermékek, részint különféle műanyagok formájában, melyeket az 1970-ben megkötött hosszú lejáratú szovjet—magyar olefinegyezmény révén évi 130 et etilénért és 80 et propilénért cserébe kapunk. A fennmaradó termékmennyiség tőkés, illetve szocialista exportja ilyen arányban valószínűsíthető volt, így a tervezett termékvolumen értékesítése nem látszott különösen kockázatosnak.

A tervezett árbevétel nagyságát azonban a várható termékárak is lényegesen befolyásolják, etekintetben a helyzet már nem volt ennyire kedvező. Mint ismeretes, a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program kidolgozásának idején, a 70-es évek elején a legtöbb vegyi termék ára — a műszaki fejlődés és nem utolsó sorban a 60-as években létrejött kapacitásfeleslegek hatására — már érezhető inflációs nyomás ellenére — stagnált. Ehhez hozzájárult a vegyiparban használt legfontosabb ásványi nyersanyagok — elsősorban kőolaj — alacsony ára is. A lemorzsolódó termékárak és a növekvő beruházási, továbbá bérköltségek világszerte rontották a vegyipar jövedelmezőségét és a beruházási tevékenység lassulását eredményezték.

Számítani lehetett arra, hogy a növekvő igényeket mérsékeltebb ütemben követő kapacitásbővülés és emiatt korlátozottabb kínálat lehetővé teszi az inflációs hatások érvényre jutását a termékárakban is. Ebből a meggondolásból kiindulva a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program első lépcsőjét képező olefinüzemi beruházás várható népgazdasági eredményét egy olyan prognosztizált árrendszer alapján közelítettük, amelyben a magasabb feldolgozottsági fokot képviselő intermedierek és polimerek — mint az akril-nitril, sztirol-monomer, nagynyomású polietilén, továbbá polisztirol — ára kismértékben emelkedik. (A műanyagok közül csupán a kisnyomású polietilén árának csökkenésével számoltunk, a szabadalmi védettség megszűnésére tekintettel.) Az alapanyag jellegű termékek közül az etilén és hidrogénezett pirobenzin árát hosszú távon változatlannak tételeztük fel, olyan meggondolás alapján, hogy a pirolízisüzemek átlagos kapacitásnagyságának növekedéséből fakadó fajlagos költségcsökkenés ellensúlyozhatja a beruházási költségek és a nyersanyag — vegyipari benzin, illetve kőolaj — árának kismértékű növekedését is. A propilén felhasználási területének bővülése alapján e termék árának növekedése már ekkor várható volt.

Az árbecslés bizonytalanságát a szokásos mértéken túl fokozta, hogy az etilénnek és propilénnek akkor még nem volt széles piaca, az árra eléggé szórványosan fellelhető információk többnyire kisebb tételű, rövid határidejű, ún. spotvásárlásokra

vonatkoztak. A hosszú távú szerződések árai ezektől jelentősen eltérhettek. Ezeket a szerződéses árakat azonban egyrészt csak a legritkább esetben publikálták, a publikált adatok pedig — kivált az árrobbanás előtt — elég jelentősen szóródtak. A forgalom zöme szoros termelési kooperációban együttműködő üzemek között bonyolódott, s a kölcsönös elszámolásokban érvényesített árak csak az adott viszonylatban voltak érvényesek.

Sok esetben a szovjet—magyar olefinegyezményben szereplő ún. cseretermékek árára vonatkozó hazai külkereskedelmi információt is csak igen óvatosan lehetett becslési alapul elfogadni, mert néhány száz tonnára korlátozódó vásárlásaink árszínvonala jelentősen eltérhetett az adott időszakban nagy tömegű értékesítésre jellemzőtől.

Az 1973—74. évi árrobbanás, majd a rákövetkező recesszió a vegyi termékek hagyományos árarányait jelentősen megváltoztatta; a kiinduló anyagok árszintje viszonylag magas maradt, míg a végső felhasználáshoz közelebb eső, magasabb feldolgozottsági fokot képviselő műszálak, műanyagok ára 1975-ben jelentősen esett. 1976 második felében úgy tűnt, hogy a vegyitermékpiac lassan magához tér, minimális áremelkedés is megindult, még a válság által legjobban sújtott műanyagok és műszálak körében is.

A fellendülés azonban labilis maradt és a vegyipari termelést 1976 végén — 1977 elején inkább a stagnálás jellemezte, mint a mérsékeltebb ütemben ugyan, de töretlenül folytatódó konjunktúra.

A vegyi termékek piaci helyzetének változása természetesen tükröződött azokban az árbecslésekben is, amelyek már az olefinüzemi beruházás megvalósulásának egyes fázisaiban készültek a megváltozott piaci és valutáris helyzetben várható gazdasági eredmény megítéléséhez. Ezek közül elsősorban azt az árbecslést kell megemlíteni, melyet 1975 elején dolgozott ki egy szakértői testület a Petrolkémiai Tárcaközi Bizottság részére.

Az 1975 elején készült prognózis tulajdonképpen annak az átlagos árszínvonalnak a közelítésére tett kísérletet, mely az 1975—84. években kialakulhat a petrolkémiai alaptermékek és műanyagok piacának stabilizálódása esetén.

Az 1971-ben készült árbecsléshez képest az árszínvonal általános növekedésén túlmenően tekintetbe vette az árarányok eltolódását egyrészt a kiinduló anyagok javára a magasabb feldolgozottsági fokú termékekkel szemben, másrészt a propilén javára az etilénnel szemben.

A beruházás révén rendelkezésre álló néhány jelentős termék várható árára vonatkozó két különböző időpontban készült becslést és az 1976. évi tényleges külkereskedelmi árakat a 2. táblázat tartalmazza. Meg kell azonban jegyezni, hogy a nominális árak összehasonlítása megtévesztő, hiszen időközben a dollár nemzetközi vásárlóereje a pénzpiacon leginkább stabilnak tűnő svájci frankhoz[3] mérve 1975—76-ban mintegy 58%-ra süllyedt 1970-hez képest.

2. táblázat

Az olefinüzem termékeinek* különböző időpontokban becsült árai, $/t

Időpont	1. becslés 1971. (1 $ = 60 Ft)	2. becslés 1975 eleje	1976. évi átlagos külkereskedelmi ár
Cseppfolyós etilén ab gyártelep**	70	240 (139)	313 (182)
Propilén ab magyar határ**	42	135 (78)	225 (131)
Polietilén granulátum nagyny. natur fólia***	235	650 (377)	580**** (336)
Polietilén granulátum kisnyomású***	286	750 (435)	753 (437)
Polisztirol ütésálló színes***	316	950 (551)	734 (426)
Akrilnitril monomer***	237	500 (290)	640**** (371)

* Olefinek és cseretermékek.
** Exportár.
*** Importár, fco magyar határ.
**** 1975. évi átlagos importár.

Ezért a táblázatban zárójelben feltüntettük az adott termék árát 1970. évi paritású $-ban is kifejezve.

A különböző időpontokban készült prognózisok, illetőleg az 1976. évi külkereskedelmi árak felhasználásával az Olefinüzemben a teljes kiterhelés esetén évente realizálható árbevétel becsült tőkés piaci értékét a 3. táblázat mutatja be.

A vegyitermékpiac állapota még 1977 végén sem tette lehetővé elviselhető pontosságú hosszú távú árprognózis készítését; nem valószínű azonban, hogy a petrolkémiai termékek ára tartósan az 1976. évi szint alá essen.[4]

Így az olefinüzem 1975—84 évek alatti termelésének értéke mai ismereteink szerint minimálisan 1200 M$-ra becsülhető; 1970. évi $-paritáson ez csaknem kétszerese az 1971. évi árprognózis alapján számítottnak. Ha a teljes befektetés megközelítő dollárértékét 50 M$-ra becsüljük, jelenlegi ismereteink szerint minden egyes befektetett dollár ténylegesen évente kb. 2,4 $, 1970. évi paritáson kb. 1,39 $ értékű termék előállítását teszi lehetővé, ami több mint kétszerese az 1971. évi árbecslés alapján elérhetőnek.

3. táblázat

Az olefinüzem várható árbevétele* becsült világpiaci áron, M$

Megnevezés	1971. évi becslés	1975. évi becslés	1976. évi külkereskedelmi áron
A becslés időpontjában érvényes $-paritáson	37,0	106,7	126,0
1970. évi $-paritáson	37,0	62,0	73,1

* Olefinek és cseretermékek.

[3] Minthogy időközben a svájci frank értéke is csökkent, ez a mérce dollár értékváltozását csak viszonylagosan jelzi. Figyelembe kell venni még a Ft/$ szorzó változását is, amelynek alapján a vállalati bevételek számíthatók.

[4] 1977. második felében a vegyitermékpiacon további árlemorzsolódás volt tapasztalható; ez azonban már nem csak a feldolgozott termékeket — műszálakat, egyes műanyagokat — érintette, hanem az intermedierek, kiinduló anyagok (pl. etilén) körében is érzékelhető volt. Ezt a tendenciát azonban átmenetinek véljük.

Az Olefinüzem árbevételének — 1971. évi becsült árakon számítva — mintegy 41%-a az 1970-ben megkötött szovjet—magyar olefinegyezmény keretében realizálódik. A világpiaci árváltozások hatása az értékesítésnek ezen a területén is tükröződik. Míg 1971. évi árszinten 1 t olefin (etilén+ +propilén) átlagos „ára" a kapott cseretermékek értékéből visszaszámítva kb. 65 $-ra volt tehető, ez az érték a szakértő bizottság prognózisa[5] alapján 171 $-ra, 1976. évi külkereskedelmi árakon pedig 184 $-ra nőne, ami az 1970. évi $-paritáson kb. 113 $-nak felelne meg.

Javította az értékesítés feltételeit az 1974-ben megkötött kaucsukegyezmény, melynek értelmében a nyers C_4-frakció átadása fejében szintetikus kaucsukot kapunk. A C_4-frakció így — a már említett, 1976. évi kaucsukárakból visszaszámítva — kb. 108 $/t, 1970. évi $-paritáson kb. 63 $/t áron értékesül.

Meg kell jegyezni, hogy a kapott cseretermékek értékéből „visszaszámított" olefinárak — elsősorban az etilén és propilén esetén — alacsonyabbak, mint a tőkés piacon ma elérhető értékesítési árak. A minőségi különbségek (gázhalmazállapotú, ill. cseppfolyós etilén) és az értékesítés eltérő kategóriája) nagy volumenű csővezetéki áruszállítás hosszú távra — néhány ezer tonna elhelyezése évente különböző piacokon) adott esetben elég jelentős eltérést is indokolttá tesz.

Az egyezmény megkötésének időpontjában kétségkívül nem lehetett előre számolni az ár arányok olyan mértékű eltolódásával az alapanyag jellegű termékek javára, mint ami a valóságban 1972—76 között bekövetkezett. Ilyen szempontból a szovjet —magyar olefinegyezmény jellegzetes példája annak, hogy az értékesítéssel járó valóságos kockázatot a hosszú távú szerződések is csak részben küszöbölik ki.

Az értékesítési feltételek javulását a tényleges eredmények is mutatják: számítani lehet arra, hogy az Olefinmű termékeinek tőkés exportjából a beruházás tényleges importhányada, 39,5 M$ 1977 végéig — nagy valószínűséggel — megtérül, az eredetileg tervezett mintegy 9 év helyett.

Szerencsés időpontban végrehajtott beruházás

Az Olefinüzem tervezettnél kedvezőbb eredményeinek egyik lényeges összetevője a beruházás gondos előkészítése és lebonyolítása. Ebből az összetett műszaki-gazdasági megfontolások sorozatát realizáló tevékenységrendszerből egyetlen elem jelentőségét emeljük ki — amit bizonyos értelemben véletlenek összjátéka is befolyásolt — a beruházás megvalósítási idejének kiválasztása; ez végül is igen lényegesnek bizonyult.

1971-ben az Olefinüzem beruházási költségét ma már elképesztően csekély, összesen mintegy 3% költségnövekedés feltételezésével terveztük, s a tényleges beruházási költségek lényegében nem haladták meg a tervezett összeget.

Ez elsősorban annak volt közvetlen következménye, hogy

— 1971-ben a Linde-céggel még fix áras szerződést lehetett kötni;

— a kivitelezés időszaka alatt a beruházási ráfordítások hazai árszínvonala lényegesen mérsékeltebb ütemben nőtt, mint a tőkés országokban, különösen az állami beruházások — szerződéskötési kötelezettség alá eső fix áras munkák — körében;

— az építési-szerelési, üzembe helyezési munkák a tervezett időben lebonyolódtak, az üzembe helyezésre lényegében a tervezett időpontban került sor.

Ezeknek a kedvező körülményeknek egyik eredendő oka, hogy a beruházás megkezdésére a rohamos inflációt közvetlenül megelőző periódus végén került sor, mint ez a vegyipari létesítményekre vonatkozó különböző beruházási költségindexek alakulásából is látható (4. táblázat).

Az eredeti devizák — dollár vagy márka — értékváltozásától függő mértékben ugyan, de mindegyik indexsor azt mutatja, hogy az árnövekedés üteme 1970—72 között egyenletes és viszonylag mérsékelt volt, éppen abban a periódusban, amikor a Linde-céggel szerződést kötöttünk a technológia és a berendezések szállítására.

Az 1974—75-ben indult egyes olefinüzemi beruházások tervezett költségeinek ismeretében[6] is

4. táblázat

Beruházási költségindexek alakulása (1970 = 100)

Év	Kölbel,* Schultze	Jacobs**	CE Plant*** Cost	Nelson**** (infl.)
1971.	98,3	103,9	105,3	111,3
1972.	101,5	111,6	109,1	120,2
1973.	105,5	114,7	114,6	128,3
1974. I.	113,5	127,9	122,4	135,9
II.	113,7	140,3	131,1	141,4
III.	114,8	...	139,1	149,6
IV.	118,8	...	141,2	151,9
1975. I.	119,6	152,7	143,2	153,5
II.	121,1	158,9	144,0	156,5
III.	121,6	...	144,8	160,7
IV.	121,8	165,9	147,9	162,9
1976. I.	125,5	...	149,3	164,1
II.	...	...	150,3	169,1
III.	177,4	178,6	...	...
IV.	...	...	152,4	...

* Értéktöbblet adó nélkül. Az értéktöbblet adó kb. 10%-kal növeli az index értékét.
Eredeti bázis: 1962 = 100, 1970/1962 = 137,9.
Forrás: Chemische Industrie.

** Eredeti bázis: 1958., 1970/1958 = 135,5.
Forrás: Chemical Engineering, 1975. júl. 7. p. 78.

*** Eredeti bázis: 1957—59., 1970/1957/59 = 125,7.
Forrás: Chemical Engineering.

**** Eredeti bázis: 1946., 1970/1946 = 364,9.
Forrás: Oil and Gas Journal.

[5] A prognózis — mint arra már utaltunk — 1975 elején készült.

[6] A vegyianyag-világpiac alakulása 1975-ben. VTV, 1975. 75605 üsz. tanulmány.

[7] 8% amortizáció, 6% kamat, 6% karbantartás és egyéb költség, 24% adózatlan nyereség. Ebből a befektetés megtérítésére 8% amortizáció és 12% adózott nyereség fordítható.

állítható, hogy az 1972. évi árszinten mintegy 50 M$ értéket képviselő 250 et/év kapacitású leninvárosi olefinüzem bekerülési költsége 1975. évi szerződéskötést feltételezve, a legszerényebb becslések szerint is 80—100 M$ lenne.

Tőkés viszonyok között az 50 M$ értékű befektetés 5 év alatti visszatérüléséhez a befektetésre vetítve évente 44% számolandó el tőkearányos költség és nyereség[7] címén. Évi 910 et benzin feldolgozásából származó összesen mintegy 670 et/év etilént, propilént, C_4-frakciót és pirobenzint véve alapul, ehhez 1 t termékárban átlagosan kb. 33 $-t kellene realizálni, míg az 1975-ben épülő hasonló nagyságú üzemeknél ugyanezen követelmény 1 t termékre vetítve 53—66 $ terhet jelent.

A leninvárosi Olefinművel versenyző, *1976—77-ben épülő üzemnek tehát 20—33 $/t* többletet kell elérnie a kibocsátott termékek összvolumenére számítva. Mivel a termékek nem egyenértékűek a teherviselés szempontjából, nyilvánvalónak tűnik, hogy az újabb üzemek ezt a többletet főként a céltermékek: az etilén és propilén árában realizálhatják.

E tényező hosszú távon javítja a TVK fő termékeinek versenyképességét a piacon.

A nyugat-európai vegyitermékpiac mindenkori helyzete, a primer petrolkémiai termékek iránti világméretű és helyi kereslet és kínálat lényegesen befolyásolja, hogy ebből a potenciális különbözeti profitból az 1975—85 években ténylegesen menynyi realizálható.

A beruházási javak árának folyamatos növekedése miatt azonban számítani kell arra is, hogy az amortizációs periódus végén az Olefinüzem rekonstrukciója is csak lényegesen magasabb árszinten valósítható meg. Az olefinüzemben jelenleg realizálható „extraprofit" tehát ilyen értelemben csak virtuális; a majdan várható reprodukciós költség fedezeteként ezt tezaurálni kellene valamilyen formában. Ennek legcélszerűbb módja, ha legalább olyan jövedelmező vállalkozásokba fektetjük, mint maga az Olefinmű.

РЕЗЮМЕ

Авторы показывают неопределенность расчетов ожидаемого с точки зрения народного хозяйства результата завода „Этилен — II" Тиссайского Химического Комбината, путем сравнения ожидаемых результатов периода 1975—1984 гг, полученных на основе расчетов, произведенных в разных фазах подготовки завода, и результатов первых двух лет производства. Обсуждаются проблемы различия внутренних и внешнеторговых цен и их влияние на экономичность для предприятия капиталовложения.

SUMMARY

The uncertainty of the calculations concerning the expected national economical effectivity of the Ethylene II. Plant of TVK is presented, by comparing the calculations completed during certain phases of the project arrangement with the results forseen on the basis of the output of the first two years for the period of 1975—84. Problems arisen from the difference of the domestic and export prices are dealt with and the consequences on the company-level economicalness of the investment.

Benzinpárlatok összehasonlítása és értékelése olefingyártási alapanyagként

SZEPESY LÁSZLÓ*
WELTHER KÁROLY*
SZALAI OTTÓ*

Bevezetés

Az irodalomban különböző kőolajpárlatok pirolízisének hozamadatait ismertetik. A közleményekben szereplő hozamadatok összehasonlítása azonban általában nehezen végezhető el. A közlemények egy része nem adja meg a kőolajpárlat valamennyi jellemzőjét, amelyek alapján a minőség egyértelműen meghatározható. Még nagyobb problémát jelent, hogy a hőbontás szigorúságát sem határozzák meg pontosan, általában „nagy szigorúság" vagy „közepes szigorúság" szerepel a táblázatokban. Korábbi közleményeinkben bemutattuk, hogy a hozamadatok érdemileg csak azonos szigorúsággal végzett hőbontásnál hasonlíthatók össze [1—5].

Különböző benzinpárlatok hozamadatainak összehasonlítására viszonylag kevés használható adat található az irodalomban, a levont következtetések teljesen általánosak, így csak minőségi útmutatást adnak a kiindulási benzinpárlat megválasztására. Mint tudjuk, a benzinpárlatok forrpontjának határa és kémiai összetétele jelentős befolyással van az elérhető olefinhozamokra.

A hazai olefingyártás potenciális nyersanyagainak vizsgálata céljából hőbontási kísérleteket végeztünk különböző benzinpárlatokkal a várható hozamadatok meghatározására.

A hozamadatokat a hőbontás szigorúságának jellemzésére általunk bevezetett aromásmentes alapra számított szigorúság (SF_{am}) függvényében ábrázoltuk és értékeltük [5]:

$$SF_{am} = 2{,}3 \log \frac{1}{1 - X_{am}}, \qquad (1)$$

ahol X_{am} a kiindulási benzin konverziója aromásmentes alapra számítva.

Minthogy a hozamadatok a szigorúság függvényében jelentős mértékben változnak, a különböző benzinpárlatokkal kapott hozamadatok összehasonlítása csak azonos szigorúságoknál végezhető el. Ez a felismerés vezetett a benzinpárlatok olefingyártási alapanyagként való értékelésére alkalmas módszer kidolgozásához. A mérési adatok alapján olyan jellemzőt kerestünk, amely alkalmas a benzinpárlat jellemzői és az elérhető olefinhozamok közötti összefüggés egyértelmű és számszerű leírására.

Kísérleti körülmények

A hőbontási kísérleteket korábbi közleményeinkben ismertetett nagylaboratóriumi csőreaktorban végeztük [3, 4, 6]. A munkakörülményeket (kilépési hőmérséklet, hőmérséklet-eloszlás, nyomásesés, tartózkodási idő) az ipari csőkemencék munkakörülményeinek megfelelően állítottuk be. Kétféle hőmérsékletprofillal végeztünk méréseket. Az I. jelű hőmérsékletprofil a reaktorcső hosszának mintegy 70%-áig emelkedik, majd a kilépési pontig közel állandó. A II. jelű hőmérsékletprofil meredekebben nő, a közel állandó hőmérsékletet a reaktorcső hosszának 50%-ánál eléri. A hőmérsékletprofilok megegyeznek a korábbi közleményünkben [5] bemutatott hőmérsékletprofilokkal. Valamennyi kísérletben a betáplált benzinre számított mintegy 50 s% vízgőzt is tápláltunk a reaktorba az üzemben használatos vízgőzhígításnak megfelelően.

A vizsgált benzinpárlatok jellemzőit és csoportösszetételét az 1. táblázatban mutatjuk be.

* Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém

Nagylaboratóriumi reaktorokban vizsgált benzinpárlatok jellemzői *1. táblázat*

Benzinpárlat	Romaskinói könnyűbenzin	Algyői könnyűbenzin	Romaskinói középpárlat (TVK garanciális)	Romaskinói középbenzin	Romaskinói széles párlat	Kevert benzin*	Raffinátum
Forrási hőmérséklet, °C	37—111,5	40—149	37—164,2	62—179	68,5—182,5	37—176	42,5—120
Sűrűség, d_{20}, g/ml	0,6718	0,6765	0,7144	0,7253	0,7446	0,7105	0,6745
Átl. molekulasúly	83,5	92,0	109,0	112,0	122,0	105,0	87,0
Karakterizáló faktor (K)	12,63	12,56	12,30	12,23	12,04	12,29	12,66
Párlateloszlás, °C							
10% átdeszt.	52,0	48,2	70,2	95,0	105,0	62,0	57,5
50% átdeszt.	68,5	68,0	112,2	116,5	132,0	100,0	74,0
90% átdeszt.	92,0	98,5	148,1	144,5	159,5	148,0	100,0
Csoportösszetétel, s%							
n-paraffin	39,1	38,6	31,7	31,5	23,8	31,5	26,3
izoparaffin	33,7	38,9	38,2	30,9	31,4	35,5	57,8
naftén	24,2	16,9	22,9	29,1	33,9	25,9	7,0
aromás	3,0	5,6	7,2	8,5	10,9	7,1	7,1
olefin	—	—	—	—	—	—	1,8

* 50 s% algyői könnyűbenzin + 50 s% romaskinói széles párlat.

2. táblázat

Romaskinói könnyűbenzin hőbontásának munkakörülményei nagylaboratóriumi reaktorban

Mérés száma	Jele	t_{be}, °C	t_{ki}, °C	Hőmérséklet-profil	Betáplálás, kg/h		P_{be}, ata	P_{ki}, ata
					benzin	víz		
73/21	●	583	825	I.	2,52	1,30	3,4	1,9
23	▲	586	850	I.	3,10	1,50	4,0	1,9
24	▽	583	850	I.	3,22	1,62	4,0	1,9
25	+	583	825	II.	2,28	1,18	3,4	1,9
26	×	580	825	II.	2,84	1,46	3,6	1,9
27	⊕	585	850	II.	2,82	1,52	3,7	1,9
28	✳	585	850	II.	3,30	1,68	4,1	1,9
32	■	584	825	II.	3,33	1,68	6,2	4,7
33	△	575	825	II.	3,26	1,68	5,2	3,3

3. táblázat

Raffinátum hőbontásának munkakörülményei nagylaboratóriumi reaktorban

Mérés száma	Jele	t_{be}, °C	t_{ki}, °C	Hőmérséklet-profil	Betáplálás, kg/h		P_{be}, ata	P_{ki}, ata
					benzin	víz		
73/34	●	584	825	I.	2,39	1,29	3,3	1,9
36	▽	571	850	I.	2,78	1,38	3,7	1,9
37	+	580	850	I.	3,05	1,63	4,1	1,9
38	○	575	825	I.	2,92	1,43	3,7	1,9
39	▲	581	825	II.	3,30	1,67	3,9	1,9
40	⊕	581	850	II.	3,00	1,52	3,8	1,9
41	✳	583	850	II.	3,32	1,73	4,2	1,9

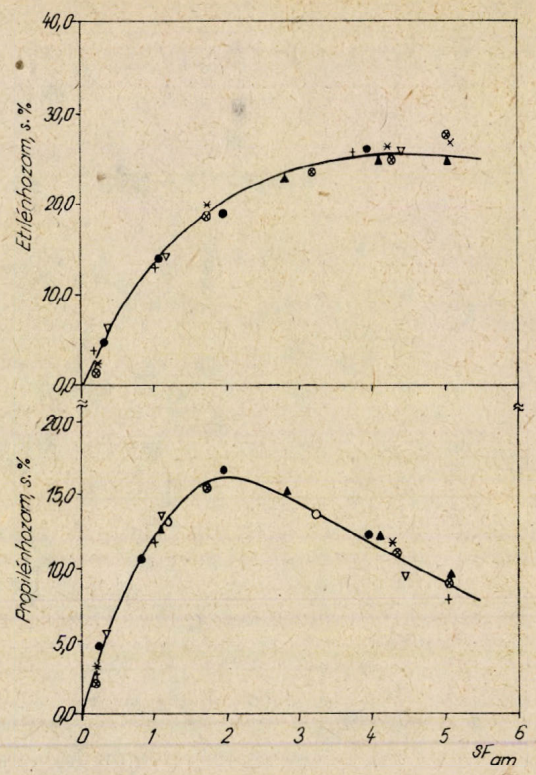
A romaskinói középbenzinnel végzett kísérletek munkakörülményeit és hozamadatait előző közleményünkben ismertettük [5]. A romaskinói könnyűbenzin és raffinátum hőbontásának munkakörülményeit a 2. és 3. táblázatban mutatjuk be.

A benzinpárlatok összehasonlításához a C_2—C_4 telítetlen szénhidrogének hozamadatait ábrázoltuk. A romaskinói könnyűbenzin hozamadatai az 1. és 2. ábrán, a raffinátum hozamadatai a 3. és 4. ábrán láthatók. A két kilépési hőmérsékleten és kétféle hőmérsékletprofillal végzett kísérletek hozamadataiból látható, hogy korábbi megállapításunknak megfelelően [5] a különböző hőmérsékleten és tartózkodási idővel mért hozamadatok a szigorúság függvényében egyetlen görbével írhatók le, a kilépési hőmérséklettől és az alkalmazott hőmérsékletprofiltól függetlenül.

Négy további benzinpárlat hőbontásának munkakörülményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze. A kísérleteket minden esetben gyakorlatilag azonos, az I. jelűhöz hasonló hőmérsékletprofil beállításával végeztük. A táblázatban szereplő kevert benzint 50 s% algyői könnyűbenzin és 50 s% romaskinói széles párlat elegyítésével készítettük.

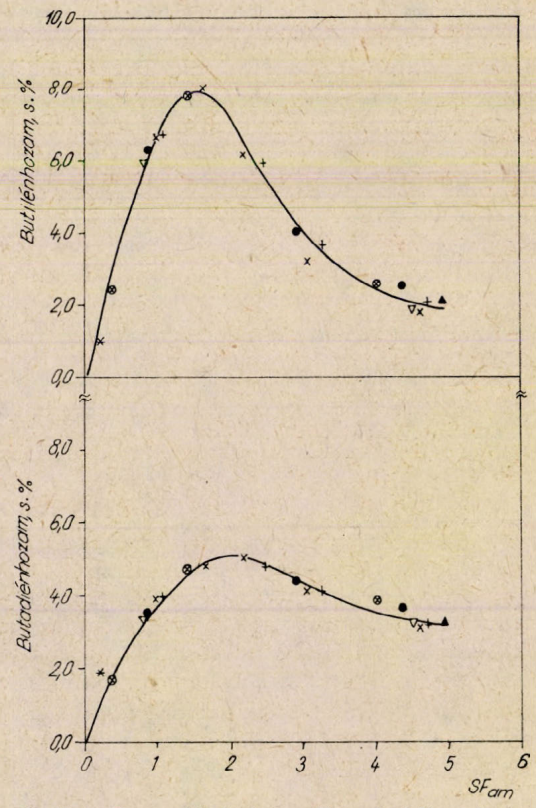
A 4. táblázatban szereplő benzinpárlatokkal mért hozamgörbék lefutása az 1.—4. ábrán bemutatott görbékhez hasonló, a mérési pontok szórása is megegyezik.

A benzinminőség hatásának jobb szemléltetésére 6 különböző benzinpárlat hozamgörbéinek összehasonlítását az 5. és 6. ábrán mutatjuk be.



1. ábra. Romaskinói könnyűbenzin hőbontása: etilén és propilén hozamgörbék

● t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: I.
▽ ▲ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: I.
△ ■ × + t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: II.
✱ ⊗ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: II.



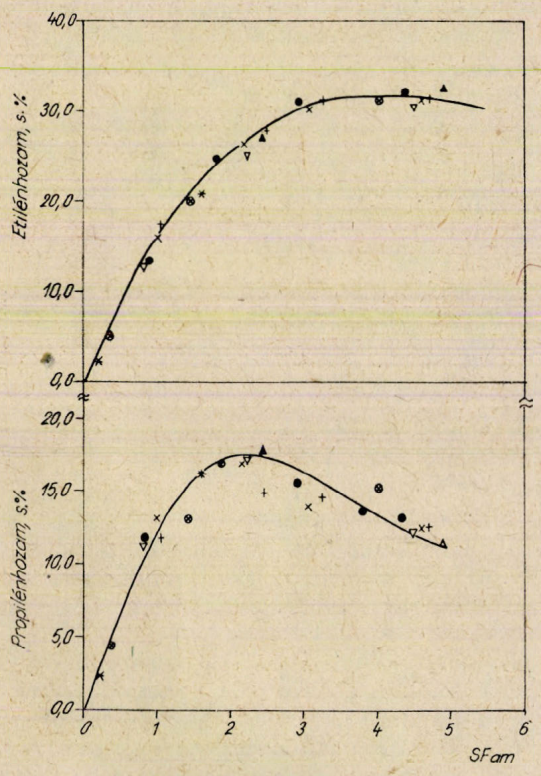
2. ábra. Romaskinói könnyűbenzin hőbontása: butilén és butadién hozamgörbék

● t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: I.
▽ ▲ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: I.
△ ■ × + t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: II.
✱ ⊗ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: II.

4. táblázat

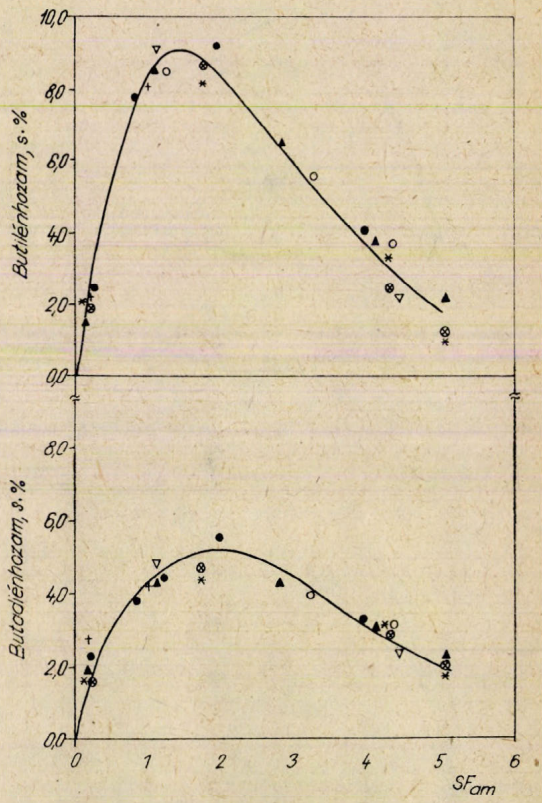
Különböző benzinpárlatok hőbontásának munkakörülményei nagylaboratóriumi reaktorban

Benzinpárlat	Mérés száma	Jele	t_{be}, °C	t_{ki}, °C	Betáplálás, kg/h		P_{be}, ata	P_{ki}, ata
					benzin	víz		
Algyői könnyűbenzin	74/13	●	564	850	2,99	1,79	2,8	2,1
	14	×	576	850	2,66	1,66	2,4	1,3
Romaskinói széles	15	●	560	850	3,23	1,95	2,6	2,1
párlat	16	×	560	850	2,87	1,79	2,5	2,0
Kevert benzin 50 s% algyői + 50 s% romaskinói	18	×	568	850	2,80	1,70	2,5	2,0
Romaskinói közép	75/11	●	620	838	3,29	1,50	2,7	2,0
párlat (TVK garanciális benzin)	12	×	576	838	3,29	1,88	2,7	2,0
	13	○	622	838	2,79	1,58	2,4	2,0
	14	+	604	839	2,80	1,65	1,5	2,0



3. ábra. Raffinátum hőbontása: etilén és propilén hozamgörbék

○● t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: I.
+▽ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: I.
▲ t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: II.
✱⊗ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: II.



4. ábra. Raffinátum hőbontása: butilén és butadién hozamgörbék

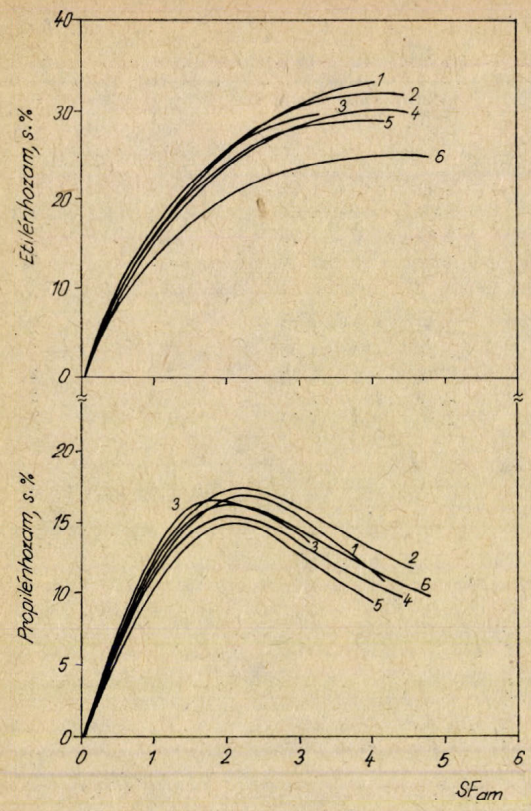
○● t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: I.
+▽ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: I.
▲ t_{ki} = 825 °C, hőmérsékletprofil: II.
✱⊗ t_{ki} = 850 °C, hőmérsékletprofil: II.

Különböző benzinpárlatok hozamadatainak összehasonlítása

Az 5. és 6. ábrán látható, hogy a jelentősen eltérő minőségű benzinpárlatok hőbontásával kapott olefin-hozamgörbék alakja, a maximumok helye a szigorúság függvényében csak kevéssé különbözik, a hozamadatok között azonban lényeges különbségek vannak.

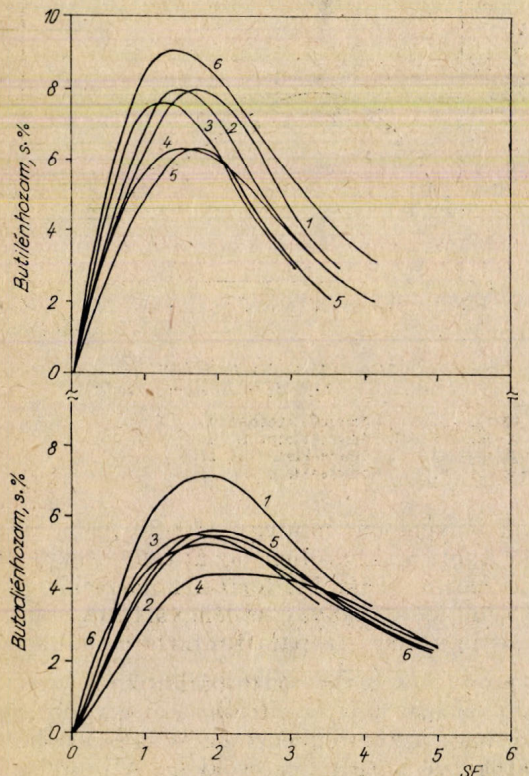
Az *etilénhozamot* tekintve a raffinátum kivételével a vizsgált benzinpárlatok között nagy különbségek nincsenek. Az etilénhozam a könnyűbenzinektől a nehezebb párlatok felé haladva csökken, az eltérés $SF_{am} = 3$ szigorúságnál a két szélső érték között mintegy 10 rel.%. A raffinátumból az etilénhozam lényegesen, mintegy 15—20 rel.%-kal kisebb, mint a közvetlen lepárlású benzinekből. A raffinátum tehát kis forrási hőmérséklete ellenére sem jó alapanyag etiléngyártásra, ami kis *n*-paraffin és nagy izoparaffin-tartalmából adódik.

A *propilénhozam* a benzinpárlatoknál az etilénhozamhoz hasonlóan változik, legnagyobb propilénhozamot a könnyűbenzinek adnak, a nehezebb párlatok felé haladva ez csökken. A propilén hozamgörbe maximumánál a két szélső érték között az eltérés mintegy 15 rel.%, $SF_{am} = 3$ szigorúságnál mintegy 20 rel.%. A raffinátum propilénhozam szempontjából közbenső helyet foglal el a benzinpárlatok között.



5. ábra. Különböző benzinpárlatok hozamgörbéinek összehasonlítása: etilén és propilén hozamgörbék

1 algyői könnyűbenzin; *2* romaskinói könnyűbenzin; *3* TVK garanciális benzin (R. középpárlat); *4* romaskinói középbenzin; *5* romaskinói széles párlat; *6* raffinátum



6. ábra. Különböző benzinpárlatok hozamgörbéinek összehasonlítása: butilén és butadién hozamgörbék

1 algyői könnyűbenzin; *2* romaskinói könnyűbenzin; *3* TVK garanciális benzin (R. középpárlat); *4* romaskinói középbenzin; *5* romaskinói széles párlat; *6* raffinátum

Az összes *butilénhozamot* vizsgálva jelentős eltérések tapasztalhatók. Itt is a könnyebb párlatokból érhető el a nagyobb hozam. A különbségek a szigorúság növelésével csökkennek, de még $SF_{am}=3$ szigorúságnál is mintegy 30 rel.% eltérés adódik a két szélső hozamgörbe között. A raffinátumból kiugróan magas butilénhozam adódik, ami nagy izoparaffin-tartalmával függ össze.

A *butadién*-hozamgörbék közül kiugróan magas az algyői könnyűbenzin hozamgörbéje, kissé alacsony a romaskinói középbenzinre kapott hozamgörbe. A többi hozamgörbe között jelentős eltérés nincsen. A szigorúság növelésével az eltérések itt is jelentősen csökkennek. A raffinátum hozamgörbéje a közvetlen lepárlású benzinek hozamgörbéi között van.

A különböző benzinpárlatok hozamgörbéiből a technológiai eljárások szempontjából érdekes $SF_{am}=2$ (propilénrezsim) és $SF_{am}=3$ (etilénrezsim) szigorúságnál leolvasott hozamadatokat az 5. táblázatban mutatjuk be.

A vizsgált benzinpárlatok minőségének hatása az olefingyártás szempontjából a táblázat alapján közvetlenül összehasonlítható és értékelhető. A legfontosabb céltermékek, az etilén és a propilén hozamát vizsgálva az alábbi megállapítások tehetők:

A szigorúság növelésével az etilénhozam nő, a propilénhozam kissé csökken. Az etilén + propilén együttes hozama kissé nő a szigorúság növelésével.

Legnagyobb etilén + propilénhozam (46,6 s%) a könnyűbenzinek hőbontásával érhető el, nehezebb párlatok felé haladva ez fokozatosan csökken. A romaskinói széles párlatnál az etilén + propilénhozam (40,9 s%) mintegy 15 rel.%-kal kisebb, mint a könnyűbenzineknél.

A raffinátum mind az etilénhozam, mind az etilén + propilénhozam szempontjából kedvezőtlenebb nyersanyag, mint a közvetlen lepárlású benzinek.

A propilén/etilén arány a szigorúság növelésével jelentősen csökken. Adott szigorúságnál értéke a nehezebb benzinpárlatok felé haladva kissé csökken. A raffinátumnál lényegesen nagyobb propilén/etilén arány adódik, mint a közvetlen benzinpárlatoknál.

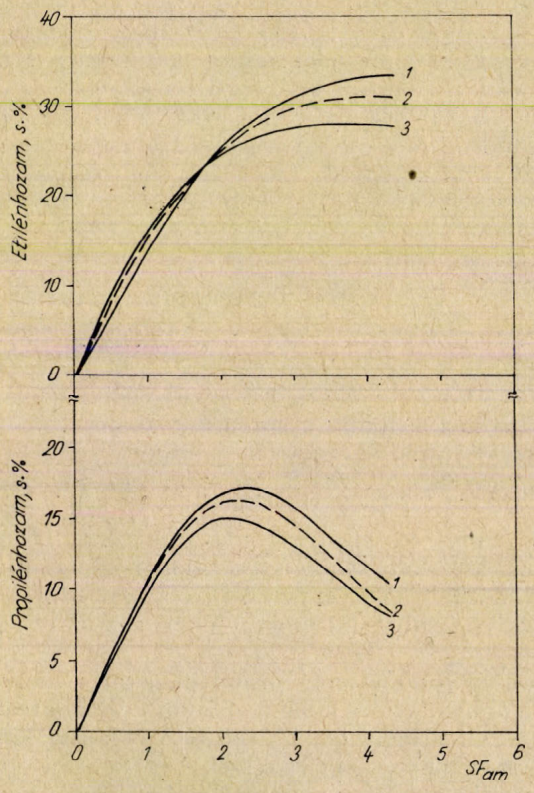
Párlatkeverékek hozamadatai

Az olefingyár nyersanyaga gyakran nem egyetlen benzinpárlat, hanem a rendelkezésre álló különböző benzinpárlatok elegyéből áll. A hozamadatok additivitásával kapcsolatos megállapításaink alapján [2, 4] a benzinpárlatok elegyéből elérhető hozamadatok az egyes párlatokból kapott hozamadatok ismeretében jó közelítéssel számítható. Ennek ellenőrzésére végeztük el a nagylaboratóriumi reaktorban 50 s% algyői könnyűbenzin + 50 s% romaskinói széles párlat elegyének pirolízisét. A 7. és 8. ábrán a keverőkomponensek és a kevert benzin hozamgörbéit együtt ábrázoltuk. Az ábrákból látható, hogy a kevert benzin hozamgörbéi a két alapbenzin hozamgörbéi között futnak, a középértéktől való eltérés általában kisebb, mint ±5 rel.%.

5. táblázat

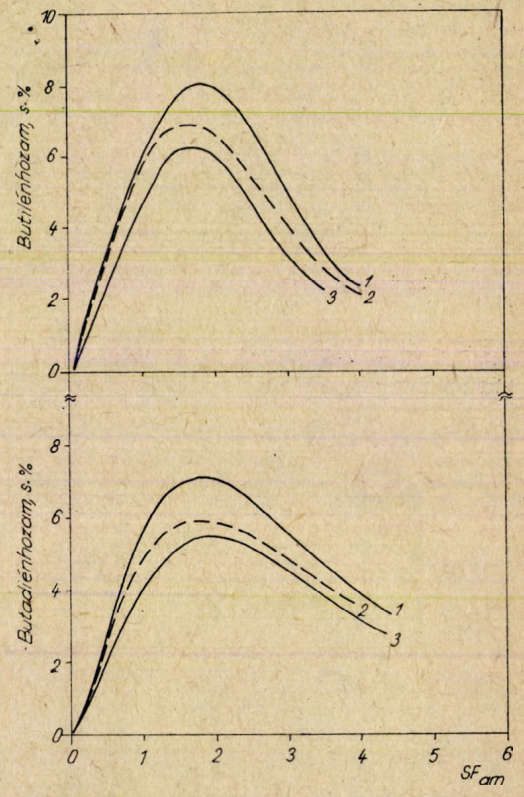
Különböző benzinpárlatok hozamadatainak összehasonlítása

Benzinpárlat	Romaskinói könnyűbenzin		Algyői könnyűbenzin		Romaskinói középpárlat (TVK garanciális)		Romaskinói középbenzin		Romaskinói szélespárlat		Kevert benzin (50% A. k. + +50% R. sz.)		Raffinátum	
Szigorúság, SF_{am}	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	3,0
Hozam, s%														
C_2H_4	25,6	30,2	24,2	30,9	26,0	28,8	23,9	28,4	24,0	28,0	24,3	30,0	20,8	24,0
C_3H_6	17,5	16,4	16,5	15,7	16,5	14,3	15,5	13,8	15,1	12,9	16,2	14,7	16,2	14,4
C_4H_8	7,3	4,0	7,9	4,7	6,5	3,2	6,1	4,2	6,0	3,3	6,7	4,1	8,4	5,7
C_4H_6	5,3	4,4	7,2	5,3	5,4	4,2	4,5	4,3	5,7	4,6	5,9	4,8	5,3	4,4
$C^=—C^=$	55,7	55,0	55,8	56,6	54,4	50,5	50,0	50,7	50,8	48,8	53,1	53,6	50,7	48,5
$C_2H_4+C_3H_6$	43,1	46,6	40,7	46,6	42,5	43,1	39,4	42,2	39,1	40,9	40,5	44,7	37,0	38,4
C_3H_6/C_2H_4	0,68	0,54	0,68	0,51	0,64	0,49	0,65	0,49	0,62	0,46	0,66	0,49	0,78	0,60



7. ábra. Könnyűbenzin és széles párlat, valamint ezek elegyének hőbontása: etilén és propilén hozamgörbék

1 algyői könnyűbenzin; *2* kevert benzin (50—50 s%); *3* romaskinói széles párlat



8. ábra. Könnyűbenzin és széles párlat, valamint ezek elegyének hőbontása: butilén és butadién hozamgörbék

1 algyői könnyűbenzin; *2* kevert benzin (50—50 s%); *3* romaskinói széles párlat

Fentiek alapján tehát megállapítható, hogy benzinpárlatok elegyének hőbontásánál a várható hozamadatok az alapbenzinek hozamadatainak ismeretében a keverési arányok alapján jó biztonsággal számítással meghatározhatók.

A benzinpárlatok jellemzése és értékelése

A különböző típusú benzinpárlatokra a csoportösszetétel alapján nem állapítható meg egyértelmű törvényszerűség vagy összefüggés a várható olefinhozamokra. Mint azt az egyedi szénhidrogének hozamgörbéinek tárgyalásánál bemutattuk [1, 3], a normál paraffinok kiugróan nagy etilénhozamot és viszonylag nagy propilénhozamot adnak. Az izoparaffinokból elérhető etilén- és propilénhozam igen széles határok között változik a molekula szerkezetétől függően. Ciklohexán hőbomlásakor az etilénhozam a *n*-paraffinokból és az izoparaffinokból kapott hozamok között van, a propilénhozam pedig kisebb, mint a paraffinokra mért hozamok. Irodalmi adatok szerint a különböző naftének hozamadatai is eltérőek. A párlat normál paraffintartalma döntő befolyással van az elérhető etilén- és propilénhozamra, de a várható mennyiségi adatok a normál paraffintartalom alapján nem határozhatók meg. A végső hozamadatok az izoparaffinok és naftének viszonylagos mennyiségétől és az adott párlatban levő izoparaffin- és naftén-szénhidrogének minőségétől is függnek. Az aro-

mások az olefinhozam szempontjából inerteknek tekinthetők, a kokszképződés szempontjából pedig igen kedvezőtlenek.

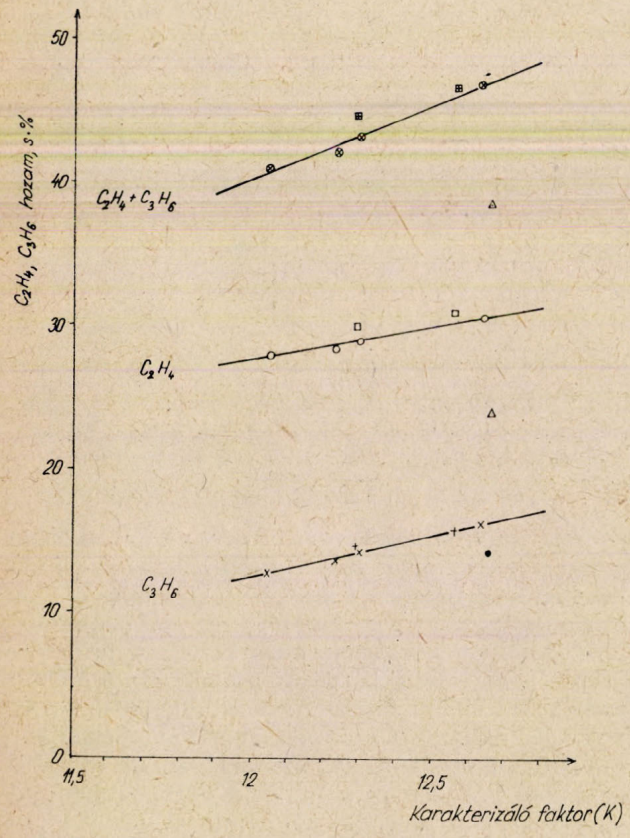
A mérési adatok alapján olyan jellemzőt kerestünk, amely alkalmas a különböző benzinpárlatok egyértelmű jellemzésére és értékelésére olefingyártási alapanyagként. Kőolajpárlatok jellemzésénél a karakterizáló faktor hasznosnak bizonyult különböző tulajdonságok változásának korrelációjára, ezért a karakterizáló faktor (K) függvényében vizsgáltuk az olefinhozamokat [7].

A 9. ábrán bemutatjuk az etilén-, propilén-, valamint az etilén + propilén hozam változását adott szigorúságú ($SF_{am} = 3$) hőbontásnál a vizsgált benzinpárlatok karakterizáló faktorának függvényében. Mint az ábrán látható, a négy romaskinói benzinpárlatra a hozamadatok a karakterizáló faktor növekedésével lineárisan nőnek. A pontokon áthúzott egyeneseket a legkisebb négyzetek módszerével HP 9100/B asztali számítógépen határoztuk meg. Az egyenesek egyenlete rendre:

$$C_2H_4\ s\% = 3{,}848\ K - 18{,}479,$$
$$C_3H_6\ s\% = 6{,}020\ K - 59{,}694,$$
$$C_2H_4 + C_3H_6\ s\% = 9{,}868\ K - 78{,}173,$$

ahol $K = \dfrac{1{,}216\sqrt[3]{T_B}}{d}$,

T_B a közepes moláris forrpont (Kelvin),
d sűrűség, g/ml.



9. ábra. Benzinpárlatok hozamadatai a karakterizáló faktor függvényében ($SF_{am} = 3$)

× ○ ⊗ Romaskinói benzinpárlatok
+ □ ⊞ Algyői és kevert benzin
● △ Raffinátum

Hasonló összefüggések adhatók meg tetszőleges szigorúságnál az elérhető hozamadatokra. A fenti összefüggések alapján a romaskinói nyersolajból gyártott tetszőleges benzinpárlatra az olefinhozamok jól számíthatók.

Az algyői és algyői + romaskinói keverék benzinpárlatra kapott hozamadatok a fenti egyenesek felett helyezkednek el, az eltérés azonban kicsi, 2—5 rel.%. A fenti összefüggések tehát algyői benzinpárlatok és algyői + romaskinói keverékpárlatok hőbontásakor várható hozamadatok meghatározására is jól használhatók, az eltérés a mért és a számított értékek között legfeljebb 5 rel.%.

A raffinátumra kapott hozamadatok viszont jelentősen a romaskinói benzinpárlatra kapott egyenesek alá esnek. Ez tehát azt mutatja, hogy a karakterizáló faktor csak adott nyersolajból származó, azonos szénhidrogéneket tartalmazó benzinpárlatok egyértelmű jellemzésére használható. Különböző típusú benzineknél a párlat azonos vagy hasonló fizikai jellemzői ellenére a különböző típusú szénhidrogének mennyisége, sőt a csoportösszetételen belül az egyedi szénhidrogének viszonylagos mennyisége is jelentős befolyással van az olefinhozamokra.

Megállapítások

Olefingyártási alapanyagként használható benzinpárlatok egyértelmű összehasonlítása és értékelése csak azonos szigorúságnál végrehajtott hőbontás hozamadatai alapján végezhető el.

Az általunk bevezetett új szigorúsági jellemző függvényében a kapott hozamgörbék jól értékelhetők az ipari gyakorlatban használt szigorúságok tartományában is. A különböző minőségű benzinpárlatokra kapott olefin-hozamgörbék alakja, a maximumok helye csak kevéssé különbözik, a hozamadatok között azonban lényeges különbségek, vannak.

Legnagyobb etilén + propilénhozam a könnyű, kis aromástartalmú benzinpárlatok hőbontásával érhető el, nehezebb párlatok felé haladva az olefinhozam fokozatosan csökken. A raffinátum etilén- és propilénhozam szempontjából lényegesen kedvezőtlenebb, mint a közvetlen lepárlású benzinek.

Párlatkeverékek hőbontásakor a várható hozamadatok az alapbenzinek hozamadatainak ismeretében jó biztonsággal számíthatók.

Megállapítottuk, hogy lineáris összefüggés van a benzinpárlatok karakterizáló faktora és az etilén-, ill. propilénhozam között. A karakterizáló faktor növekedésével mind az etilén-, mind a propilénhozam növekszik. A karakterizáló faktor és a fenti összefüggések állandóinak ismeretében a várható olefinhozamok a különböző benzinpárlatokra és különböző szigorúságú hőbontásra számítással meghatározhatók.

Köszönetünket fejezzük ki a kísérleti munkában közreműködő valamennyi munkatársnak, elsősorban *Simon Ferencné* kandidátusnak a gázkromatográfiás elemzések kidolgozásában és irányításában, *dr. Illés Vendel* kandidátusnak a kísérletek tervezésében és lebonyolításában való közreműködéséért.

IRODALOM

[1] *Szepesy—Welther—Szalai:* Hung. J. Ind. Chem. *5*, 233 (1977).
[2] *Szepesy—Welther—Szalai:* Hung. J. Ind. Chem. *5*, 245 (1977).
[3] *Szepesy—Welther—Szalai:* Hung. J. Ind. Chem. *5*, 257 (1977).
[4] *Szepesy—Welther—Szalai:* MKL *33*, 458 (1978).
[5] *Szepesy—Welther—Szalai:* MKL (sajtó alatt).
[6] *Szepesy—Illés—Welther—Simon:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *78*, (4) 341 (1973).
[7] *Nelson, W. L.:* Petroleum Refinery Engineering, p. 88, McGraw—Hill Inc. New York, 1949.

РЕЗЮМЕ

С целью исследования потенциального сырья для производства олефинов в Венгрии были авторами измерены сведения расходов семи бензиновых погонов в крупнолабораторном реакторе. Эти сведения были изучены в зависимости от величины строгости. Влияние качества испытуемых бензиновых погонов на олефиновые расходы было сопоставлено при двух выбранных величинах строгости. Для характеристики и оценки бензиновых погонов изучались сведения расходов главных продуктов в зависимости от характеризующего фактора. Авторами было установлено, что расходы достигаемые из разных бензиновых погонов происшедших из определенной нефти линейно растут с повышением характеризующего фактора.

SUMMARY

In order to investigate the available feedstocks for olefin production product yields were determined for 7 naphtha fractions pyrolysed in a bench-scale reactor. Product yields were represented and investigated as a function of the severity function SF. The effect of the characteristics of the naphtha fractions investigated on the olefin yields were compared at two selected severities. In order to characterize and evaluate the naphtha fractions yields of the major products were studied as a function of the characterization factor. It was established that the yields obtained from the different naphtha fractions of a given crude increase proportionally with the increase of the value of the characterization factor.

Lapunk példányonként megvásárolható

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 78. szám alatti

hírlapboltokban

Az elektrokémiai korrózió néhány időszerű kérdése

KERTI JÓZSEF*

A szerkezeti anyagok választékának és felhasználási körének bővülése a hatásos és gazdaságos korróziógátlás feladatát mindinkább előtérbe állítja. A komplex gazdaságosság meghatározásához a szerkezeti anyag beruházási költségének és élettartamának együttes mérlegelése szükséges.

Korrózióról — hagyományos értelemben — akkor beszélünk, amikor a fém az emberi szándéktól függetlenül, vagy éppen annak ellenére nem fémes állapotba megy át. Ma már ez a meghatározás revízióra, de legalábbis kiegészítésre szorul, mert a nem fémes szerkezeti anyagok, pl. fa, beton, műanyagok, kerámiai elemek élettartama nem kevésbé fontos gazdasági és biztonsági kérdés, mint a fémeké. Általánosabb értelmezésben tehát korróziónak a szerkezeti anyagok nemkívánatos kémiai elváltozását kell tekintenünk.

Nyilvánvaló azonban, hogy az „emberi szándék" szubjektív kategória, tehát a korróziót reprezentáló kémiai reakció mechanizmusa független attól, hogy az ember mit tekint a saját szemszögéből „kívánatos", vagy „nemkívánatos" elváltozásnak. Az tehát, hogy pl. a szárazelem cinkanódjának oxidálódását az elem szokványos használata, azaz kisütése során szándékosan előidézett folyamatnak, míg a cink tárolás közben bekövetkező ún. önkisülését, azaz korrózióját káros jelenségnek tekintjük, közömbös a cink kémiai elváltozásának mechanizmusa szempontjából. A továbbiakban ismertetendő megfontolások tükrében az említett kisülés és önkisülés közt legfeljebb fenomenológiai alapon tehetünk különbséget.

Bonyolítja a kérdést, hogy a kémiai elváltozások gyakran nem kémiai elváltozások kíséretében mennek végbe, azaz a korróziót erózió kíséri, sőt a kettő egymástól sem független, hanem kölcsönhatásban van.

Jelen közlemény a fémek korróziójának néhány problematikus vonatkozását és értelmezési, fogalmi kérdéseit érinti. A „fém" szó a továbbiakban általában fémes szerkezeti anyagot jelöl, ideértve az ötvözeteket is.

Nevezéktani problémák

„Elektrokémiai" és „kémiai" korrózió

Elektrokémiai korrózióról gyakran megkülönböztető értelemben szokás beszélni, mintegy a kémiai korróziótól való elhatároltságot hangsúlyozva. Ez az értelmezés eleve nem szerencsés, mert — ha hallgatólagosan is — az elektrokémiai változásokat kirekeszti a kémiai folyamatok köréből. Az elektrokémiai korrózió azonban ugyanúgy kémiai folyamat, mint a korrózió általában. Mindamellett az elektrokémiai és a nem elektrokémiai korrózió elhatárolása sem problémamentes.

Bármi legyen is a korróziót reprezentáló kémiai folyamat(ok) eredménye (pl. szolvatált ion, komplex ion, vagy a felületre rakódó szilárd termék), a korrózió lényeges ismérve, hogy a fém ionokat emittál. Kézenfekvő azonban, hogy az ionkibocsátás csak *egyidejű* és *egyenértékű* elektronkibocsátással összekapcsoltan lehetséges — a Faraday-törvénynek megfelelően — hiszen különben elektromos töltések felhalmozódására kerülne sor. További fontos tény, hogy az ionkibocsátás és az elektronkibocsátás csak időben párhuzamos, térbelileg általában elkülönül, mert a fém felülete nem homogén és az ionok, ill. elektronok egyaránt ott lépnek ki, ahol a kilépés a legkevésbé gátolt.

Az elektronkilépésnek lényeges előfeltétele, hogy valamilyen elektron-akceptor álljon rendelkezésre, mert a fémek csak speciális feltételek között emittálnak szabad elektronokat. Ezt az elektron-akceptort elektrokémiai szemszögből depolarizátornak, hagyományos kémiai szemszögből pedig oxidálószernek nevezzük. Mindebből az is következik, hogy depolarizátor, vagyis oxidálószer (pl. levegő, klór, hidrogénion) hiányában korrózióra lehetőség nincs, továbbá, hogy a depolarizátornak el is kell jutnia a fémfelület elektronkibocsátó helyeihez. Ha ezt a depolarizátor-transzportot akadályozni tudjuk, akkor lényegében korrózió-gátló megoldás birtokába jutottunk.

A fém felületének elektronkibocsátásra alkalmas helyeit katódos, az ionkibocsátásra alkalmas helyeket pedig anódos helyeknek tekintjük. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk, hogy a korróziónak kitett fémfelület nem szükségképpen azonos a használati fémtárgy geometriai felületével, hiszen a kristályközi korrózió, vagy a lyukkorrózió nemkevésbé súlyos károsodást eredményez a fémes szerkezeti anyagokban.

A korrózió folyamatának fennmaradásához az is szükséges, hogy a felület anódos helyei felől — ahol is a fém *oxidálódik* — elektronok vándoroljanak a katódos helyek felé, hogy ott lehetővé tegyék a depolarizátor *redukcióját*. Az elektronvándorlás a fémen, vagyis az elektronvezetőn belül történik. Mivel a fémmel érintkező nem fémes fázisban az elektródfolyamatok eredményeként ionok képződnek, vagy semlegesítődnek, vagy szenvednek értékűség-változást, az anódos helyek felől kationok vándorolnak a katódos helyek felé, és viszont. Természetesen az anódos és a katódos helyek holléte állandóan változik a korrózió folyamán, a felület változásának megfelelően. Az elektromos töltések elmozdulása és az elektronos, valamint ionos vezetés egyidejűsége, vagyis az áramkör zárt volta a korróziós folyamatra annak minden pillanatában jellemző.

Az elektrokémiai és az ún. „kémiai" korrózió elhatárolását korábban általában a fémfelület anódos és katódos helyeinek távolsága függvényében

* BME Kémiai Technológia Tanszék

kísérelték. Nehézséget jelent azonban a térbeli elkülönítettség mértékének megítélése, mert, bár történtek kísérletek az anódos és katódos helyek távolságával kapcsolatban valamiféle „határérték" megjelölésére, mely felett elektrokémiai s mely alatt „kémiai" korrózióról beszélhetnénk, ezek a határtávolságok önkényesnek bizonyultak, mert nem sikerült a javaslatokhoz objektív fizikai alapot találni, vagyis az elhatároláshoz megjelölt távolságoknál a korrózió jellegében, mechanizmusában minőségi változást, mégkevésbé ugrást kimutatni.

Az ilyen elhatárolásnak gyakorlati értelme és jelentősége nyilvánvalóan csak akkor volna, ha a határtávolság egyben valamilyen választóvonalat jelentene az előírandó korróziógátló intézkedések között. Mivel pedig ilyen határtávolságot megvonni nem lehet, célszerű, ha elektrokémiainak tekintünk minden olyan korróziós károsodást, melynek során elsőrendű és másodrendű vezetés, azaz elektronok és ionok elmozdulása egyaránt bekövetkezik és ezek bármelyikének hiánya az adott korróziós folyamatot kizárja. Ezen értelmezés szerint a magas hőmérsékleten bekövetkező fém—gáz-reakciókat (pl. a fémek reagálását száraz klórral a gyulladási hőmérséklet felett) nem tekintjük elektrokémiai korróziónak, szemben pl. a fém nedves klór(nyomok) hatására bekövetkező károsodásával.

A „korróziós hajlam"

A fogalmak elnevezésének módja végső soron konvenció kérdése, így, ha az elnevezés specifikus, annak vitatásához közérdek nem fűződik. Ha azonban az elnevezés a fogalomalkotást megelőzi, akkor a megszokottá és közhasználatúvá vált kifejezés könnyen szakmai zsargonná válhat és akadályozhatja az objektív valóság megismerését. A „korróziós hajlam" elnevezés a szakmai körökben közhasználatú, annak definíciójával azonban nem találkozunk és a gyakori említésből származó megszokottság, köztudati beidegződöttség a definíció hiányának feledtetésére is alkalmas lehet.

A szerkezeti anyagoknak azt a jellemző tulajdonságát, hogy hajlamosak káros elváltozásokra, miáltal az eszközök előbb-utóbb használhatatlanná válnak, az ember kezdettől fogva észlelte, tehát már akkor, amikor a kémiai termodinamika és kinetika módszereivel az észlelt jelenség mechanizmusának felderítésére még kísérletet sem tehetett. Ez a tény a történeti fejlődés során hozzájárult egy olyan szemlélet és gyakorlat kialakulásához, mely a korróziós folyamatokat a kémia egyéb területein ma már általánosnak tekinthető módszerektől eltérő úton értelmezi és közelíti meg. Az olyan nagy jelentőségű műszaki megoldások, mint pl. az ammóniaszintézis, egyrészt feltételezték az ember termodinamikai és kinetikai ismereteinek meghatározott szintjét, másrészt — pl. a katalizátorkémia terén — lendületet adtak a tudomány fejlődésének, jól példázva a megismerés empirikus és racionális elemeinek dialektikus egységét.

Kétségtelen, hogy a történeti fejlődés kezdeti szakaszában a korrózió terén az empirikus megismerés volt előtérben és ez a körülmény, amellett, hogy sok értékes tapasztalat felhalmozódását tette lehetővé, hozzájárult ahhoz is, hogy különféle előítéletek gyökeresedjenek meg a köztudatban. Ezek ma is hatnak és átszövik azokat az ismereteket, melyek a tudományosan megalapozott kutatásokból és felmérésekből származnak.

Mindehhez hozzájárul, hogy a tudományok differenciálódása folytán a korrózióval nemcsak vegyész szakemberek foglalkoznak hivatásszerűen, hanem pl. kohászok, gépészmérnökök, közgazdászok, építészek, geológusok, továbbá a különféle tervező és szolgáltató tevékenységek szakigazgatási és államigazgatási reprezentánsai is. Ennek megfelelően nemcsak a szemléletmód differenciálódott, hanem már a kérdések felvetésének módja is. Mindenesetre biztató, hogy az utóbbi időben Magyarországon is történtek kezdeményezések olyan ajánlások kidolgozására, melyek várhatóan elő fogják segíteni a fogalmak szabatos meghatározását és értelmezését [1, 2].

A „korróziós hajlam" vonatkozásában gyakran nem tisztázzák, hogy a hajtóerő, vagy a kinetikai gátlások mértékéről van-e szó adott esetben, vagy a kettő viszonyáról, mely a korrózió sebességét határozza meg. Mi több, a tárgyalás módjában tükröződő értelmezés gyakran nem is igényli a korrózió jellemzésére szánt kifejezés szabatos kémiai meghatározását

„Veszélyeztetettség", „korrozivitás", „agresszivitás"

A szakmai közfelfogás a korróziós hajlamot — meghatározás hiányában is — általában a korrózionak kitett fémhez rendeli. A korrózió hajtóereje, gátoltsága, sebessége szempontjából meghatározó jelentőségű az az oxidálószer is, mellyel a fém reagál, vagyis általában a fém környezete, amit korróziós, vagy korrozív közegnek is szokás nevezni. A gyakran használt, de ugyancsak nehezen definiálható „korróziós veszélyeztetettség" kifejezés a fém és a korróziós közeg kölcsönhatására utal, lényegében arra kíván emlékeztetni, hogy az ún. „hajlam" nem egyoldalúan a fémre, hanem a fémre és a környezetére együttesen jellemző egyéb szempontból is meghatározott feltételek (pl. nyomás, hőmérséklet) között.

Ugyanakkor a közeg oldaláról vizsgált hajlamot szokás korrozivitásnak, vagy agresszivitásnak is nevezni. Ez utóbbi elnevezéseknek az értelmezésére számos kísérlet történt és sok javaslat ismeretes. Ismert törekvés pl. a használati vizek jellemzése és osztályozása korrozivitás és agresszivitás szempontjából. Nehézség azonban, hogy a közeg károsító hatásának mértékét — amit pl. a korrózió sebességével jellemezhetünk — pusztán a közeg összetétele szempontjából is sok tényező befolyásolja, így különösen a pH, a keménység, az oldott gázok és elektrolitok koncentrációja, és az egyes komponensek hatása függ a többiétől is.

Nyilvánvaló, hogy a közeg „korrozivitása" és „agresszivitása", még ha konkrét esetben sikerült is reális értékeléshez és mértékhez jutnunk, általá-

ban csak egy meghatározott minőségű fémhez kapcsoltan jellemzi a közeget. Mivel azonban a korrózió mindig a fém és a közeg közti kölcsönhatás eredménye, elvben nem vétünk hibát, ha úgy értelmezzük, hogy a fém „korrodálja" a közeget, pl. a vizet, a levegőt stb. Noha az ilyen megfogalmazás szokatlan, elvben mégsem jogosulatlan, sőt adott esetben igen fontos lehet a kölcsönhatás tudatos figyelembevétele, mert gyakorlati tevékenységünk számára hasznos következtetéshez csak így juthatunk. Ha pl. figyelembe vesszük, hogy a tároló tartály — miközben maga is korróziós károsodást szenved — „korrodálja" a használati vizet — vagyis pl. csökkenti annak oldott aktív klórtartalmát — akkor megértjük, hogy a tárolt víz miért kevésbé veszélyes a továbbítására szolgáló létesítmények szerkezeti anyagára, mint a tárolatlan, vagyis a nem „korrodált" víz. Ez a következtetés pedig elvezethet különféle önfeláldozó fémek tudatos és tervszerű használatához, vagyis az ún. „korrozivitás" csökkentéséhez. Hasonló meggondolás alapján következtethetünk egymással művelettanilag sorbakapcsolt reaktorok élettartamára, illetve előírásokat dolgozhatunk ki azok méretezésére, valamint korrózió elleni védelmére.

Elvi alapon nem igazolható az a gyakorlat, hogy a korróziós folyamatok interpretálásánál a nem kellően tisztázott „hajlam", „veszélyeztetettség", „korrozivitás" és „agresszivitás" kifejezésekkel élünk. Mindenképpen szabatosabb, ha a korróziós folyamatokat a kémiai gyakorlatban általában használatos termodinamikai és kinetikai módszerekkel közelítjük meg, jóllehet a hajtóerő és a gátlás számszerűsítése a paraméterek nagy száma és azok időbeli változása miatt gyakran nehézségbe ütközik. E nehézségeket azonban pontatlan kifejezések használatával nem szüntethetjük meg és nem hidalhatjuk át. A szabatos értelmezésre való törekvés mellőzése még kvalitatív értelemben is súlyos tévedésekre vezethet, erre nézve a továbbiakban néhány példa is igazolásul szolgál.

A kontakt korrózió

Kontakt korrózióról — conditio sine qua non — akkor beszélünk, ha két eltérő minőségű fém egymással és egy közös ionvezető fázissal érintkezik, s a fémkombináció bipoláris elektródpárt alkot oly módon, hogy az egyik fém anódosan ionizálódik, a másik pedig a katódfolyamatot teszi lehetővé a depolarizáció katalizálása útján. A depolarizáció a korrozív komponens (lényegében oxidálószer) katódos redukciójában áll. A korróziót szenvedő fém tehát rövidre zárt galvánelem anódját képezi.

A továbbiakból kitűnik, hogy ez a — lényegében hagyományos — értelmezés nem problémamentes. A kontakt korrózió mechanizmusa ugyanis nem különbözik az elektrokémiai korrózió más változataiétól és ennek figyelmen kívül hagyása fogalomzavarra vezethet.

A kontakt korrózió feltételei

Gyakran találkozunk olyan nézettel, hogy két különböző minőségű fém egymással és egy közös ionvezető fázissal történő érintkezése szükségszerűen, mintegy „automatikusan" kontakt korrózióra vezet s ennek „hajlamát" az szabja meg, hogy a két fém egymástól milyen távol van a fémek normál potenciálsorában. A hatályos magyar kontakt korróziós szabvány [3] a fogalmak ismertetése körében rögzíti, hogy minél nagyobb két fém hidrogénelektródra vonatkoztatott potenciálértéke közti különbség, annál nagyobb a korrózió sebessége adott közegben.

Az ehhez hasonló megfogalmazások széles körűen elterjedtek a hazai és nemzetközi szakirodalomban, s a korróziós „hajlamot", „veszélyeztetettséget" a szerzők általában nagyobbnak tekintik, ha a két érintkező fém „távolabb" van. Az említett hazai szabvány — más előírásokhoz hasonlóan — a vegyes szerelést — ti. különböző fémek összeépítését — annak függvényében engedélyezi, ill. tiltja, hogy a fémek „potenciálja" milyen távol van egymástól. Ha ez a távolság egy, a közegtől is függő értéknél nagyobb, akkor a két fém közé szigetelő elemet vagy egy olyan „közti" fémet kell iktatni, melynek potenciálja a két „szélső" fém közé esik úgy, hogy a közvetlenül érintkező fémek potenciálja között a megengedettnél kisebb a különbség.

A korróziós alapfogalmak tisztázatlan voltából, sőt a potenciál körüli fogalomzavarból keletkező helytelen következtetéseket az említett (és külföldön is általában hasonló módon fogalmazott) szabvány előírásai mellett jól tükrözik az olyan ismert típusérvek, melyek szerint pl. a rézkontakt azért jelent fokozott veszélyt, a cinkre mert a réz sokkal „nemesebb" fém, mint a cink [4]. A „nemesebb" fém megjelölés mindig — ha hallgatólagosan is — azt az értelmezést involválja, hogy a szóban forgó fém a fémek normál potenciálsorában pozitívabb tartományban található. Ugyanakkor a „potenciál", valamint az „elektrokémiai potenciál" kifejezések használatakor a szerzők gyakran nem definiálják a fogalmat, így az olvasó legfeljebb az interpretálásból kísérelhet arra következtetni, hogy egyensúlyi, nyugalmi, vagy stacionérpotenciálról van-e szó és az egyáltalán milyen határfelületi viszonyokra vonatkozik. Ez utóbbiak gyakran fontosabb szerepet játszanak az elektródpotenciál számértékében, mint az alapfém anyagi minősége.

A szakmai közfelfogás bírálata

A kontakt korrózió feltételeivel kapcsolatban idézett értelmezési problémák annyira meghatározzák a köztudatot, hogy a tapasztalatok értékelésénél gyakran szinte feledésbe merül: kémiai reakciókkal állunk szemben, s így, ha az elektródfolyamatokat esetenként külön-külön tudjuk is vizsgálni, a folyamat egészének energetikáját és kinetikáját ugyanúgy lehet és kell megközelítenünk, mint a kémiai folyamatokét általában. Bármennyire kézenfekvő is a következtetés, azt mégis le kell vonnunk: a korróziót eredményező kémiai folyamatok és az egyéb kémiai folyamatok között csak szemléleti alapon, az emberi szubjektum szemszögéből van különbség: a korróziót káros, előnytelen folyamatnak tekintjük, a többi kémiai reakciót (különösen az ember által szándékosan elő-

idézett reakciókat) többnyire nem. Ez a különbség azonban nem teszi érvénytelenné a kémiai termodinamika és kinetika törvényeit a korrózió területén.

Eltekintve a „potenciál" kifejezés definiálatlanságától: a kontakt fém depolarizációt segítő vagy gátló szerepe, más szóval a depolarizációval szemben jelentkező polarizáció mértéke (kémiai szemszögből: katalizis, ill. inhibitorhatás) elvileg más síkú fogalom, mint annak „nemes" volta. Az egyensúlyi potenciál eleve termodinamikai, a katalízis és inhibitorhatás pedig kinetikai tényező. A kontakt fémen kialakuló — akár egyensúlyi, akár stacionér — potenciált pedig nem annak „nemessége", hanem a felületén a konkrét feltételek között lehetséges depolarizáció szabja meg, tehát a kontakt elem katódpotenciálja elsődlegesen nem a kontakt fémtől, hanem a depolarizátortól függ. Így pl. az ún. „réz—cink" kontakt elem katódja csak abban a kivételes esetben réz, ha a depolarizáció a rézionok töltésvesztése, egyébként a konkrét folyamattól függően oxigén, klór, vagy hidrogén katóddal állunk szemben (utóbbi esetben a proton szolgál depolarizátorul). Ennek megfelelően tehát az ún. „réz—cink elem" áramtermelő folyamatának, vagyis az elem által közvetített korrózionak a hajtóerejét általában nem szabad a réz és a cink normál potenciálsorban elfoglalt helyével, illetve a két fém normál potenciáljának a különbségével összefüggésbe hoznunk.

Még súlyosabb elvi hiba, sőt egyenesen természettudományi abszurdum az az idézett szabványban [3] is szereplő megállapítás, mely szerint a kontakt korrózió *sebességét* a két fém potenciáljának különbsége határozza meg. A kémia története és mindennapi gyakorlata közismerten sok példát szolgáltat az olyan felfogások súlyos következményére, melyek szerint affinitás — vagy esetleg reakcióhő — adatokból a kinetikai tényezők figyelmen kívül hagyásával kell, vagy lehet reakciók sebességére vagy akár bekövetkezésére következtetni.

A korrózió sebességét — mint a természeti folyamatok sebességét általában — az általánosított Ohm-törvény szabja meg: a sebesség, a hajtóerő és a gátlás viszonya. A hajtóerő a szabadentalpia változása a reakció folyamán, s ez arányos a kémiai reakció oxidációs és redukciós összetevőire a konkrét feltételek között jellemző redox potenciálok („anód"- és „katód"-potenciálok) különbségével (az arányossági tényező az nF szorzat). A gátlást, ha a korrózió sebességét áramsűrűségben akarjuk kifejezni, ellenállásban kell megadnunk, amit lényegében négy — többnyire egymástól sem független — polarizációs változó szab meg: az aktiválási (átlépési) polarizáció, az ellenálláspolarizáció, a szállítási (transzport) polarizáció és a reakciósebességből eredő polarizáció [5]. Az a körülmény, hogy a gátlás számszerűsítése gyakran nehézségbe ütközik, semmiképpen sem indokolhatja a szemléleti, sőt az elvi hibákat, de azt sem, hogy ezt a nehézséget — akaratlanul is — pontatlan kifejezések használatával kíséreljük megkerülni (pl. korrózió hajlam, korróziós veszélyeztetettség stb.). Tény, hogy a kémiai kinetikai ismeretek és a gyakorlati tapasztalatok mind több adatot juttatnak birtokunkba a gátló tényezők szabatosabb meghatározásához. Másrészt az is bizonyítható — de ez külön közleményt igényelne —, hogy adott szerkezeti anyag esetén a korróziógátló intézkedések — akár rutinszerűen, akár tudományos igényű tervezés alapján alkalmaztuk is azokat — mindig arra szolgálnak, hogy a felsorolt polarizációváltozatok valamelyikét megnöveljék, esetleg egyidejűleg közülük többet is.

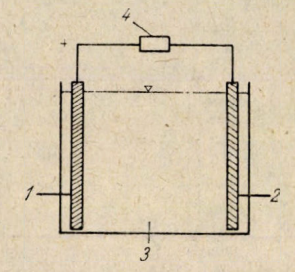
Jelen közlemény a továbbiakban kísérletet tesz annak igazolására, hogy a fémek ún. „nemessége" és a kontakt korrózió lehetősége, még inkább annak sebessége között korrelációt feltételező meggondolások súlyos tévedésekre vezethetnek.

A kontakt korrózió mechanizmusa

Az ismertetett meggondolásokból következik, hogy a kontakt korrózió csupán fenomenológiai alapon különbözik az elektrokémiai korrózió egyéb változataitól, a mechanizmus tekintetében azonban nem, mert a korrózió bekövetkezésének a kontakt fém nem szükségszerű előfeltétele. Ha a kontakt fém a depolarizációt (elektronfelvételt) katalizálja, akkor gyorsítja a korróziót, ha nem katalizálja, akkor a kontakt fém jelenléte a korrózió szempontjából közömbös. Ha a kontakt korrózió feltételei biztosítva vannak, akkor a korrózióra vezető rendezetlen lokáláramok mintegy rendeződnek, a katódfolyamat a kontakt fémre, az anódfolyamat, tehát a korróziós károsodás pedig a szerkezeti fémre terelődik, akkumulálódik.

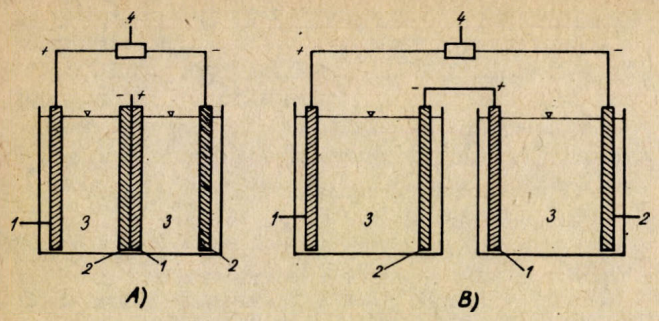
A korrodálódó fém lényegében ionvezetővel (ún. „elektrolitkulccsal") zárt bipoláris elektród. Ha az 1. ábra kapcsán emlékezetünkbe idézzük a kémiai áramforrás (pl. ólomakkumulátor) működési mechanizmusát, felismerjük, hogy elvben két, különböző potenciálon levő fém érintkezik egy közös elektrolitfázissal, mely — legalábbis árammentes állapotban — mindenütt azonos potenciálon van. Működés közben a két fém(elektród) egymással a *4* elektronvezetőn, vagyis a fogyasztón keresztül közlekedik, „érintkezik". Meggondolásunk szempontjából most közömbös, ha esetleg a fogyasztót valahol közbeiktatott ionvezetővel szakítjuk meg (pl. az akkumulátorral vizet bontunk), mert a kémiai forrásból keletkező elektromos energia felhasználásának miként je az áramtermelés mechanizmusát nem befolyásolja.

Ha most a két elektródot egymással közvetlen fémes érintkezésbe hozzuk, úgy, hogy az elektródkombináció az eredeti egyetlen elektrolitfázist



1. ábra. Kémiai áramforrás elvi vázlata

1 katód; *2* anód; *3* ionvezető (elektrolitfázis), *4* fogyasztó



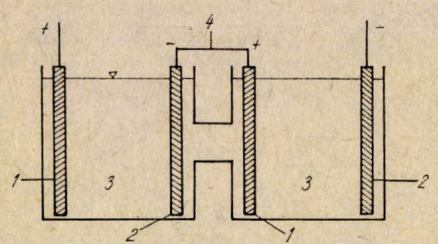
2. ábra. Bipoláris elektród

A) fémes válaszfal formájában; *B)* áramforrások sorbakapcsolása formájában

1 katód; *2* anód; *3* ionvezető (elektrolitfázis) *4* fogyasztó

két részre ossza, belátható, hogy az így elkülönült két oldatrész között ugyanakkora potenciálkülönbség jön létre (amit két segédelektród és egy csővoltmérő segítségével könnyen ellenőrizhetünk is), mint az eredeti áramforrás elektromotoros ereje, miután a 2/*a* ábrán vázolt intézkedés elvileg nem befolyásolhatja a fém és az oldat között ébredő potenciálkülönbséget. Itt tehát — szemben az 1. ábrán vázolt helyzettel — két, különböző potenciálon levő elektrolitfázis érintkezik a — legalábbis árammentes állapotban — mindenütt azonos potenciálon levő fémmel. Lényegében tehát bipoláris elektródot hoztunk létre, mely tudvalevően olyan fémfelület, melyen anód- és katódfolyamat egyidejűleg megy végbe. A 2/*a* ábra a bipoláris elektród megszokott képét mutatja, belátható azonban, hogy galvánelemek, vagy elektrolizáló cellák soros kapcsolásakor mindig bipoláris elektródot hozunk létre (vö. 2/*b* ábra), mert annak a kérdésnek, hogy az elektronok egy fémlemez teljes keresztmetszetén közlekednek-e, vagy egy összekötő vezetéken, a folyamat mechanizmusa szempontjából elvi jelentősége nincs.

Ha a két, sorba kapcsolt áramforrás elektrolitfázisa között a 3. ábrán vázolt módon ionos összeköttetést létesítünk (az elektrolitokat rövidre zárjuk), akkor a bipoláris elektródot működésbe hoztuk a két, soros galvánelemből álló „telep" külső fogyasztóval történő leterhelése nélkül is. Más szóval egy olyan áramkör jött létre, melyben az áramforrás egy galvánelem, ennek pólusait a bipoláris elektród két pólusa alkotja, elektrolitját az áramkulcs szolgáltatja, a „fogyasztó" pedig az eredeti két galvánelem összekötésére használt vezeték. Az elektrokémiai korrózió mechanizmusával kapcsolatban elmondottak alapján tehát kézenfekvő, hogy a korróziót szenvedő fém mindenképpen bipoláris elektród, s különbség a kontakt fém hiányában, vagy annak közvetítésével bekövetkező korrózió között csak annyiban van, hogy előbbi esetben a katódos helyek a szerkezeti anyag saját felületén oszlanak el (gyakran sok részre), az utóbbiban pedig a kontakt fém felületére terelődnek.



3. ábra. Ionvezetővel (rövidre) zárt bipoláris elektród

1 katód; *2* anód; *3* ionvezető (elektrolitfázis); *4* „fogyasztó"

A „nemes" kontaktfém és a korrózió

Azzal a szemléleti tévedéssel kapcsolatban, mely szerint a kontakt fém annál „veszélyesebb", minél „nemesebb", hasznos lehet a legfontosabb gyakorlati tapasztalatok összegezése.

A cinkanódos elemek elektrolitjához előírásszerűen mindenütt szublimátot adagolnak, hogy a cink felületére higany, azaz a réznél is jóval nemesebb fém cementálódjék a lokálkatódos helyeken. Az intézkedés a cink korróziójának („önkisülésének") hathatós akadályozására szolgál. A példa szerinti esetben ugyanis a hidrogénfejlődéssel járó korrózió feltételei vannak biztosítva. A lokálkatódos higanydepozitumokon a nagy hidrogénleválási túlfeszültség gyakorlatilag kiküszöböli a katódfolyamatot, ezzel együtt a korróziós áramot.

Ismeretes, hogy az alumíniumra cementált higany a fém katasztrofális korrózióját okozza. Ennek oka azonban nem abban keresendő, hogy a higany „nemes", hanem abban, hogy jól oldja az alumíniumot és az Al-amalgám felületén nem alakul ki a fém egyébként igen hatásos védelmét biztosító felületi passzív réteg.

Az akkumulátorsavban a réz-só közismerten veszélyes szennyezés, mert az esetleg keletkező rézdepozitumok pl. hidrogénfejlődéssel járó (kontakt) korróziót okoznának. Ezzel szemben a hidrometallurgiai műveleteknél pl. a rézraffinálásnál vagy a rézgálicgyártásnál meleg, tömény, savanyú rézgálicoldat érintkezik az egyébként is szennyezett ólommal, anélkül, hogy rézdepozitumokkal megvalósuló kontakt korróziós károsodás történnék. Ez esetben ugyanis olyan gátlások érvényesülnek, mint amilyenek a tapasztalat szerint gyakran az ún. „réz-cink" kontakt elem működését is akadályozzák, többnyire a kontakt fém felületi aktív helyeinek elszennyeződése, lekötődése, vagyis a kémiai gyakorlatban a „katalizátormérgek" hatás érvényesülése következtében.

Az összes fém közül a legkisebb hidrogénleválási (és egyben a legnagyobb oxigénleválási) túlfeszültséget a platina tanúsítja. A platinakontakt tehát igen veszélyes a hidrogénfejlődéssel járó korrózió szempontjából, viszont az oxigénmegkötéssel járó korróziót nem segíti elő, mivel messzemenően alkalmatlan reverzibilis oxigénelektród megvalósítására. Ezzel függ össze, hogy az extrém oxidációs hatások, mint pl. az anódos peroxi-dikénsav előállítás, éppen platina anódon lehetségesek. Reverzibilis oxigénelektródot egyébként mindmáig nem sikerült — kísérletileg sem — előállítani. E ténynek a korróziógátlás szempontjából kivételes jelentősége van, hiszen a szerkezeti anyagok túlnyomó többsége nincs egyensúlyban a levegő oxigénjével, így azok — gyakran hosszú, szinte „korlátlan"-nak tűnő — élettartama lényegében az oxi-

géndepolarizáció gátoltságának, az oxigénelektród polarizációjának tulajdonítható. A platina említett sajátságai szintén nem a fém „nemes" voltával, hanem a felületén érvényesülő túlfeszültségviszonyokkal, tehát kinetikai tényezőkkel függnek össze.

A vanádium semmiképpen sem sorolható az ún. nemesfémek közé, mégis közismerten alkalmas az oxigéndepolarizációval járó korrózió gyorsítására, sőt az ún. „katasztrofális korrózió" elősegítésére. Ez a tulajdonsága a heterogén katalitikus reakcióknál széleskörűen hasznosított oxigénátvivő képességére vezethető vissza. A vanádium felületén egyrészt a változó összetételű oxidok keletkezése, másrészt azok értékűségének változása kevéssé gátolt folyamat, ez eredményezi a katalitikus hatást, még akkor is, ha a korróziót szenvedő fém esetleg „nemesebb" a vanádiumnál.

Különösen jellemző a grafit viselkedése. Mint elektronvezető, fémnek tekintendő, ionkibocsátó képesség hiányában azonban saját elektródfunkciója nincs, így fel sem merülhet az a kérdés, hogy hová helyezendő a fémek potenciálsorában. Ennek ellenére tömegesen alkalmazzuk a „kontakt korrózió" előidézésére a higanykatódos lúggyártás szekundércelláiban, mint a nátrium-amalgámmal érintkezésbe hozott és a hatásos amalgámbontást (H_2-fejlődést) biztosító szerkezeti anyagot. A légző elemek oxigéndepolarizációját szintén (porózus) grafittal tesszük lehetővé. A grafit és a cink közé iktatott fogyasztó (azaz ellenállás) az áramtermelés mechanizmusát nem, legfeljebb annak sebességét befolyásolja, így tehát nincs elvi különbség a cink oxigénmegkötéssel járó korróziója és a légdepolarizátoros elem áramtermelése között.

Ugyanezen okból nincs jelentősége annak sem, hogy a szabvány [3] előírásai szerint vegyes szereléskor a két „távoli" fém közé egy harmadik, „köztes" elektronvezetőt iktatnak, mert ez a kontakt elem számára lényegében „fogyasztót" jelent. Ez pedig nem befolyásolja azt a kérdést, hogy a kontaktelem működésének már tárgyalt feltételei biztosítva vannak-e, vagy sem. Ha igen, akkor a kontakt korrózió a köztes fémtől függetlenül bekövetkezik, hacsak a geometriai kialakítások nem eredményezik az ionvezetés útjába iktatott ellenállás lényeges megnövekedését, melyre pl. atmoszferikus korrózió esetében gyakran lehetőség van. Ez azonban szintén független a fémek nemességétől, potenciálsorbeli helyétől.

A grafittal kapcsolatos meggondolás különösen alkalmas annak aláhúzására, hogy a kontakt korrózió ún. „hajlama" és az érintkező elektronvezetők „potenciálja", „nemes volta" között korrelációt keresni nemcsak nem szabad, de esetleg nem is lehet.

Néhány gyakorlati következtetés

Lényegében tehát a kontakt korrózió (pontosabban: az elektrokémiai korrózió általában) olyan heterogén katalitikus folyamat, melynek során a szerkezeti anyag ionizálódik és az ezt kiváltó dezoxidációt a kontakt felületeken megvalósuló katalizált elektronfelvétel teszi lehetővé. Az ionkibocsátó fémfelülettel érintkező elektronkibocsátó felület elhelyezkedhet a korróziót szenvedő fémen, főleg annak mikroszkópikus élein, csúcsain, általában az ún. katódos aktív helyeken, de lehetséges az elektronkibocsátás az ionkibocsátó fémmel érintkező eltérő anyagi minőségű fém felületén is, különösen, ha ez utóbbi fém a katódos redukciót kevésbé gátolja.

A kontakt fém tehát elősegíti a korróziót, ha annak felületén a konkrét feltételek között lehetséges depolarizáció kevésbé gátolt, mint a szerkezeti fémen. Fordított esetben viszont, azaz ha a szerkezeti fémen kisebb a gátoltság, a kontakt fém jelenléte a korrózió sebességét nem befolyásolja. Ilyenkor tehát a kontakt fém jelenlétéről a szerkezeti fém nem vesz tudomást (pl. kadmiumrudat higanyhoz vagy ólomhoz érintünk kénsavas közegben).

Mindazok a tényezők, melyek a hagyományosan értelmezett heterogén katalitikus hatást csökkentik, alkalmasak az elektrokémiai korrózió akadályozására. Az ún. „katalizátormérgek" hatása pl. abban állhat, hogy feldúsulnak a felületi aktív helyeken, ún. centrumokon, s azokat mintegy lekötve, akadályozzák a hatóanyag és a reakciótermék transzportját. Ennek következménye az elektrokémiai szempontból szállítási polarizációnak nevezett jelenség. Ugyancsak ezzel a hatásmechanizmussal magyarázható az ún. pácinhibitorok működése, melyeknek az a feladata, hogy lehetővé tegyék a felületi oxidréteg (pl. reve) savban történő oldódását, de akadályozzák a fém korrózióját a pácoló savban. A pácinhibitorok olyan katalizátormérgek a fém savban történő oldódása, tehát elektrokémiai korróziója számára, melyek adszorpció révén feldúsulnak a fém lokálkatódos helyein.

A hatások természetesen összefonódnak, közvetlenül belátható pl., hogy a szállítási polarizáció mindig koncentrációs polarizációt eredményez. A pácinhibitorok példájánál maradva, a lokálkatódos helyeken a sav utánpótlásának gátoltsága miatt helyi pH-emelkedés következik be a katódfelületeken, ez kedvez a hidrogénfejlődéssel járó korrózió csökkentésének és tovább csökkenti az utánpótlás lehetőségét is, különösen, ha a katódfelületek bázikus vegyületekkel, csapadékokkal vonódnak be.

Mindezek alapján nem látható objektív akadálya annak, hogy a korróziós folyamatok energetikai és kinetikai feltételeit a fizikai kémia általános érvényű törvényszerűségeinek figyelembevételével és általában a fizikai kémia módszereivel értelmezzük. Ily módon megelőzhetjük a téves következtetéseket még akkor is, ha a kinetikai gátlás mértékének számszerű meghatározásához nem rendelkezünk elegendő adattal.

IRODALOM

[1] Korróziós Értelmező Szótár. Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém, 1976.

[2] *Dévay J.*: Korróziós ismeretek. *1—4* NIM Műszaki Dokumentációs és Fordító Iroda, Budapest, 1978.

[3] MSZ 8884/10—69 (1969. december 30.).
[4] *Kiss—Kovács:* Épületgépészeti Technika *15*/6, 135—139 (1976).
[5] *Antropov, L. I.:* Elméleti elektrokémia. (Tankönyvkiadó, Budapest), 1972. 321—356.

РЕЗЮМЕ

Последовательный физико-химический подход и образ мышления при толковании явлений коррозии и предусматривании мероприятий для противокоррозионной защиты все ещё не распространялись и не стали всеобщими в такой же мере как в других областях химической практики. Статья освещает на основе принципиальных рассуждений и практических примеров неполадки и ошибки, происходящие из вышеприведенного. Статья рассматривает электрохимическую коррозию как каталитическую ионизацию и заключает такой вывод, что при определенном типе коррозии, ее скорость определяется на основе совместного изучения силы привода и кинетических задержек.

SUMMARY

To now, no consequent physico-chemical approach and thinking have rooted in and generalized in interpreting corrosion phenomena and in specifying anticorrosive measures as against other fields of practical chemistry. Resulting troubles and errors are pointed out by theoretical considerations and illustrated by practical examples. Electrochemical corrosion is considered a heterogeneous catalytic ionization and its velocity can be concluded on from the combined analysis of driving force and kinetic inhibitions for a given type of corrosion.

Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa I.

Zeolitok kristálykémiája

BEYER HERMANN K.*
HORVÁTH JÓZSEF**

Bevezetés

A 40-es évek elején ipari méretekben is megvalósított katalitikus krakkeljárás technikai fejlődésében és jelentőségében a 60-as évek elején fordulat következett be. Ekkor kezdődött a zeolitos krakk-katalizátorok alkalmazása, amelyről *Rabó* és munkatársai [1] 1960-ban elsőnek számoltak be. Ipari méretekben 1962-ben a TCC [2] és 1964-ben a PCC [3] eljárásoknál került bevezetésre.

Lényegében ugyanezekben az években érte el az akkor még igen fiatal gázkromatográfia azt a fejlődési szintet, amely lehetővé tette a bonyolult szénhidrogén-keverékek szétválasztását és mennyiségi meghatározását (l. pl. [4, 5]). Ezzel rendelkezésre állt az az eszköz, amely a krakk-reakció kemizmusának sikeres felderítéséhez elengedhetetlenül szükséges. Ezenkívül a régebben alkalmazott amorf katalizátorokkal szemben a zeolit szerkezete röntgendiffraktometriás, infravörös spektroszkópiai és más módszerekkel sokkal behatóbban vizsgálható, s ezáltal több értesülést szerezhetünk az aktív centrumok kémiai természetéről.

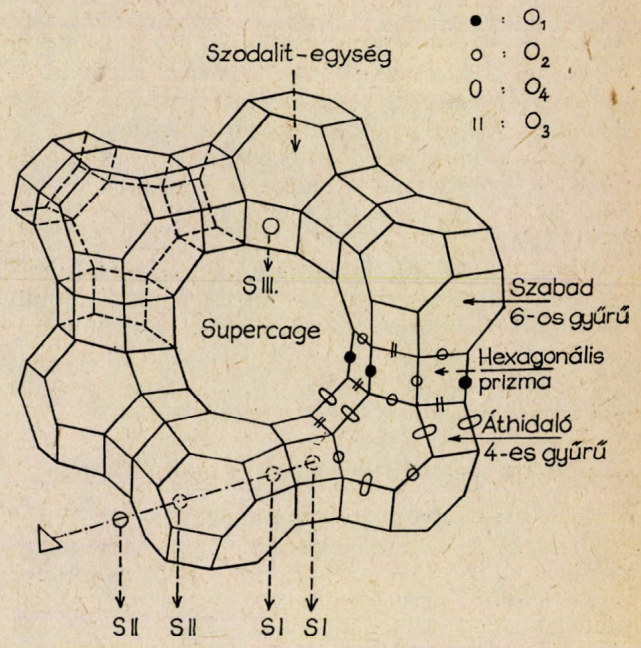
A magyar szakirodalomban *Tóth Kálmán* tollából már 1961-ben megjelent a zeolitkutatás akkori eredményeit ismertető, átfogó összefoglaló referátum [6]. Csak e cikk megjelenése után kezdett elterjedni a zeolitok katalizátorként történő alkalmazása. Később *Klopp*, *Szebényi* és *Görög* foglalták össze a zeolitos katalízis elméletével foglalkozó irodalmát [7]. Ez igen alapos közlemény az irodalmat 1968-ig tekinti át. Az azóta eltelt évtized alatt a zeolitkatalízis területén számos új és lényeges eredményekhez jutottak, amelyeket a magyar szakirodalomban összefoglalóan még nem tárgyaltak. E cikksorozat közleményeivel ezt a hiányt szeretnénk pótolni, de az idevágó irodalom terjedelme miatt teljességre nem törekedhetünk. Idegen nyelven több, összefoglaló jellegű publikáció jelent meg e tárgykörben, melyek közül különösen *Poutsma* [8] és *Jacobs* [9] munkáját említjük.

Irodalmi áttekintésünk jelen első része a zeolitok kristálykémiájával foglalkozik, a következőkben a zeolit krakk-katalizátorok hatásmechanizmusát ismertetjük.

A zeolitok kristályszerkezete

A zeolitok a kristályos alumínium-szilikátok egyik csoportját alkotják. Kristályrácsaik olyan alapegységekből épülnek fel, amelyek oxigénionokkal tetraéderesen körülvett szilícium- vagy alumíniumatomokból állnak. A tetraéderek közös oxigénatomokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, úgy hogy a keletkezett kristályrácsot egy, két vagy mindhárom térirányban csatornák, vagy pedig egymással közlekedő üregrendszerek szelik át. A zeolitok pórusátmérői molekuláris dimenziójúak. Az alumíniumot tartalmazó tetraéder negatív töltését a „rácskation" semlegesíti. A kationokat ioncserével más kationra cserélhetjük.

Korszerű katalizátorok katalitikusan aktív komponenseként jelenleg csak a szintetikus (faujazit-típusú) Y-zeolit jön számításba, melynek szerkezetét az 1. ábra mutatja sematikusan. A szilícium-, ill. alumíniumionok a vonalak metszéspontjában helyezkednek el, az oxigénionok pedig az összekötővonalakon, vagy azok közelében. A faujazit esetében tehát — és a továbbiakban csak erről a zeolitról lesz szó — a tetraéderek oly módon kapcsolódnak egymáshoz, hogy kubó-oktaéderek, ún. szodalit-egységek keletkeznek. Ezek hexagonális prizmákon át úgy rendeződnek egymáshoz, hogy a második, „supercage"-ekből álló üregrendszer jön létre. A szodalit üreg (belső szabad átmérője 6,5 Å) 6 tetraéder által határolt pórusnyíláson (átmérője 2,2 Å) keresztül közelíthető meg. A supercage-k (átmérője 12,5 Å) 12 tetraéderből álló gyűrűkön (átmérőjük 7,5 Å) keresztül hozzáférhetőek.



1. ábra. A faujazit kristályrács sematikus ábrázolása a rácsalegységek, kationhelyek és rácsoxigénionok nomenklatúra szerinti megjelölésével

* MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest
** Dunai Kőolajipari Vállalat, Százhalombatta

A faujazit szerkezete krisztallográfiás helyzetét tekintve 4 különböző oxigéniont tartalmaz, amelyeket az 1. ábrán az általánosan elfogadott és alkalmazott nómenklatúra szerint O_1—O_4-vel jelöltünk.

A zeolitok szerkezetére vonatkozó további adatok *Breck* könyvében [10] találhatók.

Krisztallográfiai rácskationhelyek

A rácskationok pozíciója rendkívül fontos, mivel ezek közvetlenül vagy közvetve potenciális, katalitikusan aktív centrumok. A mindenkori kationeloszlás egész sor tényezőtől függ [11], melyek közül igen jelentős a kationoknak az a „törekvése", hogy az optimális koordinációs helyzetbe jussanak. E mellett szerepet játszik a rendszer elektrosztatikus energiájának minimalizálódására való „törekvése", vagyis a kationok közötti taszítóerő minimalizálása és a több értékű kationok esetében a töltéskompenzáció optimalizálása. Bizonyos esetekben léteznek többé- kevésbé kovalens, azaz irányított kötések a kationok és rácsoxigénionok között, melyek a kationeloszlást is befolyásolják. Végül, nagyobb ionoknál a zeolitszerkezet által adott sztérikus tényezők is megakadályozhatják a szodalitüregekben, ill. a hexagonális prizmákban levő krisztallográfiailag lehetséges kationhelyek elfoglalását.

A koordinációs viszonyok jelentős szerepének következtében a kationok pozíciója a dehidratáció mértékétől s ezen keresztül a hőmérséklettől függ, mivel a vízmolekulák mint ligandumok is szóbajöhetnek. A rácskationok eloszlását más vegyületek módosíthatják, így pl. megállapították [12, 13], hogy Ni^{2+} és Cu^{2+} a belső helyekről a szupercag-be migrál, ha ezekben olefinek, ammónia, piridin vagy NO szorbeálódik.

Az 1. ábrán az általánosan elfogadott nómenklatúra szerint jelöltük meg a lehetséges krisztallográfiai rácskationhelyeket. A hexagonális prizmákban (I-es hely) könnyen jöhet létre hexaéderes koordináció 6 rácsoxigénnel. A szodalitüregekben az I′ és II′ helyeken lehetséges tetraéderes koordinációk létrejötte, amennyiben a kation a 6-os gyűrű 3 rácsoxigénionját vonja be a saját koordinációs szférájába s a negyedik koordinációs helyet egy megmaradó vízmolekula — vagy $Me(II)OH^+$ és $Me(III)(OH)^{2+}$, ill. $^{2+}Me(III)$—O—$Me(III)^{2+}$ esetében egy hidroxilcsoport, ill. oxigénion — foglalja el. Hasonló koordináció lehetséges a szupercage-ben is, a 6-tagú, szodalitegységekhez vezető nyílások közelében (II-es hely). A szupercage-ben még egy további lehetséges kationhely (III) is található.

Rácsprotonok (Brönsted-centrumok) bevitele

Brönsted-centrumokat tartalmazó zeolitok keletkeznek, ha a rácskationokat hidrogénionokkal helyettesítjük. A rácskationok hidroxoniumionokra történő közvetlen cseréje elvileg csak akkor lehetséges, ha a zeolit viszonylag erős savval szemben is ellenálló. Teljes csere azonban még a legsavállóbb zeolit, a mordenit esetében sem érhető el úgy, hogy a rácsból alumínium ki ne oldódjék [14]. Ez az eljárás ezért nem alkalmas savas katalizátorok előállítására.

Járható út azonban a zeolitokba ioncserével bevitt redukálható átmeneti fémionok hidrogénnel történő redukciója [15—18]:

$$Me^{n+} + 1/2H_2 \rightarrow Me^{(n-1)+} + H^+ \quad (1)$$

vagy:

$$Me^{n+} + n/2H_2 \rightarrow Me^{\circ} + nH^+ \quad (2)$$

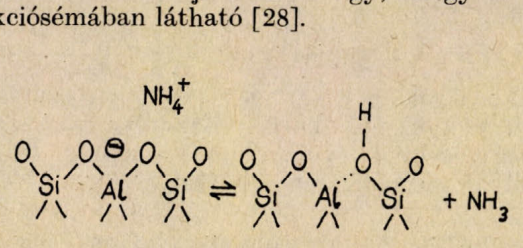
Savas zeolitkatalizátorok (pl. krakk-katalizátorok) ipari előállítására ez az eljárás nem gazdaságos, de más szempontból érdekes perspektívákat nyit meg. A 2-es reakció folyamán képződött 0-értékű átmeneti fém (Me°) részben fémkrisztallitok formájában (méretük 10^{-2} μm nagyságrendű) a zeolitkristály külső felületén helyezkedik el, részben pedig a zeolitok pórusrendszerében csak néhány atomból álló semleges, vagy még egy redukálatlan fémiont is magába foglaló clusterekként [17—20]. Ily módon olyan bifunkciós zeolitkatalizátorok állíthatók elő, amelyek savas centrumokkal és egy aktív, nagyon diszperz fémkomponenssel rendelkeznek.

Ezüstzeolitok esetében (2) a reakció reverzibilis. Az ezüstionok vákuumhőkezeléskor visszaalakulnak és molekuláris hidrogén keletkezik, de csak azok az ezüst-részecskék reoxidálódnak ilyen körülmények között, amelyek clusterek formájában találhatók a zeolitkristály belsejében [21]. Ezekre a körülményekre ilyen bifunkciós katalizátorok előkezelésénél és aktiválásánál okvetlenül figyelemmel kell lenni.

Bár eddig nem tudunk további ilyen jellegű vizsgálatról, mégis fel kell tételezni, hogy (2) reakció más, különösen nemesebb átmenetifém zeolitok esetében is reverzibilis.

Brönsted-centrumok alakíthatók ki továbbá NH_4^+-ionok [22]; alkil-ammóniumionok [23], hidrazóniumionok [24], vagy guanidilionok [25] cseréjével és a lecserélt ionok termikus vagy oxidatív bontásával. Brönsted-centrumok kialakítása ipari krakk-katalizátorokban manapság kizárólag az NH_4^+-ion cseréjén és bontásán keresztül történik (2. ábra).

Vízmentes H-zeolitokban a hidrogén savas (ui. nitrogéntartalmú bázisokkal reagáló) hidroxilcsoportok formájában van jelen, mivel az IR-spektrum SiOH-csoportokra jellemző vegyértékrezgéssávokat mutat. Az Y-zeolit H-formája IR spektroszkópiai elemzésénél ezek 3640 és 3540 cm^{-1}-nél jelentkeznek [26]. Röntgenográfiai módszerrel viszont azt lehetett kimutatni [27], hogy HY-ban minden Si- és Al-atom tetraéderszerűen 4 oxigénionnal van körülvéve. Következésképpen egy zeolit H-formája leírható úgy, ahogy az I-es reakciósémában látható [28].



2. ábra. Zeolitok deammonizálásának reakciósémája

Minden szintetikus zeolit esetében 3750 cm^{-1}-nél még egy további OH-sáv található. Ezek az OH-csoportok nem savasak és katalitikusan inaktívak. Általában azt tételezik fel, hogy ezek olyan hidroxilcsoportok, amelyek egy zeolitkristály felületén levő szabad vegyértékeket telítik, valószínűbbnek tűnik azonban [29, 30], hogy amorf SiO_2-zárványokra vezethetők vissza.

Több értékű rácskationokat tartalmazó zeolitokban víz jelenlétében és magasabb hőmérsékleten ugyancsak savas hidroxilcsoportok alakulnak ki. Ezek a vízmolekuláknak a kation elektrosztatikus terében végbemenő hidrolitikus bomlása következtében jönnek létre [31—34]:

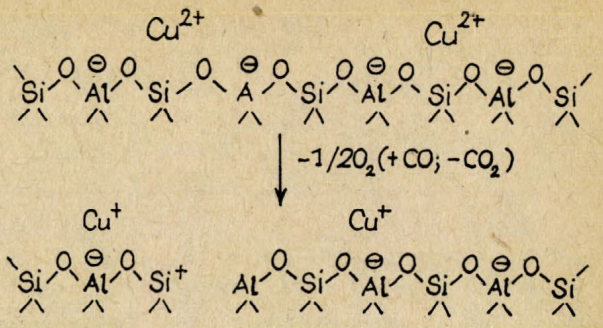
$$Me^{2+}(H_2O) \rightleftharpoons MeOH^+ + H^+ \quad (3a)$$
$$Me^{3+}(H_2O) \rightleftharpoons MeOH^{2+} + H^+ \quad (3b)$$
$$Me^{3+}(2H_2O) \rightleftharpoons Me(OH)_2^+ + 2H^+ \quad (3c)$$

Y-zeolit kétértékű kationformáinál az IR vegyérték-rezgéstartományokban 3 sáv jelentkezik 3640, 3530 és 3600 cm^{-1}-nél. Az első kettőt SiOH csoportoknak tulajdonítják, a harmadikat egy kation-OH kölcsönhatással magyarázzák. Az OH-csoportok száma a kation elektrosztatikus terének erősségével növekszik [33].

Különösen behatóan vizsgálták a ritka földfémekkel, ezek közül is elsősorban a lantánnal ioncserélt Y-zeolitokat. Vákuumban dehidratált LaY két, a savas OH-csoportokra jellegzetes vegyértékrezgéssávot mutat 3650—3640 és 3540—3520 cm^{-1}-nél [35—37]. Ezeken kívül esetenként 3660 cm^{-1}-nél és 3680 cm^{-1} körül is megfigyeltek sávokat. A 3650 cm^{-1} körüli és a 3540 cm^{-1}-nél levő sávok olyan hidroxilcsoportokra vezethetők vissza, amelyek NH_3-val és más nitrogéntartalmú bázisokkal szemben Brönsted-savként viselkednek. Mindkét típusú OH-csoport megtalálható a NH_4Y deammonizálásával nyert H-formában is. A 3540 cm^{-1}-es sáv megjelenéséhez egy nem savas jellegű hidroxilcsoport is hozzájárul, éspedig az, amelyik La-ionhoz kötődik [37]. A 3600 cm^{-1}-nél és 3680 cm^{-1}-nél észlelt sávok akkor jelennek meg, ha a LaY-t 540 °C felett vízgőzzel kezeljük, vagyis olyan hidroxilcsoportokra vezethetők vissza, amelyek a zeolitrács Si—O—Al hídjainak hidrolitikus bomlásakor keletkeznek [35]. Ez arra mutat, hogy a 3600 cm^{-1}-nél jelentkező sáv a rács dealuminált helyein kialakuló [39] és nem a La koordinációs szférájában levő [38] OH-csoportokra vezethető vissza.

Ismeretes [40], hogy a röntgendiffrakciós mérésekből meghatározott Si(Al)—O távolságokból következtetéseket lehet levonni az OH-csoport lokalizációjára vonatkozóan. A 3650 cm^{-1}-es és a 3540 cm^{-1}-es sávot eredményező hidroxilcsoportok esetében a hidrogénatom egy O_1-, illetve egy O_3-oxigénatomhoz kapcsolódik. Vízgőzkezeléssel képződött OH-csoportok O_4-atomokat tartalmaznak [38, 41].

Katalitikus szempontból fontos tény, hogy a 3650 cm^{-1}-es sáv intenzitása a dehidratálás körülményeitől, vagyis az aktiválási folyamattól függ. Kétértékű kationokat tartalmazó Y-zeolitok lassú melegítése nagyobb felületi hidroxilkoncentrációt eredményez, mint gyors hevítése [42]. Úgy látszik,



3. ábra. Réz-zeolitok autoredukálásának, ill. szén-monoxidos redukálásának reakciósémája

hogy a savas centrumok kialakulásához vezető hidrolitikus folyamat és a dehidratálás kompetitív reakciók.

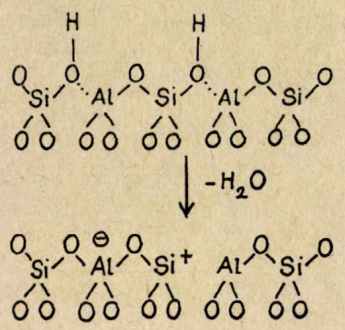
Lewis-centrumok kialakulása

A CuY szén-monoxiddal végzett redukálása [43] és a CuY vákuumban történő termikus kezelése [44], olyan termékeket eredményez, amelyek IR spektroszkópiailag kimutatható Lewis-centrumokat tartalmaznak. A reakciókat a 3. ábrán látható reakciósémával lehet leírni.

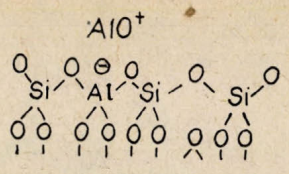
Ezeknek a reakcióknak — legalábbis jelenleg — ipari szempontból nincsen jelentőségük. Elméleti szempontból azonban igen érdekesek, mivel — bizonyos kísérleti feltételek betartása esetén [44] — egyedüli lehetőséget nyújtanak olyan zeolitok előállítására, amelyek nem tartalmaznak a Lewis-centrumok mellett Brönsted-centrumokat.

H-zeolitok magasabb hőmérsékleten történő kezelése olyan vízképződés közben lejátszódó reakciót eredményez, amelynek folyamán az OH-vegyérték-rezgéssávok intenzitása csökken, és végül a savak eltűnnek. Következésképpen ennél a „dehidroxilezés"-nek nevezett reakciónál oxidionoknak kell kilépniük a rácsból. Ezzel Lewis-savas centrumok keletkezése jár együtt, amelyek jelenlétét az NH_3 [26] vagy piridin [45—47] Lewis-savakhoz (pl. $AlCl_3$) való koordinatív kötéseire jellemző IR sávokkal lehet bizonyítani. Ezért a dehidroxilezést a 4. ábrán szereplő reakciósémával írták le.

Egy 3-as koordinált (trigonális) pozitív töltésű Si létezése kémiai szempontból nem látszik túl valószínűnek. A dehidroxilezett zeolit a 4. ábrán megadott reakcióséma alapján feltételezett szer-



4. ábra. Hidrogén-zeolitok dehidroxilezésének reakciósémája



5. ábra. A dehidroxilezés végtermékének szerkezete

kezetének helyessége mellett szólna, ha e reakcióséma szerint lezajló folyamat reverzibilis lenne.

A dehidrogénezés reverzibilitására vonatkozóan a szakirodalomban látszólag egymásnak ellentmondó adatok találhatók. IR spektrofotometriás vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutottak [26, 46—48], hogy víz hozzáadására a dehidroxilezett Y-zeolitban a Brönsted-centrumoknak legalább egy része visszaalakul. Meg kell azonban jegyezni, hogy a HY-ra jellemző egyik sáv (3640 cm^{-1}-nél) a rehidratálás folyamán nem jelent meg újra [45—47]. *Hughes* és *White* [46] ezért feltételezi, hogy a visszaalakuló Brönsted-centrumok az eredetiektől különböznek. *Benesi* [49] arra a következtetésre jut, hogy a dehidroxilezés reverzibilis, mivel a dehidroxilezés folyamán csökkent katalitikus aktivitás (*n*-bután krakkolás ill. toluol diszproporcionálás) rehidratálással részben vagy egészben visszaállítható. Ugyancsak a H-forma visszaalakulásához vezet, ha a dehidroxilezett Y-zeolitot 400 °C-on vízgőzzel kezeljük [50].

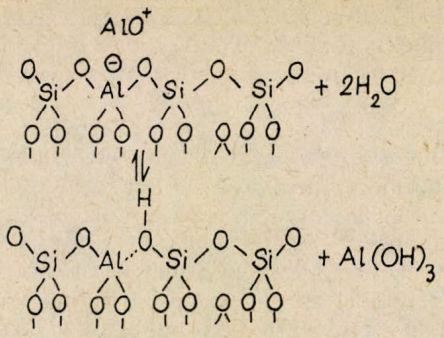
Ezzel szemben termoanalitikai módszerekkel végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a dehidroxilezés irreverzibilis folyamat [51, 52]. *Karge* [29] IR-spektrofotometriásan mutatta ki, hogy a dehidroxilezett Y-ból az OH-csoportoknak csak 5%-a képződik vissza, amelyek kizárólag a 3640 cm^{-1}-es rezgéssávhoz tartoznak.

Kühl [53] röntgenfluoreszcenciás mérés útján kimutatta, hogy dehidroxilezett Y-zeolit alumíniumot nem tartalmaz hármas, csak hatos és négyes koordinációban. Ezt olyan szerkezet létrejöttével magyarázza, amelyben a rácsból kilépett AlO^+-alakulatok rácskation pozíciókat foglalnak el. Azonos következtetésre jut *Barrer* és *Klinovsky* [54] az NH_4-, illetve H-mordenit ioncsere-kapacitásának deammonizálás és dehidroxilezés folyamán bekövetkező változása alapján. Különösen meggyőző, hogy a dehidroxilezett mordenit más kationokra lecserélhető Al-ot tartalmaz.

Mindezek a megfigyelések arra mutatnak, hogy a III-as reakcióséma leírt reakciótermék nem a dehidroxilezés végterméke, hanem — ha egyáltalán létezik — csupán közti terméke. A végtermék szerkezetét tehát úgy kell leírni, ahogy az 5. ábrán látható.

A dehidroxilezés a dealuminált tartományban messzemenő rácselváltozásokkal jár együtt, ami megmagyarázza a dehidroxilezett zeolitok csekély hőstabilitását (ld. alább), valamint a dehidroxilezés irreverzibilis voltát is.

Az IR-spektrofotometriával egyértelműen kimutatott Lewis-centrumok ez esetben a koordinativan nem teljesen telített alumíniumot tartalmazó kationok lennének.



6. ábra. Dehidroxilezett zeolitok rehidratációjának reakcióséma

A Brönsted-centrumok többször bizonyított részleges visszaképződése hidrotermális körülmények között a 6. ábrán leírt reakcióra enged következtetni:

A dehidroxilezett zeolitok szerkezetére vonatkozó feltevések azonban — legalábbis napjainkig — nem támaszkodnak minden kétséget kizáró kísérleti eredményekre. Csak annyit lehet mondani, hogy a dehidroxilezés irreverzibilis és egy — eddig nem tisztázott szerkezetű — Lewis-centrumokat tartalmazó termékhez vezet. A Lewis-centrumok egy része azonban vízzel Brönsted-centrummá alakítható vissza.

Savasság

Több kísérleti eredmény utal arra, hogy a HY-zeolit Brönsted-centrumai saverősség tekintetében heterogének. Deammonizált NH_4Y-zeolitokat nem vizes közegben, Hammett-indikátorok jelenlétében, *n*-butil-aminnal titrálva kimutatható [55, 56], hogy 35%-os ioncserefokig csak olyan centrumok találhatók, amelyek savassága $H_0 > -8$. Nagyobb ioncserefokon azonban savasabb centrumok ($H_0 < -8$) képződnek.

A savas centrumok heterogenitását az Y-zeolitrács Al-atomjainak eltérő kötésviszonyaira vezetik vissza, mert az Al-atomoknak kb. 35%-a — amelynek a gyenge savasságot tulajdonítják — komplexképzőkkel könnyen extrahálható. Az összes savas centrumok száma mindemellett lineárisan növekszik az ioncsere fokával.

Elvileg hasonló, de a saverősség mértékét és a titrálható savas centrumok számát illetően menynyiségileg eltérő eredményre jutottak japán kutatók [57, 58].

A több értékű kationokat tartalmazó zeolitok sem homogének saverősség szempontjából. A saverősség és eloszlása az ioncsere fokától, a kationok krisztallográfiai elhelyezkedésétől, valamint a töltésszám/ionsugár aránytól függ [59].

NH_3-at HY-zeoliton kemiszorbeáltatva azt találták [60], hogy az izosztér adszorpciós hő növekvő telítettséggel 154 kJ/mól-ról 46-ra csökken, ami szintén inhomogén saverősségeloszlásra utal. Az NH_4Y termikus bomlásakor ugyancsak két NH_4-specieszt mutattak ki [61], amelyek deammonizálásához 63, ill. 96 kJ/mól-os aktivitási energia szükséges.

Végül megjegyzendő, hogy a zeolitok Brönsted-savasságának vizsgálatában az NMR-spektrosz-

kópia új és sokatígérő lehetőségeket nyit. NMR-módszerekkel nemcsak a protonkoncentráció, hanem a protonmobilitás is meghatározható [62—64], mely utóbbi a saverősség mértékének tekinthető.

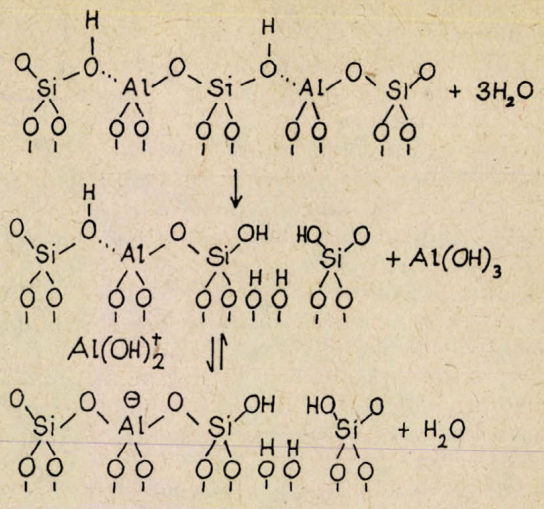
Hidrotermális kezelés. Ultrastabil zeolitok

Magasabb hőmérsékleten, vízgőz hatására számos zeolit kristályrácsa tönkremegy. Feltételezzük, hogy ilyenkor a Si—O—Al hidak hidrolitikusan bomlanak. Minél nagyobb a Si/Al-arány, annál ellenállóbb a zeolit vízgőzzel szemben [65]. 1968-ban *McDaniel* és *Maher* [66] olyan kétlépcsős ioncsere- és hőkezelési eljárást közölt, amely 1000 °C-ig hőálló Y-zeolitot eredményez. Az első lépésben a zeolitban levő kationok 80%-át NH_4-ionokra cserélték ki és 540 °C-on deammonizálták, a második lépésben újabb ioncserével az összes maradék Na-iont NH_4-ionokra cserélték ki s a zeolitot 815 °C-ra hevítették. Az ilyen módon kapott zeolitot „ultrastabil faujazit"-nak nevezték el. Megjegyzendő, hogy az ultrastabil zeolit elemi cellájának állandója kisebb (24,35 Å), mint az eredetié (24,7 Å).

Egy dolgozatban [67] az Y-zeolit Na-tartalma és hőstabilitása között fordított összefüggést találtak. Ezt úgy magyarázták, hogy a Na-ionok az Al—O kötéseket gyengítik. Ez a feltevés azonban ellenkezik számos más adattal és így nem tartható fenn.

Kerr [68] már 1967-ben felismerte, hogy az NH_4Y-zeolit termikus bomlásakor a zeolit környezetének víztartalma döntően befolyásolja a keletkezett deammonizált, ill. dehidroxilezett zeolit hőstabilitását. Ha a vizet vákuumban folyamatosan eltávolítják, akkor a hőállandóság aránylag csekély. Vízgőz jelenlétében történő hőkezelés ezzel szemben olyan zeolithoz vezet, amely még 1000 °C-on is stabilis. E folyamatban a tetraéderesen koordinált Al-ionok 25%-a a rácsból kilép és kationhelyeket foglal el. Ugyanezt a jelenséget észlelték különböző vastagságú rétegekben hőkezelt NH_4-zeolit esetében [69]. Vékony rétegen (shallow bed), ahonnan a gázalakú reakciótermékek könnyen távozhatnak, egy olyan Y-zeolit nyerhető, amely 850 °C-ig stabil. Ha a hőkezelés vastagabb rétegekben (deep bed) történik, ahol a reakciótermékek huzamosabb ideig maradnak kontaktusban a zeolittal, olyan termék keletkezik, amely 1050 °C-ig stabil és amelynek szerkezete hidrotermális behatással szemben is ellenállóbb a „shallow bed"-kezelt zeoliténál. A *Kerr* [69] által a stabilizációs folyamatra javasolt mechanizmus a Si—O—Al hidak hidrolitikus bomlását és a keletkezett $Al(OH)_3$ részleges semlegesítését foglalja magába (7. ábra).

Az ultrastabil faujazit IR-spektrumában a szokásos hidroxilsávok (3650 és 3550 cm^{-1}) mellett még két további sáv (3700 és 3600 cm^{-1}) is megjelenik [70]. E témakörrel foglalkozó nagyszámú közleményben nincsen egységes álláspont az utóbbi sávokat eredményező OH-csoportok savas tulajdonságaival és kémiai természetével kapcsolatosan [71]. A IV-es reakcióséma alapján feltételezhető, hogy alumíniumhoz kötött és alumíniumhibahelyeken található OH-csoportokról van szó.



7. ábra. Hidrotermális körülmények között lejátszódó folyamatok

Vedrine és munkatársai [72] szerint a 7. ábrán szereplő reakcióséma első lépésében reakciótermékként keletkező $Al(OH)_3$ a deammonizálás folyamán keletkező NH_3-val reagálva a következő úton alakul át:

$$2Al(OH)_3 + 2NH_3 + 4H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow [(OH)_4Al\langle{}^{O}_{O}\rangle Al(OH)_4]H_4(NH_4)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!Al\langle{}^{H\,O}_{O\,H}\rangle Al\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2NH_3 + 4H_2O$$

Ennek a reakciónak a terméke a 7. ábrán leírt reakcióséma második lépéséhez hasonlóan reagál savas hidroxilcsoportokkal két Al-t tartalmazó komplex kation képződése közben.

Más szerzők [73, 74] is feltételezik, hogy I′-helyeken két Al-t tartalmazó komplex kationok fordulnak elő.

A IV-es reakcióséma végtermékének hidrotermális körülmények között történő dehidroxilezése olyan Y-zeolitot eredményez, amelynek elemi cellaállandója kisebb [66, 70, 73] a dehidroxilezés előtti állapothoz képest. Ez az eredmény várható, ha az alumínium egy részét a rácsban szilíciummal helyettesítjük. Fel kell tehát tételezni, hogy hidrotermális körülmények között rekrisztallizáció következik be, és amorf zárványokból vagy amorffá vált zeolit-töredékekből származó Si tölti ki az Al-hiányhelyeket [72, 73]. Dehidroxilezés is OH-mentes kationspecieszekhez (AlO^+, ill. Al—O—Al^{4+}) vezet.

Az NH_4Y hidrotermális körülmények között végbemenő stabilizációja tehát komplex folyamat, amelynek leglényegesebb lépései az alumínium kilépése a rácsból, a keletkezett hiányhelyek kitöltése Si-mal és az, hogy a kationhelyeket több értékű hidroxikationok foglalják el.

Y-zeolitba ioncsere útján bevitt Al még nem eredményez szuperstabil zeolitot [75]. Ebből következik, hogy a stabilizáló hatás kialakulásához nem alumíniumkationok jelenléte a döntő, hanem a rács Si/Al aránya.

Hidrotermális körülmények között a LaY-zeolitokból szintén olyan részlegesen dealuminált zeolitok keletkeznek, amelyek hőstabilitása és hidrolízissel szembeni ellenállása rendkívül nagy [37, 39, 76].

Hőálló Y-zeolitokat úgy is elő lehet állítani, hogy a rács részleges dealuminálását komplexképzőkkel végzik [77, 78]. A rács-Al több mint 50%-os eltávolítása a rács fokozatos összeomlásához vezet. Feltételezik, hogy a komplexképzőkkel dealuminált zeolit szerkezete azonos a 7. ábrán szereplő reakcióséma végtermékének szerkezetével, amelyből azonban a kationhelyeket elfoglaló alumíniumot is kioldották.

A zeolitszerkezet hidrotermális hatásra bekövetkező változásainak a krakk-eljárás szempontjából is nagy a jelentősége. Az ún. „egyensúlyi" krakkkatalizátor kialakulása ugyanis a regenerálási folyamat alatt uralkodó hidrotermális reakciókörülményekre vezethető vissza. Ebből következik, hogy egy krakk-katalizátor „egyensúlyi állapotát" magasabb hőmérsékleten történő vízgőzkezeléssel is létre lehet hozni.

IRODALOM

[1] *Rabo, J. A.—Pickert, D. E.—Stamires, D. N.—Boyle, J. E.:* Actes du 2e Congres Intern. de Catalyse, Paris 1960, 2055.
[2] *Elliott, K. M.—Eastwood, S. C.:* Oil Gas J., *66*, 23, 142 (1962).
[3] *Stormont, D. H.:* Oil Gas J. *62*, 47, 50 (1964); 33, 78 (1964).
[4] *Desty, D. H.—Goldup, A.—Whyman, H. F.:* Inst. Petroleum *45*, 287 (1959).
[5] *Polgar, O.—Tataru, E.—Pascalau. M.:* J. Gas Chromatogr. *2*, 104 (1964).
[6] *Tóth K.:* Magyar Kémikusok Lapja *16*, 440 (1961).
[7] *Klopp G.—Szebényi I.—Görög J.:* Magyar Kémikusok Lapja *28*, 8 (1973).
[8] *Poutsma, M. L.—J. A. Rabo:* ACS Monograph 171, Washington D. C., 1976, p. 437—538.
[9] *Jacobs, P. A.:* Carboniogenic Activitiy of Zeolites, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam—Oxford—New York, 1977.
[10] *Breck, D. W.:* Zeolite Molecular Sieves, John Wiley et Sons, New York—London—Sydney—Toronto, 1974.
[11] *Egerton, T. A.—Stone, P. S.:* JCS Faraday Trans. I. *69*, 22 (1963).
[12] *Gallezot, P.—Ben Taarit, Y.—Imelik, B.:* J. Phys. Chem. *77*, 2556 (1973).
[13] *Gallezot, P.—Ben Taarit, Y.—Imelik, B.:* C. R. Acad. Sci. Paris *272*, 261 (1971).
[14] *Belenkaja, I. M.—Dubinin, M. M.—Kristofori, I. I.:* Isv. Akad. Nauk SZSZSZR Szer. Him. 2164 (1967); 2184 (1968).
[15] *Riekert, L.:* Ber. Bunsenges. phys. Chem. *73*, 331 (1973).
[16] *Hermans, R. G.—Lunsford, J. H.—Beyer, H.—Jacobs, P. A.—Uytterhoeven, J. B.:* Journ. Phys. Chem. *79*, 2388 (1975).
[17] *Beyer, H.—Jacobs, P. A.—Uytterhoeven, J. B.:* J. C. S. Faraday Trans. I *72*, 674 (1976).
[18] *Jacobs, P. A.—Thielen, M.—Linart, J. P.—Uytterhoeven, J. B.—Beyer, H.:* JCS Faraday Trans. I *72*, 2793 (1976).
[19] *Gallezot, P.—Imelik, B.:* Adv. Chem. Ser. *121*, 66 (1973).
[20] *Jacobs, P. A.—Linart, J. P.—Nijs, H.—Uytterhoeven, J. B.—Beyer, H. K.:* JCS Faraday Trans. *73*, 1745 (1977).
[21] *Jacobs, P. A.—Uytterhoeven, J. B.—Beyer, H. K.:* JCS Faraday Trans. I. *73*, 1755 (1977).
[22] *Barrer, R. M.:* Nature *164*, 112 (1949).
[23] *Wu, E. L.—Kühl, G. H.—Whyte, T. E.—Venuto, P. B.:* Adv. Chem. Ser. *101*, 490 (1971).
[24] *Beyer, H. K.—Kiss Á.—Mihályfi, J.—Jacobs, P. A.—Uytterhoeven, J. B.:* J. Phys. Chem. közlés alatt.
[25] *Kowalak, S.:* Reakt. Kin. Cat. Letters *8*, *535* (1978).
[26] *Uytterhoeven, J. B.—Christner, L. G.—Hall, W. K.:* J. Phys. Chem. *69*, 2117 (1965).
[27] *Olson, D. H.—Dempsey, E.:* J. Catalysis *13*, 364 (1969).
[28] *Schoonheydt, R. A.—Uytterhoeven, J. B.:* J. Catalysis *19*, 55 (1970).
[29] *Karge, H.:* Z. phys. Chem. (Frankfurt/M) *95*, 241 (1975).
[30] *Koubowetz, F.—Papp, J.—Beyer, H.:* Z. anorg. allg. Chem. *421*, 78 (1976).
[31] *Hirschler, A. E.:* J. Catal. *2*, 428 (1963).
[32] *Planck, C. S.:* Ld. 104. hivatkozás.
[33] *Ward, J. W.:* J. Catal. *10*, 34 (1968).
[34] *Rabo, J. A.—Angell, C. L.—Kasai P. H.—Schomaker, V.:* Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. *63*, 31 (1967).
[35] *Rabo, J. A.—Angell, C. L.—Schomaker, V.:* Actes Congr. Intern. Catalysis, 4th Moscow, 1968.
[36] *Bolton, A. P.:* J. Catal. *22*, 9 (1971).
[37] *Scherzer, J.—Bass, J. L.:* J. Phys. Chem. *79*, 1200 (1975).
[38] *Uytterhoeven, J. B.—Schoonheydt, R.—Liengme, B. V.—Hall, W. K.:* J. Catalysis *13*, 425 (1965).
[39] *Jacobs, P. A.—Uytterhoeven, J. B.:* JCS Faraday Trans. I *69*, 373 (1973).
[40] *Olson, D. H.—Dempsey, E.:* J. Catalysis *13*, 221 (1969).
[41] *Scherzer, J.—Bass, J. L.—Hunter, F. D.:* J. Phys. Chem. *79*, 1194 (1975).
[42] *Angell, C. L.—Schaffer, P. C.:* J. Phys. Chem. *69*, 3463 (1965).
[43] *Naccache, C. M.—BenTaarit, Y.:* J. Catal. *22*, 171 (1971).
[44] *Jacobs, P. A.—DeWilde, W.—Schoonheydt, R. A.—Uytterhoeven, J. B.—Beyer, H.:* JCS Faraday Trans. I *72*, 1221 (1976).
[45] *Liengme, B. V.—Hall, W. K.:* Trans. Faraday Soc. *62*, 3229 (1966).
[46] *Hughes, T. R.—White, H. M.:* J. Phys. Chem. *71*, 2192 (1967).
[47] *Ward, J. W.:* J. Catalysis *9*, 225 (1967).
[48] *Ward, J. W.:* J. Catalysis *9*, 398 (1967).
[49] *Benesi, H. A.:* J. Catalysis 368 (1967).
[50] *Bolton, A. P.—Lanewala, M. A.:* J. Catalysis *18*, 154 (1970).
[51] *Cattanach, J. C.—Wu, E. L.—Venuto, P. B.:* J. Catalysis *11*, 342 (1968).
[52] *Beyer, H.—Papp, J.—Kalló, D.:* Acta Chim. (Budapest) *84*, 7 (1975).
[53] *Kühl, G. H.:* Proceed. 3rd Intern. Conf. Molecular Sieves, Zürich 1973, University Press Leuven, 227. old.
[54] *Barrer, R. M.—Klinowski, J.:* JCS Faraday Trans. I *71*, 690 (1975).
[55] *Beaumont, R.—Barthomeuf, D.—Trambouze, Y.:* Adv. Chem. Ser. *102*, 327 (1971).
[56] *Beaumont, R.—Barthomeuf, D.:* J. Catalysis *27*, 45 (1972).
[57] *Morita, Y.—Kimura, T.—Kato, F.—Tamagawa, M.:* Bull. Japan Petroleum Inst. *14*, 192 (1972).
[58] *Ikemoto, M.—Tsutsumi, K.—Takahashi, H.:* Bull. Chem. Soc. Japan *45*, 1330 (1972).
[59] *Kladnig, W.:* J. Phys. Chem. *80*, 262 (1976).
[60] *Benson, J. E.—Ushiba, K.—Boudart, M.:* J. Catalysis *9*, 91 (1967).
[61] *Cattanach, J.—Wu, E. L.—Venuto, P. B.:* J. Catalysis *11*, 342 (1968).
[62] *Stevenson, R. L.:* J. Catalysis *21*, 113 (1971).

[63] *Mestdagh, H. M.—Stone, W. E.—Fripiat, J. J.:* J. Phys. Chem. *76*, 1226 (1972).
[64] *Freude, D.—Oehme, W.—Schmiedel, H.—Staudte, B.:* J. Catalysis *49*, 123 (1977).
[65] *Breck, D. W.—Flanigen, E. M.:* Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London 1968, 47. old.
[66] *McDaniel, C. V.—Maher, P. K.:* Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London 1968, 186. old.
[67] *Ambs, W. J.—Flank, W. H.:* J. Catalysis *14*, 118 (1969).
[68] *Kerr, G. T.:* J. Phys. Chem. *71*, 4155 (1967).
[69] *Kerr, G. T.:* J. Catalysis *15*, 200 (1969).
[70] *Jacobs, P. A.—Uytterhoeven, J. B.:* J. Catalysis *22*, 193 (1971).
[71] Hivatkozás 7., 52—54. old.
[72] *Vedrine, J. C.—Abou-Kais, A.—Massardier, J.—Dalmai-Imelik, G.:* J. Catalysis *29*, 120 (1973).
[73] *Maher, P. K.—Hunter, F. D.—Scherzer, J.:* Adv. Chem. Ser. *101*, 266 (1971).
[74] *Breck, D. W.—Skeels, G. W.:* 6th International Congr. on Catalysis, London 1976, paper B4.
[75] *Wang, K. M.—Lunsford, J. H.:* J. Catalysis *24*, 262 (1972).
[76] *Moné, R.—Moscou, L.:* Proceed. 3rd Intern. Conf. Molecular Sieves, Zürich 1973, University Press Leuven.
[77] *Kerr, G. T.:* J. Phys. Chem. *72*, 2594 (1968).
[78] *Pickert, P. E.:* U. S. Pat. 3.640.681 (1972).

РЕЗЮМЕ

Для лучшего понимания механизма действия цеолитных катализаторов крекинга необходимо знать кристаллохимию цеолитов. В данном обзоре рассматривается кристаллохимия только Y-цеолитов, используемых в качестве активных компонентов в промышленных катализаторах крекинга. Подробно обсуждаются кристаллическая структура, распределение катионов решетки, процессы пригодные для получения каталитически активных кислых центров типа Брёнстэда и Льюиса, химическое строение и кислотность этих центров, а также изменения в решетке, происходящие за счет термической и гидротермической обработки.

SUMMARY

In order to understand the mechanisms of the catalytic effects of modern zeolite catalysts it is essential to obtain full knowledge on the crystal-chemical features of zeolites. In this review we are dealing with the crystal chemistry of Y zeolite exclusively used at present as active component of industrial cracking catalysts. Crystal structure, distribution of lattice cations, processes suitable to form catalytically active acidic centers of the Brönsted and Lewis type, chemical structure and acid strength of these sites, and effects of thermal and hydrothermal treatments are reviewed in detail.

Évfordulónaptár, 1979

Magyar vonatkozású kémia- és vegyipartörténeti évfordulók

5 éve

1974. nov. 11-én halt meg *Plank Jenő* vegyészmérnök, *Ilosvay Lajos* munkatársa, majd utódjaként a Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémia Tanszékének professzora. Szervetlen kémiai elemzési módszerek kidolgozása mellett a gázanalitikai munkássága volt jelentős.
1974. máj. 25-én halt meg *Retezár Árpád* vegyészmérnök, a Veszprémi Vegyipari Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékének vezetője, *Varga József* munkatársa. A kémiai technológia igen sok ágát művelte, főként a tőzeg hasznosításával foglalkozó kutatásai jelentősek.

10 éve

1969-ben vezették be a többlépcsős oktatási rendszert a felsőfokú vegyészképzésben.
1969. nov. 6-án halt meg *Balló Rudolf* vegyész, a Budapesti Műegyetem Műanyag és Gumiipari tanszékének első professzora. A Tanácsköztársaság idején a Marx-Engels Munkásegyetem tanára volt. 1922-ben Isola Művek Rt. néven üzemet hozott létre, ebben gyártottak először hazánkban műanyagot.

15 éve

1964. febr. 20-án halt meg *Austerweil Géza* vegyészmérnök. Az I. világháború idején több olcsó szükség-eljárást dolgozott ki lakkok és zsiradékok előállítására, majd Franciaországban az ioncserélő anyagok kutatásával, és *F. Joliot Curie* mellett uránizotópok vizsgálatával foglalkozott. Részt vett a francia ellenállási mozgalomban is.
1964. ápr. 24-én halt meg *Bálint István* vegyészmérnök, a Magyar Kémikusok Egyesületének vezetőségi tagja. *Than Károly*, majd *Buchböck Gusztáv* munkatársa volt. Később önálló kutatólaboratóriumot nyitott, ahol főleg a szervetlen vegyipart szolgáló eljárások kidolgozásával foglalkoztak. 1949-től a Budapesti Vegyiművek kutató laboratóriumát vezette. Számos szabadalmazott eljárást dolgozott ki.
1964. máj. 30-án halt meg *Szilárd Leó* fizikus, aki *Einstein*, majd *Fermi* munkatársaként részt vett az első atomreaktor megalkotásában. Felfedezte a fotonukleáris reakciókat és a nevéről elnevezett Szilárd—Chalmers-effektust.
1964. okt. 14-én halt meg *Schulek Elemér* akadémikus, kétszeres Kossuth-díjas analitikus, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékének professzora. A redoxi- és csapadékos indikátorok alkalmazása terén tett megállapításai kiemelkedőek. Munkásságával megteremtette a korszerű gyógyszervizsgálat alapjait.

20 éve

1959. febr. 27-én helyezték üzembe Budapesten a Hungária Vegyiművekben az első hazai PVC-gyártó kísérleti üzemet.

25 éve

1954. jún. 17-én halt meg *Győry István* gyógyszerész, a Kertészeti Tanintézet kémia tanára. A Földművelésügyi Minisztérium munkatársaként igen sokat tett a magyar konzervipar fejlesztéséért, kezdeményezésére indult meg az ónozott konzervdobozok hazai gyártása.
1954. szept. 7-én halt meg *Romwalter Alfréd* Kossuth-díjas vegyész, akadémikus, Sopronban a Műegyetem Bánya- és Erdőmérnöki Kara Elemző Vegytani Tanszékének professzora. Különösen jelentősek a szénkémiával, szénnemesítéssel kapcsolatos kutatásai.

30 éve

1949. jan. 1-én kezdte meg ipari termelését a kereskedelmi tevékenységet folytató Délkeleteurópai Iparfejlesztő Rt.-ból szervezett Műszéntermelő Vállalat.
1949. dec. 14-én írták alá a KGST alapokmányát Szófiában.
1949-ben alapították az Alföldi Kőolaj- és Gázipari Gépgyárat.
1949-ben alapították a Borsodi Vegyi Kombinátot.
1949-ben átszervezték a József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemet. A korábbi Műegyetem ettől kezdve Budapesti Műszaki Egyetem néven működik. Létrehozzák a nevében is független Vegyészmérnöki Kart, melynek nehézvegyipari szakaként Veszprémben megalapítják a Veszprémi Vegyipari Egyetem jogelődjét.
A 3600/1949. sz. rendelet ipari kutatóintézeti hálózat létrehozását határozza el. Ennek alapján alakult meg a NEVIKI, SZEVIKI, MÜKI, GYIKI és a Gumiipari Kutató Laboratórium.
1949. aug. 2-án meghalt *Hérics Tóth Jenő* vegyész, az Országos Erjedéstani és Mezőgazdasági Ipari Kísérleti Intézet igazgatója, egyetemi tanár. Nagy érdemeket szerzett a hazai mezőgazdasági iparok korszerűsítése és fellendítése terén. Élelmiszerkémiai munkássága jelentős.

40 éve

1939-ben a Magyar Ruggyantaárugyár Rt. kutatóinak sikerült műgumit előállítani. A hazai műgumigyártás megvalósítására Magyar Vegyiművek néven Rákoskeresztúron vállalatot alapítottak.
1939-ben a CHINOIN-ban előállították az első nagy jelentőségű szulfonamid készítményt, az „Ultraseptyl"-t. Ezzel világviszonylatban is az elsők között kezdték meg a szulfonamid termékek előállítását.
A Goldberger gyár anyagi támogatásával, Textilkémiai Tanszék alakult a Műegyetemen, melynek megszervezésével és vezetésével *Csürös Zoltánt* bízták meg.
1939-ben nyert oklevelet a Műegyetemen az első magyar vegyészmérnöknő: *Pogány Judit*.
1939. márc. 2-án halt meg *Hankóczy Jenő* mezőgazdasági kutató, a búza- és lisztminőség kuta-

tásának nemzetközi szakembere. Az Országos Kémiai Intézet, majd az általa szervezett Országos Gabona és Lisztkísérleti Állomás igazgatója volt. Sikérvizsgáló gépét ma is általánosan használják a lisztek minősítésére.

1939. ápr. 14-én halt meg *Winkler Lajos* gyógyszerész, akadémikus, a budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem I. sz. Kémiai Intézetének professzora, a magyar analitika első elismert nemzetközi hírű képviselője, századunkban a klasszikus analízis fejlesztésének egyik legnagyobb hazai művelője. Számos új analitikai módszert fejlesztett ki. A vízben oldott oxigén meghatározására kidolgozott módszerét külföldön is használják.

1939. szept. 30-án halt meg *Sigmond Elek* vegyész, akadémikus, a talajtan magyar klaszszikusa. A Műegyetemen 1908-ban szervezett Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék alapítója és három évtizeden át professzora volt. Évtizedekig elnöke volt a Nemzetközi Talajtani Társaság Kémiai és Alkálitalaj Bizottságának és közben az Országos Kémiai Intézetet is igazgatta. Analitikai vizsgálati módszereivel megteremtette a talajjavítás egzakt tudományos alapjait.

50 éve

1929. dec. 18-án halt meg *Kaiser Károly* vegyészmérnök, a Bakteriológiai és Közegészségügyi Központ Vegyvizsgáló Állomásának igazgatója. Bakteriológiai, élelmiszerkémiai munkássága jelentős. Foglalkozott a higany-okozta ipari mérgezésekkel is.

60 éve

1919. márc. 28-án jelent meg a Tanácsköztársaság rendelete a munkásegyetemek felállításáról.

70 éve

1909. máj. 10-én halt meg *Böckh János* geológus, a Földtani Intézet igazgatója, a hazai állami kőolajkutatás kezdeményezője, az első sikeres erdélyi olajkút-fúrás (1893) irányítója.

1909. júl. 26-án halt meg *Schenek István* akadémikus, a Selmecbányai Bányászati és Erdészeti Akadémia Kémia Tanszékének professzora. Tanártársával, *Farbaky István*nal együtt tökéletesítette az ólomakkumulátort.

75 éve

1904-ben alapították meg Sárvárott a Magyar Chardonnet Selyemgyár Rt-ot, hazánk első műselyemgyárát, amely 1927-ig működött.

A Vacuum Oil Company és a Standard Oil Company megalapította az Almásfüzítői Olajfinomítót.

1904. jan. 10-én született *Schmid Rezső* vegyészmérnök, a budapesti Tudományegyetem magántanára, a magyar spektroszkópiai kutatások egyik megalapítója és úttörője.

80 éve

1899. máj. 29-én született *Cholnoky László* akadémikus, a pécsi Orvostudományi Egyetem Kémiai Tanszékének vezetője. *Pregl* tanítványaként elsőnek alkalmazta hazánkban a szerves mikroanalízis módszereit.

1899. nov. 14-én halt meg *Hidegh Kálmán* gyógyszerész, orvos, főreáliskolai tanár. A szénvegyületek kémiájának oktatásával foglalkozott, a MTA megbízásából pedig a nevezetesebb ásványfajok analízisét végezte el.

90 éve

1889-ben épült fel a Schottola-féle üzem, a Magyar Ruggyantaárugyár elődje. Ez volt az első jelentős magyarországi gumigyár.

1889-ben született *Götz Irén* vegyész, az első magyar női egyetemi tanár.

1889. máj. 14-én született *Zechmeister László* vegyészmérnök, a Műegyetem, majd a pécsi Orvostudományi Egyetem kémiatanára. Nagy jelentőségűek a karotinoidokkal és a cellulóz fokozatos lebontásával kapcsolatos kutatásai, de világviszonylatban is jelentősek a kromatográfiás eljárások fejlesztése terén *Cholnoky Lászlóval* közösen elért eredményei.

1889. szept. 16-án született *Kiss Árpád* Kossuth-díjas vegyész, akadémikus, a szegedi József Attila Tudományegyetem Vegytani Intézetének sok éven át volt professzora. Fizikokémikusként elsőnek foglalkozott hazánkban a Brönstedt—Lowry-féle sav-bázis elmélettel. Intézetében létesült az első elektrokémiai korróziós kutató csoport hazánkban.

1889. nov. 27-én született *Finkey József bánya*mérnök, akadémikus, műegyetemi tanár. Alapvető munkát végzett a szén- és ércelőkészítés ásványtani és kémiai elméletének kidolgozása terén.

1889. dec. 31-én született *Bodnár János*, a debreceni egyetem Orvosi Vegytani Intézetének vezetője. Növénybiokémiai kutatásaival a kémiai növényvédelem alapjait teremtette meg hazánkban.

100 éve

1879. febr. 24-én született *Hankóczy Jenő*, a búza- és lisztminőség kérdésének nemzetközi szakembere.

1879. ápr. 18-án született *Széki Tibor* vegyész, akadémikus, Kolozsvárt *Fabinyi Rudolf* munkatársa, majd a Szegeden újonnan alapított Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékének vezetője. Több évig volt a Magyar Kémikusok Egyesületének elnöke. Főleg a színezékek kémiájával foglalkozott, de jelentősek a trombózis elleni gyógyszerek előállítására végzett kísérletei is.

1879. máj. 30-án született *Bodrossi Lajos* tanügyi főtanácsos, a középiskolai kémiai oktatás szakfelügyelője a budapesti tankerületben 1928—1942 között.

1879. júl. 16-án született *Mauthner Nándor* vegyészmérnök, a budapesti Tudományegyetemen a szerves kémia magántanára. Főként a glükozidok és ketonok szintézisével foglalkozott.

110 éve

1869-ben alapította meg *Vedrődy Vendel* az első hazai kémiai kutatóintézetet, a Debreceni Vegykísérleti Állomást, amely a kor igényeinek megfelelően, a mezőgazdasági termeléssel kapcsolatos kémiai kutatásokat folytatott.

1869-ben létesítették a Magyar Földtani Intézetet a gazdaságilag fontos ásványi kincsek kutatásának állami irányítása céljából. Az Intézetnek jelentősége volt a hazai vegyész analitikus-képzésben is.

1869-ben jelent meg a Természettudományi Közlöny első száma.

1869. febr. 15-én született *Buchböck Gusztáv* vegyész, akadémikus, a budapesti Tudományegyetem III. sz. Kémiai Intézetének vezetője. Fiziko-kémiai munkássága, ezen belül az elektrolitek vezetőképességével kapcsolatos kutatásai jelentősek.

1869. jún. 16-án született *Matolcsy Miklós* gyógyszerész, a Gyógyszerészeti Intézet professzora. *Winkler* oxigénmeghatározási módszerét levegőben levő oxigén meghatározására is alkalmassá tette. Ő állította össze az első magyar gyógyszerészi bibliográfiát.

1869. aug. 29-én született *Hári Pál* orvos, a hazai biokémiai kutatások egyik megteremtője. A kolorimetriás módszerek fejlesztése mellett főként az anyagcserével és a hemoglobin spektrofotometriás vizsgálatával kapcsolatos munkái jelentősek.

1869. okt. 14-én született *Tangl Károly* akadémikus, az Országos Mérésügyi Hivatal igazgatója, a budapesti Tudományegyetemen a kísérleti fizika professzora. Kémiai szempontból különösen az aromások dielektromos állandójának meghatározása érdekében kifejtett fiziko-kémiai munkássága jelentős. Intézetében kezdődött meg a kozmikus sugárzások kutatása Magyarországon.

120 éve

1859. szept. 6-án született *Muraközy Károly*, a budapesti Kereskedelmi Akadémia kémia tanára. *Than Károly*, majd *Ilosvay Lajos* munkatársaként főként gázreakciók tanulmányozásával foglalkozott.

125 éve

1854-ben *Otrobán Nándor* Brassóban megalapította az első magyarországi kőolajfinomító gyárat, amely szakaszos üzemben, Magyarországon készült berendezésekkel, romániai nyersolajat dolgozott fel.

1854. márc. 2-án született *Hankó Vilmos* akadémikus, reáliskolai kémiatanár, majd főreáliskolai igazgató, a mezőgazdasági kémia jeles művelője.

1829. júl. 23-án született *Preysz Mór* akadémikus, a pesti Főreáliskola kémia tanára, a gázvilágítás hazai bevezetésének úttörője. Kezdeményezője volt az ivóvíz rendszeres ellenőrzésének, és már 4 évvel *Pasteur* előtt (1861. nov. 13-án) javasolta a borok „pasztőrözéses" csírátlanítását.

250 éve

1729. okt. 16-án született gr. *Batthyány Tivadar*, a műszaki, gazdasági terveiről ismert haladó szellemű földbirtokos, aki manufaktúrákat létesített és ennek során a most Burgenlandhoz tartozó Borostyánkőn létrehozta az első hazai vegyigyárat, amelyben főleg kénsavat, továbbá ként, rezet, cinket, antimont, cinóbert stb. gyártottak.

Költő K. László

Szerkeszti: PÁLFALVI ALADÁRNÉ

Kémia — tény vagy fikció?

Néhány gondolat a kémia oktatásáról

R. J. GILLESPIE*

A cikk írójáról, R. J. Gillespie professzorról, aki Kanadában, az ontariói McMaster University-n oktat, a hazai kollégák elsősorban az 1972-ben megjelent „Molecular Geometry" c. könyve alapján, mint elméleti kémikust ismerik. Ezért különösen érdekes, hogy ő látja túlságosan elméleti jellegűnek a jelenlegi kémiaoktatást. Egyetértünk-e a felvetett problémákkal és azok jelentkeznek-e hazánkban is? Szerkesztőségünk úgy gondolta, hogy a cikk mindenképpen gondolatébresztő és vitára késztető. Várjuk olvasóink hozzászólását.

(A szerkesztő)

Napjainkban túlsúlyba került a kémia elméletének oktatása és ez a tények mellőzéséhez vezetett. Véleményem szerint a kémiaoktatás napjainkban igen nehéz helyzetbe került. Ez különösen áll az alap- és bevezető oktatásra, ahogyan a főiskolákon és az egyetem első vagy második évében tanítják. Ezen szomorú állapot elsődleges oka a kémiai ismeretek mennyiségének állandó növekedésében és bonyolultságában rejlik és abban a tényben, hogy nekünk nem sikerült ezzel a nagy anyagmennyiséggel megbirkóznunk.

Különböző jelek utalnak arra, hogy a bevezető kémiai tanfolyamaink általában nem sikeresek. Egyik ilyen jel az, hogy nem elég sok jó hallgató érdeklődik a kémia iránt. Meggyőződésem szerint a kémiát, mint szakmát választó hallgatók száma és kvalitása csökkenő tendenciát mutat. Mintegy egy évvel ezelőtt tagja voltam egy olyan bizottságnak, mely az 1967. évi Országos Kutatási Tanács Tudományos Ösztöndíjára pályázó jelölteket szelektálta, amely ösztöndíjat az ország 50 legjobb fiatalja kapta, hogy az általuk választott bármely egyetemen lehetővé tegyék számukra felsőbbfokú tanulmányok végzését.

Nemcsak a kémiában érdekeltek relatív kis száma lepett meg, hanem az a tény is, hogy az ő kvalitásuk észrevehetően alacsonyabb volt a más tudományterületek iránt érdeklődőkénél. Véleményemet más kollégám is osztotta a bizottságban, és ennek eredményeképpen meglehetősen kevesen nyertek ösztöndíjat kémiai tanulmányok céljára.

* Megjelent az International Newsletter on Chemical Education 1977. májusi számában

Természetesen előkészítő tanfolyamainkon még nagy számban vesznek részt hallgatók. 1974—1975-ben 28 864 diák ért el ötös színvonalat kémiából a 13. osztályban Ontarióban és a létszámnak közel a fele (14 177) hallgatta az első évet az ontariói egyetemen 1975—1976-ban. Azonban ez a nagy szám nagyrészt abból a tényből ered, hogy a kémia ma is kötelező tárgy sok egyetemi kurzushoz, valamint biológiai, orvosi és mérnöki tanulmányok folytatásához. Bevezető tanfolyamaink nemcsak hogy nem vonzzák hallgatóinkat a kémia felé, hanem azoknak, akik más területre készülnek, de szükségük van a kémiára — nem adnak valós képet a modern kémiáról.

A robbanásszerű információnövekedés problémája

Meglepő, de mégis a szomorú igazság az, hogy az utóbbi 20—30 évben a kémiában végbement nagyfokú fejlődés inkább egyike a jelen problémák okainak, semmint vonzereje a kémiának. A kémiában az információmennyiség rendkívüli sebességgel nő. Még a legkiválóbb diák esetében is csak arra van mód, hogy az anyagnak csak egy kis részét tanítsák meg, ezért igen szigorú tananyagszelekcióra van szükség. Az anyag kiválasztása és leghatásosabb továbbadása jól ismert nehézség a kémia oktatói számára. Számos világos jele van ezen probléma komolyságának. Ezek közül az egyik, hogy igen nagy számban jelent meg kémia könyv az első évesek számára. Nyilvánvalóan azért, mert sok kémiatanár annyira elégedetlen a forgalomban levő könyvekkel, hogy újat írnak ők maguk, s talán kissé meglepődnek, mikor az nem lesz olyan kelendő, jóllehet meg vannak győződve, hogy megtalálták az egyetlen módját, hogyan kell az előkészítő tanfolyamon oktatni. Ezek az írók főiskolai és egyetemi előkészítői szinten, a lehetetlennel próbálkoznak. Nem kívánom azt a benyomást kelteni, hogy lehetetlen jó egyetemi előkészítő kémia kézikönyvet írni, mint ahogy valóban volt néhány ügyes próbálkozás. Azonban ez lehetetlen, ha valaki kielégítően próbál foglalkozni mindazokkal a területekkel, amelyek az idők folyamán a 12. és 13. osztályok, valamint az első éves egyetemi tanfolyamok részévé váltak.

A felmerült probléma másik jele az a reakció, amelyet néhány kollégánk az első évesek oktatásával kapcsolatban mutat. Panaszkodnak, hogy túl

sok olyan anyagrész van, amelyet nem tudnak, vagy nem értenek eléggé ahhoz, hogy tanítsák, a szerves kémikus nem akarja oktatni a kvantummechanikát vagy a termodinamikát, és a fizikokémikus nem akarja tanítani a leíró szervetlen kémiát vagy a szerves kémiát. És valóban, ha ez az anyag túlságosan nehéz vagy ismeretlen kollégáink számára, igen komoly megfontolás tárgyává kell tenni, hogy vajon szerepelnie kell-e az előkészítő tanfolyam anyagában. Azt is mondhatjuk, hogy talán túl szerények képességeiket illetően, vagy nincs kedvük a mintegy 200 diák elé kiállni a katedrára. Lehet ugyan némi igazság ezen magyarázatokban is, azonban vannak egyéb bizonyítékok is, melyekre a későbbiekben utalok, hogy néhány olyan kémiatanár, akik kézikönyveket is írtak, nem értik teljesen azt a tárgyat, amelyről írnak. Akkor hogyan várhatnánk el a diákoktól, hogy értsék ezt az anyagot?

Kísérletek a probléma megoldására

Hogyan próbálták a kémiatanárok megoldani a mindig növekvő tananyag problémáját? Elsősorban és nyilvánvalóan a kézikönyvek terjedelmének növelésével. *G. P. Haight* írja, hogy 1900-ban egy első éves szerveskémia könyv 200 oldalas volt, ma pedig legalább 1200 oldal terjedelmű.

Másodsorban megkíséreltünk segíteni a diákoknak, hogy megbirkózzanak a rendkívül megnövekedett anyaggal számos újítási rendszerrel, audiovizuális eszközökkel, mint pl. filmek és audiovizuális programok, egyénekre szabott tanulási rendszerek, programozott könyvek, számítógépek használata, állandó tutorközpontok stb. Ezeknek a tanulást elősegítő erőfeszítéseknek legnagyobb része rendkívül dicséretre méltó és a tanártól és diáktól függően néhány vagy mind igen hasznos. Mindazonáltal ezek csak csökkentik a problémát, azonban nem hoznak gyökeres változást. Életben tartják a pácienst, de nem gyógyítják meg. És valóban, ezen oktatási segédeszközökkel való foglalatoskodás sok tanár figyelmét elvonta a valódi problémától, amely mint korábban utaltam rá, a tananyag csökkentése szelektálással. A tananyag szelektálása mind mennyiségileg, mind pedig minőségileg végül is a legfontosabb probléma. Hogy lehet legjobban előadni az anyagot, az lényeges kérdés, de csak másodlagos gond.

A harmadik és a növekvő tananyag problémáját megoldandó kísérletek közül a legfontosabb volt néhány biztos alapelvet kiválasztani, ezekre koncentrálni és a tanfolyamot erre építeni. Ezt próbálták meg az USA-ban mintegy 15 évvel ezelőtt kidolgozott új előkészítő tanfolyamokon; pl. Chem. Study és a Chemical Bond Approach (CBA). Ezek a tanfolyamok bizonyos mértékig a régimódi tanfolyamok reakciójaként jelentkeztek, melyek hírük szerint tények unalmas felsorolások voltak: a réz-szulfát kék, a vízmentes réz-szulfát fehér, a kénsav elszenesíti a cukrot, a kén-hidrogén záptojás szagú stb. Ezzel szemben a főiskolai és egyetemi előkészítő kurzusok nagy súlyt kezdtek helyezni a kémia úgynevezett alapelveire.

Az indok alapvetően egészséges volt, *az elvek ismerete nagyon megkönnyíti a tények megértését és megtanulását.* Ezek a tanfolyamok fontos előrelépést jelentettek és kétségkívül sokat tettek azért, hogy felkeltsék az érdeklődést a kémia és a kémiatanítás iránt. Úgy vélem azonban, hogy az inga nagyon kilengett, és fel fogjuk ismerni az elméleti kémián alapuló kurzusok hátrányait. Például *az elmélet túlzott hangsúlyozása a tények mellőzéséhez vezetett — sőt ahhoz az állásfoglaláshoz, hogy nincs szükség a tények megtanulására* — minthogy azok az elméletből levezethetők vagy megfelelő könyvben kikereshetők. *Tulajdonképpen a tények megtanulása kissé kiment a divatból.* Amikor az első évfolyam hallgatóinak azt mondom, hogy meg kell tanulniuk (megtanulni: úgy értendő, hogy kívülről tudni) a periódusos rendszer nagy részét, azaz főbb körvonalait és a legfontosabb elemek helyeit, csodálkozással és hitetlenül reagálnak. Miért zaklatom őket?

A periódusos rendszer ott van az előadóterem falán vagy a kézikönyv borítólapján. Nem fogadják el, hogy nem elegendő leolvasni a periódusos rendszerről, hogy pl. a foszfor az V. csoportba tartozik, hanem az a fontos, hogy az ember fejben tartsa annak helyzetét és kapcsolatát a körülötte levő elemekkel. Ennek az a célja, hogy jobban megértse vagy legalább elképzelje a kémiáját és kémiájának kapcsolatát a szomszédos elemekével. A periódusos rendszer a vegyész munkaeszköze és legpraktikusabb, ha a fejében hordja.

A kémia alapfogalmai

Eltértem azonban fő témámtól, mely szerint az elemi kémia elsősorban a kémia alapfogalmainak tárgyalását adja. Ha a tipikus első éves kémiakönyveket megnézzük, arra a következtetésre jutunk, hogy alapfogalmaknak a következők tekintendők: atomos szerkezet, vegyérték és kémiai kötés (beleértve a kvantummechanika alapjait), a gázok kinetikája, a kristályos állapot, kémiai egyensúly (savbázis és redoxi egyensúlyok), termodinamika és reakciókinetika. Ezeken kívül sok könyv még egy vagy több fejezetet tartalmaz az elemek összehasonlító kémiájáról és egy fejezetet a szerves kémiáról. Ilymódon kevés, néhány esetben nagyon kevés leírókémiát tartalmaz egy átlagos kézikönyv, jóllehet tapasztalataim szerint az alapfogalmak megfelelő tárgyalása a tanár idejének legalább 90%-át igénybe veszi, és csak nagyon vázlatosan tud foglalkozni azzal, amit én valódi kémiának nevezek: kémia, melynek megértését vannak hivatva segíteni az alapfogalmak.

Nézetem szerint nem az alapfogalmak önmaguk alkotják a kémiát. A termodinamika, kinetika és kvantummechanika fizikai területek, amelyek különösen hasznosnak bizonyultak a kémiában és valóban a vegyész munkaeszközei között szerepelnek — azonban, ismétlem, ezek nem önmagukban képezik a kémia tárgyát. Ezek az eszközök csak addig hasznosak, amíg bizonyos tényeket segítenek megértenünk és magyaráznunk. *A kémia az anyag különböző formáinak, valamint azok átalakulásának tudománya, más szavakkal az anyagok tulajdonságainak és egymásra hatásának tudománya.*

Új anyagok készítése, valamint azok tulajdonságainak tanulmányozása a vegyész egyik fő tevékenysége, akár az iparban dolgozik és új félvezetőt vagy gyógyszert stb. állít elő, akár kutató (elméleti) ember, aki csak azért állít elő új vegyületeket, hogy megvizsgálja egy korábban ismeretlen elemkombináció viselkedését. Az alapfogalmakra épülő tipikus kémia kurzus tragédiája, hogy a hallgatónak, aki nem foglalkozik többet kémiával — és ilyen a hallgatók döntő többsége — soha nem lesz módja meglátni, hogy ezen alapfogalmak hogyan alkalmazhatók az igazi kémiában. Véleményem szerint soha nem fogja tisztán látni, hogy mi is valójában a kémia. Soha nem ismeri meg az új létrehozásának izgalmát, valami olyanét, amit még soha senki nem látott, azaz a kémiában az alkotás tevékenységét, amely egyike azon sajátságoknak, melyek megkülönböztetik a kémiát a biológiától, fizikától és más tudományoktól. A kémiát meglehetősen absztrakt elméletek gyűjteményének tekinti, amelyeknek láthatóan semmi hasznos vagy praktikus vonatkozásuk nincsen.

A kémia alapfogalmai és alapelvei a tárgy nyelvtanjának tekinthetők. Ha egy tanuló egy idegen nyelvnek csak a nyelvtani szabályait tanulta meg, soha nem fogjuk azt mondani róla, hogy elsajátította azt a nyelvet. Ehhez szüksége van még kiterjedt szókincsre is. A kettő együttes ismeretében tudja csak értékelni a nyelv szépségét és irodalmát. Érdekes, hogy a diákok idegen nyelv tanulása esetén elfogadják azt a tényt, hogy sok szót kell megtanulniuk, míg a kémia szókincsét nem akarják elsajátítani. Pedig csakis ha összekötjük a szókincset — a kémia tényeit — a nyelvtani szabályokkal — alapfogalmakkal és elméletekkel — leszünk abban a helyzetben, hogy megértsük a kémiát és értékeljük finomságát. A kémia alapfogalmai közül *az előkészítő tanfolyamokon meglehetősen kis számban tanított tények általában a fogalmak megfelelő illusztrálására szolgálnak, és sok más tény, főleg azok, melyek nem illenek bele jól az elméletekbe, rendszerint kimaradnak.* Bevezető kémiatanítási módszereink igen nagy hasonlóságot mutatnak a régimódi nyelvoktatással, amely szerint a fő hangsúlyt a nyelvtantudásra kell helyezni, példamondatokat kell fordítani, melyek a nyelvtani részt illusztrálják, s amelyek a legtöbb esetben a mindennapi beszéd számára teljesen feleslegesek.

Tények vagy elméletek

Cikkem címe: „Tény vagy fikció". Véleményem szerint ma *túl sok a fikció és kevés a tény.* Ezzel nem azt akarom mondani, hogy minden elmélet fikciónak (kitalálás) tekintendő. Néhány, mint pl. a termodinamika törvényei és a kvantummechanika alapfogalmai egészen alapvetőek, és kétségkívül mindig is részét fogják képezni a kémiának. Mások sokkal rövidebb életűek, és ezek képezik a kémiának azt a részét, amit a kémia fikcióinak nevezek. Ezek között vannak pl. *a vegyérték és a kémiai kötés jelenlegi elmélete, a molekulák reaktivitásának elmélete.* Mindezeket valószínűleg 5, 10 vagy 20 éven belül más elméletekkel helyettesítik. Úgy vélem, túl nagy hangsúlyt kapott az elmélet és különösen az elméleti elképzelések tanítása, míg a tényeket kevéssé oktatjuk.

Vizsgáljuk meg ezen tendencia néhány sajnálatos eredményét. A tényeket nem értő tanulást, melyet a kémia tananyag újítói az utóbbi 15—20 évben nagyon helytelenítettek, felváltotta az elméletet meg nem értő tanulás — de a tények legalább hasznosak lehettek hallgatónak, míg az elméletek tények nélkül gyakran félreérthetők és haszontalanok a vizsgák letételétől eltekintve. Nem biztatjuk diákjainkat, hogy úgy értékeljék az elméletet, hogy az a tények megmagyarázására szolgál. Az elméletek affelé tendálnak, hogy a hívők által feltétel nélkül elfogadott tízparancsolat szerepét játsszák. Ennek nagyon káros következményei lehetnek.

A oktett szabály és a nemesgáz-vegyületek

Vegyük példának a *G. N. Lewis* által kidolgozott oktett szabályt, mely az elemek vegyértékére vonatkozóan ad magyarázatot. Minthogy úgy tudták, hogy a nemes gázok nem képeznek vegyületeket és mindegyiknek a külső héján 8 elektron van, *Lewis* azt a következtetést vonta le, hogy egy 8 elektronos külső héj — oktett — nagyon stabil elektronkonfiguráció. Így javasolta az oktett szabályt, mely szerint az elemek általában úgy képeznek vegyületeket, hogy nyolc elektront tartalmazó külső elektronhéjat alakítanak ki. 30 vagy 40 évvel később, de még a nemesgázok vegyületeinek felfedezése előtt, ha egy diákot vagy gyakorló vegyészt megkérdeztek, hogy a nemesgázok miért nem képeznek vegyületeket, valószínűleg azt felelte volna, hogy azért, mert stabil nyolcas elektronszerkezet van az elektronhéjukon.

Itt az elmélet helyettesítette a tényeket, melyek annak megalkotásához vezettek. Kétségtelen, hogy a nyolcas szabálynak a vegyészek által feltétel nélküli elfogadása késleltette a nemesgázok vegyületeinek felfedezését. Kérdezhetnénk, hogy a vegyészek miért nem látták azt a periódusos rendszerből nyilvánvaló tényt, hogy a xenon és kripton képezhetnek fluoridokat és oxidokat? Azt hiszem vakságukért részben az a tény hibáztatható, hogy az oktett szabályt tanították nekik és ők fenntartás nélkül elfogadták. Elfelejtkeztek arról, hogy a nyolcas szabály az inert gázoknál megfigyelt reakcióképesség hiányából alakult ki és ezért nem megfelelő magyarázat inert voltukra.

Ez az idea később elméleti alapot is nyert és a kvantummechanika bevezetésével bizonyára még tekintélyesebbnek tűnt, mert azt lehetett mondani, hogy a nyolcas konfiguráció megfelel a betöltött *s* és *p* alhéjaknak és ezért stabil. Rendkívüli emberre volt szükség, *Linus Paulingra*, akinek volt bátorsága elfogadott elméleteket megkérdőjelezni és 1933-ban megjósolni a nemesgázok vegyületeinek létezését a periódusos rendszer más csoportjaiban ismert vegyületekből történő extrapolálással. Sajnos, a vegyészek nagy részének gondolkodását megfertőzte az oktett szabály, úgyhogy nagyon kevés kísérlet irányult a Pauling-féle feltételezés igazolására és ténylegesen 1962-ig nem is

fedeztek fel nemesgáz-vegyületeket. Ki kellett várni egy új vegyészgenerációt, míg az első xenon-vegyületet *Neil Bartlett* előállította British Kolumbiában. *Bartlett* 1933-ban, éppen *Pauling* felfedezésének évében született. 1963-ig a kémikusok a nehezebb nem fémek nagy vegyértékű vegyületeit az oktett szabály alóli ritka kivételnek tekintették, ahelyett, hogy arra következtettek volna, hogy az oktett szabály nagyon korlátozva alkalmazható a nehéz elemekre. Csak napjainkban, mintegy 13 évvel a nemesgázvegyületek felfedezése után kezdik a vegyészek elfogadni, hogy az oktett szabály, amely sok kézikönyv szerint nagy jelentőséggel bír, tulajdonképpen a periódusos rendszer öt elemére alkalmazható: szén, nitrogén, oxigén, fluor és neon. Érdekes elgondolkozni azon, hogy a vegyértékelmélet fejlődése milyen más fordulatot vett volna, ha *Ramsay* 1898-ban argon helyett inkább egy xenonmintát küldött volna *Moissan*-nak, hogy megvizsgálja, képes-e az vegyületet képezni a fluorral, amelyet éppen akkor sikerült előállítania. *Moissan*, aki kiváló kísérletező vegyész volt, feltehetően sikerre vitte volna a kísérletet, hiszen a fluor és xenon könnyen vegyülnek hevítés hatására.

Vegyérték és kémiai kötés

Nyilvánvaló, ha több tényt akarunk tanítani — többet abból, amit én „valódi kémiá"-nak nevezek — valamit el kell hagyni. Arra a javaslatra, hogy valamit ki kell hagyni a tananyagból, a tanárok általános reakciója az, hogy lehetetlen; már így is túl sok minden marad ki és minden amit tanítanak, abszolút lényeges. És mégis, valamit ki kell hagyni nemcsak azért, hogy helyet adjon a valódi kémiának, hanem azért is, mert a jelenlegi tanterv túl sok anyagot tartalmaz. *Szerintem ki lehet és ki kell hagyni a termodinamikát bármely középiskolai vagy elsőéves egyetemi kurzusból*, nemcsak azért, mert az túl elvont a kezdő hallgatók nagy többsége számára, hanem mert egyszerűen nincs idő annak igazolására. Egy másik terület, ahol drasztikus szelektálást lehet végezni *a vegyérték és a kémiai kötések területe*, és minthogy ez a rész különösképpen érdekel, ebben a témában szeretnék elmélyedni.

Senki nem tagadja, hogy a kvantummechanika a kémiai kötések megértéséhez alapvetően szükséges, mégis én úgy vélem, hogy *a kvantummechanika nem alkalmas arra, hogy középiskolai vagy kezdő egyetemi kurzusok anyaga legyen*. Az 1960-as évek irányzata az volt, hogy kíséreljük meg a vegyérték és a kémiai kötés kifinomultabb magyarázatát részletesebben tanítani a főiskolákon. Így az anyag egyre elméletibb jellegű lett. Egyszerűen nincs idő arra, hogy igazolják a kvantummechanikát, amely a termodinamikához hasonlóan elvont és nehéz téma.

Vizsgáljuk meg, milyen fogalmakkal kell egy diáknak megismerkednie bármilyen tanfolyamon, amely a vegyértékkel és a molekulaszerkezettel foglalkozik:

— bizonytalansági elmélet;
— hullámfüggvény,
— Schrödinger-egyenlet;
— az elektronok eloszlásának valószínűsége;
— kvantumszámok, elektronspin;
— Pauli-féle tilalmi elv;
— atompályák, *s*, *p* és *d* pályák relatív energiái;
— molekulapályák;
— hibridáció.

Mindezeket a nehéz fogalmakat csak többé-kevésbé, nagy vonalakban érintik és ha esetleg sor kerül az irányított pályák és a molekulaszerkezet magyarázatára is, rendszerint csupán annyi idő áll rendelkezésre, hogy a H_2O, NH_3 és CH_4 vegyületekről essen szó. Meglehetősen sok időt vesz igénybe ez az anyagrész, és a kezdő hallgató nem igen érti meg még így sem. *A Schrödinger-egyenletet „kiveszik a kalapból", legyintve a hullámegyenletekre*, amelyekről a hallgató feltehetően soha nem hallott még, azután éppolyan bizonytalanul beszélnek a megoldásról. A diákoknak nincs megfelelő matematikai képzettségük ilyen egyenlet megoldásának megértéséhez, még ha van is idejük átrágni magukat rajta. Így tehát egyszerűen megállapítást nyer, hogy ezek a megoldások a kvantumszámokhoz és a hidrogénatom orbitáljához vezetnek. Végül odajutunk, hogy adhatunk némi „magyarázatot" a kémiai kötésre és a molekulaszerkezetre. A szituáció tragédiája az, hogy nem számít, mennyit mond a tanár és a könyv szerzője a témáról, végül a hallgatóknak el kell fogadniuk valódi megértés nélkül a pályaformákat, amelyen az egész molekulaszerkezet elmélete nyugszik. Tehát *a tények megértés nélküli tanulását — amelyről mindenki panaszkodott — egyszerűen felváltotta az elméletek megértés nélküli tanulása* —, olyan elméleteké, amelyek 20 éven belül elavultakká válnak, és nem is lesz érdemes tudni őket, még ha a diák esetleg emlékezne is rájuk.

Az az erős gyanúm, hogy azok a diákok érnek el jó eredményt az alapvető kémiakurzuson, akik megtanulják az egész anyagot kívülről és felelevenítik azt a vizsgán vagy a teszt megoldásakor. Az igazán éles eszű diákok, akik komolyan megpróbálják megérteni az anyagot, vagy nagyon sok időt vesztegetnek el arra, ami számukra lehetetlen feladat, úgyhogy sikertelenül vizsgáznak, vagy még valószínűbben arra a következtetésre jutnak, hogy nem képesek megérteni az anyagot és minimális tudással igyekeznek levizsgázni és más tudományt művelni: biológiát, fizikát vagy egyebet.

Hibridizáció

Az anyag tárgyalását egyszerűsítő törekvések gyakran megtévesztő érvekhez vezetnek, melyek jó esetben félrevezetőek, rossz esetben inkorrektek. Ezekben a szerző megkísérli meggyőzni vagy talán találóbb szóval rászedni a diákokat, hogy ők számos igen nehéz és bonyolult elméletet értenek.

Vegyük például a hibridizációval kapcsolatos szokásos érveket. Ha egy szénatom egyik *s* elektronját *p* pályára képzeljük, van egy *s* pályánk és 3*p* pályánk, mindegyiken egy-egy elektron és úgy gondoljuk, hogy három kötés derékszögben, egy pedig meghatározhatatlan szögben jön létre. Most

idézek egy tipikus elsőéves könyvből — némelyek rosszabbak, kevés közülük valamivel jobb.

„Nem ez az eset áll fenn, mind a 4 kötésnek azonos energiája van, egyforma hosszúságú és a térben azonos szöget vesznek fel úgy, hogy a 4 hidrogénatom egy szabályos tetraéder csúcsain foglal helyet. A 4 kötés azonos energiájának és azonos kötéshosszának magyarázatául azt feltételezik, hogyha egy s és $3p$ pályából egyszeres kovalens kötések képződnek, akkor egy hibridizációnak nevezett pályakeveredés következik be úgy, hogy a négy atompálya négy új hibridpályává alakul. Ezeket az új pályákat sp^3 hibrideknek nevezzük. Ha ezekkel a pályákkal kovalens kötések képződnek, a molekula jellegzetes tetraéder alakot ölt, mint ahogyan azt a metánnál vagy a szulfátionnál találták."

Azután néhány sorral később ezt olvashatjuk: „A hibridizáció, amely a kötéselméletben az s és p pályák hullámfüggvényeinek matematikai kombinációjának tekinthető, felhasználható arra, hogy megmagyarázza a kötések térbeli orientációját egy sor olyan esetben, amikor a központi atom egynél többféle pályát használ a kötés kialakításához."

Más szóval az sp^3 hibridizációt azért posztulálták, mert a metán tetraéderes és aztán az sp^3 hibridációt magyarázatként adják meg a metánmolekula tetraéderes formájára. Eltekintve ezeknek a hibridizációról szóló érveknek önmagukba visszatérő voltukról, tele vannak téves értelmezésekkel. Nemcsak ebben a könyvben, hanem sok másban is olvashatjuk, hogy a hibridizáció „megjelenik". Ez persze teljesen inkorrekt, *hiszen a hibridizáció nem jelenség, hanem egyszerűen matematikai eszköz*, amely abból áll, hogy az atompályák megfelelő lineáris kombinációit leírja, azért, hogy a lokalizált molekulapályákat megszerkeszthessük a molekulán belüli kötések illusztrálására. Azt a helytelen szemléletet, hogy a hibridizáció jelenség, még megerősítik az atom- és hibridpályák alakjáról nyújtott helytelen diagramok. A diagramok nem reprezentálják sem az elektronsűrűséget vagy valószínűségi szinteket, sem pedig a hullámfüggvények anguláris részét.

Ha ezeknek a diákoknak az atompályák alakjáról kell, tanulniok, — véleményem szerint egyáltalán nem fontos — tanulniuk kell a korrekt elektronsűrűségről, vagy az elektron valószínűségi diagramokról is.

Ha az alapvető könyvek írói sem értik a kvantummechanikát, hogy várhatnánk el a hallgatóktól annak megértését. Mindezek a nehézségek elkerülhetők és tetemes idő takarítható meg ezeknek az az anyagrészeknek a törlésével. Kvantummechanikát és kvantumkémiát természetesen kell tanulnia minden vegyészhallgatónak, de tanulmányaik későbbi szakaszában.

A vegyérték héjelektronpár repulzió elmélet

A molekulaszerkezet és a molekulák formája alapvető és érdekes része a kémiának, amelynek szerepelnie kell az előkészítő tanfolyamon. Ezért valamilyen módszert kell találni bemutatásukra. Az a véleményem, hogy elfogadható az az érv, amelyet először *Van't Hoff* és *Le Bel* több mint 100 évvel ez előtt bizonyos szénvegyületek optikai aktivitására alapítottak, vagy egész egyszerűen a modern szerkezet meghatározási eredményekre kell hivatkozni, mint ahogy a legtöbb alapfokú könyv szerzője teszi, bár megpróbálják ezt a kvantummechanika és hibridizáció elmélet zsargonjával álcázni.

Azt is ajánlhatnám, hogy egy, a hallgatók által könnyen megérthető elméletet, pl. a vegyértékhéj-elektronpár repulzió elméletet lehetne használni. Mindössze *azt szükséges feltételezni, hogy az elektronpárok alapvetően a térben gömbszimmetrikusan helyezkednekel és hogy ezek a térrészek, amelyeket az egyszerűség kedvéért Daudel javaslata alapján „loges"-nek nevezünk, olyan messze akarnak egymástól kerülni, amennyire lehetséges.* Az elektronok viselkedésének ez a fontos aspektusa *a Pauli-féle tilalmi elv következményének tekinthető*, vagy egyszerűen olybá vehető, mint ennek az elvnek az újrafogalmazása. Ha az elektronpárokat első közelítésben gömbnek tekintjük, egyszerű érveléssel, vagy alkalmas modellek használatával levezethető az elektronpárok elrendeződése egy központi mag körül és így minden AX_0 típusú molekula alakja. Ennek a fontos tételnek a kimondásához a következő dolgok szükségesek:

A Pauli-féle tilalmi elv,
Az elektronpárok legvalószínűbb elrendezései,
AX_0 molekulák alakjai.

Új tananyag

A végső és legfontosabb kérdés — miután az elméleti anyag nagy részét kihagyjuk a tanfolyam anyagából, egy részét azért, mert szükségtelen és rossz az előadása, mint pl. a hibridizáció, más részét azért, mert ezen a fokon túl nehéz, mint pl. a termodinamika — mit tegyünk a helyére? Nem állítom, hogy én biztonsággal tudom a választ, csak azt kívánom hangsúlyozni, hogy a reánk váró feladat olyan leíró anyag összeállítása, amely bemutatja az elemek tulajdonságait, reakcióit, szintézist és molekulafelépítést, a molekulák megragadó változatosságát. *Nem számít, hogy nem mindig értjük pontosan, hogy miért ilyen vagy olyan szerkezetű egy molekula, e szerkezetmagyarázat a jövendő kémikus generáció feladata.* Annak a diáknak, aki az egyetem első évéhez eljut — tudnia kell valamit a kémia szerepéről a modern világban. Legyen némi elképzelése, arról, hogyan készülnek a közönséges fémek, pl. alumínium, vas, réz és nikkel, hogyan készül néhány nemfémes elem és azok vegyületei, pl. nitrogén, oxigén, kén, foszfor és klór. Tudnia kell valamit a vegyületek osztályozásáról, pl. savakról, mint kénsav, salétromsav, sósav és hipoklórossav; a bázisokról, mint pl. nátronlúg és ammónia, az oxidáló- és a redukáló anyagokról, mint pl. oxigén, hidrogén, a halogénekről stb. A nyersanyagokról, amelyekből elemeket és vegyületeket nyernek, azaz az ásványi rétegeket és lelőhelyeket kell ismerniük véleményem szerint a hallgatóknak. Az ásványokkal foglalkozó rész foglalja magába a légkört, a tavakat és óceánokat, beleértve az ember által

produkált összetevőket, azaz a szennyezőanyagokat és az azok által okozott problémákat is. Az ásványi leletekhez tartozik a kőolaj is, amely a petrolkémiai ipar tárgyalásához vezethet. Végül néhány más témát említve szinte találomra: műanyagok, adalékanyagok, műtrágyák, aminosavak és proteinek.

A jelenlegi tanfolyamok gyakran csak azért tartalmaznak ilyen konkrét anyagokat, hogy illusztráljanak vele egy bizonyos elméletet, pl. az ammónia-szintézist gyakran emlegetik a kémiai egyensúlyt irányító tényezők példájaként.

A megoldásra váró probléma az, hogy az anyagból megfelelő, elégséges részt kiválasszunk és összefüggően bemutassunk, hogy ezáltal a diákoknak reális fogalmat adjunk a modern kémiáról, bizonyos alapot adjunk, amellyel azokat a kémiai problémákat át tudják gondolni, amelyekkel esetleg későbbi pályafutásuk során találkoznak és át tudjanak gondolni olyan nagy társadalmi fontosságú problémákat, mint például a környezetszennyezés. Nagyon komolyan meg kell kérdőjelezni, hogy mennyire fontos a több százezer, előkészítő tanfolyamot látogató diák számára pl. a $pv = 1/3\ nmc^{-2}$ deriválása, a Van der Waals-egyenlet, a reverzibilis q és a nem reverzibilis q közti különbség, a Boltzmann-egyenlet $S = k \ln W$, a lazító molekulapályák és kristálytér hasítási energia, amelyek mind sok elsőévesek számára készült kézikönyvben megtalálhatók. Ezek olyan témák, melyeket néhány kézikönyv szerzője derekasan próbált megmagyarázni a diákoknak, de úgy érzem, hogy ezen anyag nagyrésze a szerzők saját kedvtelésére és hiúságára készült, mert minden bizonnyal a hallgatók nagy többségének befogadó képességét meghaladják. A kérdés nem az, hogy ezek a témák abszolút értelemben milyen fontosak, hanem az hogy egy előkészítő tanfolyamon, a már korábban említett témákhoz viszonyítva mennyire fontosak.

Azt mondhatják, hogy semmi mást nem tettem ebben a cikkben, mint az elméleti és leíró kémia régi ellentétét szítottam fel — és ez persze igaz. A probléma azonban még mindig itt van előttünk és a megoldásra még égetőbb szükség van, mint valaha a tényszerű anyagmennyiség növekedésének következtében.

Véleményem szerint most már életbevágóan fontos megfontolnunk, hogy ezt a leíró anyagot hogy adjuk elő oly módon, hogy tanfolyamaink a modern kémia reális és kiegyensúlyozott szemléletét adják, amely a hallgatókat a tényszerű kémia hasznos ismereteivel látja el, a tárgyban rejlő lehetőségek értékelését és kritikus magatartást ad az elméletekkel szemben.

РЕЗЮМЕ

Сообщение является переводом на венгерский язык статьи автора, опубликованной в мае 1977 г. в журнале International Newsletter on Chemical Education. По причине постоянного расширения познаний в химии и их сложности преподавание химии оказалось в затруднительном положении. Этим можно объяснить и снижение интереса к химии, числа выбирающих эту профессию и их способностей. До сих пор эту проблему пытались разрешить расширением объема настольных пособий, ведением новых методов преподавания (напр. аудиовизуальный), концентрированием преподавания основных принципов, что однако не принесло однозначно удовлетворительных результатов. Разрешение проблемы облегчилось бы, если бы преподавание основной упор сделало бы на усвоение образа мышления, вместо усвоения фактов (данных, основных понятий). Однако этот метод не должен превратиться в обучение без понятия теорий. Поэтому в преподавании химии целесообразно увеличить описывающий материал за счет принципиально-теоретического материала.

SUMMARY

This is the Hungarian translation of the paper of the author which appeared in May 1977 in the International Newsletter on Chemical Education. Chemical education is in a difficult position today because the chemical knowledge is continually extending and its degree of complexity is increasing. This fact can explain the reduction of the interest shown in chemistry and of the number and ability of those who choose this profession.

So far endeavours have been made to solve this problem by increasing the extent of handbooks, by introducing novel methods of teaching (e.g. audiovisual methods) and by concentrating teaching on the basic principles. However, no definite success has been attained. The solution of the problem might be facilitated if teaching were to stress the adoption of a mode of thinking instead of the acquisition of facts (data, basic concepts).

However, this method should not be distorted to learning without understanding the theory. Therefore in chemical education the descriptive subject-matter should be increased at the cost of theoretical principles.

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293

'79. 1. 536 — Révai Nyomda, Budapest. F. v.: Bede István

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149. 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 120,— Ft, egyes szám ára: 12,— Ft.
Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbesítő postahivatalokná!, a kézbesítőknél és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI 1900 Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215-96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.

Index: 25,541

CHINOIN

1979 MAR 7

Budapest
Alapítási év 1910

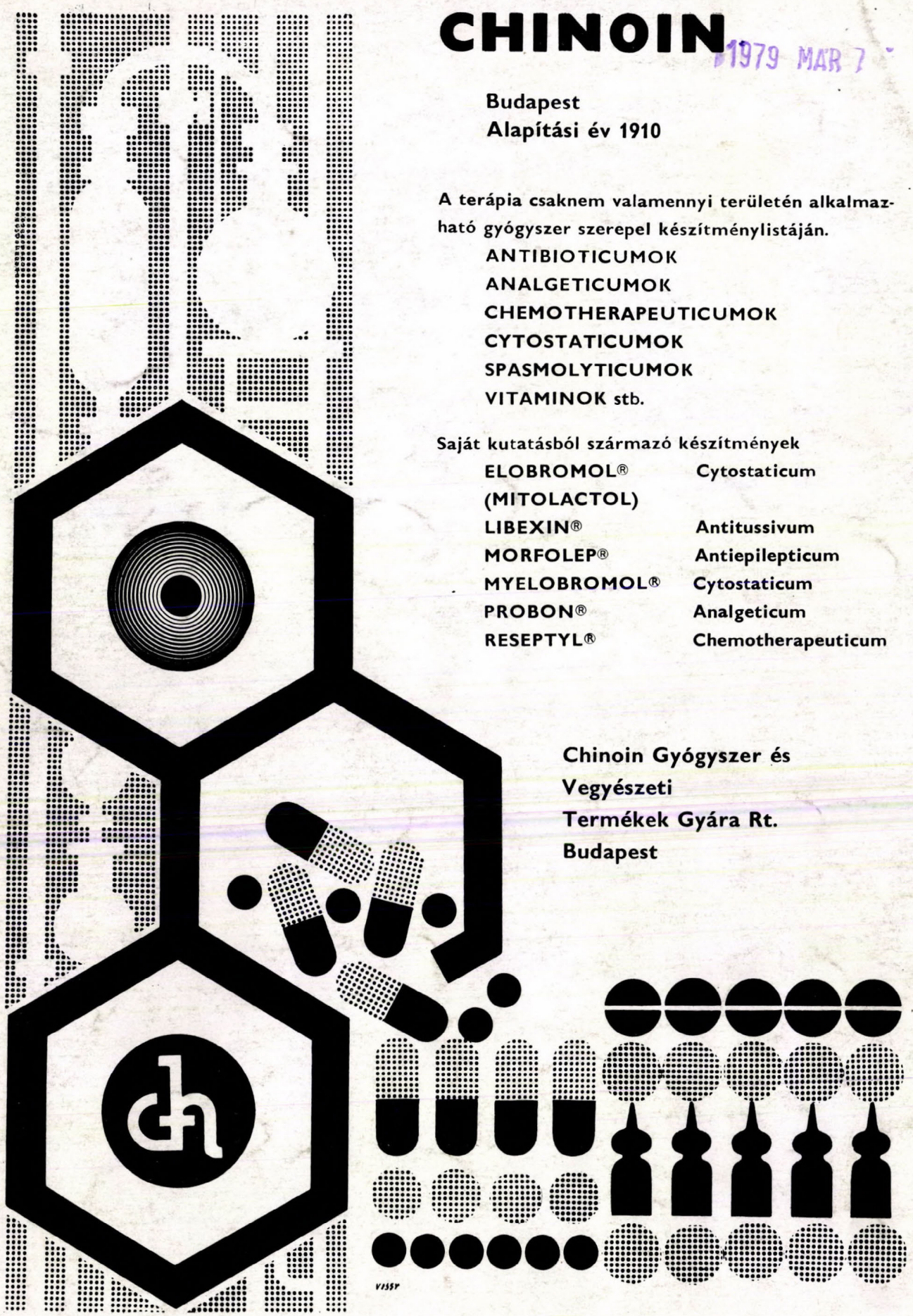
A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	Cytostaticum
LIBEXIN®	Antitussivum
MORFOLEP®	Antiepilepticum
MYELOBROMOL®	Cytostaticum
PROBON®	Analgeticum
RESEPTYL®	Chemotherapeuticum

Chinoin Gyógyszer és
Vegyészeti
Termékek Gyára Rt.
Budapest



E 6TH

magyar kémikusok lapja

1979/2

XXXIV. ÉVFOLYAM
57—108. OLDAL
MGKLAL 34 (2)
57—108 (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

XXXIV. ÉVFOLYAM 2. SZÁM 1979.

TARTALOM

Blickle Tibor—Nagy Endre: Vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezése a szerkezetelmélet felhasználásával 57

Kováts Gábor: A petrolkémia világhelyzete II. 65

Verzárné Petri Gizella—Shalaby El-Sayed Ahmed: Aromaanyagok bioszintézis vizsgálata a cickafark gyógynövényben radioaktív izotópok felhasználásával 71

Tóth Klára—Fehér Zsófia—Linder Ernő—Nagy Géza—Pungor Ernő: Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyagkioldódási tulajdonságainak vizsgálatára II. A mérőberendezés felépítése és működése, mérési eredmények 77

Beyer Hermann—K. Horváth József: Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa II. A katalitikus krakkolás mechanizmusa 84

Szergényi István—Rátosi Ernő—Cserháti Károly—Fási Mátyás: Paraffingyártásunk helyzete nemzetközi összehasonlítás tükrében 89

A kémia oktatása

Varsányi György—Balázs Lóránt: Hozzászólás R. J. Gillespie „Kémia — tény vagy fikció?" című közleményéhez 100

Ifjúsági rovat

Gulyás Tibor: Korróziós inhibitorok vizsgálata földgáz gyűjtővezetékek védelménél 102

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Бликле—Э. Надь: Математическое моделирование химических технологических систем при использовании теории структур 57

Г. Ковач: Нефтехимия в мире II. 65

Г. Верзар-Петри—А. Шалаби Эл Саед: Исследование биосинтеза ароматических веществ в Achillea millefolium ssp. Collina Becker, с использованием радиоактивных изотопов 71

К. Тот—Ж. Фехер—Э. Линднер—Г. Надь—Э. Пунгор: Разработка автоматической установки для испытания свойств растворения эффективных веществ из лекарственных препаратов, II. 77

Г. К. Бейер—Й. Хорват: Химические свойства и механизм действия цеолитных катализаторов крекинга, II. Механизм каталитического крекинга 84

И. Сергени—Э. Ратоши—К. Черхаты—М. Фаши: Положение производства парафина в Венгрии в зеркале международного сопоставления 89

Графа молодых авторов

Т. Гуяш: Испытание коррозионных ингибиторов при защите трубопроводов служащих для сборки природного газа 102

CONTENTS

T. Blickle—E. Nagy: Mathematical Modelling of Operational Systems in the Chemical Industry by Application of Structure Theory 57

G. Kováts: The Petrochemistry on the World. II. 65

Mrs. Verzár, G. Petri—A. S. Shalaby: Biosynthesis of Aromatic Compounds in Achillea Millefolium Ssp.collina Becker Using Marked Precursors 71

K. Tóth—Zs. Fehér—E. Lindner—G. Nagy—E. Pungor: Development of an Automatic Apparatus for Testing the Dissolution of Active Ingredients from Pharmaceutical Preparations II. 77

H. K. Beyer—J. Horváth: Properties and Mechanisms of Catalytic Effects of Zeolite Cracking Catalysts II. Mechanisms of Catalytic Cracking 84

I. Szergényi—E. Rátosi—K. Cserháti—M. Fási: The Domestic Paraffin Manufacturing as Reflected by the International Comparison 89

Young Author's Column

T. Gulyás: Investigation of Corrosion Inhibitors for the Protection of Natural Gas Collecting Pipe-lines 102

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Blickle Tibor—Nagy Endre: **Vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezése a szerkezetelmélet felhasználásával**

A szerkezetelmélet alkalmazását mutatják be a szerzők a vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezésében. Egy gondolkodási sémát adnak meg, amelyet lépésről-lépésre alkalmazva meghatározhatók a vizsgált rendszer független változói, a rendszert leíró megmaradási- és mérlegegyenletek. Egy konkrét példával illusztrálva megadják a rendszer algebrai leírását, a rendszert meghatározó lehetőségek mértékei közötti összefüggéseket és matematikai modelljét. A módszer különösen összetett, nehezen áttekinthető folyamatok matematikai modellezésére használható előnyösen, amelyekben a független változók és a felírandó mérlegegyenletek számának megadása igen nagy problémát okoz.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 57 (1979)]

66.021 : 51[005].001.572

Kováts Gábor: **A petrolkémia világhelyzete II.**

A cikkben a szerző adatokat mutat be a fontosabb vegyipari, illetőleg petrolkémiai termékek volumenéről, elterjedésének mértékéről. Ahol hozzáférhető adatok találhatók, bemutatja az egyes eljárásokra kiépített kapacitásokat, éves termelési adatokat főbb gazdasági körzetenként, illetőleg az egész világra összevonva. A folyamatban levő beruházások adatainak elemzése alapján felvázolja a szerző a legfontosabb termékek mennyiségének, illetőleg eljárások kapacitásnövekedésének perspektíváját. A cikk második felében az olvasó az egyes gyártási eljárások, technológiák műszaki fejlődésében tapasztalható változásokról, az esetleges technológiai áttörések valószínűségéről alakíthat ki magának képet.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 65 (1979)]

665.7 : 338(100)
665.6 : 338(100)

Verzárné Petri Gizella—Shalaby El-Sayed Ahmed: **Aromaanyagok bioszintézisének vizsgálata cickafark gyógynövényben radioaktív izotópok felhasználásával**

A szerzők $CH_3—{}^{14}COONa$ és ${}^{14}CH—{}_3COON$ a felhasználásával bioszintézis vizsgálatokat végeztek az Achillea millefolium ssp. collina Beckerben és megállapították, hogy az $CH_3—{}^{14}COONa$ kisebb mértékben és lassabban épül be az illóolaj-bioszintézisbe, mint a ${}^{14}CH_3—COONa$. Mindkettő beépülése azonban igazolja a növény hajtásának és virágzatának illóolajképző képességét. A szervek közül a virágzatban a folyamat erőteljesebb. A továbbiakban megállapították szerzők, hogy a bioszintézis néhány alifás és ciklikus monoterpénen át a biciklikus α-pinénhez és borneolhoz vezet, oxidációs folyamatként az eukaliptol (cineol) is korán jelentkezik. A szeszkviterpének közül a kariofillén megelőzi a kamazulén képződését.

[Magy. Kém. Lapja *33*, 71 (1978)]

665.348.998.2f633.811 : 633.88].098.001.4 : 543.52

Tóth Klára—Fehér Zsófia—Lindner Ernő—Nagy Géza—Pungor Ernő: **Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára II.** *A mérőberendezés felépítése és működése, mérési eredmények*

A közlemény a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszékén kialakított, gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási sajátságainak vizsgálatára alkalmas berendezésről számol be.

A cikk a berendezés felépítésének és működésének leírásán kívül néhány kísérleti eredményt tartalmaz, amely a berendezés alkalmazhatóságát kívánja illusztrálni.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 77 (1979)]

661.12—405 : : 615.015.1 : 541.8[532.731] : : 681.2[543]—52

Beyer Hermann K.—Horváth József: **Zeolit krakkkatalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa II.** *A katalitikus krakkolás mechanizmusa*

Kritikai áttekintés, amely a krakk-katalizátorok hatásmechanizmusával és a szénhidrogén krakkolási mechanizmusával foglalkozó irodalmat foglalja össze. A szerzők részletesen tárgyalják, hogy a zeolitos krakkkatalizátorok termikus előkezelésének következtében fellépő szerkezeti változásoknak milyen hatása van krakk-aktivitásukra és szelektivitásukra, és következtetéseket vonnak le a katalitikusan aktív centrumok kémiai szerkezetére vonatkozóan. A krakkolás primer reakcióinak vizsgálatai lehetőségeit ismertetik. Megállapítják, hogy a szénhidrogének krakkolása két különböző mechanizmus szerint megy végbe.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 84 (1979)]
019.941.1/.6 : 665.644.27665.644.2.097.3[549.67 : 548.1.027]

Szergényi István—Rátosi Ernő—Cserháti Károly—Fási Mátyás: **Paraffingyártásunk helyzete nemzetközi összehasonlítás tükrében**

Hazánk az utóbbi években mintegy évi 25 ezer tonnára felfutott paraffintermelésével a világ első 15 paraffintermelő országa közé került. Ennek kapcsán a közlemény összehasonlítást tesz a hazai és nemzetközi paraffintermelés kialakulása, a jelenlegi termelés és felhasználás alakulása között. Bemutatja a Magyarországon alkalmazott paraffingyártási technológiát, a hazailag forgalmazott termékeket és azok minőségét, továbbá utal a paraffin minőségével kapcsolatban még megoldandó feladatokra és a vegyipari hasznosítás bővítésének szükségességére, valamint foglalkozik a paraffinexport népgazdasági jelentőségével.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 89 (1979)]
665.637.7 : 338(439 : 100)

Gulyás Tibor: **Korróziós inhibitorok vizsgálata földgáz gyűjtővezetékek védelménél**

A szerző laboratóriumi vizsgálatokat végzett a Servo CK 323, CK 340, CK 352 és CK 364 földgázipari korróziós inhibitorokkal, melyek hatóanyaga nitrogéntartalmú szerves vegyület. A fémfelület inhibitorral való fedettségének mérésére új módszert alkalmazott, mely a védőréteg nagy elektromos ellenállásán alapul. Meghatározta a fenti inhibitorok statikus és dinamikus védőképességét, valamint a védőkoncentrációját. A vizsgálatok kiterjedtek az inhibitor védőfilm kialakulásának és lekopásának folyamataira is. Az eredmények alapján kidolgozta a folyamatos inhibitor-használat elvi technológiáját.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 102 (1979)]
621.643.2[622.691.231] : : 620.197-039.7'117 : 620.198

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

MÁSUTT IS LOPNAK. Az USA kereskedelmi minisztériumának becslése szerint 1976-ban a feldolgozóipari vállalatoktól 4,3 milliárd dollár értékben loptak el eszközöket és anyagokat. A beruházandó érték majd 5%-át lopják el vegyipari üzemek jelentős beruházással járó bővítésénél.

A legnagyobb kárt egyrészt szervezett bandák okozzák, akik alvállalkozónak álcázva, teherautóval jönnek az építési területre és az ott tárolt anyagokat olyan látszatot keltve szállítják el, mintha ez a beruházás egyik részfeladata lenne, — másrészt az orgazdakereskedők hálózata, akiknél maguk a károsult üzemek tudják raktárról megvásárolni azonnali beépítéshez szükséges szerelvényeiket.

A beruházási javak közül mindenek előtt azt lopják el, amit a tolvaj saját háztartásában használhat, tehát kéziszerszámokat, drótokat, tömlőket, csővezetéki szerelvényeket, másrészt mindazt, ami általánosan használt és a tulajdonjogot nem lehet bizonyítani, minek következtében értékesíthető (pl. rézdrót, higany).

A tolvajlás meggátlására javasolt legfontosabb biztonsági intézkedések a következők:

— a gépkocsi parkolók ne legyenek közel a beruházás helyszínéhez és attól kerítéssel legyenek elválasztva,
— csak megbízható fuvarozó vállalat gépkocsijait engedjék az építkezés színhelyére,
— a lopásnak leginkább kitett anyagokat a gépkocsi rakodóhelyektől távol tárolják,
— a beérkezett alkatrész szállítmányokat azonnal részleteiben is át kell venni és az egyes alkatrészekre azonosító számokat kell beütni,
— nagy tömegben tárolt szerkezeti elemeket, például csöveket, ibolyántúli fényben fluoreszkáló festékoldattal kell beszórni és a rakomány ellenőrzését a portánál ibolyántúli fénynél is el kell végezni,

az őröket úgy kell javadalmazni, hogy lehetőleg ne hagyják magukat megvesztegetni.

(*Forrás:* CE; 1978. júl. 17. p. 78.)

CELLAVERSENY. A műanyagmembrános sólé elektrolizáló cellákat 1960-ban kezdték kifejleszteni. Noha ez a folyamat még nem fejeződött be, világszerte már napi 500—700 tonna nátronlúgot állítanak vele elő.

A diafragmás cella katód- és anódterét azbesztlemez választja el, amely gáztömör és pórusméretével fékezi a hidroxilionok egyenáram előidézte vándorlását a katódtól az anódhoz. A membráncella válaszfala negatív töltésű kémiai csoportokat tartalmazó tetrafluoretilén és perfluorszulfonil-etoxiéter kopolimerből áll, amelyet a katolit és anolit eltérő összetétele és ennek következtében ozmotikus nyomáskülönbsége miatt Teflonhálóra erősítenek. A membránon, annak villamos töltése miatt, csak a pozitív ionok tudnak áthatolni; a katolit ennek következtében nem sólé, hanem recirkulált nátronlúgoldat, amely a sóléval táplált anolitból a membránon az elektrolizáló feszültség hatására áthatolt nátriumionokkal 28%-osra töményedik fel. A jelenleg kifejlesztett legnagyobb keményfémanódos cellák 53 kA terhelésűek és 1 tonna nátronlúgra 2,9 MW egyenáramú villamosenergiát igényelnek. A katolitot, amely csak 50 ppm konyhasóval szennyezett, még be kell párolni, hogy 50%-os nátronlúgoldatot nyerjenek; ez minden tonna nyert lúgoldatra 0,8 t víz elpárologtatását igényli. A higanykatódos cella amalgámbontójában az 50%-os nátronlúgoldat közvetlenül keletkezik (30 ppm sótartalommal), viszont minden tonna nátronlúghoz 3,1 megawatt egyenáramú villamosenergia szükséges.

Valószínű ezért, hogy mindaddig, amíg a membráncella hígabb nátronlúgját nem sikerül hőenergia bevitele nélkül (pl. inverz ozmózissal) gazdaságosan bepárolni — nagyobb beruházási költséget figyelembe véve, — a membráncella nem válik a higanykatódos cella versenytársává. Nem így áll a helyzet a diafragmás cellával, amelynek katolitjában keletkezett 11% nátronlúgot tartalmazó 15%-os sóléoldat bepárlása után nyert 50%-os nátronlúgoldatban 1—2% sótartalom marad vissza. Noha előállításához csak 2,4 MW/t NaOH egyenáramú villamosenergia szükséges, ezt az előnyt a 2,9 tonna víz/tonna 50%-os NaOH elgőzölögtetési szükséglet túlkompenzálja.

(*Forrás:* CEN; 1978. márc. 20. p. 20.)

TERMESZTETT ÜZEMANYAG. Az 50-es években Magyarországon is sikertelenül kísérleteztünk a gumipitypang meghonosításával természetes kaucsuk előállítása érdekében.

Minden kaucsuktermelő növény a légkör szénsavtartalmából módosított asszimilációs ciklussal szénhidrogént szintetizál, amelynek során a szénhidrátok csak közbeeső termékek. Fény hatására a levélzöldben végbemenő vízbontás során keletkezett atomos hidrogén a „koenzim A" közbenjöttével a cukrokat piruvinsavon, acetecetsavon és mevalonsavon keresztül izopentenil pirofoszfáttá redukálja, amiből poliizoprén származékok keletkeznek. A kaucsukfa nem alkalmas az üzemanyag termesztésre, egyrészt, mert nem aratható, másrészt, mert csak a trópusi esőerdőben nő. A félsivatagos területen megélő pitypangfélék termesztésével kísérleteznek most. A 7 hónap alatt 300 grammosra megnövő *euphorbia lathyris*-ből 8% szénhidrogén nyerhető ugyan, de az előbecsült szénhidrogén termesztési költség a nyersolaj jelenlegi árának kétszerese.

(*Forrás:* CEN; 1978. márc. 20. p. 30.)

GUMICELLÁK HALACSKÁKNAK. Amerikában a jószerével elpusztíthatatlan elhasznált gumiabroncsokat egy évtizede már nem tárolják természetcsúfító halmokban, hanem úgy tüntetik el, hogy a keleti part és a Mexikói-öböl előtt a 20—120 m mély tengerrel borított, az árapálynak és a viharnak kitett sík, és emiatt vegetációszegény kontinenslábak fölé hajózzák és ott halmokban elsüllyesztik; így a rektifikáló oszlopok szórt raschig-töltetéhez hasonló üreges mesterséges vízalatti gumiszirteket alakítanak ki.

Eddig 11 millió darab gumiabroncsból 2000 ilyen szirtet hoztak létre. A heves áramlástól védett, de tőle mégis átjárt, pangó üregekben, az elsüllyedt hajóroncsokhoz hasonlóan, a plankton jól szaporodik, a védett belső tórusz-felületeken moszatok, csigák és rákok telepszenek meg; mindez a halivadékok számára bő táplálékot nyújt; a nehéz, kemény, tengervízálló és búvóhely-labirintust alkotó gumiabroncshalom pedig megvédelmezi őket a ragadozóktól.

Amióta a gumiabroncs tengeri temetőket létrehozták, a parti halászat hozama megnégyszereződött.

(*Forrás:* TR; 1978. júl. 18. p. 25.)

BERUHÁZÁS ÉS VADÁSZAT. Arisztid gróf arról volt híres, hogy vadászaton sohasem lőtt nyulat. Nem állatszeretetből tette, hanem azért, mert lassú volt a felfogása; amire a „cikkben" rohanó nyúlra célzott és meghúzta a ravaszt: az már „cakkban" szaladt.

A nagy volumenű vegyitermékek piacán jellegzetesen váltják egymást a jó és rossz periódusok; amik azzal függenek össze, hogy az új nagykapacitású egyvonalas üzemek, belépésükkor, a rendszerint egyenletesen növekvő piaci felvevőképességgel szemben hirtelen megnövekedett termelőkapacitást jelentenek, ami az elérhető árak lemorzsolódására, illetőleg manapság, a termelési költségek növekedésénél kisebb mértékű áremelkedésre vezet.

A nyugat-európai vegyiparban most a következő vicc járja: ha bizonytalan vagy abban, hogy mire új üzemed felépül, tart-e még termékedben a konjunktúra, úgy építsd azt fel Angliában; ott annyit késnek a beruházások, hogy mire elkészülnek, éppen eléred a következő konjunktúrát.

Hazai beruházási tempónkat azért ne tekintsük erénynek!

(*Forrás:* CA 1978. aug. 18/25. p. 4.)

IZZADSÁG ÉS LELEMÉNY. Dresdner Bank 1978-ra 10 fejlett tőkésország ipari termelésének és az iparban foglalkoztatott munkaerőnek részarányát közli a jelenlegi valutaárfolyamokat figyelembe véve. Ebből az adatrendszerből az érintett 10 ország relatív ipari élőmunka hatékonysága kiszámítható. A sorrend a következő:

Ország	Ipari termelékenységi mutató, %
USA	136
Hollandia	124
NSZK	110
Svájc	107
10 ország átlaga	100
Svédország	87
Franciaország	86
Ausztria	85
Japán	84
Anglia	57
Olaszország	56

Magyarország ebben a felsorolásban, amely az izzadság és lelemény eredményét jelzi, kb. 30%-kal szerepelhetne.

(*Forrás:* Financial Times 1978. aug. 15.)

MEGKERESI A HIDEGVÍZRE VALÓT a Zürich városi vízmű, amely a hálózatában rendszeresen szolgáltatott ivóvizet, a baktériumok elpusztítása céljából, ezüstszivacson vezeti keresztül, majd steril körülmények között — a mi tejeszacskóinkhoz hasonlóan — átlátszó, literes polietilén zsákocskába tölti és a lehegesztett vízadagokat 5 éves frissességi garanciával hozza forgalomba — mai áron átszámítva — 2,50 Ft-ért; vastartalékul ajánlva ezeket városi háztartásoknak csőtörések esetére, valamint katasztrófa sújtotta területek vízellátásához.

(*Forrás:* Wiwo 1978. aug. 4. p. 78.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 2. szám

Vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezése a szerkezetelmélet felhasználásával

BLICKLE TIBOR*
NAGY ENDRE*

Az utóbbi évek nagymértékű technikai fejlődésének hatására mind nagyobb jelentőségűek az egyre összetettebb készülékkonstrukciót felhasználó új eljárások, melyek nagymértékben növelik a készülékek fajlagos kapacitását, a kedvezőbb megvalósítási körülmények, az élőmunka-ráfordítás csökkentésével növelik a műveletek gazdaságosságát. E fejlődés során egyre fontosabb területté és egyre kiterjedtebb tevékenységgé válik a vegyipari műveletek matematikai modellezése. A matematikai modellezéshez előnyben részesítettük a fizikai alapokon nyugvó modellezést. A műszaki kémiai folyamatok összetettsége, sok paraméteres változói a modellezéshez korszerű számítógépek használatát igénylik. Igen elterjedten alkalmazzák a kérdés kibernetikus megközelítését [9, 10]. E felfogástól eltérően *Blickle* [1, 2, 3] szerkezetelméleti módszerét követjük, amely a kísérletező (felhasználó) és a modellező algoritmus közötti párbeszéden alapul.

A következőkben bemutatjuk a módszer egyes lépéseit a hozzátartozó alapfogalmak definiálásával és egyes lépésekkel párhuzamosan egy konkrét műszaki példával, nevezetesen a diklór-etán előállításának elemzésével szemléltetjük a módszert.

A műszaki kémiai rendszerek leírása tulajdonságokkal és mértékekkel

A műszaki kémiai rendszerek minden esetben a tér egy jól definiált részét jelentik. A teret folytonosan kitöltő anyag — amely a műszaki kémiai rendszerek jeleit hordozza — és az anyag változásainak vizsgálata a feladatunk.

Tulajdonságok, szerkezet

A vizsgálat első lépéseként a teret kitöltő anyag vagy anyagi rendszer algebrai leírásához meghatározzuk a rendszer szerkezetelméleti modelljét. Ehhez a tér minden pontját kvalitatív anyagi tulajdonságok szerint vizsgáljuk. Megadjuk, hogy egy adott tulajdonság, ill. a tulajdonságot reprezentáló anyag a tér pontjaiban jelen van vagy nincs.

Az anyagi rendszert leíró tulajdonságokat a vizsgálatunk céljának megfelelően megválasztott ekvivalencia-relációval ekvivalenciaosztályokba (tulajdonságosztályba) rendezzük. Megfelelő ekvivalenciaosztályozás azt eredményezi, hogy bármely tulajdonságosztályhoz tartozó tulajdonsághalmaznak csak egy eleme lehet jelen a tér egy adott pontján, azaz a tulajdonsághalmaz valamennyi eleme más-más anyagi rendszert jelöl.

Képezzük a fenti tulajdonságosztályok egy-egy elemeivel alkotott kettes, hármas stb. Descartes-szorzatokat. E tulajdonságkompozíciók által létező, valóságos anyagi rendszert jelölő kompozíciókat lehetőségeknek (P), a nem létező vagy nem megvalósítható anyagi rendszert leíró kompozíciókat tiltásoknak nevezzük (N).

Az előbbieket egyszerűen a következőképpen értelmezhetjük. Adott a tér-idő négydimenziós tér egy W résztere, a rendszertér, és ennek $[x, y, z, t] \in W$ pontjai és az $A \ni a_i$ tulajdonsághalmaz. Értelmezzük egy $\Gamma([x_i, y_i, z_i, t_i], a_i) \Rightarrow 0,1$, $[x_i, y_i, z_i, t_i] \in W$, $a_i \in A$ halmaz függvényt, amelynek értéke 1, ha az $[x_i, y_i, z_i, t_i]$ pontban az a_i tulajdonság van és 0, ha nincs. Ez a függvény meghatározza a lehetőségeket és tiltásokat. Így pl. $\{a_i, a_j\}$ tulajdonságkompozíció lehetőség, ha

$$\Gamma([x_k, y_k, z_k, t_k], a_i) = \Gamma([x_k, y_k, z_k, t_k], a_j) = 1 \quad \exists\, [x_k, y_k, z_k, t_k] \in W. \tag{1}$$

Ha nem teljesül a fenti összefüggés az $\{a_i, a_j\}$ tulajdonságkompozíció tiltás. A rendszer összes pontját így megvizsgálva, szerkezetet kapunk.

A fent említett fogalmakat figyelembevéve a szerkezet matematikai definíciója a következőképpen adható meg [4]: legyen az A tulajdonsághalmaz véges számosságú és legyen E egy A-beli ekvivalencia reláció, mely az A-t $A_1 \ldots A_n$ ekvivalencia osztályokra bontja. Jelölje $P(A)$ az A tulajdonsághalmaz hatványhalmazát és legyen $P \subset P(A)$ olyan, hogy:

$$L_i, L_j \in P(A) \quad \text{ha} \quad L_i \in P \quad L_j \subset L_i \quad L_j \in P, \tag{2}$$

$$\forall L_i \in P \quad \forall A_j \quad L_i \cap A_j \text{ egy elemű vagy } \varnothing. \tag{3}$$

A (2) összefüggés azt fejezi ki, hogy bármely lehetőség része is lehetőség, vagyis ha egy tulajdonságkompozíció létező anyagi rendszert jelöl, akkor annak része is létező rendszert jelöl. A (3) összefüggés szerint bármely lehetőség egy tulajdonságosztályból legfeljebb egy elemet tartalmazhat.

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém

Értelmezzünk egy $F: P(A) \rightarrow \{\bar{\omega}, \omega\}$ halmaz függést, amely olyan, hogy:

$$F(L_i) = \begin{cases} \bar{\omega} & \text{ha} \quad L_i \in P \\ \omega & \text{ha} \quad L_i \notin P \end{cases} \qquad (4)$$

Akkor az A, E, F konstrukciót szerkezetnek nevezzük, amelyben A a tulajdonsághalmaz, A_j-k a tulajdonságosztályok, P a lehetőségek halmazát jelenti. A P-nek a maximális számú tulajdonság kompozíciójából álló elemeit szerkezetelemeknek nevezzük.

Megjegyezzük, hogy

$$N = P(A) \setminus P \text{ olyan, hogy} \qquad (5)$$

$$3^\circ \quad L_i, L_j \in P(A) \quad L_i \in N \quad L_j \supset L_i \quad L_j \in N$$

és N-t a tiltások halmazának nevezzük. Az (5) összefüggés azt fejezi ki, hogy bármely tiltás bővítése is tiltás.

Bármely vizsgálandó műszaki-kémiai rendszer szerkezetelméleti leírásának feltétele a (2), ill. (5) feltételek teljesülése. Bizonyítható, ha a (2) teljesül, akkor az (5) is teljesül, tehát elegendő csak az egyik feltételt megvizsgálni.

A szerkezet alkalmazása

Modellként egy ipari jelentőségű reakciót, a diklór-etánnak etilénből és klórból filmreaktorban, oldószerben történő előállítását választottuk [5]. Az etilén és a klór 150 °C alatt gázfázisban nem reagál egymással. Akkor azonban, ha a két gázt valamilyen közös oldószerben abszorbeáltatjuk, az oldott gázok már 30 °C körüli hőmérsékleten is nagy sebességgel reakcióba lépnek és termékként, a reakció körülményeitől függő mennyiségben, diklór-etán, triklór-etán, és esetleg magasabb klórozott származékok képződnek. Ez utóbbit a vizsgálatainknál elhanyagoljuk, hiszen megfelelően megválasztva a reakció körülményeit igen kis mennyiségben keletkeznek. Oldószerként magát a diklór-etánt célszerű alkalmazni.

A rendszerben a folyadék két formában fordul elő: mint folyadékfilm és mint folyadékcseppek a gázban.

A folyamatban részt vevő anyagok algebrai leírását a következő A, B, C és D tulajdonságosztályok elemeivel adjuk meg:

— az atomok fajtái: $A = \{a_1$-klór, a_2-szén, a_3-hidrogén$\}$

— a molekulák fajtái: $B = \{b_1$-klór(Cl_2), b_2-etilén(C_2H_4), b_3-sósav(HCl), b_4-diklór-etán$(C_2H_4Cl_2)$, b_5-triklór-etán$(C_3H_3Cl_3)\}$

— a fázisok halmaza: $C = \{c_1$-folyadék, c_2-gáz$\}$

— a fázisrendszerek halmaza: $D = \{d_1$-folyadékfilm, d_2-gáz-folyadékcseppek$\}$

A fenti négy tulajdonságosztály egy-egy elemeiből képzett tulajdonságkompozíciók jellemzik az egyes anyagfajtákat. A rendszert leíró szerkezet generálásához meg kell adni az egyes tulajdonságosztály elemei közötti relációkat [1]. Az A—B, B—C, C—D tulajdonságosztályok elemei közötti kettes relációkból, ha a (2) feltétel teljesül, generálhatók a hiányzó kettes, ill. hármas és négyes relációk. A (2) feltétel teljesülése könnyen ellenőrizhető: pl. az a kijelentés, hogy „a folyadékfázisban levő etilénben van szén" egy lehetőség azaz $\{c_1 b_2 a_2\} \triangleq \bar{\omega}$. Ha egy elemmel csökkentjük a tulajdonsághármast, akkor is lehetőséget kapunk, azaz $\{b_2 a_2\} \triangleq \bar{\omega}$. A kettes tiltások (N_2) a vizsgált rendszerben a következők:

$$N_2 = [\{a_1 b_2\}, \{a_2 b_1\}, \{a_2 b_3\}, \{b_3 c_2\}, \{b_4 c_2\}, \{b_5 c_2\}, \{c_2 d_1\}] \qquad (6)$$

A (6)-ból látható, hogy vizsgálatunk során nem vesszük figyelembe — azaz tiltásnak tekintjük — a gázfázis sósav$(\{b_3 c_2\})$, diklór-etán$(\{b_4 c_2\})$ és triklór-etán$(\{b_5 c_2\})$ tartalmát.

A (6)-ból generálható az (5) figyelembevételével az N teljes halmaza.

Az N ismeretében a vizsgált rendszer valamennyi egy- és több elemű lehetősége megadható a

$$P = P(A \cup B \cup C \cup D) \setminus N \qquad (7)$$

összefüggés alkalmazásával.

Mérték, mértékes szerkezet

Az előbbiekben alkalmazott szerkezetelméleti kezelés a szóban forgó rendszer algebrai leírását adja. Erre lehet felépíteni a mennyiségi leírást, ami az anyagok szerkezetén értelmezhető extenzív jellemzők — általánosabban: mértékek — és — mint a későbbiek során bemutatjuk — e jellemzők változásait leíró mérlegegyenletek mennyiségi leírásán alapszik. Egy Ω halmazrendszeren értelmezett $\mu(\Omega_i)$, $\Omega_i \in \Omega$ halmazfüggvényt mértéknek nevezzük, ha:

a) a $\mu(\Omega_i)$ függvény értékei valós számok és nem negatívak;

b) a $\mu(\Omega_i)$ függvény additív, azaz tetszőleges, véges és diszjunkt

$$\Omega_i = \Omega_{i1} \cup \Omega_{i2} \cup \ldots \cup \Omega_{in} \qquad (8)$$

felbontás esetén, $\Omega_i \in \Omega$ teljesül a

$$\mu(\Omega_i) = \sum_{n=1}^{n} \mu(\Omega_{in}) \qquad (9)$$

egyenlőség.

A Γ halmazfüggvény a szerkezet minden tulajdonságához és lehetőségéhez a következő mértékeket rendeli:

$$\overset{\circ}{W}_i \subseteq \overset{\circ}{W} \quad P_i \in P \quad P_i \Rightarrow \overset{\circ}{W}_i \quad \text{ha}$$
$$\forall [x_j, y_j, z_j] \in \overset{\circ}{W}_i \; \Gamma([x_j, y_j, z_j, t_k], P_i) = 1 \qquad (10)$$
$$\overset{\circ}{W}(t_k) \subset W \quad [x_i, y_i, z_i, t_k] \in \overset{\circ}{W} \quad i \in I$$

Egy P_i lehetőséghez tartozó $\overset{\circ}{W}_i$ részterek számát számosságnak nevezzük és $n(P_i)$-vel jelöljük, a $\overset{\circ}{W}_i$ részterek felületének összege a P_i felülete és $F(P_i)$-vel jelöljük, a $\overset{\circ}{W}_i$ részterek térfogatának összege a P_i térfogata és $V(P_i)$-vel jelöljük.

Definiálhatjuk a $\overset{\circ}{W}_i$ részterekhez tartozó méretet, a $\overset{\circ}{D}_i$-t is. Ezeknek az összegét a P_i méretének nevezzük, és $D(P_i)$-vel jelöljük. Ilyen definíciók pl.:

$$\overset{\circ}{D}_i = [6V(\overset{\circ}{W}_i)/\pi]_i^{1/3} \quad \overset{\circ}{D}_i = [F(\overset{\circ}{W}_i)/\pi]_i^{1/2}.$$

A műszaki kémiában gyakran használt mértékek még: helyzeti energia, nyomásenergia, mozgási energia, érezhető hő, latens hő.
Például a vizsgált rendszerünkben az

$n\{a_2, b_4\}$ — a rendszerben levő diklór-etán szénatomjainak számát, az $F\{c_1, d_2\}$ — a rendszerben lévő folyadékcseppek összfelületét jelentik. Hasonlóan megadhatók más lehetőségek mértékeinek értékei is.

Fajlagos mértékek

Mint említettük, a rendszer teréből a lehetőségek résztereket töltenek ki. E részterek és változásaikat nem külön-külön vizsgáljuk, hanem az egész térre vonatkozóan, ezért célszerűen a hozzájuk tartozó mértékek fajlagos értékeit a rendszer teljes térfogatára vonatkoztatva adjuk meg. Ha a rendszer térfogata V, akkor pl. a számosságra vonatkozó fajlagos mérték a

$$\hat{n} = \lim_{V \to \Delta V} \frac{n}{V} \qquad (11)$$

összefüggéssel adható meg.
A ΔV térfogatelemet olyan nagyra kell választani, amely igen kicsiny a V-hez képest, de ugyanakkor elegendő számú részecskét (molekulát, atomot, szemcsét, buborékot stb.) tartalmaz ahhoz, hogy azok individuális mozgásától eltekinthessünk.
Így például az

$\hat{M}\{b_2\}$ — az etilén koncentrációját,

$\hat{F}\{c_1 d_2\}$ — a gázfázisban levő folyadékcseppek térfogategységre vonatkoztatott felületét jelentik.

Hierarchikus szerkezet

A rendszer terében minden tulajdonság által meghatározott anyagfajtához összefüggő részterek halmaza tartozik. Ilyen részterek pl. egy atom, molekula, fázis stb. által elfoglalt térrész. Egy tulajdonságosztály tulajdonságaihoz tartozó részterek a rendszer terét ekvivalencia osztályozzák. Ha A és B tulajdonságosztályok olyanok, hogy bármilyen $A \ni a_i$-hez tartozó részterek bármelyikéhez a B tulajdonságosztálynak csak egyetlen eleme tartozik, akkor $A < B$. Ahol $<$ rendezési reláció. Pl. egy adott, a rendszer valamely részterét kitöltő klóratomhoz csak egyetlen molekula tartozhat. Ha a $<$ a tulajdonságosztályokat jól rendezi, akkor az algebrai leírás során kapott szerkezetet hierarchikus szerkezetnek nevezzük.

Példánkban az egyes tulajdonságosztályok elemei az anyag hierarchikus felosztását adják, azaz az egyes tulajdonságosztályok az anyag különböző hierarchiaszintjét írják le.
A vizsgált rendszerünkre igaz, hogy

$$A < B < C < D \qquad (12)$$

A hierarchikus szerkezet mértékeinek speciális tulajdonságai

Belátható, ha pl. az A, B, C, D tulajdonságosztályokra az $A < B < C < D$ teljesül, akkor bármely tulajdonság vagy lehetőséghez tartozó mérték megegyezik a szóban forgó tulajdonság vagy lehetőség bővítésével előállítható valamennyi maximális elemű lehetőséghez tartozó mértékek összegével, azaz

$$G_i\{a_j\} = \sum_{k,l,m} G_i\{a_j b_k c_l d_m\}, \qquad (13)$$

ahol a k, l, m értéke rendre 1-től a B, C, D tulajdonságosztály elemeinek számáig változhat. Természetesen a (13) összefüggésben tiltásokat adó tulajdonságnégyesekhez tartozó G_i-mérték értéke zérus lesz.
Hasonlóan írható két vagy több elemű lehetőségre pl.:

$$G_i\{a_j b_k\} = \sum_{l,m} G_i\{a_j b_k c_l d_m\}, \qquad (14)$$

$$G_i\{a_j b_k c_l\} = \sum_{m} G_i\{a_j b_k c_l d_m\}. \qquad (15)$$

Így csak a $G_i\{a_j b_k c_l d_m\}$, $G_i\{b_k c_l d_m\}$, $G_i\{c_l d_m\}$ és a $G_i\{d_m\}$ mértékeket kell megadni.
A vizsgált konkrét példánk esetében — ahol a $j = 1—3$, $k = 1—5$, $l = 1—2$, $m = 1—2$ értékek között változik — így 25 db négyelemű, 12 db háromelemű, 3 db kettő- és 2 db egyelemű olyan lehetőség adódik, amelyeknek mértékeit meg kell adni. Pl. a tömeget (G_5) tekintve a következő összefüggések adódnak a lehetőségek tömegmértékei között a hierarchikus szerkezet következtében:

$$G_5\{a_j\} = \sum_{k,l,m} G_5\{a_j, b_k, c_l, d_m\}, \quad j = 1, 2, 3 \qquad (16)$$

$$G_5\{b_k\} = \sum_{l,m} G_5\{b_k c_l d_m\}, \quad k = 1, 2, \ldots, 5 \qquad (17)$$

$$G_5\{c_l\} = \sum_{m} G_5\{c_l d_m\}. \quad l = 1, 2 \qquad (18)$$

Így összesen 52 lehetőség tömegmértéke között 10 db összefüggés adódott.

Szerkezetadditív mérték

Ha $A < B$ két tulajdonságosztály és

$$G_i\{b_k\} = \sum_{j} G_i\{a_j b_k\}, \qquad (19)$$

akkor a G_i-t szerkezetadditív mértéknek nevezzük.

A (19) összefüggésből látható, hogy a szerkezetadditivitás feltétele, hogy egy magasabb hierarchia szintű lehetőség mértéke megegyezzen ezen lehetőségnek az alacsonyabb hierarchia szintű tulajdonságosztály(ok) elemeivel kapott lehetőségek mértékeinek összegével.
Példánkban a tömeg szerkezetadditív mérték, de pl. a számosság nem szerkezetadditív mérték. A tömegre vonatkozó szerkezetadditivitás a következő összefüggésekhez vezet a példánk tömegmértékei között.

$$G_5\{d_1\} = G_5\{c_1 d_1\} \quad \text{(a)},$$

$$G_5\{c_1 d_1\} = \sum_{k} G_5\{b_k c_1 d_1\} \quad \text{(b)}, \qquad (20)$$

$$G_5\{b_k c_1 d_1\} = \sum_j G_5\{a_j b_k c_1 d_1\}, \quad k = 1, 2, \ldots, 5 \qquad \text{(c)}$$

A (20) összefüggések a d_1 tulajdonságosztályelemmel csökkentő hierarchia szint sorrendjében képzett lehetőségek mértékei közötti összefüggéseket adják meg. Hasonlóan a d_2 elemből kiindulva kapjuk:

$$G_5\{d_2\} = \sum_l G_5\{c_l d_2\} \quad \text{(a)},$$

$$G_5\{c_l d_2\} = \sum_k G_5\{b_k c_l d_2\}, \quad l = 1, 2; \quad \text{(b)},$$

(21)

$$G_5\{b_k c_1 d_2\} = \sum_j G_5\{a_j b_k c_1 d_2\}, \quad k = 1, 2, \ldots, 5; \quad \text{(c)},$$

$$G_5\{b_k c_2 d_2\} = \sum_j G_5\{a_j b_k c_2 d_2\}, \quad k = 1, 2.$$

A szerkezetadditivitás következtében 17 db összefüggés adódik (20, 21 egyenletek) a tömegmértékek között. Így az 52 lehetőség között a hierarchikus szerkezet következményeként adódó összefüggésekkel együtt 27 db összefüggésünk van. Tehát 25 mérték független, amely megegyezik a szerkezetelemek (a maximális elemű lehetőségek) számával.

Homogén mértékarányok és tulajdonságaik

A kémiában és műszaki kémiában nagy szerepe van két lehetőség azonos mértéke hányadosának, ezeket homogén mértékarányoknak nevezzük. Ezeknek felhasználásával a (16—18) összefüggéseket (22—24) összefüggésekbe írhatjuk át:

$$\begin{array}{c} \{b_1c_1d_1\},\ \{b_1c_1d_2\}\ \ldots,\ \{b_5c_1d_2\} \\ \begin{matrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{matrix}\begin{bmatrix} \beta_1 & \beta_2 & \ldots & \beta_9 \\ & & & \\ 0 & \ldots & & \beta_{25} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_5\{b_1c_1d_1\} \\ \\ G_5\{b_5c_1d_2\} \end{bmatrix} = \end{array}$$

$$= \begin{bmatrix} G_5\{a_1\} \\ G_5\{a_2\} \\ G_5\{a_3\} \end{bmatrix} \qquad (22)$$

$$\begin{array}{c} \{c_1d_1\},\ \{c_1d_2\},\ \{c_2d_2\} \\ \begin{matrix} b_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_5 \end{matrix}\begin{bmatrix} \beta_{26} & \beta_{27} & \beta_{28} \\ & \cdot & \\ & \cdot & \\ & \cdot & \\ \beta_{36} & \beta_{37} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_5\{c_1d_1\} \\ \\ G_5\{c_1d_2\} \\ \\ G_5\{c_2d_2\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_5\{b_1\} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ G_5\{b_5\} \end{bmatrix} \end{array} \qquad (23)$$

$$\begin{array}{c} \quad d_1 \quad d_2 \\ \begin{matrix} c_1 \\ c_2 \end{matrix}\begin{bmatrix} \beta_{38} & \beta_{39} \\ 0 & \beta_{40} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_5\{d_1\} \\ G_5\{d_2\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_5\{c_1\} \\ G_5\{c_2\} \end{bmatrix}. \end{array} \qquad (24)$$

A (22—24) összefüggés mátrixainak β homogén mértékarányai a mátrix felett látható lehetőségek és ezen lehetőségeknek a függőleges oszlopban található tulajdonságelemmel való bővítésével kapott lehetőségek mértékeinek hányadosát adják. Így pl.

$$\beta_1 = \frac{G_5\{a_1b_1c_1d_1\}}{G_5\{b_1c_1d_1\}} \quad \text{vagy} \quad \beta_{25} = \frac{G_5\{a_3b_5c_1d_2\}}{G_5\{b_5c_1d_2\}}.$$

Ha egy mérték esetében két tulajdonságosztály közötti minden homogén mértékarány független a többi tulajdonságosztálytól, akkor invariáns homogén mértékaránynak nevezzük. Így a (22) összefüggésben szereplő β_1—β_{25} mértékarányok függetlenek a többi tulajdonságosztálytól, hisz pl. az etilénben levő szén tömegaránya független attól, hogy az etilén gáz vagy folyadékfázisban van-e.
Ha a β_i homogén mértékre igaz, hogy:

$$\frac{\partial \beta_i}{\partial t} = \frac{\partial \beta_i}{\partial x} = \frac{\partial \beta_i}{\partial y} = \frac{\partial \beta_i}{\partial z} = 0,$$

akkor a β_i-t állandó homogén mértékaránynak nevezzük. Ilyen pl. a molekulák összetétele.

Az állandó homogén mértékarány felhasználásával a (22—24) egyenletek a (25—27) lineáris kapcsolatokká írhatók át. Ezek az összefüggések is a rendszer lehetőségeihez tartozó mértékek teljes leírását adják.

$$\begin{array}{c} \quad b_1 \quad b_2 \quad b_3 \quad b_4 \quad b_5 \\ \begin{matrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{matrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0{,}97 & 0{,}72 & 0{,}80 \\ 0 & 0{,}86 & 0 & 0{,}24 & 0{,}17 \\ 0 & 0{,}14 & 0{,}03 & 0{,}04 & 0{,}03 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_5\{b_1\} \\ G_5\{b_2\} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ G_5\{b_5\} \end{bmatrix} = \end{array}$$

$$= \begin{bmatrix} G_5\{a_1\} \\ G_5\{a_2\} \\ G_5\{a_3\} \end{bmatrix} \qquad (25)$$

$$\begin{array}{c} \quad \{c_1d_1\} \quad \{c_1d_2\} \quad \{c_2d_2\} \\ \begin{matrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \end{matrix}\begin{bmatrix} \varphi_2 & \varphi_6 & \varphi_{10} \\ \varphi_3 & \varphi_7 & 1-\varphi_{10} \\ \varphi_4 & \varphi_8 & 0 \\ \varphi_5 & \varphi_9 & 0 \\ 1-\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5 & 1-\varphi_6-\varphi_7-\varphi_8-\varphi_9 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_5\{d_1\} \\ \varphi_1 G_5\{d_2\} \\ (1-\varphi_1) G_5\{d_2\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_5\{b_1\} \\ G_5\{b_2\} \\ G_5\{b_3\} \\ G_5\{b_4\} \\ G_5\{b_5\} \end{bmatrix} \end{array} \qquad (26)$$

$$\begin{matrix} & d_1 & d_2 \\ c_1 \\ c_2 \end{matrix}\begin{bmatrix} 1 & \varphi_1 \\ 0 & 1-\varphi_1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} G_5\{d_1\} \\ G_5\{d_2\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_5\{c_1\} \\ G_5\{c_2\} \end{bmatrix} \quad (27)$$

Azzal, hogy az A—B tulajdonságosztályok közötti állandó mértékarányt alkalmaztuk, azaz a (22) összefüggés helyett a (25) összefüggést adjuk meg, a változóink száma további 13-mal csökken, azaz 12 db független jellemző adódik.

Heterogén mértékarányok és tulajdonságaik

A heterogén mértékarány azonos lehetőséghez tartozó két különböző mérték hányadosa. Heterogén mértékarány pl.: atomsúly, molekulasúly, sűrűség, átlagméret, fajlagos felület stb.

Heterogén mértékarányok a modellünkből pl.:

$\frac{G_5\{a_1\}}{n\{a_1\}}$ — a klór atomsúlya;

$\frac{F\{c_1 d_1\}}{V\{c_1 d_1\}}$ — a folyadék film fajlagos felülete;

Itt jegyezzük meg, hogy a tömegmértékre felírt összefüggésekhez hasonlóan kezelhetők az n számosságra, az F felületre és a V térfogatra felírható összefüggések [8]. A heterogén mértékarány is lehet állandó és invariáns, pl. atomsúly.

A rendszerek megmaradási és mérlegegyenletei

Megmaradás

Az eddigi értelmezéseket figyelembe véve, ha egy rendszernél igaz, hogy

$$\int_{t_1}^{t_2} G_i^{in}(P_j, t)\,\mathrm{d}t + G_i(P_j, t_1) - \int_{t_1}^{t_2} G_i^{out}(P_j, t)\,\mathrm{d}t - G_i(P_j, t_2) = 0, \quad (28)$$

akkor azt mondjuk, hogy a rendszerben a P_j lehetőséghez tartozó G_i mérték megmarad és egyszerűen jelölve írható: $\mathcal{D}[G_i(P_j)] = 0$. A $\mathcal{D}$-t megmaradási operátornak nevezzük.

Ha $G_i(P_j, t)$-a t szerint deriválható, a (28) összefüggés a

$$G_i^{in}(P_j, t) - G_i^{out}(P_j, t) - \frac{\mathrm{d}G_i(P_j, t)}{\mathrm{d}t} = 0 \quad (29)$$

alakban is írható.

Ha egy G_i mértékre vonatkozóan egy tulajdonságosztály minden elemére teljesül a megmaradás, megmaradó elemű tulajdonságosztálynak, ha

$$\mathcal{D}\Big[\sum_j G_i\{a_j\}\Big] = 0, \quad a_j \in A \quad (30)$$

akkor az A-t megmaradó tulajdonságosztálynak nevezzük.

Megmaradási egyenletek

A megmaradási operátort alkalmazhatjuk a (25—27) összefüggésekre. Pl. a (25) egyenlet első sorára felírható:

$$\mathcal{D}[G_i\{b_1\}] + 0{,}97\,\mathcal{D}[G_i\{b_3\}] + 0{,}72\,\mathcal{D}[G_i\{b_4\}] + 0{,}8\,\mathcal{D}[G_i\{b_5\}] = \mathcal{D}[G_i\{a_1\}] = 0 \quad (31)$$

A (31)-nek megfelelő alakú egyenleteket megmaradási egyenleteknek nevezzük.

Példánk esetében általános esetben csak az A tulajdonság elemeinek tömegmértékére teljesül a megmaradás. Így a következő megmaradási egyenletek adhatók meg:

$$\mathcal{D}[G_5\{a_1\}] = \mathcal{D}[G_5\{a_2\}] = \mathcal{D}[G_5\{a_3\}] = 0 \quad (32)$$

A megmaradási egyenletekhez meg kell adni a szükséges kezdeti- és peremfeltételeket.

Mérlegegyenletek

A $\mathcal{D}(\breve{G}) = Q$ alakú egyenleteket — ahol $\breve{G}$ mértékek lineáris kombinációja, Q átalakulási tag a mértékek függvénye — mérlegegyenleteknek nevezzük. A rendszer modellezéséhez a szabad jellemzők számával megegyező számú mérlegegyenletet kell megadni.

A példánkban szereplő független jellemzők számából levonva a megmaradási egyenletek számát, 9 db független jellemzőt kapunk, azaz 9 db mérlegegyenletet kell felírni a példaként vizsgált rendszerre. Figyelembe kell venni a komponens átadásból, kémiai reakcióból és fázisátadásból adódó változásokat.

Célszerűen a következő mennyiségekre írunk fel mérlegegyenletet:

folyadék film klór $[\varphi_2 G_5\{d_1\}]$ —, etilén $[\varphi_3 G_5\{d_1\}]$ —, sósav $[\varphi_4 G_5\{d_1\}]$ —, és diklór-etán $[\varphi_5 G_5\{d_1\}]$ — tömegére, a gázfázis klór $[(1-\varphi_1)\varphi_{10} G_5\{d_2\}]$ —, és etilén $[1-\varphi_1)(1-\varphi_{10}) G_5\{d_2\}]$ tömegére, és a folyadékcseppek $[\varphi_1 G_5\{d_2\}]$ tömegére és a rendszer diklór-etán $[G_5\{b_4\}]$ — és triklór-etán $[G_5\{b_2\}]$ tömegére.

Vizsgáljuk meg pl. a $[\varphi_2 G_5\{d_1\}]$ mennyiség változását megadó mérlegegyenletet.

A (26) összefüggésben a mátrix első sorára elvégezve a szorzást, kapjuk:

$$\varphi_2 G_5\{d_1\} + \varphi_6\varphi_1 G_5\{d_2\} + \varphi_{10}(1-\varphi_1) G_5\{d_2\} = G_5\{b_1\}. \quad (33)$$

A (33) összefüggésből látható, hogy a folyadékfilmben levő klór mennyiségének változása a folyadékcseppek és folyadékfilm közötti fázisátadás következtében fellépő komponens átadásból, a gázfázisból történő klór átadásból és az összklór mennyiségének változásából adódik.

Ezt figyelembe véve a mérlegegyenlet a következőképpen adható meg:

$$\varphi_2 G_5\{d_1\} = Q_1\varphi_6 - Q_2\varphi_2 + Q_3 - Q_7' - 2Q_8', \quad (34)$$

ahol $(Q_1\varphi_6 — Q_2\varphi_2)$ a fázisátadásból, a Q_3 a gázfázisból komponens átadásból, Q_7', $2Q_8'$ a kémiai reakcióból adódó átalakulási tagok.

Hasonlóan a többi változóra vonatkozó mérlegegyenletek:

$$\mathcal{D}[\varphi_3 G_5\{d_1\}] = Q_5 + Q_1\varphi_7 - Q_2\varphi_3 - Q_7' - Q_8', \quad (35)$$

$$\mathcal{D}[\varphi_4 G_5\{d_1\}] = Q_1\varphi_8 - Q_2\varphi_4 + Q_8', \quad (36)$$

$$\mathcal{D}[\varphi_5 G_5\{d_1\}] = Q_1\varphi_9 - Q_2\varphi_5 + Q_7', \quad (37)$$

$$\mathcal{D}[(1-\varphi_1)\varphi_{10} G_5\{d_2\}] = -Q_3 - Q_4, \quad (38)$$

$$\mathcal{D}[(1-\varphi_1)(1-\varphi_{10}) G_5\{d_2\}] = -Q_5 - Q_6, \quad (39)$$

$$\mathcal{D}[\varphi_1 G_5\{d_2\}] = Q_1 - Q_2 + Q_4 + Q_6, \quad (40)$$

$$\mathcal{D}[G_5\{b_4\}] = Q_7, \quad (41)$$

$$\mathcal{D}[G_5\{b_5\}] = Q_8. \quad (42)$$

Átalakulási tagok

A szabad jellemzőket és a Q_i, ill. q_i átalakulási tagok jellegét szabadon választhatjuk meg. Azt a választást vesszük optimálisnak, melynél az átalakulási tagok minél kevesebb jellemzőtől — beleértve a kezdeti és a peremfeltételeket is — függenek. Úgy sejtjük, ez a meghatározás egyértelmű. A következőkben nézzük meg az egyes átalakulássűrűségek milyen kinetikai összefüggéssel adhatók meg. A q_i átalakulás (forrás)-sűrűségből megadható a Q_i átalakulási tag, ugyanis

$$Q_i = \int_{G_5} q_i \, \mathrm{d}G_5, \quad (43)$$

ezért csak a q_i átalakulási sűrűségtagokat adjuk meg, amelyek a következők:

$$q_1 = k_1, \quad (44)$$

$$q_2 = k_2\varphi_1, \quad (45)$$

$$q_3 = k_3(\varphi_2 - \hat{k}_1\varphi_{10}), \quad (46)$$

$$q_4 = k_4(\varphi_6 - \hat{k}_1\varphi_{10}), \quad (47)$$

$$q_5 = k_5[\varphi_3 - \hat{k}_2(1-\varphi_{10})], \quad (48)$$

$$q_6 = k_6[\varphi_7 - \hat{k}_2(1-\varphi_{10})], \quad (49)$$

$$q_7 = q_7' + q_7'' = k_7\varphi_2\varphi_3 + k_7\varphi_6\varphi_7, \quad (50)$$

$$q_8 = q_8' + q_8'' = k_8\varphi_2^2\varphi_3 + k_8\varphi_6^2\varphi_7. \quad (51)$$

A (44—45) összefüggések folyadékfázis-átadásból adódó átalakulási tagok sűrűségét adják meg. A folyadékfilmből történő folyadékátadás nullarendűnek tekinthető, míg a folyadékcseppekből történő átadás arányos a folyadékcseppeknek a $\{d_2\}$ fázisrendszerben levő „koncentrációjával", a φ_1-gyel.

A (46—49) összefüggések a komponensátadásból adódó forrástagok, alakjuk megegyezik a szokásosan alkalmazott átadási tagokkal.

Az (50—51) összefüggések a kémiai reakcióból adódó átalakulási tagok. Így pl. a diklór-etán képződési reakciója (50) másodrendűnek tekinthető, a φ_2 a Cl_2, φ_3 az etilén „koncentrációját" jelentik. Az (50—51) összefüggésekben szereplő összeg egyes tagjai a folyadékfilmben és a folyadékcseppekben levő reakciók forrástagját adják meg. Az integrális forrástag megadásánál figyelembe kell venni, hogy a q_1 forrás-sűrűség a $\{d_1\}$ fázisrendszer, a q_2 a $\{d_2\}$ fázisrendszer, a q_7, q_8 a $\{c_1\}$ fázis tömegegységére vonatkozik, így a Q_i meghatározásához megadott (43) összefüggésben szereplő integrációs határ a vonatkoztatott fázisrendszer vagy fázis tömege. A q_3—q_6 tagok a rendszer tömegére vonatkoznak.

Az előzőek alapján látható, hogy az algoritmus az átalakulási tagokat adja meg. Az átalakulás kinetikája külön megfontolást igényel.

Matematikai modell

A megmaradási- és mérlegegyenletekkel, a hozzájuk tartozó kezdeti és peremfeltételekkel megadtuk a rendszer matematikai modelljét. A gyakorlati alkalmazáshoz azonban még szükséges a megmaradási operátor konkrét alakjának meghatározása és a modellben szereplő tényezők — melyek különböző paraméterek (hőmérséklet, nyomás, eljárási jellemzők stb.) függvényei — egzakt vagy empirikus megadása. Ezt minden esetben az algoritmustól függetlenül meg kell adni. Csak ebben az esetben tekinthető teljesnek a rendszer matematikai modellje.

Végeredményben a példánkban szereplő rendszer matematikai modell-összefüggései a (32, 34—42) összefüggések.

Az algoritmus és a kísérletező kapcsolata

Az előzőekben egy algoritmust ismertettünk, amely számítógépre programozva műszaki-kémiai rendszerek modellezésére alkalmazható. A modellezés tulajdonképpen párbeszéd a rendszer sajátságait tanulmányozó kísérletező és a modellt készítő algoritmus között.

Röviden áttekintjük az algoritmus és a kísérletező kapcsolatát a modell felépítés időrendi sorrendjében.

A kísérletező megadja:	Az algoritmus megadja:
tulajdonságosztályokat, tulajdonságokat	összes lehetőségeket
kettes tiltásokat, mértékeket	független mértékeket
szerkezet additív mértékeket	
állandó és invariáns homogén mértékarányokat	
állandó és invariáns heterogén mértékarányokat	független jellemzők számát
megmaradó tulajdonságokat és tulajdonságosztályokat	szabad jellemzők számát
független szabad jellemzők halmazát	függetlenek-e a jellemzők
mérlegegyenleteket	a független szabad jellemzőkből a többi jellemzőt
átalakulási tagokat	
tényezők függvényeit	
kísérleti ellenőrzést,	számítási eredményeket a jellemzőkre
módosítást	új számítási eredményeket

Összefoglaló megállapítások

Az előbbiek alapján a kémiai és műszaki kémiai rendszerekre a következő — a modellezés szempontjából fontos megállapításokat tekintjük:

a° A rendszerek jelei hierarchikus mértékes szerkezetet alkotnak.

b° A tulajdonságosztályok hierarchia sorrendben: A_1-kémiai elemek, A_2-gyökök, ionok, A_3-kémiai vegyületek, A_4-komplex vegyületek, A_5-fázisok (tovább bonthatók egyes esetekben, pl. kristálygóc, elemi szemcse, granulátum stb.) A_6-fázisrendszer.

c° A mértékek: tömeg (M), kompressziós energia, számosság (n), mozgási energia, méret (D), helyzeti energia, felület (F), mérhető hőenergia, térfogat (V), látens hőenergia

d° A tömeg szerkezetadditív-mérték.

e° Állandó és invariáns homogén mértékarányok A—B; A—C; C—D között M, n, D, F, V-re.

f° Állandó heterogén mérték arányok: $\frac{M}{n}, \frac{D}{n}, \frac{F}{n}, \frac{V}{n}$ az A, B, C, D tulajdonságosztályokra.

g° A kémiai elemekre megmaradás van.

A megállapítások és kísérleti adatok felhasználásával a leírtak alapján meghatározhatjuk a rendszer matematikai modelljét. Itt jegyezzük meg, hogy a kémiai rendszereknél a forrástagok meghatározására algoritmust dolgoztunk ki [5].

Természetesen a meghatározás menetét nagyon egyszerűsíti, ha közben figyelembe veszünk már ismert elméleti és empirikus kapcsolatokat. A bemutatott példán sok ilyennel rendelkeztünk, de alkalmaztuk a módszert olyan esetekben is, amikor szinte csak a kísérleti adatokra és az algoritmusra voltunk utalva, pl.: granulálás, nedves portalanítás, oldás, kristályosítás, oldatból közvetlen szemcseképzés, áramlási összefüggések számításánál.

Úgy gondoljuk, hogy a módszer, a fontos megállapítások meghatározásával, más tudományterület rendszereinek modellezésére is felhasználható.

Jelölések

A — tulajdonság halmaz;
$A_1 \ldots A_n$ — a tulajdonság halmaz ekvivalencia osztályozása;
A, B, C, D — tulajdonságosztályok
a_j, b_k, c_l, d_m — tulajdonságosztályok elemei
D — lineáris méret, m
F — felület, m²
G — mérték halmazrendszer;
G_i — i-edik mérték; (pl. G_5-tömeg, kg);
$\hat{G}$ — fajlagos mérték;
$G_i^{in}(P_j)$ — a P_j-lehetőség G_i mértékre vonatkozó belépő árama;
$G_i^{out}(P_j)$ — a P_j-lehetőség G_i mértékre vonatkozó kilépő árama;
$G_i(P_j)$ — a P_j-lehetőség G_i mértéke a rendszerben;
$k_1 - k_8$ — arányossági tényező (44—51. összefüggések);
$\hat{k}_1 - \hat{k}_2$ — egyensúlyi összefüggések (46—47. összefüggések);
P — lehetőségek;
L_i, L_j — tetszőleges tulajdonság-kompozíciók;
M — tömeg, kg
n — számosság, db;
N — tiltások halmaza;
N_2 — kettes tiltások;
$P(A)$ — az A tulajdonsághalmaz hatvány halmaza;
Q_i — az i-edik átalakulási (vagy forrás) tag pl. tömegre: kg/h;
q_i — az i-edik forrássűrűség, pl. tömegre kg/kgh, kg/m³h;
Q_1 — $\{d_1\}$-ből a $\{d_2\}$-be történő folyadék átadásból adódó forrás, kg/h;
Q_2 — $\{d_2\}$-ből a $\{d_1\}$-be folyadék átadásból adódó forrás, kg/h;
Q_3 — $\{c_2d_2\}$-ből a $\{c_1d_1\}$-be történő Cl_2-átadásból adódó forrás, kg/h;
Q_4 — $\{c_2d_2\}$-ből a $\{c_1d_2\}$-be történő Cl_2-átadásból adódó forrás, kg/h;
Q_5 — $\{c_2d_2\}$-ből a $\{c_1d_1\}$-be C_2H_4-átadásból adódó forrás, kg/h;
Q_6 — $\{c_2d_2\}$-ből a $\{c_1d_2\}$-be C_2H_4-átadásból adódó forrás, kg/h;
Q_7 — a $\{c_1\}$-ben lejátszódó $C_2H_4Cl_2$-képződési reakció, kg/h;
Q_8 — a $\{c_1\}$-ben lejátszódó $C_2H_3Cl_3$-képződési reakció, kg/h;
t — idő, h;
v — sebesség, m/h;
V — térfogat, m³;
β — homogén mértékarány;
Γ — halmazfüggvény;
Γ_i — i-edik mértékhez tartozó halmazfüggvény;
φ_1 — folyadékcseppeknek a fázisrendszer tömegéhez viszonyított aránya;
φ_2—φ_5 — rendre a klór, etilén-, sósav-, diklór-etán tömegtörtje a folyadékfilmben;
φ_6—φ_9 — rendre a klór-, etilén-, sósav-, diklór-etán tömegtörtje a folyadékcseppekben;
Ω — tetszőleges halmazrendszer;
$\overline{\omega}, \omega$ — (4) összefüggésben definiált mennyiségek;

IRODALOM

[1] *Blickle T.—Seitz K.:* A modern algebrai módszerek felhasználása a műszaki kémiában. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.

[2] *Blickle T.:* A műszaki kémiai rendszerek algebrai leírása, A kémia újabb eredményei, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1973. p. 78—175.

[3] *Blickle T.:* Hung. J. Ind. Chem. *1*, 3. 1973.

[4] *Blickle T.:* Műszaki kémiai rendszerek, matematikai modellezésük és optimálásuk. Beszámoló, MTA MÜKKI, Veszprém, 1977.

[5] *Szépvölgyi J.:* Az 1,2-diklór-etán-képződés tanulmányozása rotációs filmreaktorban. Veszprém, Kandidátusi disszertáció (védés alatt).

[6] *Gyarmati I.:* Nem egyensúlyi termodinamika. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.

[7] *Mlodzejebszky:* Termodinamikai tankönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1954.

[8] *Blickle T.—Nagy E.:* A vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezése a szerkezet elmélet felhasználásával. „Modelling of Chemical Systems" mikroszimpózium, Veszprém, 1978. augusztus.

[9] *Kafarov, V. V.—Petrov, V. L.—Mesalkin, V. P.:* Principü matematicseszkogo modelirovanija himiko-technologicseszkih szisztem. Himija, Moszkva, 1974.

[10] *Szadovszkij, N. V.:* Általános rendszerelmélet alapjai. Logikai módszertani elemzés. (fordítás oroszról) Budapest. Statisztikai Kiadó, 1976.

РЕЗЮМЕ

В статье показано применение теории структур при математическом моделировании химических технологических систем. Приводится замысел, применяя который шаг за шагом можно определить независимые переменные исследуемой системы, и уравнения сохранения и баланса для нее. На конкретном примере показано алгебраическое описание системы, зависимости между размерностями описывающих систему возможностей и математическую модель системы. Данный метод можно применять с успехом в случае математического моделирования особо сложных процессов, для которых довольно трудно задать число независимых переменных и число уравнений баланса.

SUMMARY

The application of structure theory to the mathematical modelling of operational systems in chemical industry is introduced. We present a schematic way of thinking, by using it step by step, the independent variables of the investigated system and the conservational and balance equations describing the system can be determined. As an illustration, the algebraic description of the system, the relations among measures of possibilities determining the system and its mathematical model are given for a concrete case. The method proved to be advantageously applicable for mathematical modelling of complex, hard to survey processes, where the determination of the number of independent variables and balance equations would encounter difficulties.

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, LENIN KÖRÚT 9—11.

A petrolkémia világhelyzete II.*

KOVÁTS GÁBOR**

A technológiai fejlődés általános követelményei az energiaválság utáni viszonyok között

Áttérve a műszaki kérdésekre, elöljáróban néhány általános megjegyzést kell tennem:

1. Korábbi viták, bizonyos fejlődési irányzatokról egyértelműen eldőltek. Így pl. az acetilénkémia nem fog visszatérni az etilénkémia helyett, mert energetikailag nem versenyképes, az energiaráfordítások pedig perdöntők.

2. Az energiaköltségek növekedése miatt az energiatakarékosság jelentősége megnőtt. Korábban nem kifizetődő megoldások ma már rentábilisakká válhatnak (hőértékesítés stb.).

3. A kapacitásnövelés, a scale up factor domináns szerepe az alapanyag-termelési (NH_3, etilén) fejlesztésekben befejeződött. A szupernagy üzemek gazdasági előnyt alig jelentenek, kockázatot annál nagyobbat.

4. A környezetvédelem költségei egyre nőnek, ugyanakkor a környezetvédelem miatt beharangozott fejlesztések késnek. Nem kéntelenítjük a szenet, a fűtőolajat, késik az ólommentes benzin.

5. Előtérbe került a finomítókban a petrolkémiai orientáció, ami termékorientált (forward) integrációs folyamatnak tekinthető. Ugyanakkor nagy vegyi cégek visszafelé integrálódnak az alapanyaggyártás és a kőolaj-finomítás felé (Du Pont, Dow).

6. A szén kontra szénhidrogén versenyben egyelőre a szénhidrogének állják a sarat. A szénkémia mind energetikailag, mind beruházási költségben olyan terheket jelent, amit ma még senki nem viselhet el. Ettől függetlenül intenzíven kutatnak és fejlesztenek, elsősorban államköltségen.

7. A McGraw—Hill Dept. of Economics 1975-ben technológiai prognózist készített [1] azokról az érett vagy érőfélben levő eredményekről, amelyek bevezetése iparilag 1990 és 2100 között várhatóak. A prognózis 96 műszaki-gazdasági eredményt sorol fel, ezek közül 42 eredmény a vegyi és rokon iparok területén valósul meg (1. táblázat). A táblázat három oszlopban közli a megvalósítás évszámát. Az első oszlop arra utal, hogy elvileg, műszakilag mikor oldódik meg a feladat, a második arra, hogy gazdaságilag elfogadható megoldás mikorra várható. A 42 tételből 11 közvetlenül a témánkkal kapcsolatos: többek között 3 szénkémiai, 3 szálipari és 3 műanyagipari téma. A táblázatban foglalt adatok érdekessége, hogy viszonylag nagyon közeli és ugyanakkor meglehetősen távoli időpontban megvalósítható műszaki eredményeket egyaránt tartalmaz.

A továbbiakban részletesebben a legfontosabb termékek előállítására irányuló eljárások fejlődésével foglalkozom, azokkal a fejlesztési eredményekkel, amelyek megvalósítása már ma is napirenden van.

Technológus szemszögből megítélve, valamely eljárás akkor vonzó, ha

— viszonylag kis nyomáson és hőfokon megy végbe,

— gyors a reakció, kicsi a tartózkodási idő,

— egy menetben nagy a konverzió és jó a szelektivitás is, tehát lehetőleg nincs, vagy kevés a melléktermék, kis recirkulációval lehet dolgozni,

— nem nagy a korrózió és nem kellenek extrém, speciális szerkezeti anyagok,

— kevesebb műveleti lépcső, elválasztási, tisztítási fokozat kell, kevesebb a fázistermék,

— kis környezeti ártalommal, szennyvíz, véggáz stb. kibocsátással kell számolni.

1. táblázat

Új technológiai eljárások bevezetése a vegyi- és rokon iparokban [1]

Eljárás	Műszaki lehetőség	Gazdasági lehetőség	Ipari méretű felhasználás
Enzimek felhasználása ipari katalizátorokként	1975	1975	1990
Vegyitermékek nagyüzemi gyártása szintetikus gázból, illetve szénből	1975	1985	1995
Fűtőanyagcellák	1975	1985	1995
Urándúsítás gázcentrifugával	1975	1980	1987
Fertőtlenítő szálak és szövedékek	1975	1982	1992
Hulladékvisszanyerés szeméttelepekről (műanyagok, fémek, nehezen lebomló anyagok)	1975	1990	2000
Éghetetlen műanyagok	1975	1975	1990
Karbont nem tartalmazó polimerek	1975	1982	2000
Kőszén kéntelenítése	1976	1979	1985
Fémhulladékok (rozsdatemető) nagyipari felhasználása	1976	1979	1982
Fémek és ásványok kinyerése a lelőhelyen kilúgozással	1977	1980	2000
Természetes-szál tulajdonságú szintetikus gyapot	1978	1985	1995
Elektromos autó	1978	1983	1990
Ipari eredetű káros anyagok eltávolítása korszerű módszerekkel	1980	1995	2000
Kommunális eredetű szilárd hulladékok kiküszöbölése korszerű tudományos módszerekkel	1980	1985	1997
Új gyógyszerek tengeri moszatokból, korallokból és kagylókból	1980	1988	1998
Gazdaságos eljárás tengervíz sótalanítására	1980	1981	2000
Növényvédőszerek szteroid alapon	1980	1981	1990
Szintetikus kőolaj kőszénbázison	1980	1986	1989
Urándúsítás LASER segítségével	1980	1985	2000
Uránkinyerés a tengerből	1980	2000	2000
Nem benzinbázisú Otto motorüzemanyag	1980	1982	1990
Ipari hulladékok felhasználása útburkolatként	1980	1985	1990
Érckinyerés nagy kiterjedésű, de kis koncentrációjú érclelőhelyeken	1980	1990	2000
Ásványbányászat a tengerfenéken	1980	1985	2000
Szerkezetileg a hőmérséklet-változásnak megfelelő szálasanyagok és szövedékek	1980	1985	2000

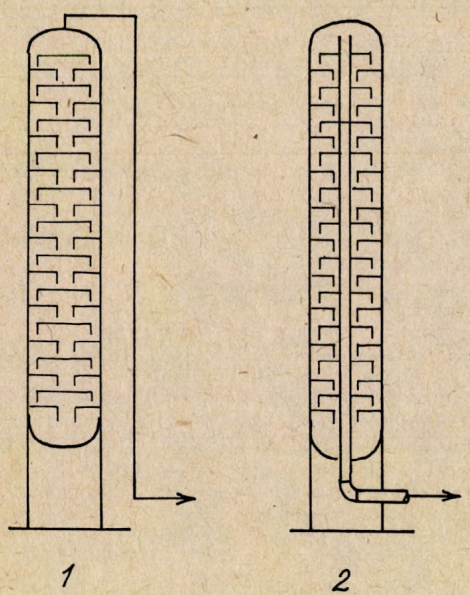
* A MTA Petrolkémiai Munkabizottság 1978. VI. 5-i ülésén elhangzott előadás szerkesztett változata

** Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest

1. táblázat folytatása

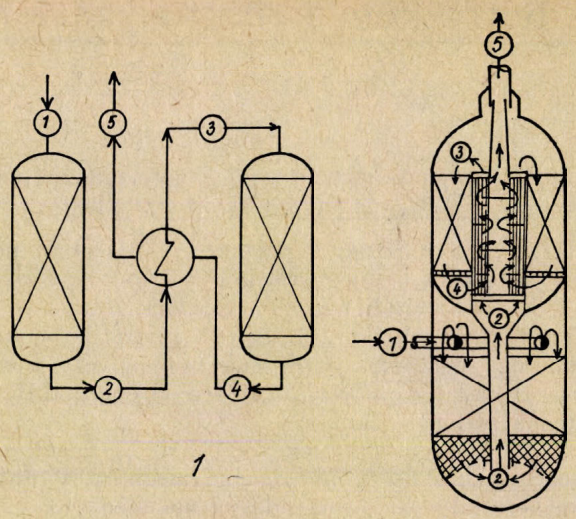
Eljárás	Műszaki lehetőség	Gazdasági lehetőség	Ipari méretű felhasználás
Gépjármű karosszériák és alvázak műanyagból	1980	1985	1990
Petrolkémiai termékek kiváltása állati eredetű zsiradékok és növényi olajok bázisán	1982	1995	2020
Olajpala desztilláció a lelőhelyen	1982	1990	2000
Színüket változtató szálasanyagok	1982	2000	2000
Rákgyógyító vagy megelőző gyógyszerek	1983	1985	1995
Környezetre nem ártalmas ipari üzemek	1985	1990	2000
Energiatermelés szabályozott termonukleáris reakciók segítségével	1985	2005	2020
Megfelelően kialakított molekulaszerkezetű műanyagok 500 °C feletti igénybevételre	1985	1990	2000
Állandó lángterjedést gátló és piszoktaszító tulajdonsággal rendelkező, nagyszilárdságú szintetikus gyapot	1985	1990	1995
Repülőgép üzemanyagok nem kőolajbázison előállítva	1985	1995	2010
Klór és kalcium-karbid előállítás jelentősen alacsonyabb energiafelhasználással	1989	1990	2000
Hidrogén mint általánosan elterjedt energiahordozó	1990	2000	2020
Műanyagok táplálékként való felhasználásra	1992	2000	2000
Műanyagok szintézise elemekből	2000	2050	2100
Hidak, épületvázak és egyéb szerkezetek műanyagból	2000	2000	2050
Atomhajtású autók	2050	2050	2050

A technológus ideális elképzelései természetesen csak részben valósíthatók meg. Így pl. a bután-butadién dehidrogénezés ún. oxijódos eljárása (Shell Chem. Co.) sok szempontból felülmúlta a kétlépcsős (Philips, Standard Oil) eljárásokat, sőt még a Houdry egylépcsős eljárásnál is jobb hozamokkal és kisebb energiaráfordítással dolgozik. Az alkalmazott dehidrogénező ágens azonban jód,



1. ábra. Páracső belső elhelyezése

1 konzervatív megoldás (páravezeték kívül, tányérok toronyköpenyhez erősítve); *2* újszerű megoldás (páravezeték belül vezetve, tányérok erre is szerelhetők)



2. ábra. Integrált készülék

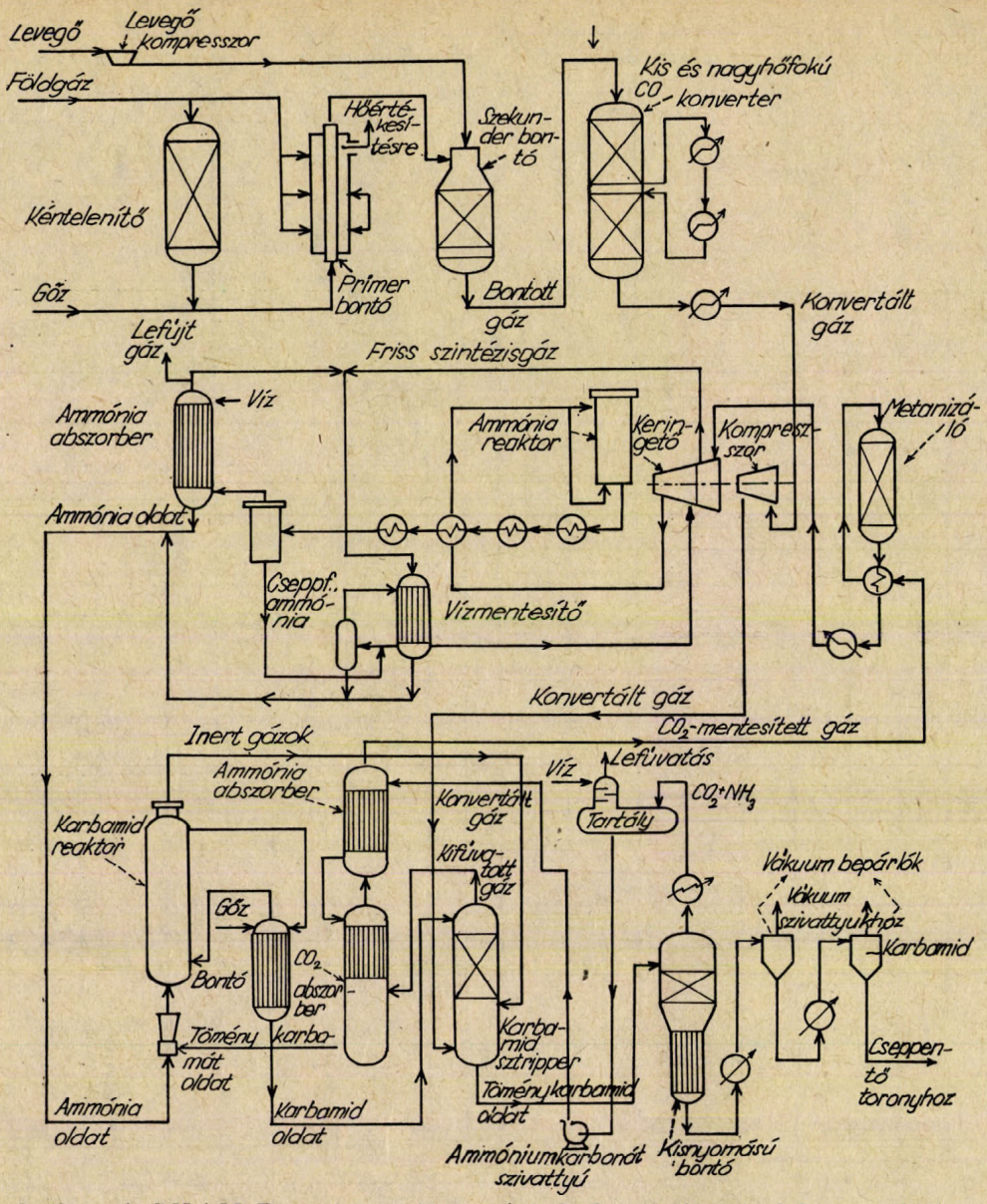
1 konzervatív megoldás (minden lépés gépészetileg önálló); *2* korszerű, integrált megoldás (a lépések egy kombinált készülékben vannak összevonva); *3* 1—5 azonos paraméterekkel jellemzett állapot mindkét megoldásban

és a dehidrogénezés során keletkező hidrogén-jodid korrozivitása miatt tantál reaktorokra és regenerátorra van szükség, ami nem vált az eljárás előnyére.

A fejlődés természetesen sokféle irányban, sokszor több lépésben játszódik le, néha nehéz is megállapítani, hogy az adott esetben valójában mi is történt, illetve a történésnek mi a jelentősége. Példaképpen említem meg a Lummus cégnél dolgozó *Friedmann G.* cikkét [2], amelyben azokról az újszerű konstrukciós megoldásokról szól, amelyek az üzemméretek és ezzel párhuzamosan a készülékméretek növekedése miatt váltak reálissá. A tervezők a méretnövelés során a klasszikus folyamatábrán szereplő egységek növelésével vagy sokszorozásával hozták a nagyobb kapacitást, holott lehet alapvető változtatásokat is végrehajtani.

Az 1. ábrán bemutatunk két változatot desztilláló toronyra: a gőzvezetéket a toronyban belül elhelyezve, lényegesen könnyebben szerelhető megoldáshoz jutnak, sőt a belső csőelrendezés még a tányérok támasztására is szolgálhat, ezzel nagy átmérők esetén lényegesen könnyebb tányérszerkezet alkalmazható. A 2. ábrán bemutatunk két sorbakapcsolt reaktort, köztük hőcserélő készülékkel, majd ugyanezt a funkciót egyetlen készülékbe foglalva. A második megoldás tömör és takarékos.

Hasonló egyszerűsítést eredményez pl. a SNAM Progetti integrált ammónia- és karbamidüzeme, amely a két külön szintézissel szemben 15% beruházási költség- és kb. ugyancsak 15% földgázmegtakarítást ígér. A 3. ábrán bemutatott eljárás lényege, hogy a nyers szintézisgázt a CO-konverzió után nem viszi be a CO_2-mosóba, hanem a karbamid sztripperbe, a sztrippelt gázt pedig a karbamátos CO_2-abszorberbe és így a karbamidreaktorba vezeti. Az ezúton szénsavmentesített szintén-



3. ábra. A SNAM Progetti integrált ammónia-karbamid eljárásának folyamatábrája

zisgázt metanizálja és viszi be az NH_3-szintézisbe. Az ammóniát vízzel kimosva egyenesen a karbamidreaktorba adja. Ebben az integrált eljárásban természetesen csak karbamid lehet a végtermék.

Az egyes petrolkémiai termékek gyártásának fejlődése

Visszatérve a szorosan vett petrolkémiai termékekre, be kell mutatnunk egy törzsfát vagy származási táblát. Ezekből igen sok és terjedelmes ismert, itt egy egyszerűbbel is boldogulunk.

Az *R. Castaigne* cikkéből [4] kiválasztott egyszerűsített törzsfa (4. ábra) azért látszik különösen alkalmasnak, mert használja az 1., 2. stb. generációs termékek fogalmát, ami megkönnyíti az alapanyagok és közti termékek sokszor pontatlan elhatárolásának kiküszöbölését.

Az első generációba sorolja

— a vízgőzös bontás alapján termelhető hidrogént, ammóniát, metanolt,

— a pirolízissel nyerhető etilént, propilént, butadiént,

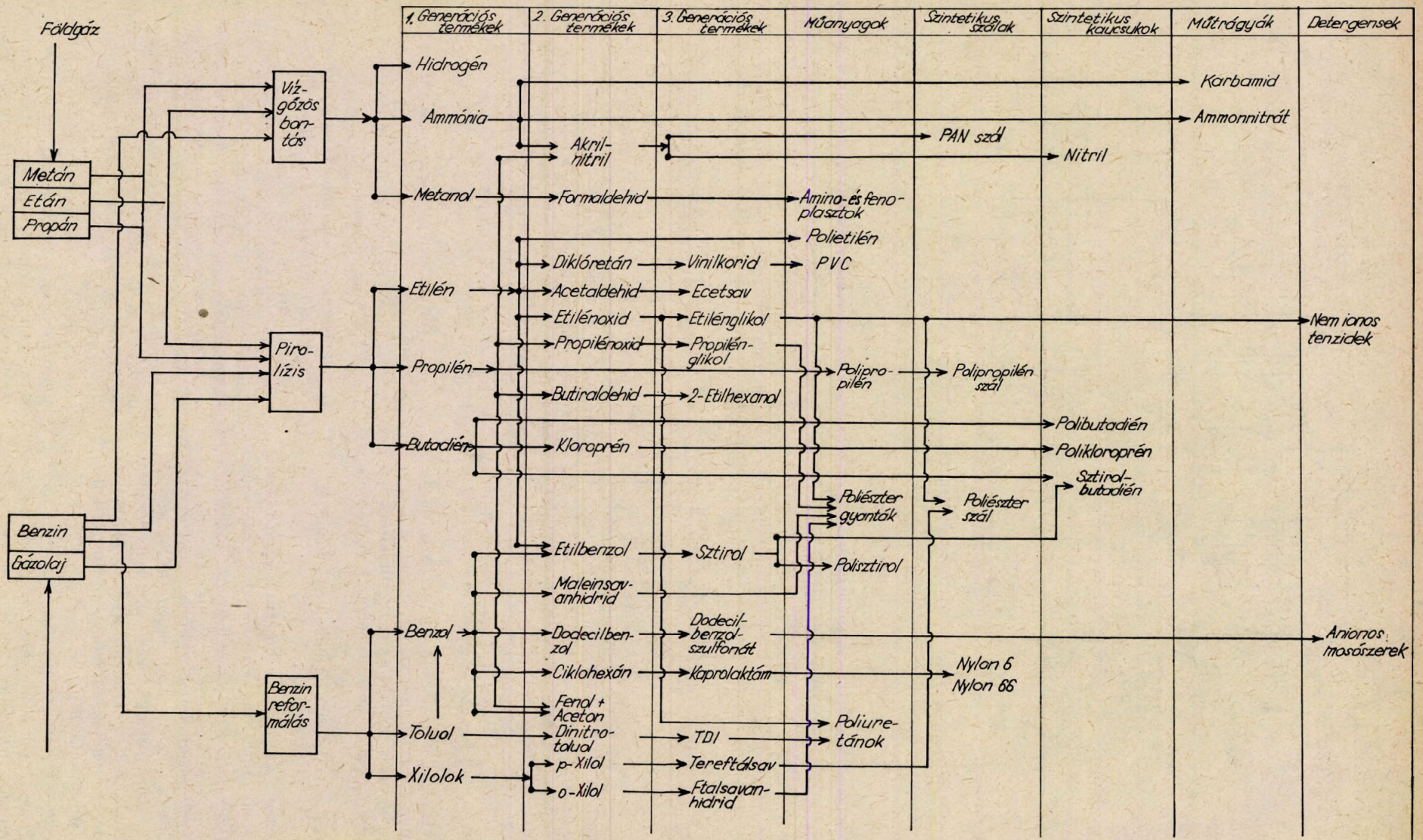
— a pirobenzinből és benzinreformálásból származó BTX aromásokat.

A második generációba tartoznak az akril-nitril, formaldehid, etilén-oxid, sztirol, ciklohexán, illetve fenol, aceton, tereftálsav stb.

A továbbiakban műanyagokra, szálakra, kaucsukokra, nitrogén műtrágyára stb. osztja fel a termékeket.

Az *olefinek* gyártásának legújabb fejleményei viszonylag röviden összefoglalhatók. Ismertnek tételezzük fel a korszerű sémát, ezzel tehát nem kell foglalkoznunk. Ma már sem az üzemméretek növelésében, sem az alkalmazott paraméterekben lényeges változás nincs.

Alapvető a törekvés a benzinnél nehezebb nyersanyagok — petróleum, gázolajok — pirolízisére. Ennek konzekvenciái: a transfer line exchangerek elkokszolódnak, ezért direkt kvencsre kell



4. ábra. *Fontosabb petrolkémiai anyagok és termékek anyagáram kapcsolatai*

visszatérni, más a hőigény és a megtermelhető gőz mennyisége és paraméterei, jelentős mennyiségű pirolízis-nehézolaj keletkezik, általában lágyabb rezsimben kell járni. A gázolaj-pirolízis beruházása 15—30%-kal többe kerül, mint a benzinpirolízisé. A mai elfogadott koncepció szerint többféle nyersanyag feldolgozására alkalmas üzemeket terveznek, így pl. etánra és nehezebb párlatokra (Északi-tengeri gázból cseppfolyósítható komponensekre), illetve benzinre és gázolajra [5].

Az elsődleges termékek közül még a *butadiént* kell említenünk. A nehezebb párlatok pirolízise miatt elég butadién keletkezik pirolízis C_4-frakció formájában. Számos eljárást dolgoztak ki a kivonására, legjobban talán a dimetil-formamidos terjedt el. A bután-dehidrogénezés visszaszorul, a Hüls-i Houdry üzemet már 5—6 éve bezárták, az USA is inkább importál butadiént és leállítottak néhány energiaigényes bután-butilén dehidrogénező üzemet.

Néhány szó még a *metanolról*. Körülbelül 10 éve ismerjük az ICI ún. kisnyomású eljárását, amely jobb katalizátorral, 50 at nyomáson jobb konverziót biztosít, mint a régi katalizátor 300 at-on, kisebb a recirkulációigénye, természetesen kisebb az energiafogyasztása is.

Az igen nagy kapacitású üzemeket azonban ezen a kis nyomáson túl nagyra kellene méretezni, ezért fokozatosan feljebb mentek a nyomással, előbb 80 at-ra, majd 150-re. Ez már középnyomású eljárás, de ilyet vásárolt a Szovjetunió, két egységet, napi 2500 tonna kapacitással (825 et/év) a Davy/PG cégtől.

A második és harmadik generációs termékek között is van említésre méltó fejlődés. A Sohio-eljárás *akril-nitril* gyártására éretté vált, 70—100 et/év kapacitású üzemek épültek, fluidágyas reaktorokkal. Újabb, szelektívebb katalizátort ígértek, de az új katalizátor szelektivitása nem lényegesen jobb a réginél. Legújabb ajánlatok szerint sem kisebb a propilén fajlagos 1,18 t propilén/t akril-nitrilnél és a melléktermékek mennyisége sem csökkent lényegesen (HCN 0,08—0,15 t/t, aceto-nitril 0,05—0,1 t/t).

Etilén-oxid gyártására elterjedt az oxigénes eljárás, már az SD is áttért rá, mivel lényegesen megnő a reaktorok teljesítőképessége, csökken a véggáz tömege és nő az etilén-oxid koncentrációja.

100 et/év kapacitású sorokat építenek rendre.

Acetaldehid-gyártásra általánossá vált a Pd komplex katalizátor alkalmazása (Wacker-eljárás). A gyártóvonal kapacitása a kezdeti 30 et/évről 100—150 et/év-re ment fel.

Az acetaldehid nagy részét ecetsav gyártására használják fel, de ezen a téren változások észlelhetők. Valódi áttörésnek látszik ugyanis a Monsanto metanolból kiinduló eljárása, amelyre jó néhány üzem épül 200—270 et/év kapacitással. Az eljárás részleteit nem ismerjük, de hidrogén-jodiddal aktivált Rh a katalizátor. A nyomás 28 att, a hőfok 175 °C.

Oxo-alkoholok. A propilén butiraldehiddé alakításában nagy lépés előre a Rh-foszfin katalizátor alkalmazása (UCC-eljárás). Kevés az izobutiraldehid melléktermék. Jobb, mint a Shell Co-foszfinos eljárása, kisebb a nyomás és az aldehidek nem hidrogéneződnek alkohollá, ami hátrány, ha még aldolkoncenzációra is van szükség, mint a propilénből kiinduló 2-EH-gyártás esetén.

2. táblázat

Az olefin-polimerizáló komplex katalizátorok aktivitásának alakulása 1955/1976 között [8]

Évszám	Polimer megnevezése	Polimer kg/1 g átmeneti fém katalizátor	Eljárás
1955	Polietilén, kis nyomású	0,6	Hoechst, Mitsui Petrochem.
1957	Polipropilén	3,0	Montedison
1958	Polietilén, kis nyomású	3,0	
1959	Polietilén, k. ny.	150,0	Phillips
1968	Polietilén, k. ny.	600,0	Mitsui Petrochem., UCC, Solvay
1969	Polipropilén	15,0	BASF
1971	Polietilén, k. ny.	1000,0	
1974	Polipropilén	70,0	Solvay
1976	Polipropilén	300,0	Mitsui Petrochem., Montedison

A *propilén-oxid* egyike a legsokoldalúbban kutatott termékeknek, de a direkt oxidáció még mindig nem megy. Jónak látszik a Halcon—SD-eljárás, ahol olefinperoxiddal viszik át az oxigént a propilénre. A melléktermék lehet pl. sztirol is (Shell Moerdijk-i üzemében 125 et/év propilén-oxid, 325 et/év sztirol a kibocsátás).

Újabban perecetsavas eljárás bevezetéséről is írnak, a Lummus cég pedig korszerűsítette a klórhidrines eljárást. Ezalatt az értendő, hogy első lépésként tercier-butilhipokloritot készítenek, ezzel klórhidrinezik a propilént és az elszappanosítást nátronlúggal végezve, az elfolyó sólevet visszavezethetik az elektrolízisbe. Ezzel megszűnik a $CaCl_2$-kibocsátás.

Még néhány szót a *műanyagok*ról. Ami a *polietilént* illeti, a kisnyomású (nagy fajsúlyú) polietilén-technológia az elmúlt 8—10 évben jelentősen átalakult a szuperaktív katalizátorok révén. Oly nagy az aktivitás, hogy a keletkezett polimerben visszahagyva a katalizátort, annak nem romlanak a tulajdonságai. Ezzel lényegében elhagyható a katalizátor alkoholos bontása, vizes mosás, centrifugálás, alkoholos regenerálás.

Hasonlóan aktív katalizátorról polipropilén gyártására még nem hallottunk. A Solvay, a Mitsui Petrochemicals és a Montedison ugyan jelentettek be a konvencionálisnál sokszorta aktívabb katalizátort, de a polietilén katalizátorok aktivitását még nem érték utol.

Néhány adatot a polietilén- és polipropilén-katalizátorok aktivitásának növekedéséről a [8] alapján a 2. táblázatban foglaltunk össze. Ebből látható, hogy amíg a polietilénre már 1971-ben volt olyan katalizátor, amelyben levő 1 g átmeneti fém 1000 kg polimert termelt, a polipropilénre 1974-ben 70 kg/g, 1976-ban 300 kg/g polimertermelés volt a legnagyobb érték.

Annak idején, a 60-as évek végén újdonság volt poliolefinek területén a gázfázisú polimerizáció. Először a BASF jelent meg a Novolén típusú polipropilénjével, amelyet gázfázisban állított elő. Ezt követte az Union Carbide gázfázisú polietilén-eljárása nagy fajsúlyú polietilénre.

Az egyik legújabb meglepetés ezen a téren az Union Carbide kisnyomású eljárása kis fajsúlyú polietilénre [9]. A reaktor a nagy fajsúlyú polimer gyártására alkalmazotthoz hasonló, fluidizált ágyas. Kicsi az energiaigény a 10—30 at nyomás miatt, jó a kitermelés, csökken a recirkuláció. A termék mosóporszerű, grízes por, granulálni sem kell.

A másik meglepetés a Cdf Chimie francia cég bejelentése arról, hogy nagynyomású, keverős autoklávos rendszerben, Ziegler-típusú katalizátorok felhasználásával *nagy fajsúlyú* polietilént tud előállítani. Az új eljárást kísérleti üzemben kipróbálták, 30 et/év kapacitású üzemet Lillebonneban építenek [10].

A PVC-gyártásban a fejlődés iránya a keverős autoklávok kubatúrájának növekedése. A BVK 120 m^3-es reaktorait a Shin Etsu cégtől vásároltuk, de ma már van a Chemische Werke Hüls cégnek 200 m^3-es termelő reaktora is, sőt olvastunk 250 m^3-es japán reaktorról is [11].

Befejezésül meg kell még említenem, hogy nem foglalkozhattam olyan fontos dolgokkal, mint anilin közvetlen gyártása benzolból és ammóniából, TDI gyártása dinitro-toluolból szén-monoxiddal, híg salétromsavas benzolnitrálás, petroproteinek előállításának számos lehetősége stb. Ennek ellenére remélem, hogy a szénhidrogén alapon termelő petrolkémiai ipar helyzetéről és kilátásairól, a fejlődés belátható irányairól sikerült átfogó képet adnom.

IRODALOM

[1] Chem. Techn., *29*, 2. sz. p. 105. (1977).
[2] OGJ, *75*, 51. sz. p. 80. (1977).
[3] Chem. Eng., *85*, 1. sz. p. 37. (1978).
[4] *Castaigne, R.:* La petrochimie aux Etats Unis Petrole et Techniques, p. 29. (1977).
[5] Chem. Ind., *XXIX*, p. 776. (1977. nov.).
[6] Chem. Eng., *84*, 23. sz. p. 84. (1977).
[7] Chem. Age, *116*, 3061. sz. p. 10. (1978).
[8] Chemical Economy & Engineering Review, *10*, 2. sz. p. 21. (1978).
[9] Proc. Eng., *59*, p. 7. (1978. jan.).
[10] Információ a Cdf Chimie 1978. jún. 15-i levelében.
[11] Industrial World, p. 24. (1977. okt.).

РЕЗЮМЕ

Автор в статье представляет количественные данные об объеме и степени распространении важнейших химических и нефтяных продуктов. По возможности он приводит производительность, годовой выпуск для отдельной технологии по хозяйственным районам и суммирует мировые данные. На основе анализа данных текущих капиталовложений автор показывает перспективу роста объема важнейших продуктов и производительность технологии. Во второй половине статьи читатель получает сведения об изменении технического развития отдельных технологий производства, о возможности эвентуальных пробитий в технологиях.

SUMMARY

Data are presented concerning quantity and consumption of some important chemicals and petrochemicals, respectively. Where data could be obtained for the main areas and the world, the capacity and production values are indicated. Based on studies regarding figures of present investments, perspectives are outlined for the growth of production rates of important products and capacities of some processes. In the second part of the paper technical and process developments are reviewed and the probability of technical breakthroughs are indicated.

Aromaanyagok bioszintézis vizsgálata a cickafark gyógynövényben radioaktív izotópok felhasználásával

VERZÁRNÉ PETRI GIZELLA*
SHALABY EL-SAYED AHMED*

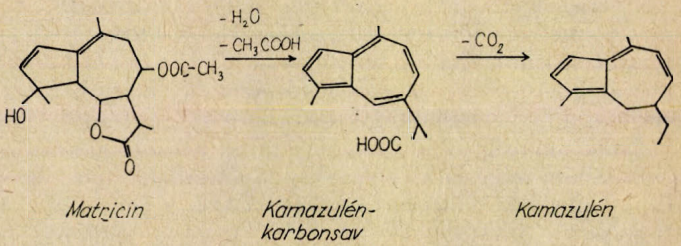
Bevezetés

A növényvilág több mint 500 ezer jelenleg ismert fajának jelentős részében különböző típusú aromaanyagok képződnek a bioszintézis során. Ezek többnyire illatanyagok, melyek az alacsonyabb rendű terpének (mono-, szeszkvi-, diterpének) körébe tartoznak és mint ilyenek, a növények illatát adják. Rendszerint a Virágos-Magvas Növények = Zárvatermők (Angiospermatophyta) jellemző vegyületei — de megtalálhatók az alacsonyabb rendű növények (mohák, zuzmók, gombák) törzseiben is [1, 2]. Jellemző aromát és illatot képeznek egyes kumarinok is, amelyek az aromás anyagok bioszintézise során számos növényfajban sikimisavból, ill. antranilsavból vezethetők le. A széna jellegzetes illatát, számos erdei növény friss hatású szagát és aromáját adják. A zsírsavak némelyike (valeriansav izovaleriansav, kapronsav) is befolyásolja a növények aromájának kialakulását gyakran éppen negatív irányban. Nem hagyható ki a felsorolásból az aromaanyagok ízhatását jellemző, változatos összetételű és szerkezetű keserű anyagok egész sora, amely számos *Asteraceae* (Fészkesek) családba tartozó növényfaj jellemzője lehet. Az *Asteraceae* családnak 920 genusába több mint 20 ezer faja van, amelyek a sarkoktól az egyenlítőig mindenütt megtalálhatók. Egyik közismert genus az *Achillea* genus, melynek nálunk gyomnövényként mindenfelé elterjedt faja az *Achillea millefolium* L. ssp. collina Becker (avagy A. collina Becker) a közönséges cickafark. A növény enyhén aromás illatú és kesernyés ízű. Aromáját mono- és szeszkviterpének adják, amelyek vízgőzzel átdesztillálhatók. Ilyenkor a növényben jelenlevő és a kesernyés ízt adó egyes szeszkviterpén laktonok alakulnak át mesterséges szeszkviterpénné a kamazulénné —, amely a növény illóolajának jellegzetes sötétkék színét adja. (1. ábra) Mind ez ideig az Achilleakban tisztázatlan volt az azulén szerkezete, valamint az elővegyület(-ek) pontos ismerete. Munkánk során sikerült *Banh Nhu Cuong* kandidátusi értekezésében [3] bebizonyítani, hogy az azulén e növényfajban valóban kamazulén (2. ábra) és megtaláltuk a prekurzor azulenogen szeszkviterpénlaktonokat.

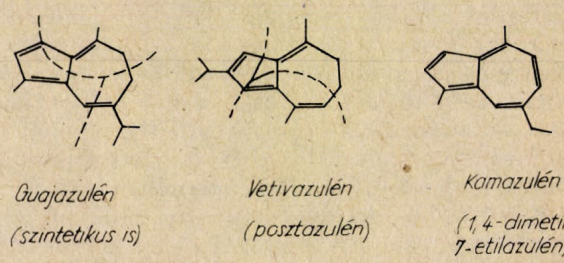
Jelen munka az aromát és enyhe illatot szolgáltató terpénkomponensek bioszintézisének kutatásával foglalkozik. Ismeretes, hogy a terpén bioszintézis a növényvilágban aktivált ecetsavból (Acetil-CoA) indul ki — és a biológiai izoprén = = izopentenil pirofoszfát (IPP) képződésén át vezet a geranilpirofoszfáthoz, ezen keresztül a monoterpénekhez, majd újabb IPP-molekulával történő fej-láb kondenzáció után a farnezilpirofoszfáthoz (FPP), amely a szeszkviterpének elővegyülete. Mindezek alapján a bioszintézis vizsgálatokhoz indokoltnak láttuk a ^{14}C-Na-acetát felhasználását, amely a növények számára nem testidegen és vízben jól oldódó vegyület. Mindemellett a radioaktív jelzést kísérleteink egyik sorozatában az 1.C-atomon alkalmaztuk, míg a vele párhuzamos másik sorozatban a 2.C-atomon. Biokémiailag ugyanis feltételezhető a különbség a $-CH_3$-csoport, ill. a $-COOH$-csoport beépülése között az anyagcserébe. Utóbbi többnyire a citromsav-cikluson át esetleg a CO_2-ig lebontva kerül be a növényi metabolizmusba.

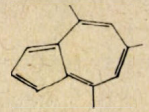
Vizsgálati anyag és módszer

A kísérletekhez az alábbi izotópokat használtuk fel: $^{14}CH_3-COONa$ 0,5 mCi 100 ml desztillált vízben feloldva. Inkubációs idő 10 perc, 30 perc, 1,5 és 24 óra voltak. A kísérleteket teljes növényekkel végeztük. A vizsgálatokat petroléteres extraktum-



1. ábra. A kamilla proazulénjének átalakulása kamazulénné





2. ábra. A növényvilágból leírt azuléntípusok

* Semmelweis Orvostudományi Egyetem, Gyógynövény és Drogismereti Intézet, Budapest

1. táblázat

VRK analízis eredménye terpénstandardok Rf-értékeire nézve

Komponens	Szín*	Rf-érték különböző rendszerekben**					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
α-pinén	világoskék	0,76	0,79	0,83	0,82	0,84	0,74
Borneol	barnáskék	zero	0,14	0,52	0,20	0,24	0,30
Azulén	vörös	0,26	0,71	0,78	0,63	0,67	0,58
Kariofillén	ibolya	0,55	0,74	0,81	0,77	0,76	0,64
Eukaliptol (cineol)	zöldeskék	zero	0,13	0,68	0,57	0,63	0,60
Variációs koefficiens (VK %)		41,50	27,19	6,93	16,66	14,87	12,06

* *Előhívó reagens:* cc. kénsavas vanillin (1 g/100 ml).
** *Kifejlesztő rendszerek.*
I. =hexán
II. =benzol
III. =benzol-etilacetát (90+10) (90 : 10)
IV. =hexán-etilacetát (95+5) (95 : 5)
V. =hexán-etilacetát (90+10) (90 : 10)
VI. =hexán-etilacetát (85+15) (85 : 15)

ban és vízgőzdesztillációval előállított illóolajban végeztük. CH_3—^{14}COONa 0,5 mCi 100 ml desztillált vízben feloldva. Inkubációs idő 1, 3, 24, 48 óra voltak. Vízgőzdesztillációval előállított illóolajat vizsgáltunk, 10 cm-es szárral levágott virágzatokból.

A radioaktív izotóp beépülésére vonatkozó adatokat mind az olaj, mind a petroléteres extraktum ismert részével, úgyszintén a visszamaradt fel nem szívott radioaktív oldat ismert részével Packard Liquid Scintillatorban mértük.

A vizsgálati anyagokat összetételükre nézve vékonyréteg-kromatográfiával (VRK) és gázkromatográfiával (GK) vizsgáltuk meg.

Vékonyréteg-kromatográfiához vízben szuszpendált Kieselgél G. Merck-rétegen dolgoztunk (0,25 mm), amelyet előzetesen 1/2 óráig 378 K (105 °C)-on aktiváltunk. Kifejlesztő elegyként hexan : etilacetát 9 : 1 arányú elegyet használtunk, amely kísérleteinkben a legjobbnak bizonyult (1. táblázat).

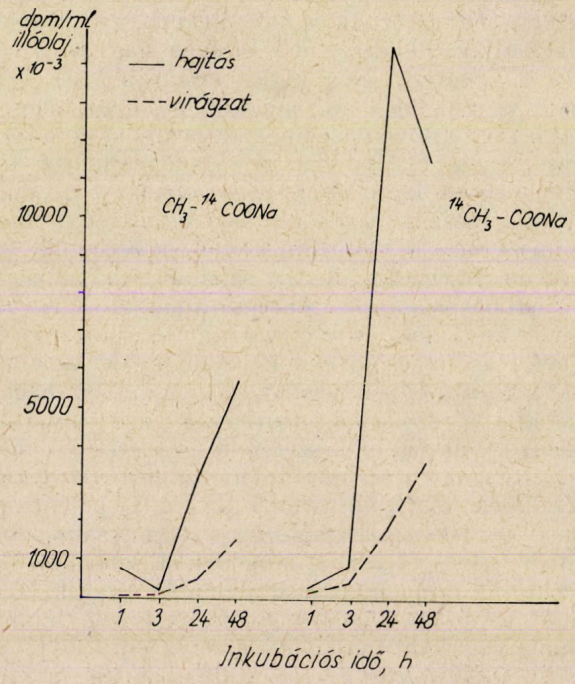
Gázkromatográfiás vizsgálatainkat Jeol 1100-as készüléken végeztük, 3% OV—17 (metil-fenil-szilikon) megosztófázissal Gas Chrom Q-tölteten, 1,5 m hosszú, 3 mm belső átmérőjű üvegkolonnába töltve dolgoztunk 333—443 $\varkappa$ (60—170 °C)-ig programozott hőmérsékleten 6 °C/perc emelkedéssel [4]. Addiciós technikát és guajazulén belső standardot alkalmaztunk minőségi és mennyiségi méréshez.

Izotópos eredményeink további értékelésére szolgált az autoradiográfiás vizsgálat. Röntgenfilmet, sötétben 277$\varkappa$ (4 °C)-on 4 hétig exponáltuk a kontakttechnikával borított vékonyrétegen [5]. Előhívásra Kodak filmhívót használtunk. A röntgenfilmeket összehasonlítottuk az előhívott vékonyréteggel és a GK-eredményekkel.

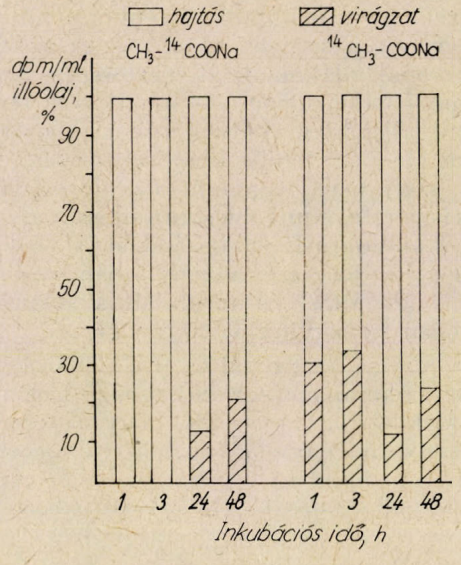
Néhány jelentősnek ítélt terpénkomponenst preparatív rétegről eluáltuk és annak aktiválását scintillációs detektorral mértük meg.

Vizsgálati eredmények és értékelésük

Vizsgálatainkban megállapíthattuk (3., 4. ábra), hogy a növény mindkét radioaktív prekurzort felszívta és azokat különböző mennyiségben építette



3. ábra. A felvett radioaktivitás dinamikája



4. ábra. A felvett radioaktivitás megoszlása a kísérlet alatt

2. táblázat

$^{14}CH_3$-COONa beépülése a növény petroléterrel extrahálható anyagaiba

Inkubációs idő	Szervek	Súly g	Abszolút aktivitás CPM-ben	Abszolút aktivitás SzD %	1 g növényi anyag aktivitása
10 perc	gyökér	1,5		1,5	
	hajtás	5,0	300	7,5	600
	virágzat	3,5		0,0	
30 perc	gyökér	0,8	22 910	0,7	85 925
	hajtás	3,2	613	4,5	1 917
	virágzat	1,89	219	7,5	1 158
90 perc	gyökér	2,0	55 298	0,5	82 933
	hajtás	5,0	812	3,5	1 624
	virágzat	1,3		0,0	
24 óra	gyökér	1,6	448 430	0,2	840 806
	hajtás	4,1	248 138	0,2	67 246
	virágzat	1,7	609	4,5	3 582

be. A felszívás üteme azonos tendenciát mutat, mely szerint kezdeti lassú emelkedés után (1—3 óra) gyors aktivitásemelkedés észlelhető (24 óra). Megfigyelhető az is, hogy a $^{14}CH_3-COONa$, melyel kísérleteinket hosszabb ideig (48 óra) végeztük, a hajtásban egy bizonyos telítés elérése után lecsökken, ami azzal magyarázható, hogy továbbadódik a virágzatba, amelyben az emelkedés folytatódik.

A virágzatban kimutatható radioaktivitás mindegyik mintánknál kisebb marad a hajtás (=szár levelekkel) radioaktivitásánál. Ez a megfigyelés azért látszik figyelemre méltónak, mivel a hajtásban kisebb mennyiségű illóolaj halmozódik fel (2., 3. táblázat). Mivel az aktivitás mégis jelentős és nagyobb mennyiségű a virágzatnál (a teljes aktivitás 66 %-a) arra kell gondolnunk, hogy a hajtás számos bioszintetikus folyamat színhelye, melyeknek alkalmas prekurzora a Na-acetát. Mivel e vegyület közvetve egyéb aromás anyagok bioszintézisébe is beépülhet — e feltevés elfogadható.

3. táblázat

$^{14}CH_3$-COONa beépülése a növény illóolajába

Inkubációs idő	Szerv	Súly g	Abszolút aktivitás CPM-ben	Abszolút aktivitás SzD %	1 g növényi anyag aktivitása
10 perc	gyökér	2,9	778	4,5	805
	hajtás	7,5	118	9,5	157
	virágzat	3,0		0,0	
30 perc	gyökér	3,0	1 532	2,5	1 532
	hajtás	7,1	420	4,5	591
	virágzat	2,5	59	0,0	236
90 perc	gyökér	2,3	470	4,5	613
	hajtás	7,7	536	4,5	696
	virágzat	3,8	106	9,5	279
24 óra	gyökér	1,8	22 400	0,7	37 333
	hajtás	3,8	4 761	1,5	12 562
	virágzat	2,2	280	7,5	1 272
Inkubáció után visszamaradt víz			232 018	0,2	

Konkrétabb adatokat szolgáltat a desztillált illóolaj közelebbi vizsgálata. E vizsgálati sorozatban megállapíthattuk, hogy a hajtásból is, és a virágzatból is kimutatható radioaktív illóolaj (4., 5. táblázat). Megfigyelhettük azt is, hogy a $^{14}CH_3COONa$ az illóolajba is nagyobb mértékben épül be, mint a $CH_3-{}^{14}COONa$. Ez igazolja azt a feltevésünket, hogy a terpénkomponensekbe $-CH_3$-csoport könnyebben épül be, közvetlenebbül vesz részt a képzésükben, mint a $-COOH$-csoport ^{14}C-atomja.

Az illóolaj-komponensek aktívvá válása rávilágít a bioszintézis lefolyására. $CH_3-{}^{14}COONa$-val dolgozva a virágban 24 óráig nem találtunk radioaktív komponenst. 24 óra múlva az eukaliptol (cineol) volt a legaktívabb; és kisebb mértékben a borneol vált aktívvá. Mindkét vegyület *monoterpén* komponens. (5. ábra) 48 óra múlva a kariofillén is radioaktív lett, amely már szeszkviterpén. Kép-

4. táblázat

Az illóolaj aktivitásának alakulása

Minta	Friss súly g	Illóolaj tartalom (növ.)	Illóolaj %	dpm/ml	dpm/5 ml	dpm/g anyagban	%	dpm × 10^{-3} olajban	%
1	13,3	0,003	0,02	378	1 890	142	100,00	630	100,00
2	3,3	0,005	0,16	—	—	—	—	—	—
3	17,2	0,020	0,12	528	2 640	153	100,00	132	100,00
4	6,5	0,010	0,15	—	—	—	—	—	—
5	12,2	0,010	0,08	6 283	31 415	2575	82,85	3 142	87,52
6	4,2	0,005	0,12	448	2 240	533	17,15	448	12,48
7	14,6	0,010	0,07	11 380	56 900	3897	61,12	5 690	79,00
8	6,1	0,010	0,16	3 025	15 125	2479	38,88	1 513	21,00
9	13,0	0,010	0,08	635	3 175	244	45,95	318	69,70
10	4,8	0,010	0,21	276	1 380	287	54,15	138	30,30
11	15,5	0,010	0,06	1 738	8 690	560	53,53	869	66,48
12	4,5	0,005	0,11	438	2 190	486	46,47	438	33,52
13	4,0	0,005	0,06	14 530	72 650	8072	58,17	14 530	88,71
14	4,1	0,005	0,12	1 849	9 245	2254	21,83	1 849	11,29
15	13,8	0,005	0,04	11 493	57 465	4164	44,59	11 473	76,04
16	3,5	0,005	0,14	3 622	18 110	5174	55,41	3 622	23,96

5. táblázat

VRK vizsgálatok eredménye

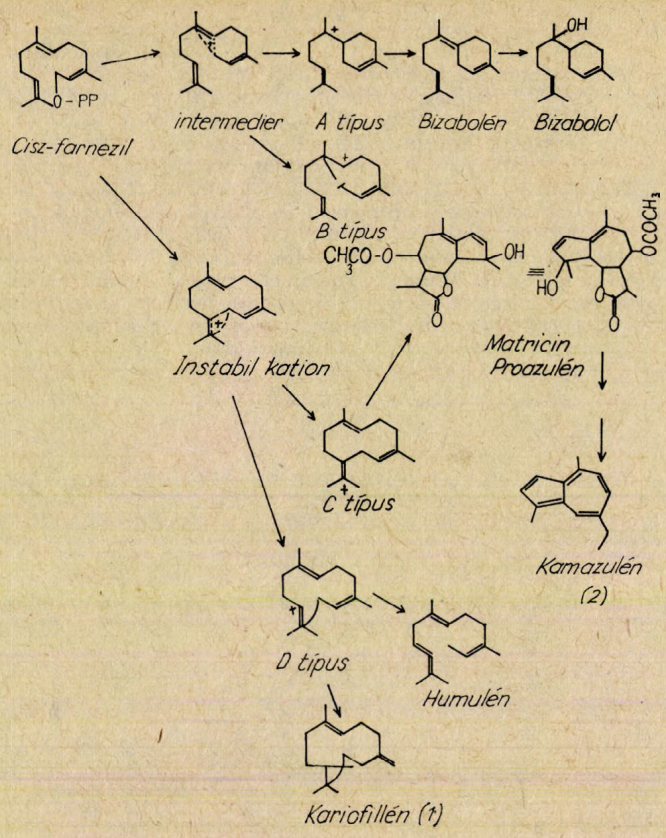
Minta-szám	Rf Start	Különböző minták %-os specifikus aktivitás															
		$1^{14}C$ Na-acetát prekur zórból								$2^{14}C$ Na-acetát prekur zórból							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
I.	—	10,94	—	20,00	—	35,72	14,39	11,71	—	5,29	11,00	—	11,58	—	—	—	—
II.	0,03	12,80	—	19,00	—	45,72	13,28	8,49	—	7,66	—	—	16,25	—	—	—	—
III.	0,10	12,75	—	18,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,16	—	—	—
IV.	0,17	14,25	—	8,60	—	—	14,63	—	—	—	—	—	—	7,15	—	—	—
V.	0,23	10,37	—	—	—	—	—	—	—	4,44	—	—	—	9,69	—	47,80	—
VI.	0,30	10,90	—	2,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39,26	—
VII.	0,37	5,93	—	9,92	—	—	—	7,12	—	—	—	—	—	3,04	—	12,73	—
VIII.	0,43	4,17	—	4,00	—	—	17,91	4,57	9,84	13,99	—	9,92	—	12,21	17,40	—	—
IX.	0,50	3,92	—	4,57	—	—	39,78	7,72	26,18	18,00	—	15,56	10,83	8,76	18,02	—	—
X.	0,57	1,14	—	5,44	—	—	—	12,21	28,53	13,00	13,12	12,99	13,95	17,35	27,23	—	74,75
XI.	0,63	—	—	—	—	3,37	—	25,88	12,69	15,86	9,63	39,62	28,83	35,64	6,96	—	11,25
XII.	0,70	—	—	6,69	—	15,19	—	29,36	15,78	14,59	48,50	21,90	18,55	3,99	9,79	—	—
XIII.	0,77	4,07	—	—	—	—	—	—	2,70	—	17,75	—	—	—	13,00	—	14,00
XIV.	0,83	0,98	—	—	—	—	—	—	4,27	—	—	—	—	—	3,07	—	—
XV.	0,90	2,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,51	—	—
XVI.	0,97	5,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

5. ábra. Monoterpén szénhidrogének képződésének lehetséges útjai geranilpirofoszfátból Luckner alapján [6], *és az általunk talált radioaktív vegyületek*

ződéséhez tehát 3 molekula biológiai izoprénre (IPP) van szükség. A fajra jellemző kamazulén, amely szintén szeszkviterpén vegyület — nem vált radioaktívvá, ami azt jelenti, hogy kialakulása a bioszintézis folyamán lassabban jön létre, mint a kariofillén. Eddigi ismereteink szerint a farnezilpirofoszfátból létrejövő szeszkviterpének (6. ábra) 4 féle úton, egymástól függetlenül keletkeznek. E szerint megállapítható, hogy a kariofillén képződésének útja másképp halad előre, mint a matricin szeszkviterpén laktoné (proazulén), amelyből a kamilla kamazulénje alakul ki vízgőzdesztilláció során.

A *hajtásban* már 1 óra múlva radioaktivitás jelentkezett az illóolajban. Ekkor az α-pinén és a kariofillén egyedi radioaktivitása is kimutatható volt. Az α-pinén más szerzőknél, más illóolajos növényekkel dolgozva szintén egyik primér komponensnek tekintendő, mivel Mentha és Salvia esetében sikerült egyértelműen az α-pinén primér jellegét kimutatni [7, 8]. A kamazulén pedig 48 óra múlva radioaktívvá vált. A proazulének bioszintézise tehát a szárban a virágzatnál intenzívebben halad előre. Nem hagyható figyelmen kívül az sem, hogy 1,3, ill. 24 óra múlva az illóolaj VRK kromatogramok alsó zónájában (start és Rf. 0,25-komponens) erős radioaktivitás lép fel. Ebben a zónában találhatók egyes nem definiált terpénsavak a farnezol és a γ-tujon. Ezen vegyületek képződése tehát megelőzi a biciklikus monoterpének és a szeszkviterpének képződését.

$^{14}CH_3-COONa$ beépülését nyomon követve, a hajtásban a következő sorrend állapítható meg az aktivitás mértékét tekintve: borneol, eukaliptol, α-pinén. Lényegében ezek a $CH_3-{}^{14}COONa$



6. ábra. Szeszkviterpének képződésének feltételezett útjai Luckner alapján, kissé módosítva

(1, 2) = az időrendben általunk talált radioaktív vegyületek

6. táblázat

A bioszintézis alakulása

Alkalmazott izotóp	Inkubációs idő	A kimutatott radioaktívvá vált komponensek*	
		hajtásban	virágzatban
$1^{14}C$ Na ac.	1 óra	→α-pinén→kariofillén	—
	3 óra	→α-pinén→kariofillén→(eukaliptol + borneol)	—
	24 óra	→kariofillén	eukaliptol→borneol
	48 óra	kariofillén→kamazulen	eukaliptol→borneol→kariofillen
$2^{14}C$ Na ac.	1 óra	borneol→eukaliptol→α-pinén	kariofillén→eukaliptol→borneol-α-pinén
	3 óra	kamazulen→kariofillen→→eukaliptol→→borneol	kamazulen→kariofillén→→eukaliptol→→borneol
	24 óra	kamazulén→→eukaliptol→→borneol→Rf 0,17→0,23	eukaliptol→→borneol→kariofillén→→kamazulén
	48 óra	α-pinén	borneol→/kariofillén

* A sorrend az aktivitás erősségét jelenti.

inkorporációjánál is említett komponensek. Az aktivitás mértékének eltérése, megítélésünk szerint a fent bizonyított beépülési ütem különbözőségén alapszik. Az α-pinén radioaktivitása pl. viszonylag hamar csökken. Ekkor már a startnál is gyengén aktívak a komponensek, (terpénsavak, farnesol és γ-tujon). Ebből látható, hogy a $^{14}CH_3-$COONa alkalmazásánál, érdemes a jövőben 1 óránál rövidebb inkubációkat is végezni. A kísérletsorozatban a virágzatnál ugyanezeket a komponenseket találtuk kariofillénnel kiegészítve, amely viszont a legradioaktívabb volt. Ez a különbség rávilágít arra, hogy az egyes szervek illóolajképző üteme eltérő és a virágzat, amely a legtöbb illóolajat tartalmazza, az illóolajképzésben feltétlenül tevékenyebb szerv a hajtásnál.

Már 3 óra múlva mind a hajtásban, mind a virágzatban megjelent a radioaktív kamazulén a $^{14}CH_3-$COONa prekurzorból, és a legnagyobb aktivitással rendelkezett. 48 óra múlva az α-pinén ismét jelentős aktivitást tartalmazott a hajtásban, míg a borneol a virágzatban. Ez a megfigyelés alátámasztja egy *újabb terpén-bioszintézis*-ciklus kezdetét (ritmikus képződés). A kvalitatív kép alakulásából láthatjuk, hogy a terpénbioszintézis e növényfajnál a monociklikus monoterpének után biciklikus monoterpének felé halad és végül nem egyforma sebességgel a szeszkviterpénekbe torkollik. Jelentős a folyamatban a biciklikus α-pinén és a borneol szerepe, majd később a folyamat az oxidációs jelenségek felé tolódik, így alakul ki az eukaliptol (Cineliol), végül a biciklikus szeszkviterpének közül a kariofillén, melynek képződése többé kevésbé jelentősen megelőzi a kamazulént.

A kísérletek végül is bizonyítják, hogy a növénynek mind a hajtása, mind a virágzata végez illóolaj-bioszintézist, és a $^{14}CH_3$-csoport a $^{14}CH_3-$COONa-ból gyorsabban és hatásosabban épül be ebbe, mint a $CH_3-{}^{14}$COONa-ból a $-{}^{14}$COOH-csoport. Kétségtelen, hogy az egyes szerveknél a felszívódás utáni illóolaj-képződésben nem a folyamat lényegében, hanem csupán ennek sebességében és a felhalmozódás mértékében van különbség. Az illóolaj-komponensek radioaktívvá válása jól szemléltette a terpénbioszintézis eddig hipotetikus útját a monoterpénektől a szeszkviterpének irányába.

IRODALOM

[1] *Halmai J.—Novák I.:* Farmakognózia. Medicina, Bp. (1963).
[2] *Soó R.:* Növényrendszertan. Tankönyvkiadó, Bp. (1963).
[3] *Banh Nhu Cuong:* Az Achillea millefolium L. ssp. collina Becker azulénjének és proazulénjeinek izolációja és vizsgálata. Kandidátusi értekezés, Bp. (1977).
[4] *Haggag P.—Shalaby A. S.—Verzár-Petri G.:* Planta Medica *27*, 361—366 (1975).
[5] *Schütte, M. R.:* Radioaktive Isotope in der organischen Chemie u. Biochemie. VEB. Deutsch. Verl. Wissenschaften, Berlin (1966).
[6] *Luckner M.:* Der Sekunderstoffwechsel in Pflanze und Tier. VEB Fischer Verlag, Jena (1969).
[7] *Hefendehl, F. W.:* Planta Medica, *15*, 121 (1967).
[8] *Verzár-Petri G.—Then M.:* Planta Medica, 25/4, 366 (1974).
[9] *Isaac, O.—Schimpke, H.:* Archiv d. Pharmazie, 35/8, 133 (1965).

mkl

РЕЗЮМЕ

Авторы изучали биосинтез в Achillea millefolium ssp. Collina Becker, с использованием CH_3—$^{14}COONa$ и $^{14}CH_3COONa$. Они установили, что CH_3—$^{14}COONa$ встроится в биосинтез эфирного масла в меньшей мере и медленнее, чем $^{14}CH_3COONa$. Встраивание обоих веществ доказывает, однако, способность отростка и соцветия растения к образованию эфирных масел. Этот процесс более сильный в соцветии. Авторы установили и то, что биосинтез ведет через несколько алифатических и ароматических монотерпенов к бициклическому α-пинену и борнеолу. В результате процесса окисления рано появляется и эвкалиптол (цинеол). Из сесквитерпенов образование кариофиллена предшествует образованию хамазулена.

SUMMARY

The biosynthesis in Achillea millefolium ssp. collina Becker was studied using CH_3—$^{14}COONa$ and $^{14}CH_3$——COONa precursors. It has been found that CH_3——$^{14}COONa$ incorporates more slowly and in lower rate into the biosynthetic pathway of essential oil than $^{14}CH_3$—COONa. The incorporation of both demonstrates the oil forming ability of herb and flowers. The process is more emphasized in the flower out of the organs of the plants. Further on it was stated that the biosynthesis leads to bicyclic α-pinene and borneol through some aliphatic and cyclic monoterpenes, while eucalyptole (cineol) as an oxydation product appears in an early stage. Of sesquiterpenes the caryophyllene procedes the formation of camazulene.

Lapunk példányonként megvásárolható

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 78. szám alatti

hírlapboltokban

Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára II.

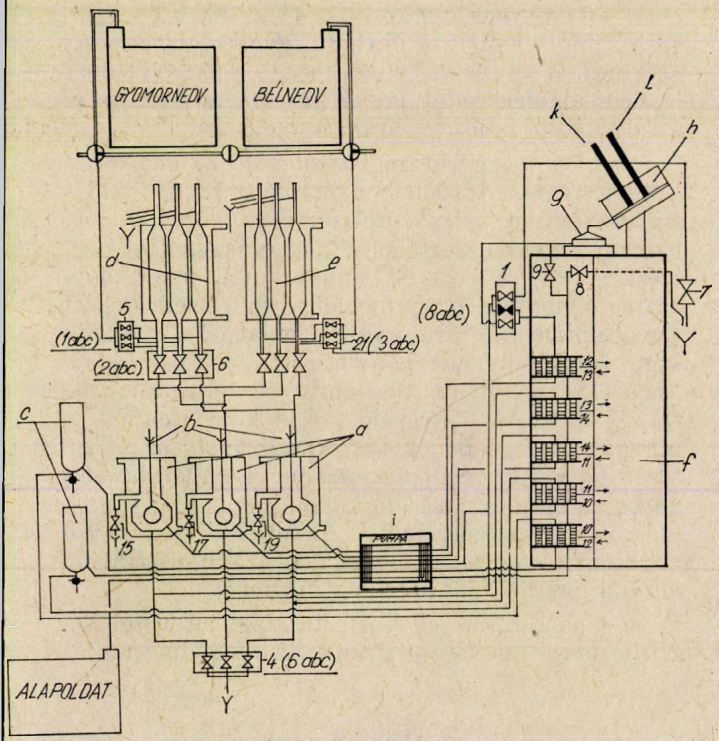
A mérőberendezés felépítése és működése, mérési eredmények

TÓTH KLÁRA*
FEHÉR ZSÓFIA*
LINDNER ERNŐ*
NAGY GÉZA*
PUNGOR ERNŐ*

Bevezetés

Előző közleményünkben [1] röviden összefoglaltuk a gyógyszerkészítmények kioldódási tulajdonságainak vizsgálatával kapcsolatos szakirodalom fontosabb megállapításait és bemutattuk azokat a problémákat, melyek egy ilyen vizsgálat elvégzésére alkalmas berendezés kialakításánál felmerülnek. Jelen közleményben a Tanszékünkön kialakított berendezésről kívánunk beszámolni.

A gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára alkalmas berendezés felépítésének és működésének leírásán kívül néhány olyan eredményről számolunk be, melyeket a kialakított berendezés alkalmazásával nyertünk.



1. ábra. Az analitikai egység vázlata

a oldóedények; *b* a gyógyszerkészítmény elhelyezésére alkalmas forgó mintakosár; *c* standard oldatokat tartalmazó edények; *d* a gyomornedv összetételének megfelelő oldat termosztálására és bemérésére szolgáló pipetták; *e* a bélnedv összetételének megfelelő oldat termosztálására és bemérésére szolgáló pipetták; *f* bemérőrendszer; *g* keverőcella; *h* voltammetriás mérőcella; *i* perisztaltikus pumpa; *k* grafit indikátor-elektród; *l* telített kalomel vonatkozási-elektród
(A számok szelepeket jelölnek, melyeket az elektronikus egység adott program szerint működtet, v.ö. az 5. ábrával)

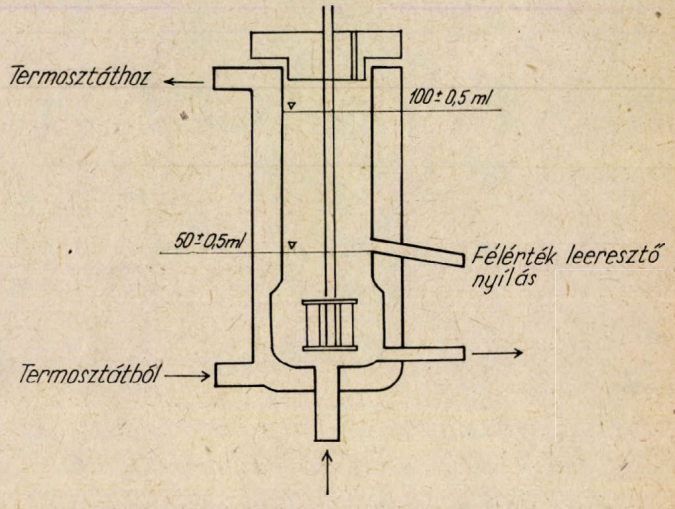
* Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

A mérőberendezés fontosabb sajátságai

Az automatikus hatóanyag-kioldódás sebességvizsgáló berendezés két jól elkülöníthető egységből áll. Az analitikai egységből és az elektronikus egységből.

Az analitikai egység vázlatos funkcionális diagramját az 1. ábra szemlélteti. Az analitikai egység három, termosztálható köpennyel ellátott, 100 ml térfogatú oldó folyadék elhelyezésére alkalmas oldóedényt (1. ábra, *a*) és két, az analízis elvégzéséhez szükséges standard oldatok tárolására alkalmas edényt (1. ábra, *c*) tartalmaz. Az oldóedény falán 50 ml oldófolyadék vízszintjének magasságában leeresztő nyílás biztosítja az oldócellában lévő 50 ml-t meghaladó térfogatú oldatnak időprogram szerinti eltávolítását és ezzel a 100 ml oldóközeg felének megújítását. Az oldóedény vázlatos rajzát a 2. ábra mutatja. Az analitikai egység összeállításához villamos törpefeszültséggel vezérelhető Danfoss gyártmányú szelepeket használtunk, azokat némely esetben átalakítva. Az oldóközeg beméréséhez és időszakonkénti cseréjéhez termosztálóköpennyel ellátott, pontosan kalibrált automata pipettarendszereket használtunk (1. ábra, *d* és *e*). Egy pipetta kifolyási térfogata $100 \pm 0{,}5$ ml, illetve $50 \pm 0{,}5$ ml.

Az alkalmazott, reprodukálható kioldódási viszonyokat teremtő két különböző forgó mintakosár (1. ábra, *b*) és keverő vázlatos rajzát a 3. ábra mutatja. A vízszintes irányú megfelelő intenzitású konvekciót a henger alakú mintakosár esetében

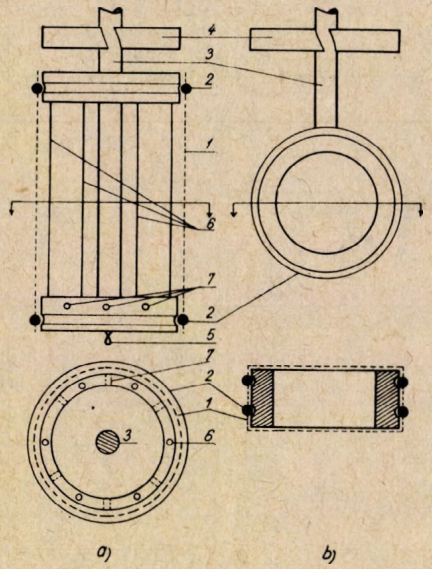


2. ábra. Az oldóedény vázlatos rajza

felső szívású centrifugál-keverőhöz hasonló kiképzés biztosítja. A kosár palástját finom műanyag szitaszövet burkolja.

A korong alakú forgó kosár esetében a központi tengelyre a kosár alá és fölé szerelt propellerkeverő biztosítja a megfelelő függőleges irányú keveredést. A keverőket a vizsgálat során egy központi villanymotor forgatja többtárcsás ékszíjkapcsolat segítségével. A fordulatszám az ékszíj áthelyezésével három fokozatban változtatható. A mintavételi recirkulációs csőhurkokban és az injektációs üzemmódhoz szükséges alapoldatágban az oldattovábbítást perisztaltikus pumpa biztosítja (Labor MIM, 28 csatornás OL—602 típusszámú pumpa, 1. ábra, *i*). A voltammetriás mérőcellán (1. ábra, *h*) át — mely grafit indikátorelektródot (1. ábra, *k*) és telített kalomel vonatkozási elektródot (1. ábra, *l*) tartalmaz — a működési üzemmódtól függően vagy az egyik oldóedényből folyamatosan vett mintaoldat cirkulál (recirkulációs üzemmód — folyamatos oldásgörbe felvételéhez), vagy pedig a voltammetriás alapoldat áramlik át (injektációs üzemmód — az oldásgörbe pontonkénti felvételéhez).

A redukciós potenciáltartományban elektroaktív hatóanyagot tartalmazó készítmények vizsgálatára indikátor-elektródként membránnal borított állandó felületű higanyelektródot építünk a mérőcellába. A mérőcella előtt található a mágneses keverővel ellátott homogenizátor (1. ábra, *g*), mely az injektációs méréstechnika céljait szolgálja. A voltammetriás alapoldat, továbbá az oldóterekből, illetve standard edényekből kiinduló recirkulációs mintavételi hurkok folyamatos folyadékárama az öt injektort tartalmazó bemérőrendszeren (1. ábra, *f*) áramlik át. A bemérőrendszer segítségével oldható meg az, hogy az alapoldatot szállító csővezetékbe a keverőcella és a mérőcella előtt azonos térfogatú mintaoldatokat injektáljunk a megfelelő program szerint. Az injektálás úgy történik, hogy impulzusszerűen az alapoldat áramába egy mintaoldattal előzetesen megtöltött csőszakaszt iktatunk. Az injektor hengeres kialakítású és két párhuzamos korong (álló rész) közé szorított centrikus tengelyen elforgatható korongból (forgó rész) áll. A forgó rész hengeres kialakítású, Teflontest, amelyhez két mozgató kar kapcsolódik. A karok az álló rész alsó és felső korongját összekötő tartókhoz ütköznek és 30°-os elfordulást tesznek lehetővé. Az alsó és felső lapon, valamint a forgó részen egy adott sugarú körön két 3,7 mm átmérőjű furat van egymáshoz 30°-os szögben elhelyezve. A forgó részben lévő furat, amelyen a mintaoldat áramlik egyik állásban az álló rész egyik, míg a másik állásban az álló rész másik furatával kerül fedésbe. Az injektor működését a 4. ábra szemlélteti. A forgó rész három furatot tartalmaz, hogy az oldatok áramlása mindkét csatornában mindkét állásban szabadon menjen végbe.



3. ábra. A forgó mintatartó kosarak

1 szitaszövet; *2* gumigyűrű; *3* forgó tengely; *4* propeller-keverő; *5* alsó propeller-keverő; *6* merevítő rudak; *7* a centrifugál-keverőhatást biztosító furatok

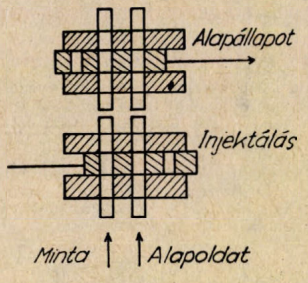
Az egyik csatornán az alapoldat áramlik, míg a másik csatornán az egyik mintavételi hurkot vezetjük keresztül. Egy injektor működtetésére két 220 V-os elektromágnes szolgál. Az egyik mágnes az injektálást, a másik az alapállapot visszaállítását végzi.

Az elektronikus egység két alapvető funkciót tölt be. Egyrészt analóg mérőműszerként működik, másrészt biztosítja a mérés program szerinti vezérlését, illetve a kézi vezérléshez szükséges kapcsolókat tartalmazza.

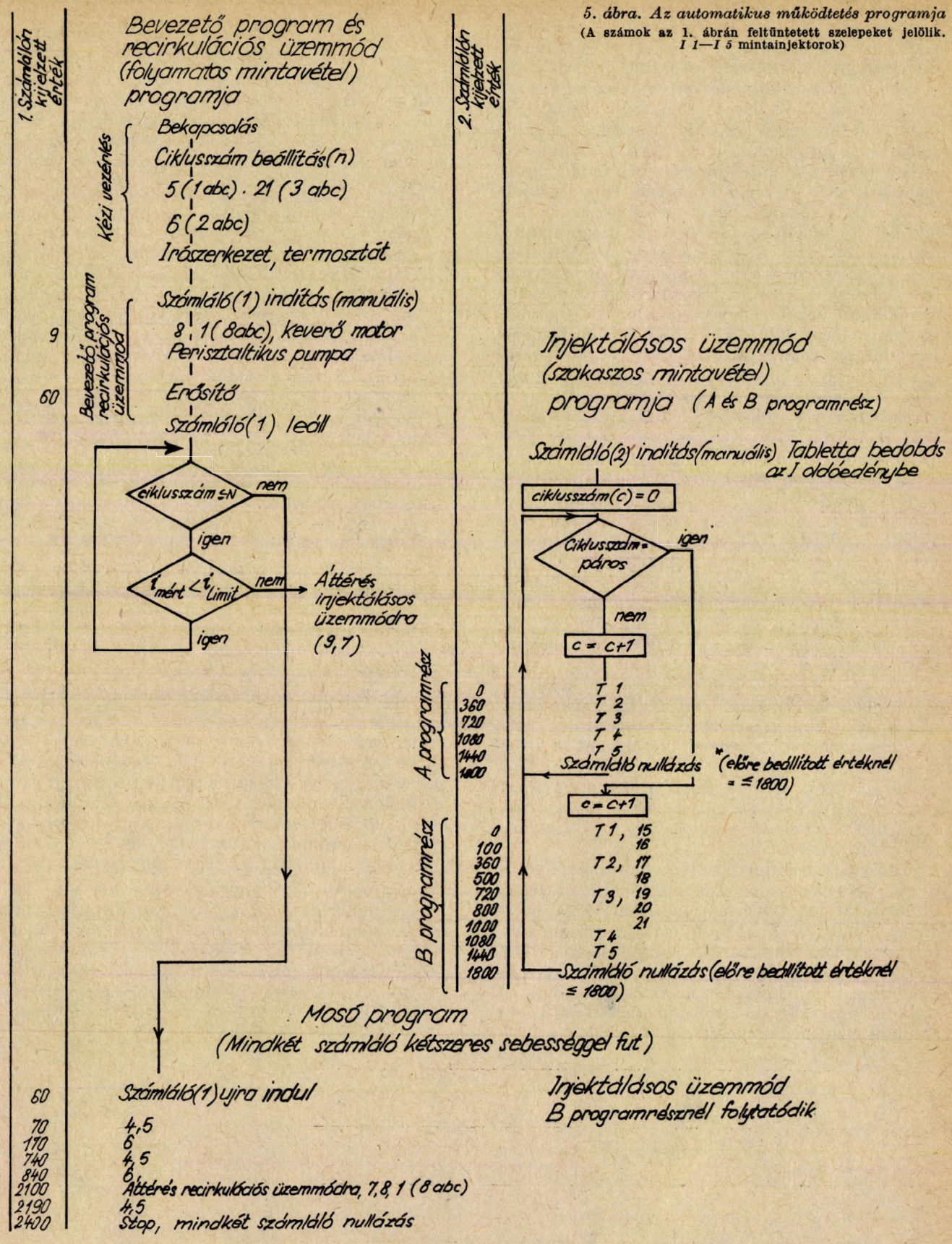
Az analóg mérőműszer ± 3 V között nagy pontossággal (± 1 mV) beállítható feszültséget kapcsol az indikátor, és a vonatkozási elektród közé és méri az elektródok között a feszültség hatására átfolyó voltammetriás áram intenzitását.

Az áram-idő görbe regisztrálására az elektronikus egységhez Radelkis gyártmányú OH—814/1 típusszámú regisztráló műszer csatlakozik. A mérési eredmények kiértékelését, az oldási görbe megszerkesztését a regisztrátum alapján lehet elvégezni. Ismeretes, hogy megfelelő feltételek mellett a voltammetriás áram és az oldat elektroaktív-komponens koncentrációja között lineáris az összefüggés, így a folyamatos mintavétellel és analízissel nyert áramerősség-idő görbe közvetlenül egy integrál oldásgörbének tekinthető, mely az előzetesen felvett koncentráció-áramerősség kalibrációs görbe alapján egyszerűen kioldódott hatóanyag — idő görbévé konvertálható. Az injektálásos mérőmódszer esetében az oldásgörbét a regisztrátum alapján pontonként szerkesztjük meg.

Az elektronikus egység által biztosított előkészítő, mérő- és mosóprogramok funkciódiagramját



4. ábra. A mintainjektor működése



5. ábra. Az automatikus működtetés programja
(A számok az 1. ábrán feltüntetett szelepeket jelölik. *I 1—I 5* mintainjektorok)

az 5. ábra mutatja. A program szerint a mérés a mintakészítmény oldótérbe helyezésével kezdődik. (A számlálót egy kapcsoló bekapcsolásával indítjuk). Ezelőtt az előkészítő programrész a készüléket a méréshez szükséges alapállapotba hozza. A mérés általában recirkulációs üzemmódban indul. Ekkor az egyes oldócella teréből származó folyamatosan vett mintát cirkuláltatjuk a voltam-

metriás mérőcellán át. A regisztráló műszer folyamatosan integrál-oldásgörbét rajzol. A voltammetriás áramintenzitás bizonyos beállítható értékének elérésekor, vagy adott idő múlva a berendezés automatikusan injektálásos üzemmódra tér át. Ekkor a voltammetriás alapoldat áramlik át a mérőcellán és adott időközökben egymást ciklikusan követve más-más injektor más-más oldó-, illetve standardedényből végez mintavételezést és injektálást. Az injektálási ciklusok számának beállítható számú ismétlése után a mérési program automatikusan véget ér és a mosási program indul meg. Az injektálási mérőciklus 3 fokozatban változtatható sebességű, továbbá tetszőlegesen rövidíthető. Megoldható tehát, hogy a ciklikusan ismétlődő program előre beállított törtrészének végbemenetele után ismét az injektálási program első lépéséhez térjen vissza a rendszer. A berendezés funkcionális diagramján (5. ábra) látható, hogy a vizsgálatokhoz szükséges oldatcsere automatikus vezérlése is része a programnak. Az oldatcsere az oldóterekből történő 50 ml folyadék leeresztéséből (félértékleeresztés) és az 50 ml-es pipettával történő pótlásából áll. Adott oldóedényben lévő oldófolyadék felének cseréje mindig egy, az ugyanabból az oldóedényből történő injektálást (mintavétel és analízis) követően történik, így a félértékleeresztések során az oldóedényből kivett, már kioldódott hatóanyag mennyisége pontosan ismert. Ennek megfelelően az oldatcsere a különböző edényekben az injektálásnak megfelelően időben eltolva következik be.

Automata üzemmódban a vezérelt funkciók közül bármely inaktiválható a mérés előtt, vagy közben. Emellett külön beavatkozó („over ride") kapcsolók segítségével a vezérelt funkciókat lehetővé tevő elektromágnesekre bármikor feszültség kapcsolható. Ezek alapján látható, hogy az illető program változatos vizsgálati körülményeket biztosít, illetve az elektronikus egység ezek alkalmazását teszi lehetővé.

A készülékbe épített átfolyó voltammetriás mérőcella helyére minden nehézség nélkül spektrofotométer átfolyó küvettája kapcsolható. A hatóanyag-kioldódás-vizsgálatot így spektrofotometriás detektáció alkalmazása mellett is elvégezhetjük a berendezés segítségével. Ez esetben természetesen a kioldódásgörbét az azonos hullámhossz mellett regisztrált spektrofotométer jel-idő görbe alapján lehet megszerkeszteni.

Gyógyszerkészítmények oldódási tulajdonságainak vizsgálata

Az ismertetett mérőberendezéssel még nem vizsgált szilárd gyógyszerkészítmény esetében a hatóanyag-kioldódási vizsgálatok megkezdése előtt bizonyos előkísérleteket kell végeznünk az alkalmas mérési körülmények kiválasztása érdekében. Ennek során:

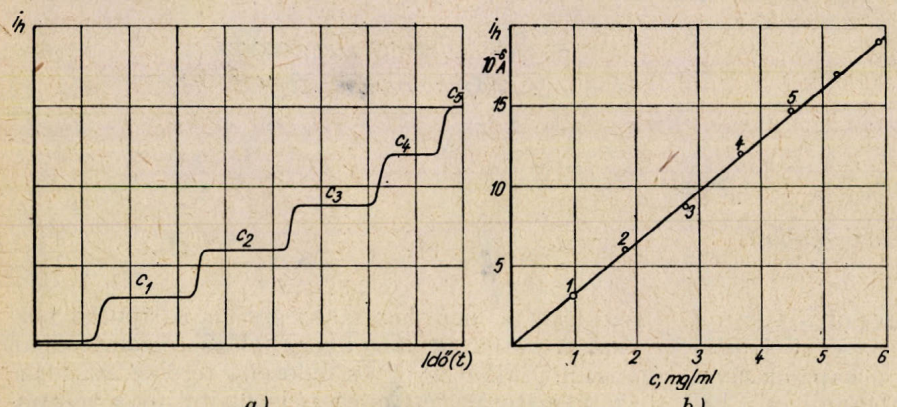
— elsősorban meg kell győződni arról, hogy a vizsgálandó komponens voltammetriásan aktív-e, azaz a berendezésben alkalmazható voltammetriás grafit, ill. állandó felületű higanyelektród használata esetén beállítható elektródpotenciálok mellett képes-e egyáltalán az illető hatóanyag-molekula oxidációs vagy redukciós elektródreakcióra. Pozitív eredmény esetén ezután arról kell meggyőződni, hogy az illető komponens meghatározása elvégezhető-e reprodukálhatóan az illető elektród alkalmazásával,

— meg kell határozni — a mérőrendszerrel azonos konvektív diffúziós viszonyok között pontonként felvett voltammetriás áram — cellafeszültség görbék alapján — a vizsgálatok céljára megfelelő elektródpotenciál, illetve cellafeszültség értékét,

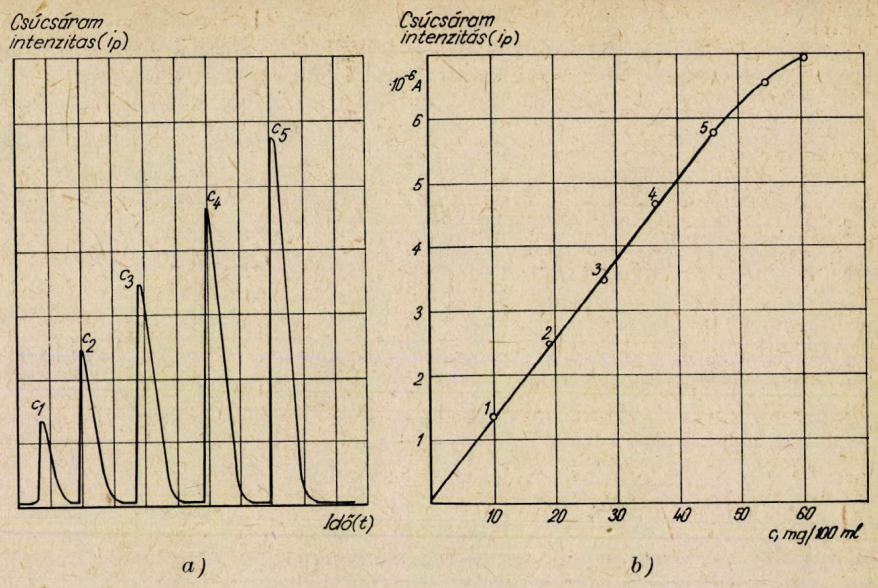
— a megválasztott potenciálon meg kell vizsgálni a voltammetriás áram-koncentráció függvénykapcsolatot a szóba jöhető teljes koncentrációtartományban folyamatos és szakaszos (injektációs) mintavétel esetén, az adott áramlási sebesség mellett (6. és 7. ábra);

— meg kell határozni a mérőrendszer holtidejét. A meghatározás a vizsgálandó komponenst tartalmazó kis térfogatú oldatnak az oldócellába juttatásával végezhető el. Az oldat beadása és a jel megjelenése között eltelt időt tekintjük holtidőnek (recirkulációs üzemmód). A holt időt az oldódási görbe kezdőpontjának megkereséséhez kell ismernünk (8. ábra);

— az egyes időpillanatokhoz tartozó aktuális koncentrációértékek meghatározásához meg kell vizsgálni, hogy a gyógyszerkészítményben a vizsgálni kívánt komponenseken kívül jelenlévő egyéb anyagok milyen hatást gyakorolnak a detektor-jelszintre, esetünkben a voltammetriás határáramra. A különböző segéd-, illetve adalékanyagok hatását a következő főbb csoportokba sorolhatjuk:



6. ábra. Kalibrációs diagram felvétele a recirkulációs üzemmódban
a regisztrátum; *b* a regisztrátumhoz tartozó kalibrációs diagram



7. ábra. Kalibrációs diagram felvétele injektálásos üzemmódban
a regisztrátum; b a regisztrátumhoz tartozó kalibrációs diagram

a) Mechanikailag szennyezhetik a detektort, ill. a mintavevő rendszert. A szilárd gyógyszerkészítményekben igen gyakran előforduló talkum, magnéziumsztearát, különböző cellulózszármazékok stb. az érzékelőre adszorbeálódva, ill. a mintavevőrendszer és a mérőcella falára rakódva megváltoztathatják a mérőrendszer sajátságait. Az érzékelő mérőfelülete, ill. a mérőrendszer tulajdonságai ez esetben fokozatosan változnak, így az okozott hiba folyamatosan nőhet. Ez a hatás voltammetriás detektálás mellett viszonylag ritkán jelentkezik komoly zavarforrásként. Sokkal jelentősebb spektrofotometriás detektáció esetében. Kiküszöbölése a mintavételi kör beömlőnyílásánál elhelyezett szűrővel lehetséges. Tulajdonképpen a kialakított mérőberendezésben használt mintakosár fala a mechanikus szennyezők jó részét eleve kiszűri. Természetesen a mintatartó kosár falát alkotó szűrő pórusméretét úgy kell megválasztani, hogy az oldófolyadék a mintatartó kosár falát szabadon átjárhassa, ne keletkezzék jelentős koncentrációkülönbség a kosáron belül és kívül elhelyezkedő oldatokban.

b) Megváltoztathatják a mintaoldat tulajdonságait. Így voltammetriás detektáció mellett a segédanyagok jelenléte hatást gyakorolhat az áramintenzitásra oly módon, hogy azok megváltoztatják az oldat kinematikus viszkozitását, az elektroaktív hatóanyag diffúzióállandóját, vagy a diffúzióréteg vastagságát. Ezt a hatást megfelelő körülmények között végzett kalibrációval lehet figyelembe venni.

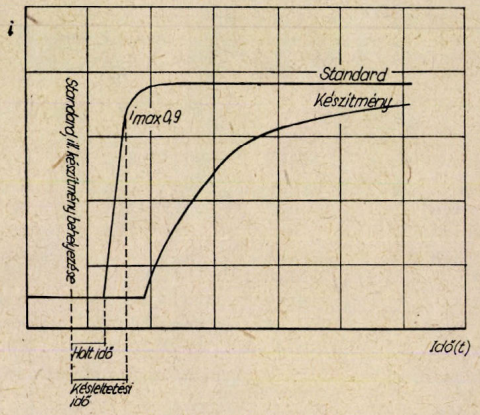
c) Jelenlétükben nem szelektív a detektor. Voltammetriás méréseknél ez azt jelenti, hogy az alkalmazott elektródpotenciál mellett a segédanyag is elektroaktivitást mutat.

Voltammetriás méréstechnika alkalmazásakor a kapott eredmények pontossága, reprodukálhatósága jelentősen függ attól, hogy mely anyag vizsgálatát végezzük. Így a mérőberendezés működésének vizsgálatára végzett méréseknél kapott eredmények nem tekinthetők általános érvényűeknek.

Az egyes mintavételi körökkel, injektorokkal kapott eredmények összehasonlíthatóságának vizsgálatára a három oldóedénybe és a standard oldatokat tartó edényekbe azonos koncentrációjú 0,04 g/100 ml klórpromazin-hidroklorid (3-klór-N/3'-dimetilaminopropil/-fenotiazin hidroklorid) oldatot helyezve minden injektorral egymás után 10 injektációt végeztünk és értékeltük az alkalmas cellafeszültség mellett regisztrált voltammetriás áram—idő csúcsokat. A kapott eredményekről ad áttekintést az 1. táblázat. Ezután a vizsgálatot megismételtük úgy, hogy az öt injektort adott sorrendet követve automata program szerint 10 injektációs ciklust végeztünk.

Különböző mintakosár-forgássebesség mellett azonos készítmény esetében felvett kioldódásgörbéket mutat be a 9. ábra. Az ábra alapján látható, hogy reprodukálható eredmények biztosítása érdekében alapvető jelentőségű a forgássebesség állandó értéken tartása.

A kialakított berendezés segítségével számos, a kereskedelmi forgalomban lévő, illetve kísérleti gyártmányként vizsgálatra hozzánk került szilárd gyógyszerkészítmény kioldódási tulajdonságainak tanulmányozására került sor. Így a kereskedelmi forgalomban lévő készítmények közül a 2. táblá-



8. ábra. A mérőrendszer holtidejének, ill. késleltetési idejének meghatározása

1. táblázat

A mérési eredmények reprodukálhatósága injektációs üzemmódban 40 mg/100 ml klórpromazin-hidroklorid tartalmú mintaoldat esetén

(*Mérési körülmények:* érzékenység: 5×10^{-6} A/250 mm; polarizáló feszültség: +0,8 V; papírsebesség: 100 cm/h; párhuzamos felvételek száma: 10)

Mintavétel helye	Injektor	Mintavételek száma	Csúcsmagasság középértéke, μA	Csúcsmagasság szórása, %	Csúcs alatti terület középértéke, Cb	Csúcs alatti terület szórása, %
I oldóedény	I 1	10	38,6	±1,4	$7,5\times10^{-5}$	±2,5
II oldóedény	I 2	10	38,6	±4,9	$6,98\times10^{-5}$	±3,7
III oldóedény	I 3	10	41,2	±1,1	$7,48\times10^{-5}$	±4,2
I standard	I 4	10	39,5	±2,7	$7,24\times10^{-5}$	±3,0
II standard	I 5	10	39,1	±2,0	$7,12\times10^{-5}$	±2,9
Átlag			39,4		$7,17\times10^{-5}$	

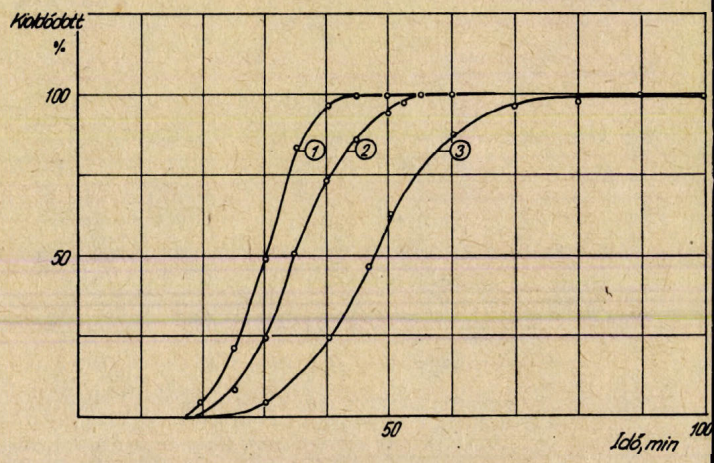
zatban találhatók hatóanyagának kioldódási folyamatát vizsgáltuk. A berendezés alkalmasnak bizonyult a vizsgálatok elvégzésére. Segítségével az illető készítmények minőségét jellemző fontos paraméter — az oldódási sebesség — ellenőrizhető.

A gyógyszergyártási technológiák kidolgozására irányuló munkában is jelentős segítséget nyújthat az ismertetett berendezés. Ennek bizonyítására néhány technológiai kísérlet során készített hatóanyag-kioldódási görbét mutatunk be.

A 10. ábra egy drazsémag és a kész drazsé kioldódási görbéjét mutatja be. A görbék alapján megállapítható volt, hogy az alkalmazott drazsírozás bizonyos fokig módosítja az oldódási folyamatot, a kioldódási időkben azonban nincs lényeges különbség.

Egy kísérletsorozatban nyújtott hatású készítményben alkalmazandó granulátum kioldódási tulajdonságait vizsgáltuk. Az oldódási sebesség szabályozására az egyes granulumok különböző vastagságú bevonattal készültek. A különböző granulumok esetében kapott kioldási görbéket a 11. ábra mutatja be.

Végezetül meg kell említenünk, hogy az in vitro körülmények között mért hatóanyag-kioldódás görbéből az in vivo körülmények között mutatkozó kioldódási sajátságra általában közvetlenül



9. ábra. Hibernál drazsé oldásgörbéi különböző kosárforgási sebesség mellett

Sebességértékek: *1* 126/perc; *2* 86/perc; *3* 60/perc

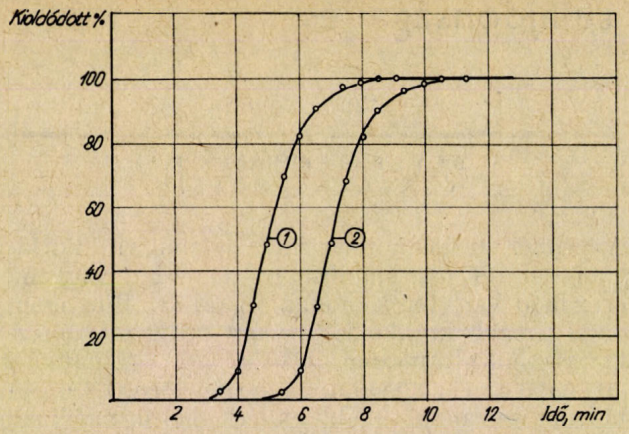
nem szerezhetők be pontos információk még akkor sem, ha az in vitro oldáskörülmények megválasztásakor az in vivo viszonyok utánzására törekszünk. Ehhez az azonos készítmény esetében in vivo és in vitro körülmények között nyert kioldódási vizsgálati eredmények összehasonlítására van

2. táblázat

A berendezéssel vizsgált, kereskedelmi forgalomban levő készítmények

Készítmény neve	Készítmény típusa	Gyártó cég	Hatóanyag	A készítmény hatóanyag-tartalma, mg	Alkalmazott potenciál (telített kalomel vonatkozási elektród), V	Indikátor elektród típus
Hibernal	drazsé	EGYT	Klórpromazin	25	+0,8	Radelkis OH-VM-7111
Hibernal	drazsé	EGYT	Klórpromazin	100	+0,8	Radelkis OH-VM-7111
Amidazofen	tabl.	CHINOIN	Amidazofen	100	+1,0	Radelkis OH-VM-7111
Amidazofen	tabl.	CHINOIN	Amidazofen	300	+1,0	Radelkis OH-VM-7111
Antineuralgica	tabl.	EGYT	Amidazofen	200	+1,0	Radelkis OH-VM-7111
Germicid	tabl.	EGYT	Amidazofen	200	+0,9	Radelkis OH-VM-7111
Pipolfen	drazsé	EGYT	Prometazin	25	+0,8	Radelkis OH-VM-7111
Tisercin	drazsé	EGYT	Levomepromazin	25	+1,0	Radelkis OH-VM-7111
Scutamil	drazsé	EGYT	N-acetil-p-aminofenol	100	+0,8	Radelkis OH-VM-7111
Chlorocid	drazsé	EGYT	Kloramfenikol	250	−0,9*	Membrános higany elektród
Chlorocidetta	drazsé	EGYT	Kloramfenikol	50	−0,9*	Membrános higany elektród

* Vonatkozási elektród ezüst-ezüstklorid elektród



10. ábra. A Scutamil drazsémagból (1), ill. drazséból (2) történő p-acetil-amino-fenol kioldódás folyamata

szükség. Ennek ellenére a sokkal egyszerűbb in vitro vizsgálatok — a fenti korlátozás mellett is — nyilvánvalóan mind nagyobb jelentőséggel bírnak.

Ezúton mondunk köszönetet a budapesti gyógyszergyáraknak (EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, Chinoin Vegyészeti Termékek Gyára, Kőbányai Gyógyszerárugyár) a munka anyagi támogatásáért.

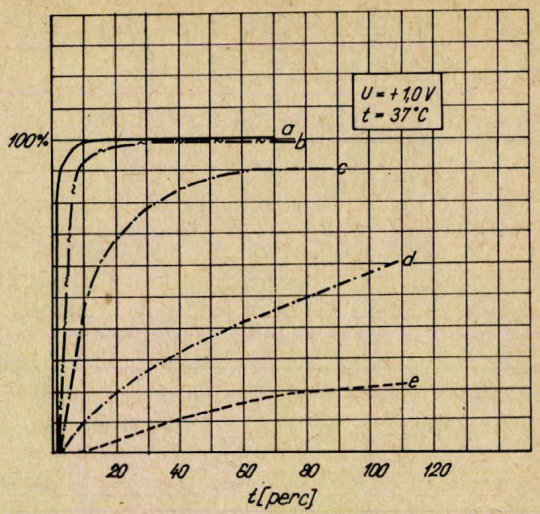
IRODALOM

[1] *Tóth K.—Fehér Zs.—Lindner E.—Nagy G.—Pungor E.*: Magyar Kémikusok Lapja, *34*, 17 (1979).

РЕЗЮМЕ

В работе дан отчет об установке, разработанной на Кафедре Общей и Аналитической химии Будапештского Технического Университета, и применимой к испытанию свойств растворения эффективных веществ из лекарственных препаратов.

В сообщении описаны устройство и работа установки, а также и некоторые экспериментальные результаты иллюстрирующие применимость ее на практике.



11. ábra. Különböző mértékben bevont tizercinmaleinát-tartalmú granulátumok oldásgörbéi

SUMMARY

A report is given on an automatic apparatus developed in the Department of Analytical Chemistry (Technical University of Budapest) for studying the dissolution properties of solid pharmaceutical preparations.

The paper describes the construction and operation of the apparatus. In addition to this, some experimental results are given to illustrate the applicability of the apparatus and the method developed.

Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa II.

A katalitikus krakkolás mechanizmusa

BEYER HERMANN K.*
HORVÁTH JÓZSEF**

A zeolitokkal végzett katalitikus krakkolás mechanizmusának és az aktív centrumok kémiai természetének megismerésére irányuló vizsgálatoknál általában abból indulnak ki, hogy a zeolitos katalizátor megfelelő előkezelésével az aktív savas centrumok felületi koncentrációját és szerkezetét változtatják meg célirányosan, és ezután azt vizsgálják, hogy ezek a változások hogyan hatnak az aktivitásra és szelektivitásra. Mivel ilyen vizsgálatokhoz a zeolitok kristálykémiájának mélyreható ismerete szükséges, előző közleményünkben [1] ezzel a tárgykörrel foglalkoztunk.

Jelen irodalmi áttekintés tárgya lényegében a paraffin szénhidrogének zeoliton történő krakkolásának mechanizmusa. Nagy jelentősége miatt a klasszikus karbéniumion elméletet is részletesebben tárgyaljuk. Itt hívjuk fel a figyelmet arra, hogy az irodalomban a karbéniumiont még gyakran karboniumionként említik. Egy újabb nomenklatúra javaslat [2] szerint azonban karbéniumionok azok, amelyek paraffin-szénhidrogénből protonaddicióval jönnek létre.

Klasszikus karbéniumion mechanizmus

A savas aluminoszilikátokon történő katalitikus krakkolást már a 30-as években ipari eljárássá fejlesztették, mégis a 40-es évek végéig tartott, amíg a hatásmechanizmusról többé-kevésbé konzisztens kép alakult ki [3—5]. A *Whitmore* [6] által kialakított savas katalizátorokon végbemenő szerves reakciók mechanizmusának lényegét képező karbéniumion-elmélet a krakk-mechanizmus alapjául is szolgált. Ezzel az elmélettel egyébként már néhány évvel a krakkolás elméleti alapjának kialakítása előtt is magyarázták a paraffinok katalitikus alkilezését, vagyis éppen a krakkreakció fordítottját [7].

Ezen elképzelés szerint egy paraffin-szénhidrogén és a reakció beindításához szükséges karbéniumion között intermolekuláris hidridtranszfer következik be:

$$R^+ + R_1 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - R_2 \rightarrow \quad (1)$$

$$RH + R_1 - \overset{+}{C}H - CH_2 - CH_2 - R_2$$

Egy második reakciólépésben a képződött *karbéniumion* egyik $C-C$ kötése felbomlik, miközben egy 1-olefin s egy primer rövid szénatomláncú karbéniumion keletkezik. Az ún. β-hasítási szabály szerint [6] az a kötés hasad fel, amely a töltést hordozó szénatomhoz képest β-helyzetű:

$$R_1 - \overset{+}{C}H - CH_2 - CH_2 - R \rightarrow R_1 - C =$$
$$= CH_2 + \overset{+}{C}H_2 - R_2. \quad (2)$$

A primér karbéniumion intramolekuláris hidridtranszfer révén a stabilisabb szekunder, vagy ha erre mód van, tercier ionná alakul át. Mint ilyen vagy tovább krakkolódik, vagy pedig intermolekuláris hidridtranszfer útján reagál a kiindulási anyaggal az (1) egyenletnek megfelelően. Ez utóbbi lehetőség annál inkább előtérbe kerül, minél rövidebb szénláncú a karbéniumion. Ilyen módon zárt reakciociklus alakul ki. Az átalakulás a következő egyenlettel írható le:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_xH_{2x+2} + C_yH_{2y}. \quad (n = x + y)$$

A ciklus megszakad, ha a karbéniumion Brönsted-centrum visszalakulása közben, az alábbi egyenlet szerint reagál:

$$CH_3 - \overset{+}{C}H - R \rightarrow H^+ + H_2C = CHR. \quad (3)$$

Ez azonban nem láncreakció-szakítás a gyökös elmélet értelmében, mivel a reakció reverzibilis.

Ezen mechanizmusra vonatkozó elképzelések kritikus pontja a reakciót iniciáló, az (1) reakcióegyenlet baloldalán levő karbéniumionok keletkezése.

Nyilvánvaló, hogy olefinekből és Brönsted savas centrumokból karbéniumionok egyszerű protonaddicióval képződhetnek. Paraffinok azonban nem képesek Brönsted-centrumokkal reagálni. Ezek után kézenfekvő az a feltételezés, hogy a reaktánsban levő kis mennyiségű szennyezések, vagy a termikus krakkolás folytán kis mennyiségben keletkező olefinek adják a krakkreakciót iniciáló karbéniumionokat [3, 4].

Másik lehetőség, hogy a reaktánsban oldott állapotban levő vagy a katalizátoron szorbeált oxigén a paraffin reaktánst alkohollá oxidálja, s az alkohol Brönsted savas centrumokkal tovább reagál:

$$ROH + H^+ \rightarrow R^+ + H_2O. \quad (4)$$

Lewis-centrumok (L) jelenléte esetén karbénium-ionok képződése a reaktánsból hidridabsztrakció útján is elképzelhető, az alábbi egyenletnek megfelelően [8]:

$$RH + L \rightarrow R^+H^-L.$$

Ebben az esetben hidrogén keletkezhet a hidridion és egy Brönsted-centrum protonjának rekombinációja folytán.

Ezek a lehetőségek alátámaszthatók kísérleti eredményekkel, amelyek közül itt csak néhányat említünk:

a) n-butánhoz adott igen kis mennyiségű butén meggyorsítja a n-bután izomerizációját $AlCl_3$—HCl-en [9], valamint a n-bután krakkolását savas zeolitokon [10, 11]. A propán, ill. bután katalitikus krakkolásánál az etán, ill. propán képződésének sebessége az olefin parciális nyomásától függ [12, 13].

* MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest
** Dunai Kőolajipari Vállalat, Százhalombatta

b) A *n*-bután H-mordeniten történő katalitikus átalakulása iniciálható, ha a katalizátort oxigénnel kezeljük és gátolható, ha hidrogénnel végezzük a kezelést [13]. Az oxigén meggyorsítja a *n*-bután izomerizációját $AlBr_3$-on, miközben elfogy [14].

c) A hidrogén krakkolási termék, mely kismértékben már a bután $AlCl_3$—HCl-en történő izomerizáció kezdetén is fellép [15]. Nagy hidrogénnyomás csökkenti a pentánok $AlCl_3$—HCl-en végbemenő izomerizációját és diszproporcionálódását [16]. A paraffin szénhidrogének reakcióit iniciáló karbénium-ionok keletkezési módja esetenként változik és ezért helytelen lenne egyik vagy másik keletkezési lehetőségét elvetni.

Az ipari krakkfolyamat közben végbemenő párhuzamos és másodlagos reakciók egész sora összeegyeztethető a karbéniumion mechanizmussal.

Biztosra vehető, hogy az olefinek cisz-, transz- és váz-izomerizációja karbéniumionokon keresztül megy végbe. Az első reakciótípusnál hidridtranszfer, a másodiknál alkiltranszfer következik be a karbéniumionon belül. Az izomer olefin a (3) egyenletnek megfelelő reakció folyamán szabadul fel.

Az olefinek oligomerizációja szintén könnyen magyarázható éspedig karbéniumionon történő olefin addicióval. Elvben ugyanez érvényes a fordított reakcióra, vagyis az olefinek krakkolására is.

A paraffinok izomerizációjának és alkilezésének mechanizmusával kapcsolatos elképzelések ugyanazon elméleti meggondolásokon alapulnak, mint a krakkmechanizmus. A reakciót iniciáló karbéniumionból és az átalakítandó paraffinból intermolekuláris hidridtranszfer révén képződő új karbéniumion egy második lépésben intramolekuláris alkiltranszfer, ill. olefinaddició révén alakul olyan karbéniumionná, amelynek létrejötte termodinamikailag is kedvező. Ez a karbéniumion a reaktánssal intermolekuláris hidridtranszfer útján reagálva reakciótermékként távozik, miközben a kiindulási szénhidrogénből a megfelelő karbéniumion képződik. Így adott egy zárt reakcióciklus ismétlődésének lehetősége.

A gyökös mechanizmus szerint lefolyó termikus krakkolás és a savas katalizátorokon végbemenő katalitikus krakkolás végtermékeinek az összetétele nagymértékben különböznek egymástól. Az utóbbinál több az izomerizált paraffin és kevesebb a hidrogén és az olefinek, emellett a C_3-frakció lényegesen nagyobb a C_1—C_2 frakciónál.

A savas zeolitok aktív centrumainak kémiai szerkezete

Szabályos, jól definiált szerkezetük miatt a zeolitokon behatóbb kristálykémiai vizsgálatok végezhetők, mint amorf aluminoszilikáton. A vizsgálatok elsősorban az aktív centrumok kémiai tulajdonságainak, keletkezésének és krisztallográfiai szerkezetének felderítésére irányultak. A zeolit savasságára vonatkozó felismerések, valamint a hőkezelés folyamán fellépő mennyiségi és minőségi változások — melyekkel jelen cikksorozatunk előző közleményében foglalkoztunk — bizonyos mértékig lehetővé teszik, hogy célirányos előkezeléssel (termikus aktiválással) a savasság tekintetében egymástól eltérő tulajdonságú zeolitot állítsunk elő és ezeket katalitikus sajátságaikkal kapcsolatba hozzuk. Így az aktivitás és a szelektivitás függése a T_{akt} előkezelési (aktiválási) hőmérséklettől különös jelentőséget kap.

Ismételten megállapították, hogy NH_4-zeolitok katalitikus aktivitása növekvő T_{akt}-val maximumon megy át. Benzol etilénnel történő alkilezése csak 400 °C-nál magasabb T_{akt}-nál megy végbe észrevehető sebességgel, s 600 °C-os T_{akt}-nál sebessége maximális [17]. *Turkevich* és *Ono* [18] 2,3-dimetil-butánt Y-zeoliton krakkolva kb. 450 °C-nál találta a maximumot, míg *Hopkins* [19] *n*-hexán és *n*-heptán krakkolásakor deammonizált Y- és L-zeoliton kb. 550 °C-nál figyelt meg maximumot. A benzol alkilezésénél és a toluol diszproporcionálásánál [20] Y-zeoliton a maximális aktivitás kb. 600 °C-nál észlelték. *Hickson* és *Csicseri* [21] az 1-metil-2-etil-benzol és trietil-benzol Y-zeoliton történő dezalkilezésekor kb. 650 °C-on talált maximumot. Mordenit esetében az aktivitási maximumot (toluol diszproporcionálódása, *n*-bután és *n*-pentán krakkolása) 700 °C-nál találták. A deammonizált klinoptiloliton [22], mordeniten [12] és chabaziton [23] a propán és butánok krakkolása és dehidrogénezése kb. 500 °C-os előkezelésnél megy végbe maximális sebességgel. Emelkedő T_{akt}-al a szelektivitás is változik, a dehidrogénezés javára.

Ezeknek a reakcióknak közös sajátossága, hogy bizonyos T_{akt}-nál maximális sebességgel folynak le, éspedig abban a hőmérsékleti tartományban, ahol a zeolitok részben már dehidroxilezett állapotban vannak. Jelentős eltérések találhatók arra vonatkozóan, hogy az aktiválási maximumok melyik T_{akt} hőmérsékleten jelennek meg. Ezek az eltérések valószínűleg arra vezethetők vissza, hogy nagymértékű és nem ellenőrizhető különbségek vannak a dehidroxilezés mértékét meghatározó tényezőket illetően. Ez egyrészt a zeolitok összetételének és az ioncsere mértékének, másrészt az eltérő kísérleti körülményeknek (nyomás, időtartam) tulajdonítható.

Az aktiválási maximum magyarázatára *Hopkins* [19] feltételezi, hogy kizárólagosan vagy legalább túlnyomóan a legsavasabb, tehát csak viszonylag magas hőmérsékleten deammonizált Brönsted-centrumok aktívak. Ezzel összhangban van *Barthomeuf* és *Beaumont* közlése [24], mely szerint az Y-zeolit aktivitása az izooktán krakkolásakor az erősen savas centrumok számával csökken. Olyan lehetőségre is utalnak, hogy a Brönsted- és Lewis-centrumok között szinergizmus áll fenn [19], amennyiben egy Brönsted-centrum saverősségét a szomszédos Lewis-centrum induktív úton növeli, vagy mindkét centrum kölcsönhatásba lép a kiindulási anyag egy molekulájával. *Lunsford* [25] az első, *Turkevics* és *Ono* [18] a második feltevés mellett száll síkra.

Beyer [22] arra a következtetésre jut, hogy a krakkolás és a dehidrogénezés egy közös „aktivált komplex"-ben megy végbe, de a krakkolási me-

chanizmusban még egy Brönsted-centrum is részt vesz. Az „aktivált komplex" hidridleszakítás útján keletkezik Lewis-centrumokon.

Megjegyzendő azonban, hogy savas zeolitokon lefolyó egyes katalitikus reakcióknál, pl. a kumol dezalkilezésénél [18, 26], a parciális dehidroxilezés tartományában nincsen aktivitási maximum növekvő T_{akt}-tal. A benzol H-mordeniten történő alkilezésének esetében [27] és a butén kettőskötés H-klinoptiloliton végbemenő izomerizációjára vonatkozóan [28] kimutatták, hogy az aktivitás és a Brönsted-centrumok felületi koncentrációja között párhuzam figyelhető meg.

Kimutatták azt is [29], hogy savas Y-zeoliton történő 1-butén kettőskötés-izomerizációnál az aktivitás két inkrementumból tevődik össze. Az egyik a Brönsted-centrumokon, a másik a Lewis-centrumokon végbemenő átalakulásra vezethető vissza. A dezaktiválást illetően a centrumok különbözően viselkednek, ami 600 °C előkezelési hőmérsékleten aktivitási maximumot eredményez.

Az aktív savas centrumok kémiai természetének kérdése tehát nem tárgyalható függetlenül a reakciótípustól.

Nyilvánvaló, hogy az olefinek és aromás vegyületek reakcióiban (izomerizálás, dimerizálás, krakkolás, alkilezés, valamint alkilaromások izomerizációja, diszproporcionálódása és dezalkilezése) karbéniumionok játszanak szerepet, amelyek olefinek vagy aromás gyűrűk π-elektronrendszere és a proton közötti kölcsönhatásban keletkeznek. Nem egészen egyértelmű azonban a válasz arra, hogy milyen azoknak a centrumoknak a kémiai tulajdonsága, amelyeken a paraffinok különböző átalakulása megy végbe. Általában a Brönsted-centrumoknak tulajdonítanak szerepet a paraffinreakciók mechanizmusában, de egész sor megfigyelés arra utal, hogy — különösen a krakkolás esetében — a Lewis-centrumoknak is döntő jelentőségük van.

Tung és *McIninch* [30] szerint a paraffinok krakkolásában és izomerizációjában csak Lewis-centrumok aktívak. Elképzelésük azon alapul, hogy a karbéniumionok hidridion leszakadásával keletkeznek, és annyiban is eredeti, hogy a Lewis-centrumokkal kapcsolatban nem tételeznek fel rögzített pozíciókat. Eszerint oxigénionok felületi diffúziójának következtében állandóan új, karbéniumion keletkezésére alkalmas Lewis-centrumok képződnek, miközben az eredeti Lewis-centrumok megszűnnek és hidridabsztrakció útján kemiszorbeált paraffinmolekulák deszorbeálódnak.

Több értékű kationokat tartalmazó Y-zeolitok katalitikusan aktívnak bizonyultak paraffinok krakkolásában és izomerizációjában. Ezek a megfigyelések eleinte egy másik elképzeléshez vezettek az aktív centrumok természetét és hatását illetően [31,32]. A rácskationok töltésétől függően 2 vagy 3, egy-egy negatív töltést hordozó Al-tetraéder szükséges a kation töltésének kiegyenlítéséhez. Mivel az Al-tetraéderek és a kationok bizonyos rácshelyekhez vannak kötve, melyek a töltések teljes kompenzációjának szempontjából nem ideálisak, erős elektrosztatikus terek jönnek létre a zeolitok belső pórusrendszerében. Ezen elképzelések szerint a reagáló molekulák aktiválása az elektrosztatikus terek hatására bekövetkező polarizációjuk következménye.

Ezt a hipotézist *Tung* és *McIninch* [33] is elfogadja, de elképzelésükben egy olyan dinamikus elemet is bevonnak, amely a kationok felületi migrációjára alapul. Eszerint egy bizonyos rácshelyen az elektromos térerősség állandóan változik s ez a térerősség-fluktuálás teszi lehetővé a termékek deszorpcióját és „aktív komplexek" átmeneti létrejöttét.

A primer krakk-reakciók vizsgálatának lehetőségei

A krakk-reakciók kinetikájának és mechanizmusának vizsgálata általában azért ütközik súlyos nehézségbe, mert az elsődleges krakk-reakciókban képződött olefinek számos mellék- és másodlagos reakcióhoz vezetnek, aminek következtében az összfolyamat igen összetetté és bonyolulttá válik. Különösen bonyolulttá válik a kép azáltal, hogy az olefinek zavaró másodlagos reakciói több nagyságrenddel gyorsabbak, mint az elsődleges krakk-reakciók és olyan reakciótermékekhez vezetnek, amelyek az elsődleges reakcióknál ugyancsak fellépnek. Ilyen körülmények között ugyanis kétséges, hogy az elsődleges reakció sebességét nulla konverzióra történő extrapolációval meg lehet egyáltalán határozni.

Kimutatták [34—36], hogy a szénhidrogén krakkolásánál fellépő reakciótermékek képződésének kezdeti sebessége legalábbis becsülhető, ha bizonyos reakciókörülmények között (viszonylag rövid érintkezési idő, különböző katalizátor/reagálóanyag arányok) a termék időegységre vonatkoztatott hozamát a konverzió függvényében ábrázoljuk és a görbét a nulla konverzióra extrapoláljuk. Ez a módszer azonban viszonylag munkaigényes és csak közelítő értéket ad a kezdeti sebességre vonatkozóan, de lehetőséget nyújt az elsődleges és másodlagos reakciótermékek megkülönböztetésére.

A probléma ideális megoldása az lenne, ha az olefineket a reakciórendszerből el lehetne távolítani, mielőtt ezek tovább reagálnának. Ez kísérletileg kielégítő mértékben elérhető egy recirkulációs reaktorban, ha a cirkulációs körbe az olefinek szelektív adszorpciójára alkalmas adszorbenst iktatunk be [22, 37]. Ilyen körülmények között a gázfázisban csak a paraffinos reakciótermékek halmozódnak fel és az olefinek parciális nyomása a katalizátorágyban igen kicsiny, különösen akkor, ha a cirkulációs sebesség megfelelően nagy és ennek következtében az egy cirkuláció alatti „kontaktidő" rövid.

Hasonló eljárásnál hidrogént adtak a reagáló anyaghoz és az adszorbens helyett hidrogénező reaktort iktattak be a cirkulációs körbe [38]. Az olefinek ilyen módon azonnal hidrogéneződnek és a megfelelő telített vegyületek formájában a gázfázisban halmozódnak fel. Ezzel a módszerrel természetesen nem vizsgálhatók azok a reakciók, amelyek terméke hidrogén.

A krakkoláshoz bizonyos értelemben hasonló eljárás a hidrokrakkolás bifunkciós katalizátorokon, amelyek savas centrumok mellett nagy dehidrogénezési-hidrogénezési aktivitással rendelkező fémkomponenst tartalmaznak. Bizonyos reakciókörülmények között és bizonyos katalitikus rendszerek esetében elérhető, hogy a fémkomponensen csak a paraffinos kiindulási anyag dehidrogénezése, ill. az olefines reakciótermék hidrogénezése megy végbe, míg a krakkolás a reaktáns dehidrogénezéséből eredő olefinből és a savas centrumból képződött karbéniumion β-bomlására vezethető vissza [39—41].

Mindezen módszerek bepillantást nyújtanak, bár kisebb-nagyobb megszorításokkal, a krakkfolyamat elsődleges reakcióinak lefolyásába. Az irodalomban közölt legtöbb kísérleti eredményhez azonban olyan körülmények között jutottak, amely nem teszi lehetővé az elsődleges és másodlagos reakciótermékek megkülönböztetését. Ilyen esetekben a termékeloszlásból a reakciómechanizmusra levont következtetéseket csak fenntartással fogadhatjuk el.

A krakk-reakciók mechanizmusa

A krakkolás ionos mechanizmusa szerint a rövid szénláncú karbéniumionok instabilitása miatt metán és etán nem várható reakciótermékként, olefineknek és paraffinoknak 1 : 1 mólarányban kell keletkezniök. Mivel a karbéniumionok intramolekuláris alkiltranszfer útján a termodinamikailag legkedvezőbb tercier kationná alakulnak át, a reakciótermékek között elágazó szénláncú szénhidrogének nagy mennyiségben fordulnak elő.

Nagy paraffintartalmú párlat LaY-on 500 °C-on végzett krakkolásánál a várható mólarányban találtak olefineket és paraffinokat elsődleges krakktermékekként. A krakk-gázok komponenseiből csak propilén, butilének és *n*-bután bizonyultak elsődleges terméknek, míg metán, etán, propán, etilén, valamint kokszlerakódások az olefinek másodlagos reakcióira vezethetők vissza [36].

Hosszabb szénláncú *n*-paraffinok (*n*-heptánnál nagyobb) hidrogén jelenlétében, bifunkciós Pt/CaY katalizátorokon végzett krakkolásakor ugyancsak azokat a krakk-termékeket találták, amelyek az ionos mechanizmus alapján várhatók [41]. Ezzel szemben *n*-heptán ilyen körülmények között hidrenolitikus mechanizmus szerint is bomlik. Ez a kísérleti technika csak akkor teszi lehetővé ionos mechanizmusra vonatkozó következtetések levonását, ha a dehidrogénezés/hidrogénezés és a szénlánc felhasadása elkülönült reakciókban és másmás aktív centrumokon megy végbe.

Igaznak bizonyult a karbéniumion-mechanizmus a 2,4,4-trimetil-pentán hidrogénatmoszférában 300 °C-on különböző Y-zeoliton történő krakkolásakor, ahol reakciótermékként majdnem kizárólag *i*-bután és *i*-butén keletkezik [24, 42]. Több munkában azonban olyan termékeloszlást közöltek, amely az ionos mechanizmussal nem, vagy nem minden további nélkül egyeztethető össze. *Weisz* és munkatársai [43, 44] azt találták, hogy különböző savas zeolitok a korábban krakkkatalizátorként alkalmazott amorf aluminoszilikátokat — a *n*-hexán krakkolására kifejtett katalitikus aktivitás tekintetében — több mint négy nagyságrenddel felülmúlják. Ezek a katalizátorok olyan aktívak, hogy 230 °C körüli hőmérsékleten még a *n*-butánt is gyorsan krakkolják. Olefinek tovább gyorsítják ezt a reakciót [10, 11]. A termékeloszlás említésre méltó jellegzetességeket mutat. A gázfázisban nincsenek olefinek és a legkisebb bomlástermék a propán. *n*-bután krakkolásakor sem képződik metán és etán, pedig az ionos mechanizmus szerint ez várható lenne, ezzel szemben C_5-paraffinok jelennek meg. Az anyagmérlegből következik, hogy a krakkolás előrehaladásával a katalizátor felületén növekvő mértékben olefinpolimerek rakódnak le. Hasonló termékeloszlást talált *Tung* és *McIninch* [30] *n*-hexán 300 °C-os hőmérsékletig HY-on történő átalakulásánál.

A *n*-hexán HY-zeoliton, 350 °C-on történő krakkolásakor egyrészt a termékmegoszlás gyakorlatilag független az előkezelési hőmérséklettől (350—650 °C), másrészt az összkonverzió csökken és a szelektivitás az izomerizáció javára tolódik el [45]. Magasabb reakcióhőmérsékleten a termékmegoszlást jellegzetes irányban változtatják meg: a gázfázisban fokozatosan nő az olefinek, metán, etán és hidrogénkoncentrációja és az *i*-paraffin/*n*-paraffin arány csökken [30, 44]. Általában feltételezik, hogy ilyenkor a termikus krakkolás lép előtérbe.

Kétséges, hogy ezekből a termékeloszlásokból ilyen messzemenő következtetések levonhatók-e, mivel nincsenek bizonyítékok arra vonatkozóan, hogy valójában elsődleges reakciótermékekről van-e szó. *n*-Bután H-mordeniten, 400 °C-on történő átalakulásánál mindenesetre bebizonyított, hogy a reaktáns teljesen és gyorsan propánná alakul át, míg az alacsonyabb koncentrációban fellépő C_1 és C_2 szénhidrogének másodlagos reakciók során az olefines depozitumból keletkeznek [13]. 200 °C körüli hőmérsékleten propán, *i*-bután és kisebb mennyiségben pentánok is találhatók. Ezeket a termékeket eredményező reakciókat olefinek indítják el. Feltételezik [13], hogy ezeknél intermolekuláris alkiltranszfer megy végbe a karbéniumionok, ill. a kemiszorbeált reaktáns és a paraffinos reakciótermékek között. Metán, etán és hidrogén azonban primér reakciótermékként is kimutatható volt [13, 22] a *n*-bután néhány más H-zeoliton magasabb hőmérsékleten történő átalakulásakor. Ezen reakcióknál is egyértelműen savkatalízises mechanizmusról van szó. Ez a második reakciótípus a fent említett első típussal ellentétben független az olefinek parciális nyomásától. Növekvő előkezelési hőmérséklettel a H-zeolitok szelektivitása a második reakciótípus javára tolódik el.

H-mordenit izomerizációs és krakkolási aktivitása növekvő hidrogénnyomással csökken, a szelektivitás azonban az izomerizáció javára tolódik el [46]. Ez a hatás arra utal, hogy a karbéniumionok felületi koncentrációja hidrogénből történő hidridtranszfer következtében csökken.

Az alkilaromás vegyületek „krakkolása" helyett jobb dezalkilezésükről beszélni. E reakciótípus modellanyagaként behatóan vizsgálták a kumolt.

Reakciótermékként benzol és a megfelelő olefin képződik. Az olefinek nagy reakcióképessége következtében általában másodlagos reakciók is lejátszódnak a dezalkilezés reakciókörülményei között. *Ward* [47] IR-spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutatta, hogy HY-zeolitok OH-sávjainak intenzitása a kumol krakkolása közben csökken. Ebből az eredményből arra következtetett, hogy a savas OH-csoportok kumollal kölcsönhatásba lépnek és aktív centrumoknak tekintendők. Az NH_4-zeolitok aktivitásának az előkezelési hőmérséklettől való függése is arra utal, hogy a savas Brönsted-centrumok katalitikusan aktívak [18, 48]. H-mordenit dealuminálása az 1-metil-2-etil-benzol katalitikus átalakításánál kifejezett eltolódást eredményez az izomerizáció javára [49]. Ezért feltételezték [50], hogy az alkilezéshez két, egymáshoz képest megfelelő pozíciókban lévő centrum szükséges: egy Brönsted-centrum, amely az aromás reaktáns π-elektronrendszerével karbéniumion képződése közben lép kölcsönhatásba, és egy negatív töltésű rácselem (alumíniumot mint központi atomot tartalmazó tetraéder), amely az aktivált karbéniumionból az etilkationt képes átvenni.

Ilyen vagy hasonló kétcentrumos mechanizmusok esetleg jobb magyarázatot adhatnak a paraffinok krakk-reakcióinak sajátosságaira, mint az eddigi elképzelések.

IRODALOM

[1] *Beyer, H. K.—Horváth, J.:* Magyar Kémikusok L. *33*, 41 (1978).
[2] *Olah, G. A.:* J. Am. Chem. Soc. *94*, 808 (1972).
[3] *Greensfelder, B. S.—Voge, H. H.—Good, G. M.:* Ind. Eng. Chem. *41*, 2573 (1949).
[4] *Thomas, C. L.:* Ind. Eng. Chem. *41*, 2564 (1949).
[5] *Haensel, V.:* Adv. Catalysis *3*, 179 (1951).
[6] *Whitmore, F. C.:* Ind. Eng. Chem. *26*, 94 (1934).
[7] *Schmerling, L.:* J. Am. Chem. Soc. *66*, 1422 (1944); *67*, 1778 (1945).
[8] *Oblad, A. G.—Milliken, T. H.—Mills, G. A.:* Adv. Catalysis *3*, 242 (1959).
[9] *Pines, H.—Wackher, R. C.:* J. Am. Chem. Soc. *68*, 595 (1946).
[10] *Weisz, P. B.:* Chem. Techn. 198 (1973).
[11] *Maale, J. N.—Trenton, N. J.—Weisz, P. B.:* USA Pat. 3.280.212 (1966).
[12] *Beyer, H. K.:* Acta Chim. (Budapest) *95*, 41 (1977).
[13] *Beyer, H. K.:* Acta Chim. (Budapest) közlés alatt.
[14] *Pines, H.—Wackher, R. C.:* J. Am. Chem. Soc. *68*, 599 (1946).
[15] *Bloch, H. S.—Pines, H.—Schmerling, L.:* J. Am. Chem. Soc. *68*, 153 (1946).
[16] *Evering, B. L.:* Adv. Catalysis *6*, 197 (1951).
[17] *Venuto, P. B.—Hamilton, L. A.—Landis, P. S.—Wise, J. J.:* J. Catalysis *4*, 81 (1966).
[18] *Turkevich, J.—Ono, Y.:* Adv. Catalysis *20*, 135 (1969).
[19] *Hopkins, P. D.:* J. Catalysis *12*, 325 (1968).
[20] *Benesi, H. A.:* J. Catalysis *8*, 368 (1967).
[21] *Hickson, D. A.—Csicsery, S. M.:* J. Catalysis *10*, 27 (1968).
[22] *Beyer, H.:* Acta Chim. (Budapest) *84*, 25 (1975).
[23] *Beyer, H. K.:* nem közölt adatok.
[24] *Barthomeuf, D.—Beaumont, R.:* J. Catalysis *30*, 288 (1973).
[25] *Lunsdorf, J. H.:* J. Phys. Chem. *72*, 4163 (1968).
[26] *Tsutsumi, K.—Takahashi, H.:* J. Catalysis *24*, 1 (1972).
[27] *Karge, H.:* Z. phys. Chem. Neue Folge *76*, 133 (1971).
[28] *Detrekőy, E. J.—Jacobs, P. A.—Kalló, D.—Uytterhoeven, J. B.:* J. Catalysis *32*, 442 (1974).
[29] *Dereck, L. J.—Vandamme, L. J.—Jacobs, P. A.:* Proc. 3rd Intern. Conf. Molecular Sieves, Zürich 1973, Leuven University Press, p. 442.
[30] *Tung, S. E.—McIninch, E.:* J. Catalysis *10*, 175 (1968).
[31] *Rabo, J. A.—Pickert, P. E.—Stamires, D. N.—Boyle, J. E.:* Actes du 2^e Congr. Intern. de Catalyse, Paris 1960, 2055.
[32] *Pickert, P. E.—Rabo, J. A.—Dempsey, E.—Schomaker, V.:* Proc. 3rd. Intern. Congr. Catal., Amsterdam 1964, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 714.
[33] *Tung, S. E.—McIninch, E.:* J. Catalysis *10*, 166 (1968).
[34] *Campbell, D. R.—Wojciechowski, B. W.:* Can. J. Chem. Eng. *48*, 224 (1970).
[35] *John, T. M.—Wojciechowski, B. W.:* J. Catalysis *37*, 240 (1975).
[36] *Best, D.—Wojciechowski, B. W.:* J. Catalysis *47*, 11 (1977).
[37] *Fejes, P.—Emmett, P. H.:* J. Catalysis *5*, 193 (1966).
[38] *Beyer, H.:* Acta Chim. (Budapest) *73*, 313 (1972).
[39] *Weitkamp, J.—Schulz, H.:* J. Catalysis *29*, 361 (1973).
[40] *Weitkamp, J.:* Preprints, Div. Petroleum Chem. Am. Chem. Soc. 489 (1975).
[41] *Hedden, K.—Weitkamp, J.:* Chem. Ing. Techn. *47*, 505 (1975).
[42] *Ballivet, D.—Pichat, P.—Barthomeuf, D.:* Adv. Chem. Ser. *121*, 469 (1973).
[43] *Weisz, P. B.—Miale, J. N.:* J. Catalysis *4*, 527 (1965).
[44] *Miale, J. N.—Chen, N. Y.—Weisz, P. B.:* J. Catalysis *6*, 279 (1966).
[45] *Poutsma, M. L.—Schaffer, S. R.:* J. A. Rabo, ACS Monograph 171, Washington, D. C. 1976, 512.
[46] *Minachev, Kh.—Garanin, V.—Isakova, T.—Kharlamov, V.—Bogomolov, V.:* Adv. Chem. Ser. *102*, 441 (1971).
[47] *Ward, J. W.:* J. Catalysis *11*, 259 (1968).
[48] *Rabo, J. A.—Poutsma, M. L.:* Adv. Chem. Ser. *102*, 284 (1971).
[49] *Bierenbaum, H. S.—Partridge, R. D.—Weisz, A. H.:* Adv. Chem. Ser. *121*, 605 (1973).
[50] *Matsumoto, H.—Take, J. I.—Yoneda, Y.:* J. Catalysis *11*, 211 (1968).

РЕЗЮМЕ

Приводится критический обзор литературы, посвященной вопросам механизма действия катализаторов крекинга, а также механизма крекинга углеводородов. Авторы подробно обсуждают влияние, оказываемое структурными изменениями — вследствие предварительной термической обработки — в цеолитных катализаторах, на их активность в крекинге и на их избирательность. Были сделаны заключения относительно химической структуры каталитически активных центров. Обсуждаются также возможности изучения первичных реакций крекинга. Было установлено, что крекинг углеводородов протекает согласно двум различным механизмам.

SUMMARY

A critical review summarizing literature dealing with the mechanisms of hydrocarbon cracking reactions and catalytic effects of zeolite cracking catalysts. The authors discuss in detail the effects of structural changes—due to thermal or hydrothermal pretreatment of zeolite cracking catalysts—on cracking activity and selectivity. Conclusions are drawn concerning the chemical structure of catalytically active centers. The possibilities for examining primary cracking reactions are also discussed. It has been shown that catalytic cracking of hydrocarbons proceeds according to two different mechanisms.

Paraffingyártásunk helyzete nemzetközi összehasonlítás tükrében

SZERGÉNYI ISTVÁN*
RÁTOSI ERNŐ**
CSERHÁTI KÁROLY**
FÁSI MÁTYÁS**

Hazánkban a kőolajparaffin termelése a hatvanas évek második felében gyors növekedésnek indult. 1973-ra az 1965. évi 5 ezer tonnás paraffintermelés megötszöröződött, mindenekelőtt a dunai Kőolajipari Vállalat százhalombattai új paraffinüzemének belépése következtében. Időközben ez az üzem megközelítette a teljes kapacitását, ill. a teljes kapacitáskihasználás csupán a nyersanyaggal való ellátottság kérdése. A Komáromi Kőolajipari Vállalat viszont megszüntette termelését és a hazai paraffintermelés gyakorlatilag stabilizálódott. Így időszerű összefoglalni a hazai paraffingyártás helyzetét, és összehasonlítást tenni a világ és hazánk paraffintermelése között. Egyidejűleg utalunk azokra a feladatokra is, amelyek a jövőben is igénylik a kutatók erőfeszítéseit a paraffin minőségének javítása és az új paraffin felhasználási lehetőségek feltárása céljából.

Világhelyzet

A paraffingyártási eljárások kialakulása

A *paraffin gyártása* kezdetben az olajpala és kőszénkátrány feldolgozásán alapult. Először a francia *Sellique* állított elő olajpalából paraffint, melyet az 1839-es párizsi világkiállításon be is mutatott. Néhány évvel később *James Joung* Skóciában palaolaj-finomítót létesített, melyben többek között paraffint is termelt. Ő tekinthető az üzemi paraffingyártás megalapozójának. A gyertyapiac adta kereskedelmi lehetőségek rövidesen németországi vállalkozókat is paraffingyártásra ösztönöztek. Ők nyersanyagnak a barnaszénkátrányt választották. Gyáraik azonban csak addig termeltek világviszonylatban gazdaságosan, amíg nem jelent meg a makro- és mikrokristályos amerikai kőolajparaffin.

Már az első, Pennsylvániában kitermelt kőolajról kiderült, hogy jelentős paraffintartalma van. A kőolajat szállító csővezetékek falán és a tárolótartályok fenekén cső- és tankviasz rakódott le. A feldolgozáskor keletkező olajpárlatokból a téli tárolás (később a tudatos hűtés) közben ugyancsak paraffinos anyagok ülepedtek le a tartályokban, egyidejűleg az üledék tetejéről leszívatott olaj dermedés pontja előnyösen alacsonyabb lett.

Rövidesen felismerték, hogy a lehűtött könnyű paraffinos párlatokból a szilárd szénhidrogének szűréssel is könnyen eltávolíthatók, így az ülepedés időveszteséges megtakaríthatóvá vált. A nehézolajból azonban a szűrővászon eltömődése miatt az elválasztás nem volt elvégezhető. E tekintetben előrelépés a 20-as években, a *Sharpless*-centrifugák bevezetésével történt, melyeket viszont a könnyű- és középolajok paraffinmentesítésére nem lehetett alkalmazni, mivel benne a makrokristályos paraffinkiválás eltömődéseket okozott. A később kifejlesztett *de Laval*-centrifugák azután valamennyi olajféleség paraffintalanítására alkalmasnak bizonyultak. A centrifugás eljárásban kezdetben az olajat benzinnel, később a paraffinzagy és olajoldat közötti fajsúlykülönbség — tehát a centrifugálás hatásfoka és termelékenysége — növelésének kedvéért nagy fajsúlyú klórozott szénhidrogénekkel hígították.

A harmincas évek óta megnőtt a jelentősége a szelektív oldószeres eljárásoknak. Itt két vagy több komponensből álló oldószer elegyét használják. Ezek egyike rendszerint valamely alacsony molekulasúlyú keton, mely a paraffint az adott hőmérsékleten gyakorlatilag nem oldja. Mivel azonban az olajoldóképessége sem kielégítő, jó oldóképességű — általában aromás — oldószerpárral egészítik ki. A szelektív oldószerrel történő paraffinmentesítéskor a zagyot manapság célszerűen dobszűrővel választják szét.

Végeredményben a kőolajbázisú paraffingyártás kialakítása a mély dermedéspontú olajok előállításának szükségszerű velejárója volt. Az olajpárlatok és maradványolajok paraffintermelése során keletkező gacsok és petrolátumok váltak a paraffin- és cerezingyártás nyersanyagává.

A paraffingyártási eljárások fejlődése

A gacsok közvetlenül nem kerülnek kereskedelmi forgalomba, azokat olajmentesítés, finomítás, esetleg adalékolás segítségével kereskedelmi makrokristályos paraffinná dolgozzák fel, melyet többnyire táblázva, esetleg granulátum vagy egyéb formában forgalmaznak. A petrolátumok önmagukban is lehetnek késztermékek, rendszerint azonban olajmentesítve és finomítva — általában cerezin néven — hasznosítják őket. Ezeknek a termékeknek a szerkezete mikrokristályos.

A makrokristályos paraffinokat a könnyű- és középolajpárlatok paraffinmentesítésekor keletkező gacsokból nyerik ki. Főként 18—30 szénatomszámú telített egyenes szénláncú szénhidrogénekből állnak. Kisebb mennyiségben egyenes és elágazó oldallánccal rendelkező aromás és naftén szénhidrogéneket, valamint izo-paraffinokat is tartalmaznak. Dermedéspontjuk 323—333 K (50—60 °C) között változik.

A mikrokristályos paraffinok a telített egyenesláncú szénhidrogénekhez viszonyítva nagyobb mennyiségben tartalmaznak aromásokat, nafté-

* Országos Tervhivatal, Budapest
** Dunai Kőolajipari Vállalat, Százhalombatta

neket és izo-paraffinokat. Közéjük a nehezebb olajpárlatok és maradványolajok paraffinmentesítésekor keletkező petrolátumok, ill. cerezinek tartoznak. Dermedéspontjuk 333 K és 363 K között (60—90 °C) változik.

A paraffingyártás lényegében a gacsok és petrolátumok feldolgozása, amely az olajmentesítéssel kezdődik.

A paraffintalanítási módszerek említett fejlődése következtében nemcsak az olajok minősége javult, hanem az egyidejűleg kinyert paraffingyártási nyersanyagoké is. A gacs olajtartalma ülepítés esetén 60—70%, centrifuga alkalmazásakor 40—50% volt, dobszűrő alkalmazása esetén pedig 15—20%. Az olajmentesítés során az olaj mellett a színező és kis részben a kellemetlen szagot okozó anyagok is eltávolíthatók. A szag e művelet során azonban csak csökken, általában nem szüntethető meg teljesen. Az első olajmentesítő eljárás a benzinben melegen való oldás, az azt követő hűtés és szűrés volt. Az olaj és egyéb szennyező anyagok legnagyobb része ezzel a módszerrel a szüredékbe került, mivel hidegen a paraffin kevéssé oldódik.

Laboratóriumi kísérletek alapján hamar felismerték, hogy a gacsokból melegítés hatására először olaj, majd a lágyparaffinok olvadnak ki. Ezeken a tapasztalatokon alapult a paraffingacsok „izzasztásos" olajmentesítésének megvalósítása ipari méretekben. Ez az eljárás azonban csak a makrokristályos paraffinok előállítására volt alkalmas. Hazánkban is alkalmazták a legutóbbi időkig, a szelektív oldószeres eljárás alkalmazásbavételéig.

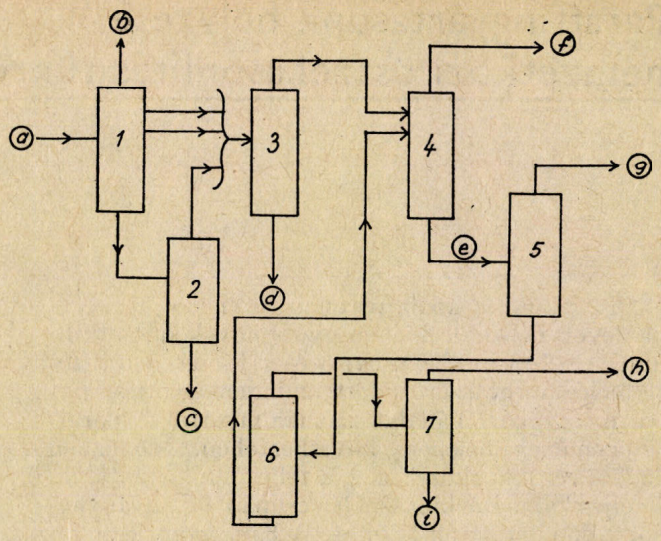
A legkorszerűbb módszerek az olajmentesítésre szelektív oldószerek használata, mely makro- és mikrokristályos paraffinok olajmentesítésére egyaránt alkalmazható. A világszerte alkalmazott eljárások lényegében a Dunai Kőolajipari Vállalatnál megvalósított — és a későbbiekben tárgyalt — eljárással megegyeznek.

A paraffingyártás következő fázisa az utófinomítás, mely kénsavval, adszorpciós módszerekkel vagy hidrogénezéssel történhet. A finomított paraffint szükség esetén adalékolni is lehet (polietilénnel, etilénnek etil-akriláttal, vagy vinil-acetáttal, poli-izo-butilénnel, oxidációgátló inhibitorokkal — mint például 2,6-ditercier-4-metil-fenol, röviden: „Ionol" stb.), esetleg molekulaszitás elválasztást is lehet végezni. Korszerű kőolajfeldolgozó üzemhez a paraffingyártó üzem elvileg az 1. ábrán látható séma szerint illeszkedik. A sematikus folyamatábra az atmoszférikus desztilláció után technológiai műveleteket jelzi, tekintve, hogy az atmoszférikus desztilláció termékei nem tartalmaznak szilárd paraffinokat.

A kőolajparaffinok jelentőségét a világon gyártott paraffin mennyisége önmagában is reprezentálja. Másfelől a teljes képhez hozzátartozik annak ismertetése is, hogy a paraffinok milyen célokra használhatók fel.

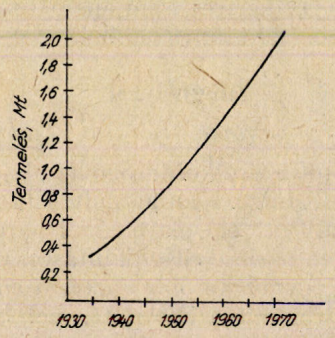
A világ paraffintermelése

A kőolajok legnagyobb részének 1% feletti paraffintartalma van. Ez a mennyiség azonban csak



1. ábra. A paraffingyártó üzem illeszkedése a kőolaj-feldolgozásba

1 vákuum-desztillációs oszlop; *2* aszfaltmentesítő; *3* kenőolajfinomító; *4* paraffinmentesítő; *5* gacs oldószeres olajmentesítő; *6* oldószerregeneráló; *7* paraffinfinomító
a atmoszférikus desztilláció maradéka; *b* gázolaj; *c* aszfalt; *d* policiklusos aromások; *e* paraffingacs; *f* oldószeres kenőolaj; *g* gacsolaj; *h* finomított paraffin; *i* veszteség



2. ábra. A világ paraffintermelése

kis részben kerül kinyerésre, egyrészt azért, mert a paraffintalanításnál a fő cél nem a paraffintermelés, hanem az olajok dermedéspontjának a csökkentése, másrészt pedig a paraffinok felhasználásának korábbi gyors ütemű növekedését a műanyagok megjelenése bizonyos mértékben fékezi.

A világ és a hazai paraffintermelés összehasonlítása szempontjából jellemző az egy tonna kőolajból kinyert paraffin mennyisége. Statisztikai adatok szerint világátlagban 0,8 kg paraffint nyernek ki egy tonna kőolajból. Amint a következőkben látni fogjuk, ez a mutató hazánkban az utóbbi években háromszoros érték.

Hosszabb időtávra visszatekintve a világ paraffintermelése a 2. ábra szerint alakult. 1965—1973 közötti évek termelését nagyobb részben statisztikai adatok, kisebb részben becslés alapján az 1. táblázat adatai szemléltetik. 1974-től részletes statisztikai adatok nem állnak rendelkezésre. A táblázat és az ábra összevetése jelzi, hogy a termelés üteme az utóbbi években csökkent ugyan, sőt 1972-ben átmenetileg abszolút mennyiségben is visszaesés volt tapasztalható, de 1973 már ismét a termelés növekedésének a jeleit mutatja. A paraffin

1. táblázat

A fontosabb kőolajparaffin-termelő országok

1. paraffintermelés, et — 2. részesedés a világ paraffintermeléséből

Ország	1965		1970		1971		1972		1973	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
1. Egyesült Államok	725	42,65	801	40,05	883	44,04	782	39,69	861	40,56
2. Japán	90*	5,30	134	6,70	147	7,28	152	7,72	168	7,91
3. NSZK	93	5,47	135	6,75	136	6,78	134	6,80	135	6,36
4. Indonézia	170*	9,99	223	11,15	81	4,04	90	4,57	100	4,71
5. Nagybritannia	54	3,18	66	3,30	65	3,24	68	3,45	85	4,00
6. Mexikó	52*	3,06	54	2,70	66	3,29	68	3,45	77	3,63
7. Franciaország	48	2,82	47	2,35	58	2,89	65	3,30	72	3,39
8. India	35*	2,06	37	1,85	39	1,94	54	2,74	40	2,26
9. Románia	35*	2,06	37	1,85	38	1,90	40	2,03	40	1,89
10. Kanada	30*	1,76	37	1,85	38	1,90	40	2,03	40	1,89
11. Lengyelország	10*	0,59	16	0,80	16	0,80	15	0,76	26	1,22
12. Magyarország	5	0,29	10	0,50	13	0,65	19	0,97	25	1,18
13. Brazília	20*	1,18	26	1,30	36	1,80	38	1,93	22	1,03
14. Venezuela	18*	1,06	19	0,95	20	1,00	21	1,07	22	1,03
15. Burma	15	0,88	18	0,90	19	0,95	18	0,91	20	0,94
Egyéb országok	300*	17,65	34	17,00	351*	17,50	366*	18,58	382*	18,00
Világ összesen	1700	100,00	2000	100,00	2005	100,00	1970	100,00	2123	100,00

* Becsült adatok.

világtermelése az 1930. évi 200 ezer tonnáról 1950-re kb. 1 millió tonnára emelkedett. Ez ebben az időszakban 8—9% átlagos évi növekedést jelentett. Igaz ugyan, hogy 1950 és 1970 között a termelés megkétszereződött és 1970-re elérte a kétmillió tonnát, a növekedés üteme azonban csökkenő, és ez a tendencia 1970 után is megmaradt.

A világtermelés növekedésének mérséklődése nem csupán a felhasználásban később említendő igényfelfutás-csökkenésre vezethető vissza, hanem arra is, hogy a kenőolajok minősége állandóan javul, ami által az olajcserék időtartama hosszabbodik. Így viszonylag kevesebb kenőolajra van szükség, tehát kisebb a kenőolajtermelés, ill. kenőolaj-paraffintalanítás volumene és ezzel összefüggésben kevesebb paraffingyártási alapanyag keletkezik.

Az egyes országok paraffintermelése alapján az 1. táblázat az 1973. évi adatok szerint rangsorolja az országokat. A Szovjetunió és Kína termelését nem számítva, 15 ország képviseli a világtermelés négyötödét, közöttük hazánk is szerepel. A legnagyobb paraffintermelő az Egyesült Államok 1973-ban 860 ezer tonnával állt az élen, ami kb. 40%-os részesedést jelentett a világtermelésből. Az USA után feltehetően a Szovjetunió — adatok nem állnak rendelkezésre — majd Japán és az NSZK következik. Jelentős még Indonézia termelése, bár részaránya csökkenő tendenciájú. Évente 50 ezer tonnánál nagyobb mennyiséget termel még Nagy-Britannia, Mexikó és Franciaország.

A paraffinok felhasználása

Kereskedelmi cikknek a makrokristályos paraffin, a petrolátum és a cerezin számít. Meg kell jegyezni, hogy a petrolátum nem csupán a cerezin közbenső terméke. Túlnyomórészt felhasználási igény nélkül fűtőolajba keverik, kisebb részét azonban kénsavval finomítják, derítőfölddel kezelik és sárga petrolátumként hozzák forgalomba. A finomítás nélkül forgalmazott termék a fekete petrolátum. A finomított petrolátum oldószeres olajmentesítésével kapott termék a cerezin.

A felhasználás szempontjából nagyobb volument képviselő makrokristályos paraffint általában táblákba öntve hozzák forgalomba, de a nagyfogyasztók részére tartályokban meleg, folyékony paraffint is szállítanak. Kereskedelmi cikk még — főleg külföldön — a granulált, por alakú, vagy porból táblákba préselt paraffin is.

Figyelemre méltó egyes irodalmi megállapítások szerint, hogy a makro- és mikrokristályos paraffinok iránti kereslet szelektíven változik. Az utóbbi időben főleg a mikrokristályos paraffinok iránt mutatkozik érdeklődés, bár még részarányban viszonylag jóval kisebb szerepet játszik a makrokristályos paraffinok mögött.

A fő paraffinfelhasználók a gyufagyártás, a papír- és élelmiszeripar. Ezután a gumi-, farostlemezgyártás, a textil-, bőr-, villamosipar következik.

Növekvő jelentőségű a vegyipari alapanyagként való felhasználás, melyből kiemeljük a klórozást, szulfoklórozást, oxidálást, krakkolást stb. A paraffinok vegyi átalakításával a műanyag-, növényvédőszer- és mosószergyártás stb. jut értékes alapanyagokhoz. A *klórparaffin* — klórtartalmától függően — közbenső termék lehet kenőolaj-adalékok (Paraflow) előállításához, továbbá PVC-lágyítószerként (Chlorowax 40) alkalmazzák, impregnálószerként pedig nehezen égő fa, lángálló papír, textíliák előállítására használják. A paraffin *oxidációjával* történő zsírsavgyártás egyike a legrégebbi petrolkémiai eljárásoknak. Újabban állítanak elő alfa-, omega-dikarbonsavakat is. A belőlük különböző alkoholokkal nyert észtereket részben szintetikus kenőolajak előállítására használják. Ezek a kb. 30% észtert tartalmazó olajok kedvezőbb viszkozitási tulajdonságokkal rendelkeznek, és dermedéspontjuk is alacsonyabb. A paraffinok — célszerűen vízgőz jelenlétében végzett — *krakkolásával* alfa olefinek és paraffinok elegye ke-

letkezik. Az így kapott olefinek mosószergyártási és egyéb célokra alkalmazhatók.

A makrokristályos paraffinok iránti viszonylagos keresletcsökkenés oka — mint említettük — abban rejlik, hogy egyes felhasználók (papíripar, élelmiszeripari csomagolás) a műanyagokban, az alumíniumfóliában stb. igen jelentős versenytársra találtak. Ez megtörte a makrokristályos paraffinfelhasználás növekedésének a dinamikáját, melyet csak az egyéb területek — elsősorban a vegyipari felhasználás — ütemének a gyorsulása kompenzálhatja a jövőben.

Magyarország paraffintermelése és felhasználása

Magyarországon már a hazai kőolajtermelés megindulása előtt több paraffingyártó üzem dolgozott. Ennek a finomítóinkban feldolgozott külföldi eredetű paraffinos kőolajok teremtették meg a lehetőségét. Régi üzemeink amellett, hogy az akkori igényeknek megfelelő belföldi paraffinszükségleteket kielégítették, lehetővé tették a paraffin exportját is. A magyar paraffin keresett termék volt a közeli országokban. Statisztikai adatok szerint már a századfordulón is számottevő mennyiségű paraffint exportáltunk. Megjegyezzük, hogy az akkori körülmények közötti jelentős exportot a skót és amerikai paraffin drágulásának köszönhettük, mikoris a környező országok szívesen vásárolták a viszonylag olcsó magyar terméket.

A felszabadulás után a Dunai Kőolajipari Vállalat százhalombattai üzemének beindulásáig két helyen gyártottunk paraffint: a Komáromi Kőolajipari Vállalatnál és a Dunai Kőolajipari Vállalat kőbányai részlegénél. Ezenkívül a Tiszai Kőolajipari Vállalat nyírbogdányi telepén végeztünk és végzünk ma is a szovjet import paraffin táblázását — melyet részben a hagyományos kereskedelmi kapcsolatok alapján, részben minőségi okokból vásárolunk.

Korábban hazai üzemeink a mély dermedéspontú kenőolajok gyártásakor keletkező gacsokból a hagyományos izzasztással távolították el az olajat, és az így nyert nyersparaffint kénsavval és derítőfölddel finomították.

Jelenleg már csak a Dunai Kőolajipari Vállalatnál folyik korszerű szelektív oldószeres technológiával makrokristályos kereskedelmi paraffin gyártása. A paraffin alapanyagát a vákuumpárlatok paraffinmentesítése során keletkező gacsok képezik. Az utóbbi évek makrokristályos paraffintermelés növekedésének eredményeként hazánk a paraffintermelésben előkelő helyet foglal el a világranglistán, a tonnában kifejezett termelési adatok szerint a világon az első 15 legnagyobb paraffintermelő ország között szerepelünk.

Tekintettel arra, hogy termelésünk a hazai fogyasztást már lényegesen meghaladja — hozzájárul más országok paraffinigényeinek a kielégítéséhez is. Tőkés relációjú paraffinexportunk évi 20

2. táblázat

A makrokristályos paraffinok minőségét előíró MSZ 13245—72 szabvány

Jellemző	Követelmény											A vizsgálati módszer, ill. annak MSZ száma
	Nyersparaffin	Technikai paraffin T		Finomparaffin F				Finomparaffin élelmiszeripari és kozmetikai célra FÉ				
		Jelű										
		48/50	50/54	50/52	52/54	54/56	56/58	50/52	52/54	54/56	56/58	
Szín	Sárgás vagy szürkés	Fehér			Fehér			Fehér				Érzékszervi
Szag	Nincs szabványosítva	Petróleum vagy más idegen szagtól mentes										
Dermedéspont Zsukov szerint, °C	50—58	48—50	50—54	50—52	52—54	54—56	56—58	50—52	52—54	54—56	56—58	3252
Olajtartalom %-ban legfeljebb	2	3,5	3,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3330
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm-ben legfeljebb	Nincs szabványosítva	25						25				
Színtartósági próba	Nincs szabványosítva	Szórt nappali fényben 7 nap alatt ne sárguljon meg										
Vízben oldható ásványi sav- és lúgtartalom	Nincs szabványosítva	Mentes										11723/3
Mechanikai tisztátlanság	Nincs szabványosítva	Mentes										
Kénsavas próba	Nincs szabványosítva	Negatív										
Klorid és szolfáttartalom	Nincs szabványosítva	Mentes										

3. táblázat

Az olajmentesített mikrokristályos paraffinok (cerezinek) minőségét előíró MSZ 13243—53 szabvány

Jellemző	Követelmény			
	80	75—80	70—75	60—70
	jelű cerezin			
Külső megjelenés	fehértől narancssárgáig terjedő színű, egynemű legyen és viaszszerű törési felületet mutasson			
Cseppenéspont °C, legalább	80	75—80	70—75	60—70
Penetráció, 25 °C-on legfeljebb, 0,1 mm	16	18	25	30
Mechanikai tisztátlanság, legfeljebb, %	0,1	0,1	0,1	0,1
Víztartalom	— Mentes —			
Hamu, legfeljebb, %	0,03	0,03	0,06	0,06
Savszám, legfeljebb, mg KOH/g	0,3	0,3	0,25	0,25
Vízben oldható sav- és lúgtartalom	— Mentes —			

ezer tonna körül van, mely 5—6 millió dollár devizabevételt jelent évente az országnak. Ebből, valamint a paraffinpiac minőségi igényeinek növekedéséből — amelyet részben a műanyagokkal való konkurrencia harc okoz — következik, hogy a paraffinminőség megtartása, ill. javítása egyaránt népgazdasági érdek.

Hazánkban cerezingyártás jelenleg nincs. Az összesen kb. 100 tonnás szükségletet importáljuk A távlati elképzelésekben azonban szerepel a cerezingyártás megvalósítása.

Adalékolt termékek Magyarországon a Cerelasztok. Szerkezetük mikrokristályos. A Cerelasztok maradékolaj petrolátumból és paraffinból készülnek. Jelentős (25%-ig terjedő) mennyiségű polimeradalékot tartalmaznak. A Cerelasztokat a Tiszai Kőolajipari Vállalat nyírbogdányi gyárrészlege gyártja. Ugyanitt állítanak elő mesterséges vazelineket is makrokristályos paraffinból, maradékolaj paraffinmentesítésekor keletkező petrolátumból, valamint paraffinmentes középolajfinomítványból és kőolajlepárlási maradékból. A vazelinek hazánkban háromféle minőségben kerülnek forgalomba (technikai vazelin — fémalkatrészek korrózióelleni védelmére és bőrök, textíliák konzerválásához; kozmetikai vazelin és gyógyászati vazelin). Petrolátum bázisán állítanak elő átmeneti védőanyagokat (Koral, Korrovax), bőrzsírt, szőrmezsírt stb. A petrolátum bázisú termékek választékának bővítése folyamatban van.

A makro- és mikrokristályos paraffinok minőségét az MSz 13245—72, ill. az MSz 13243—55 számú szabványok írják elő. Ezeket a 2. és a 3. táblázatok tartalmazzák.

A makrokristályos paraffinok esetében a szabvány a finomítás mértékétől függően, különbséget tesz nyers paraffin, technikai paraffin és finomított paraffin között. A kőolajfeldolgozó-ipar az igényeknek megfelelően túlnyomórészben finomított paraffint gyárt. Az élelmiszeripari és gyógyászati célokra használt paraffinoknak a szabványban közölt ismérveken felül meg kell felelnie a VI. Magyar Gyógyszerkönyv előírásainak is. Ezek szerint a paraffinnak idegen szervesanyag-tartalom tekintetében is teljesíteni kell az előírt követelményeket.

A hazai paraffintermelés, a kőolajfeldolgozás és az 1 tonna kőolajból kinyert paraffinmennyiség alakulását 1965 és 1977 között az alábbi adatok szemléltetik:

Megnevezés	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977
Paraffintermelés, 10^3 t	5	5	6	8	9	10	13	19	25	24	23	26	24
Kőolajfeldolgozás, 10^6 t	3,9	4,2	4,5	5,0	5,4	6,0	6,5	7,3	7,9	8,6	9,5	9,8	10,1
Paraffinkinyerés, kg/t	1,2	1,2	1,3	1,6	1,6	1,6	2,0	2,6	3,1	2,9	2,4	2,7	2,3

A fenti számok azt jelzik, hogy az utóbbi években a kőolaj-feldolgozásra vonatkoztatott fajlagos paraffintermelés az 1965. évinek 2—3-szorosára emelkedett, ami egyben a világátlagnak is háromszorosa.

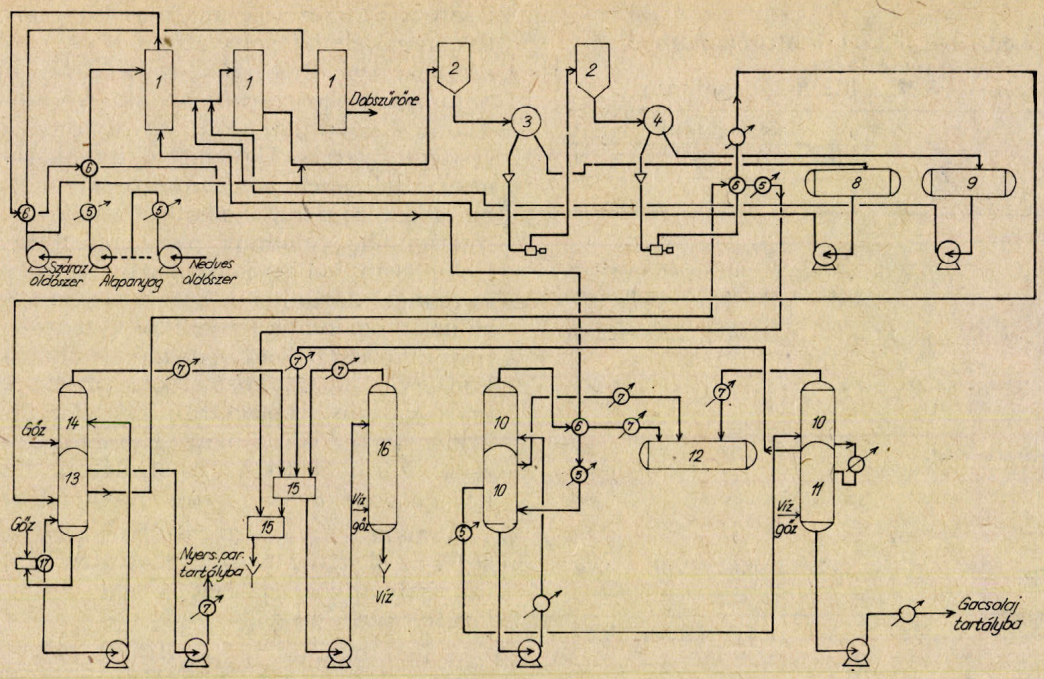
A közelmúlt években végzett felmérések alapján a belföldi felhasználás évente átlagosan 5 ezer tonna. A felhasználásban évente kb. 10—20%-os ingadozás mutatkozik. A legnagyobb fogyasztók a papíripar, élelmiszeripar és a gyertyagyártás. Ezek a felhasználás több mint 60%-át teszik ki. Ebből a papír- és élelmiszeripar együttes felhasználása (kb. 50%) gyakorlatilag megegyezik a világátlaggal. Relatíve kisebb mennyiséget használnak farostlemez-, gumi-, gyufagyártás céljára, hasonlóképpen volumenben kis fogyasztók a villamos-, festék-, textil- és bőripar, valamint egyéb területek.

A hazai és a fejlett vegyiparral rendelkező országok paraffinfelhasználásában mutatkozó különbségek közül azt emeljük ki, hogy Magyarországon a vegyipari felhasználás csekély, csupán a Nitrokémia Ipartelepek termel viszonylag kis mennyiségű klórozott paraffint motorolaj-adalék gyártásához közbenső termékként. Ezért célszerű keresni a vegyipari nyersanyagként való hasznosítás további lehetőségeit.

A Dunai Kőolajipari Vállalat paraffingyártó üzemében alkalmazott technológia

A nyers paraffin előállítása

A paraffingyártás alapanyagát egyrészt a 463—553 K (190—280 °C) forrásponthatárú vákuumpárlat oldószeres paraffinmentesítésekor kapott ún. „gacs I.", másrészt a 483—573 K (210—300 °C)



3. ábra. A Dunai Kőolajipari Vállalat paraffingyártó üzemének gacs-olajmentesítő rendszere

1 csiller; *2* ejtőtartályok; *3* első dobszűrő; *4* második dobszűrő; *5* gőzmelegítő; *6* hőcserélő; *7* hűtő; *8* szűrlet I; *9* szűrlet II; *10* gacsolaj elgőzölögtető; *11* gacsolaj kigőzölő; *12* száraz oldószertartály; *13* nyers-paraffin elgőzölögtető; *14* nyers paraffin kigőzölő; *15* nedves oldószer-tartály; *16* keton vízmentesítő oszlop; *17* reboyler

4. táblázat

Főbb technológiai paraméterek

Betáplált alapanyag mennyisége m^3/h	7	
Betáplált alapanyag hőmérséklete, K	353	(80 °C)
Alapanyag-oldószer keverék hőm. a reg. csiller előtt, K	323	(50 °C)
Alapanyag-oldószer keverék hőm. a reg. csiller után, K	285	(12 °C)
Alapanyag-oldószer keverék hőm. a NH_3 csiller után, K	270	(−3 °C)
Hígítások a kristályosításnál		
I. híg. nedves oldószer menny. tf%		150—250
híg. nedves oldószer hőm., K	328	(55 °C)
II. híg. száraz old. menny. tf%		150—250
híg. száraz old. hőm., K	299	(26 °C)
III. híg. száraz old. menny. tf%		150—250
híg. száraz old. hőm., K	270	(−3 °C)
IV. híg. szűrlet II-vel NH_3-as csillerekkel, mennyiség, m^3/h^3		15—25
Szűrlet II., hőmérséklet, K	271	(−2 °C)
Szűrés		
Vákuum dobszűrő fordulatszáma ford/perc		0,5—0,25
Szűrési hőm., K	270	(−3 °C)
Nyomás a dobszűrő köpenyben, bar		0,10
Nyomás a dobszűrő termékkivezető csonknál, bar		0,15—0,8
Száraz oldószer I. szűrési lépcső mosására, tf%		150—200
Száraz oldószer II. szűrési lépcső mosására, tf%		150—200
Száraz oldószer II. szűrési lépcső ejtőtartályába tf%		150—200

Oldószeres paraffin regeneráló rendszer			
Elgőzölő torony			
Belépő hőm.,	K	408—418	(135—145 °C)
Fej hőm.,	K	393—403	(120—130 °C)
Fenék hőm.,	K	448—453	(175—180 °C)
Nyomás,	bar	max. 1,2	
Kigőzölő torony			
Belépő hőm.,	K	552—553	(179—180 °C)
Fej hőm.,	K	373—383	(100—110 °C)
Fenék hőm.,	K	413—423	(140—150 °C)
Oldószeres gacsolaj regeneráló rendszer			
I. *Elgőzölő torony*			
Belépő hőm.,	K	358	(85 °C)
Fej hőm.,	K	353—355	(80—82 °C)
Fenék hőm.,	K	353—356	(80—83 °C)
Nyomás,	bar	1,2	
II. *Elgőzölő torony*			
Belépő hőm.,	K	433—448	(160—175 °C)
Fej hőm.,	K	431—433	(158—160 °C)
Fenék hőm.,	K	443—446	(170—173 °C)
Nyomás,	bar	2,5	
Kigőzölő torony			
Belépő hőm.,	K	453—458	(180—185 °C)
Fej hőm.,	K	393—403	(120—130 °C)
Fenék hőm.,	K	433—443	(160—170 °C)
Nyomás,	bar	1,2	
Sztrippelő gőz menny.,	kg/h	150—300	
Ketonmentesítő oszlop			
Belépő hőm.,	K	318	(45 °C)
Fej hőm.,	K	363	(80 °C)
Fenék hőm.,	K	378—383	(105—110 °C)
Nyomás,	bar	1,2	
Sztrippelő gőz menny.,	kg/h	120	

forrponthatárú vákuumpárlat fenolos szelektív finomításából és oldószeres paraffinmentesítéséből származó ún. „gacs II." alkotja.

A gacs olajmentesítésére alkalmazott oldószer összetétele a következő:

aceton 45 s%
benzol 25 s%
toluol 30 s%

A paraffingyártó üzem gacs-olajmentesítő rendszerét a 3. ábra mutatja, a főbb technológiai paramétereket pedig a 4. táblázat adatai tartalmazzák.

A bedolgozandó gacshoz hígításként 150—250 tf% nedves oldószert adagolnak 348—353 K-on (75—80 °C). Az elkeveredett gacs-oldószert ezután fokozatos lehűtésnek vetik alá. Hűtőközegként „szürlet I"-et és ammóniát használnak. Az alapanyag-oldószer keverék hőtartalmának elvonását hűtőkben (csillerekben) hajtják végre. A csillerek alkotják a kristályosító rendszert, ahova hígításként több részletben hideg oldószert adagolnak be — 1 : 7,5 térfogatarányban. Itt állítják be az oldószeres alapanyag végső 270 K (−3 °C) hőmérsékletét. Az ammóniás csillerek után oldószeres olaj- és paraffinelegyet nyernek, amely az I. szűrési lépcső vákuum-dobszűrőibe kerül, ahol első lépésben megtörténik a paraffin és az olaj (gacsolaj) elválasztása.

Az I. szűrési lépcsőben 270 K (−3 °C)-on kapott oldószeres gacsolaj hőcserélőkben, gőzmelegítőkben felmelegszik és a regenerálórendszerben visszanyerik az oldószert. Az oldószeres gacsolaj oldószerregeneráló rendszere 3 lépcsős elgőzölő desztillációs toronyból és 1 lépcsős kigőzölő toronyból áll.

Az I. szűrési fokozat paraffinlepényét oldószeres hígítás után a II. szűrési fokozatban ismételten megszűrik. A II. szűrési fokozat paraffinlepénye felmelegítve az oldószer-regeneráló rendszerbe jut. Az oldószeres paraffin oldószer-regeneráló rendszere 1 db elgőzölő és 1 db kigőzölő desztillációs oszlopból tevődik össze. A II. szűrési fokozatban nyert „szürlet II." alacsony olajtartalmánál fogva alapanyag-hígításra felhasználható.

Minden oldószer-regeneráló rendszerhez hűtők, hőcserélők, szivattyúk stb. tartoznak. A desztillációval visszanyert oldószer kellőképpen lehűtve ismételten felhasználást nyer az olajmentesítés folyamatában.

Az olajmentesítés során a technológiai rendszerbe jutott víz eltávolítására ún. „keton-vízmentesítő" oszlop szolgál.

A nyersparaffin, melynek hozama 50—60%, kénsav-utófinomításra, gacsolaj pedig (szürlet) fűtőolajba kerül.

A Dunai Kőolajipari Vállalat gacs-olajmentesítési technológiájának korszerűsége nemcsak az oldószer kiválasztásában mutatkozik meg (ismeretes még ugyanilyen rendszerű MEK-benzol-toluol oldószert felhasználó technológia) hanem az optimális kristálygócképződési és kristálynövekedési sebességet biztosító paraméterek alkalmazásában is. Ugyanis a technológiai paraméterek megfelelő megválasztása olyan rugalmasságot biztosít az üzem számára, ami lehetővé teszi ugyanazon alapanyagból jó hozammal különböző minőségű, ill. dermedéspontú paraffinok kinyerését.

A nyersparaffin savas finomítása

A kénsavas befejező finomítás folyamatát a 4. ábra mutatja. A nyersparaffin tartályból 343 K (70 °C)-on kerül az alapanyag vizes hűtőn át a puffertartályba. A puffertartály szivattyújának vezetékébe csatlakozik a kénsavadagoló vezeték.

A max. 6 s% mennyiségben adagolt 98%-os kénsav a nyersparaffinnal együtt 3 db keverőoszlopon keresztül a savazócentrifugába jut, ahol folyamatos üzemben szétválik a savazott paraffin és savgyanta. A savazott paraffin semlegesítését és derítését agitátorban száraz eljárással végzik.

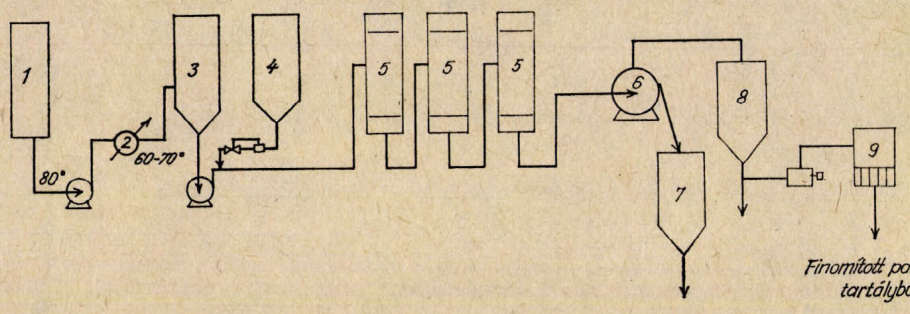
A semlegesítés — nyersparaffinra vonatkoztatott 0,5 s% mészhidráttal, a derítés 2—3 s% mennyiségű derítőfölddel történik. A mészhidrát és derítőföld elválasztását a finomított paraffintól keretes szűrőprésen hajtják végre.

A finomított paraffin kiszerelés után táblázva vagy cseppfolyós halmazállapotban kerül kiszállításra.

A paraffin minőségével kapcsolatos problémák

A felhasználási céltól függően gyártott különböző olajtartalmú (1% alatti és 2%-os) és dermedéspontú (50/52; 52/54; 54/56; 56/58; 58/60) paraffinok friss törési felületén idegen szag érzékelhető.

A karboniltartalom és a szag között egyértelműen bizonyított összefüggés tapasztalható. Karboniltartalom már az olajmentesítésre kerülő gacsban is jelen van. Feltehetően a szagot okozó vegyületek döntő többsége a pakura desztillálásánál keletkezik — különösen azoknál a kőolajoknál, amelyek sok termikusan kevéssé stabil vegyületet tartalmaznak.



4. ábra. A Dunai Kőolajipari Vállalat paraffingyártó üzemének kénsavas befejező finomító rendszere

1 nyers-sav tartály; *2* hőcserélő; *3* puffer; *4* kénsavtartály; *5* keveroőszlopok; *6* savazó centrifuga; *7* savgyanta; *8* derítő agitátor; *9* szűrőprés

mkl

A savas, befejező finomítással a szag kismértékben csökkenthető, de meg nem szüntethető.

Élelmiszeripari célokra felhasználható szagtalan paraffin gyártására olyan technológiát célszerű választani, amelynél a finomított paraffint vízgőzös dezodorálással és molekulaszitával kezelik.

РЕЗЮМЕ

Производство парафина в Венгрии в последние годы достигало около 25 тысяч тонн, и этим Венгрия попала в первые 15 стран по производству парафина. В связи с этим, авторами сделано сопоставление по образованию производства парафина в Венгрии и в мире, а также между нынешним производством и потреблением. В сообщении представлена технология производства парафина, принятая в Венгрии, описаны продукты, выпущенные в стране, и их качество, дале сделаны ссылки на задания выполнимые еще в связи с качеством парафина, указано на необходимость расширения использования его в химической промышленности, и обсуждено значение экспорта парафина с точки зрения народного хозяйства.

SUMMARY

By her 25 thousand tonns annual paraffin production, Hungary in the last years became one among the leading 15 paraffin manufacturing countries of the world. Comparison is made between the domestic and world-wide development of paraffin manufacturing and between the trends of manufacturing and consumption. The paraffin manufacturing technologies applied in Hungary as well as the products of different characteristics available at the domestic market are described. It is pointed out that some problems of paraffin quality to be solved, the necessity to extend its utilization within the chemical industry and the export of paraffin are significant for the national economy.

Könyvismertetés

A kémia újabb eredményei 37. kötet. (Szerkesztő: *Csákvári Béla*) *Nánási Pál—Szejtli József:* Di- és poliszacharidok térszerkezeti kérdései. *Dévényi Tibor:* Ioncserélő vékonyréteg — kromatográfia a biokémiában (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977., 265 oldal)

A bemutatni szándékozott mű két részből áll:

Nánási Pál és Szejtli József: „Di- és poliszacharidok térszerkezeti kérdései" címmel a magyar nyelvű kémiai irodalomban hézagpótló munkát közöl „A kémia újabb eredményei" című sorozat 37. kötetének első részében. A monográfia legnagyobb erőssége, hogy az egyszerűtől halad a bonyolult felé, tehát a monoszacharidok legfontosabb térkémiai sajátságainak a tisztázása után tér rá a di-, oligo- és poliszacharidok térkémiai jellemzőinek a tárgyalására, sőt még a ciklitek térkémiáját is ismerteti. A munkában nagy fontosságúak pl. az olyan jellegű összehasonlítások is, mint az 1.1. táblázat, ahol a szerzők különböző konformációk háromnyelvű elnevezését adják meg és az idegennyelvű szakkifejezések helyes magyar megfelelőit közlik.

A munkában az alliciklusos vázak minden olyan sztereokémiai sajátsága szóba kerül, amit az összetett alliciklusos vázak térkémiai elemzésénél használni lehet. Az elmondottak főleg a ciklohexán váz sajátosságaira igazak, ahol bizonyos térhelyzetek oxidációval szembeni ellenállása és egyéb reakciók jól magyarázhatók a szubsztituensek ekvatoriális vagy axiális térállásával.

A szerkezetábrázolás kialakulása a szénhidrát kémiában című részben úgy gondolom, a szerzők a leghelyesebb utat választják az ismertetésben a történelmi sorrend megtartása miatt. A 60. oldallal kezdődik a 2. rész „A piranózgyűrűk energetikája" címmel. A szerzők itt is a ciklohexán térkémiát alapulvéve megállapítják, hogy a ciklohexán és piranózgyűrűk között a legnagyobb térkémiai különbség abból adódik, hogy a piranóz váz könnyebben torzítható, ez a váz-sajátság piranozid cukrokban is megmarad.

A szerzők egyike *(Szejtli József)* alapvető kiegészítéseket közölt 1969-től a helyes monoszacharid konformációk leírásával kapcsolatban, ami túlmutat *Reeves* ilyen jellegű munkáin. Jó lett volna a fejtegetések között szerepeltetni a fenti megállapításokkal kapcsolatos nemzetközi reagálást és észrevételeket. A szerzők ugyanis a konformációs viszonyok könnyebb megértése érdekében a már eddig ismert leírások mellett egy negyedik konvenció elfogadtatásán fáradoznak, ami az eddig ismert konformációk mellett alkalmas az összes szubsztituens térállásának a leírására, sőt az eredmények számítógépes feldolgozására is. Diszacharidok és glikozidok konformáció leírása egyúttal a diszacharidokra és glikozidokra alkalmazza a Szejtli-féle jelölést és így magán viseli a már eddig említett előnyöket. A jelölés ketopiranozidok térkémiai leírására szintén alkalmas, bár ott már jelölni kell a CH_2OH axiális vagy ekvatoriális voltát.

Egyéb konformációk jelölése című részben először az instabilitási tényezők (86. oldaltól) Hazzel—Ottar-effektussal, 2 vagy Reeves-effektussal (87. oldal), a 92. oldaltól a konformációk termodinamikájával foglalkoznak a szerzők, nevezetesen a konformációs egyensúlyok, entrópiák és szabad energiákkal. Az első két probléma magyarázatában a ciklitekig jutnak.

A 3. fő fejezetben a glikozidos hídatom körüli rotációs energia kérdésével, a monomerek konformációja a diszacharidokban című részekkel foglalkoznak a szerzők, ezt követően a diszacharid kötéskonformációk és a konformációk energia térképét tárgyalják. A diszacharidoknál a konformációs lehetőségek szaporodása a jellemző. Cellobióznál pl. 24 db „teljesen megengedett" és 21 db „marginálisan megengedett" konformáció található, tehát a lehetséges 1296 lehetőség 96%-a a „megengedhetetlen" konformáció csoportba tartozik.

A 4. rész címe: Poliszacharidok konformációja. Ezen belül külön tárgyalják a molekuláris konfiguráció típusok és a biológiai funkció problémáját. Örvendetes volna a munkában szereplő térkémiai szemléletmódot a biokémiában is meghonosítani és ezzel a biokémiában a „kémiai szemlélet" erősítése.

A mű második részében *Dévényi Tibor: „Ioncserélő vékonyréteg-kromatográfiai alkalmazásai a biokémiában"* című dolgozata kapott helyet. A szerző egy részben foglalja össze jelen munkájában mindazokat az adatokat, amelyek már korábban cikkek vagy ismertetők formájában megjelentek. Kitér az ioncserélők rétegkromatográfia alkalmazási lehetőségeinek minden formájára, emellett a mennyiségi értékelési módszerek közül, a videodenzitometriára. Ezen a területen is jelentős elméleti és gyakorlati eredményt mondhat magáénak a szerző.

Az ismertetés bántó részét képezik az olyan sajtóhibák, mint pl. abszorpcio kifejezés használata adszorpció helyett, vagy amit a 3.1. ábra mutat, ahol a leírt szöveg és az ábra szemléletessége között van bizonyos ellentmondás.

Általánosan értékelve, a munka jó összefoglalást ad elsősorban a szerző saját munkáiról, kis irodalmi kiegészítéssel. A munka nagy segítséget nyújt fehérje analitikusok, klinikai kémikusok, gyógyszer analitikával és gyártásközi analízissel foglalkozók számára, de túllép az aminosav analízis határain azzal, hogy a nukleinsav komponensek ioncserélő rétegen történő elválasztását is érinti, természetesen leggazdagabb áttekintést az aminosav analízis területén kap az olvasó.

Általában a szerkesztés szempontjából figyelembe kellene venni, hogy főleg sztereokémiai megállapításokat tartalmazó dolgozatot nem helyes együtt közreadni főleg módszertani leírásokat tartalmazó közleményekkel.

Matkovics Béla

Hargittay Emil: **Gázok műszeres elemzése.** Műszaki Könyvkiadó. Budapest. 1978. (222 oldal, 39,— Ft.)

Gázok, gázelegyek összetételének megállapítására már több évtizede jóformán kizárólag műszereket használunk, mert az egyszerű kémiai módszerek, bár igen pontosak, gyorsaságban és folyamatosságban nem elégítik ki az ipar igényeit. Az igen változatos elven működő műszerek nélkül az egyre inkább automatizált ipari termelés el sem képzelhető. Így az igény olyan szakkönyv iránt, amely ezeket a módszereket és műszereket ismerteti, már húsz évvel ezelőtt felmerült és azt *Hargittay Emil* 1959-ben megjelent „Gázelemző műszerek" című könyve az akkori állapotnak megfelelően, ki is elégítette. Ez idő tájt még a szelektív gázelnyelésen alapuló „Orsat" és „Mono" típusú készülékek voltak a szakaszos mérés legfontosabb műszerei. Az elmúlt húsz év gyors ütemű fejlődése során a gázelemző készülékek tervezői és építői a gázok csaknem valamennyi fizikai tulajdonságát felhasználták a folyamatok mérés céljára olyan készülékekben, amelyek nem csak elemzésre használhatók, hanem folyamatirányítást is végeznek. *Hargittay Emil* most megjelent, kissé megváltozott című könyve valamennyi ilyen műszert ismerteti.

A könyv 5 főfejezetből áll. Az első fejezet, a „Bevezetés" általában szól a gázelemzésről, az elemzések célját, alkalmazási területét, műszereit és azok tartozékait ismerteti. A szerző rövid alfejezetben foglalkozik a gázelemzésben használt mértékegységekkel és táblázatban megadja a gázkoncentráció-egységek átszámítási szorzószámait. A „Gázelemző műszerek rendszerezése" című rövid alfejezetet a második főfejezet, a „Gázelemző műszerek" című követi. Ez a könyv leghosszabb (123 oldal) és legrészletesebb fejezete, amely három alfejezetre bontva sorban tárgyalja a különböző gázelemző műszerek elvét, működésmódját és felépítését. Előbb a gázok kémiai átalakításával működő műszereket, azután a gázelemzést a gázok termikus és mechanikai energiával való kölcsönhatásán alapuló műszereket végül a leghosszabb alfejezetben a legfontosabb és leg-

nagyobb számú ilyen műszereket tárgyalja, amelyek a gázoknak, illetve a reakciótermékeknek villamos és mágneses térrel, valamint az elektromágneses sugárzással való kölcsönhatásának vizsgálatán alapulnak.

A könyv a 2/c fejezetben, a 64. és 66. oldalon sajnálatos elírás következtében a „Carbodet" és a „Sulphidet" nevű készülékeket tévesen mint a Nehézvegyipari Kutatóintézetben kifejlesztett műszereket tünteti fel, holott azokat a Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézetben tervezték illetve készítették el. (A helyesbítést a Műszaki Könyvkiadó kérte. A szerk.)

Ez a fejezet foglalkozik a legújabban kifejlesztett és korszerűnek mondható műszerekkel, amelyek számtalan változatban találhatók a nemzetközi műszerkereskedelemben és amelyek a legváltozatosabb feladatok elvégzésére alkalmasak.

A 3. fejezet az automatikus gázelemzés méréstechnikáját ismerteti. Előbb a gázmintavétel nehézségeit tárgyalja. Mint egyéb elemzési feladatok esetén is, a hibás mintavétel igen nagy mértékben meghamisíthatja az eredményeket. Mivel az elemzés a folyamatos működésű készülékek esetében meg sem ismételhető, az elemzés eredménye nehezen ellenőrizhető, így a hibás eredmény az üzem irányítóit megtévesztheti, folyamatirányításnál pedig jóvátehetetlen károkat okozhat. A gázelemzés hibáival foglalkozik a 2. alfejezet. A számos lehetséges hibaforrás felkutatása nem könnyű, bár a műszeres analízisben szokásos módszer a standard minták alkalmazása, standard gáz (helyesebben azonos és biztosan ismert összetételű gáz) használatával megoldható. Ilyen kalibráló gázok készítésére illetve gázelegyek összeelegyítésére tiszta gázokból alkalmas készülékek ma már beszerezhetők, amelyek statikus vagy dinamikus módon működnek.

A könyv 4. fejezete a gyakorlat számára fontos tudnivalókat mond el a „Gázelemző készülékek és mérőállomások kivitele, elrendezése" cím alatt. Az 5. fejezet ugyancsak a gyakorlatot, az ipart szolgálja, mert a gázelemző műszerek kiválasztásának fontos szempontjait ismerteti. A „Függelék"-ben összegyűjtötte a szerző a legfontosabb mértékegységeket, a gyakrabban elemzett gázok és gőzök tulajdonságait valamint az elemzéshez legelőnyösebben használt műszereket. Ez az összeállítás azért hasznos, mert segítségével egy konkrét gáz (vagy gázelegy) esetében könnyen megállapíthatók a legelőnyösebb vizsgálati körülmények és felkereshető a legjobban használható műszer. A könyvben említett műszergyártó cégek neve és címe és a kissé elnagyolt irodalomjegyzék képezik a könyv utolsó oldalait.

Úgy gondoljuk, hogy a könyv hasznos és értékes segítséget nyújt mindazoknak a kémikusoknak és fizikusoknak, akik a gázelemzés problémáival, különösen az iparban, foglalkoznak.

Mázor L.

Ionszelektív elektródok. Szerkesztette: *Pungor Ernő* egyetemi tanár, az MTA tagja. (Akadémiai Kiadó. Budapest, 1978. 613 oldal, angol nyelvű.)

A világ egy-egy nagy, a tudományág területén nemzetközi elismerést élvező kutatócentrumában rendszeresen tudományos ülésszakra hívják a szakterület művelőit és az érdeklődőket. Az ionszelektív elektródokkal foglalkozó soronlévő konferenciát 1977. szeptember 5—9-ig Budapesten rendezték meg.

A tudományág új eredményeinek szükséges részletességű ismertetése szándékával szerkesztette *Pungor Ernő* akadémikus — a konferencia elnöke és szervezésének irányítója — a konferencia anyagát ismertető könyvet, amely — csakúgy, mint az ülésszak — két, a kronológiai sorrendet is követő részre tagolható:

— a plenáris előadásokat,
— a szekció-előadásokat

ismertető részre.

A plenáris előadásokat tömörítő írások közül az első *R. G. Bates* professzor és *R. A. Robinson* (Egyesült Államok) kutatómunkájának újabb eredményeit mutatja be. Ebből megismerhetjük az ionszelektív elektródok standardizálásának napjainkban követett irányzatait.

Ezt követően *R. P. Buck* professzor (Egyesült Államok) tanulmányát olvashatjuk, amely a különböző típusú ionszelektív elektródok elméleti kérdéseinek összehasonlító elemzésével és értékelésével foglalkozott.

V. A. Dolidze tudományos igazgató (Szovjetunió) dolgozatából a magas hőmérsékleten kivitelezett pH-mérés elméleti és gyakorlati kérdéseivel ismerkedhetünk meg.

A negyedik plenáris előadást összefoglaló írás szerzője *G. Eisenman* professzor (Egyesült Államok). Ez a dolgozat a lipoid kettős rétegekben jelenlevő peptidszerű hordozók és hordozócsatornák, valamint a semleges peptidek sajátságaival foglalkozik abból a célból, hogy analógiák felhasználásával a semleges komplexképző aktív anyagokat tartalmazó ionszelektív elektródok szelektivitásának újszerű értelmezését adja.

W. E. Morf és *W. Simon* professzor (Svájc) munkája a makrociklusos és ún. „korona" típusú ciklusos poliéterek, mint semleges komplexképző ligandumok alkalmazásával kifejlesztett szelektív elektródok elektród-pontenciáljának elméleti leírását adja meg.

A következő dolgozatban *Pungor Ernő* professzor a tudományág utóbbi években tapasztalt fejlődését értékeli és az ionszelektív elektródok működésének megismerésében a magyar elektród-iskola által elért újabb eredményeket ismerteti.

A hetedik plenáris előadást ismertető dolgozatban *M. M. Sulc* professzor (Szovjetunió) az ioncserélő membránok elektród sajátságait és a membránokban létrejött töltéstranszport mechanizmusát tárgyalja — a szovjet elektród-iskola évtizedek óta felhalmozott ismeret anyagára támaszkodva — behatóan. (Sajnálatos módon az anyag a könyvben a szekció-előadások között szerepel. A szerkesztéstechnikai hiba említésével a már megtörténtek enyhítése volt a célom.)

Az utolsó plenáris előadás kivonatából, amely *J. D. R. Thomas* professzor (Wales) összefoglaló munkája, az ionszelektív elektródok és molekula-szelektív érzékelők méréstechnikai kérdéseit ismerhetjük meg.

A plenáris előadások témaösszeállítása jól tükrözi a rendezőknek az elméleti és az alkalmazott kutatások legújabb eredményeinek bemutatásában megnyilvánuló szándékát. Ennek a könyvrésznek különös értéket az ad, hogy a dolgozatok a tudományág legelismertebb művelőinek tollából valók.

A szekcióelőadások 5—10 oldalas összefoglalói az alábbi témákra terjednek ki:

a merkuro-klorid és merkuro-szulfid alakú klorid-szelektív elektród alkalmazásai (*Bailey, Wilson, Karpel, Riley*; Egyesült Királyság);

az alkilxantátok potenciometriás meghatározása ionszelektív elektródokkal (*Baiulescu, Cosofret, Blasnic;* Románia);

a pH-funkciós üvegelektród-membránok elektrokémiai sajátságainak ismeretanyagát bővítő adatok (*Baucke;* Német Szövetségi Köztársaság);

az üvegelektród másodperc és perc nagyságrendű időtartományban mutatott dinamikája (*Beljusztyin, Valova, Ivanovszkaja;* Szovjetunió);

transzport-folyamatok az üvegelektród membránokban *(Boksay);*

új felépítésű érzékelőkkel kiképzett nátrium-szelektív üvegelektródok *(Boksay, Csákvári, Havas);*

halogenid-szelektív elektródok viselkedése kevert oldatokban (*Bikova, Kazarján, Pungor, Csernova;* Szovjetunió);

klorid-szelektív elektródok alkalmazása műanyagszálak előállításánál (*Bikova, Kazarján, Csernova, Sarkova, Kvasa;* Szovjetunió);

az ionszelektív elektródok kevert potenciálját leíró elmélet (*Camman,* Német Szövetségi Köztársaság);

nikotinát-ionra reverzibilis folyékony ionszelektív elektródok dinamikus sajátságai (*Campanella, Ferri, Gozzi, Scorcelletti;* Olaszország);

nitrát meghatározása homogén redukciót követően ammónia-szelektív érzékelővel (*Coomans, Mertens, Van den Winkel, Massart;* Belgium);

néhány as-triazin meghatározása egy új típusú ezüst-szelektív elektródal (*Cosofret, Cristescu, Zugravescu;* Románia);

a kalcium-szelektív elektródok alsó jelzési-határának alakulása ligandumokat tartalmazó rendszerekben (*Craggs, Moody, Thomas, Birch;* Anglia);

lineáris válaszfüggvényű reagenskompozíciók alkalmazásával megvalósított direkt potenciometriás mérések elméleti kérdései *(Damokos, Havas);*

az egyedi ionaktivitás Bates—Robinson szerinti számításának kísérleti ellenőrzése *(Deák);*

szabad cianidion meghatározására kidolgozott analizátor (*Durst,* Egyesült Államok);

nátrium- és káliumionok meghatározása teljes vérben ionszelektív elektródokat tartalmazó analizátorral (*Durst,* Egyesült Államok);

savas és bázisos festékek meghatározása szilárd ionszelektív elektródokkal (*Fogg, Yoo;* Egyesült Királyság);

az ionszelektív elektródok klinikai alkalmazása (*Fuchs, Dorn, Preusse;* Német Szövetségi Köztársaság);

a másodfajú halogenid-szelektív elektródok dinamikus és statikus sajátságai (*Harzdorf, Nennig;* Német Szövetségi Köztársaság);

lineáris válaszú potenciometriás érzékelők *(Havas, Damokos);*

a szilárd ionszelektív elektródok válaszmechanizmusának leírása a diffúziós folyamatok figyelembevételével (*Hulanicki, Torstensson;* Lengyelország, Svédország);

a NADH elektrokémiai sajátságainak tanulmányozása enzimelektród előállítása céljából *(Jaegfeld, Torstensson,* Svédország);

polipropilén-glikol adduktok, mint ionszelektív elektród érzékelők (*Jaber, Moody, Thomas;* Wales);

a szérum és a teljes vér nátrium- és káliumion koncentrációjának meghatározása ionszelektív mikrokapilláris elektródokkal *(Jancsó, Faragó, Havas, Kecskés);*

az ún. enzim-reaktor elektródok alkalmazásai (*Johansson, Ögren, Gorton;* Svédország);

a potenciometriás nátrium- és kálium-meghatározással kapcsolatban a neonatológia területén szerzett tapasztalatok *(Kiszel, Havas);*

a folyékony ionszelektív elektródok folyadék-folyadék felületének polarizációja (*Koryta, Vanysek, Khalil, Marecek, Samec, Brezina;* Csehszlovákia);

a szilárd ionszelektív elektródok sajátságai komplexképző reagensek jelenlétében (*Van den Linden, Heijne;* Hollandia);

automatizált félmikro meghatározások szilárd ionszelektív elektródokkal (*Lingerak, Bakker, Slanina;* Hollandia);

protein meghatározása gáz-szelektív érzékelővel (*Mascini;* Olaszország);

technológiai kutatások szulfátion aktivitásának meghatározására alkalmas ionszelektív elektródok előállítása céljából (*Misniakiewicz, Raszka;* Lengyelország);

új eredmények az áramló oldatok ionszelektív elektródokkal kivitelezett analízisének területén *(Nagy, Fehér, Tóth, Pungor);*

a lantán-fluorid-alapú ionszelektív elektródok jellemzői (*Nagy, Fjeldly, Johannessen;* Svédország);

új típusú homogén kalgogenid ionszelektív elektród (*Neskova, Sejtanov;* Bulgária);

ammónia-szelektív érzékelő alkalmazása az automatizált vízminőség-ellenőrzésben *(Princz, Literáthy);*

gyógyszerek tartalmi értékének potenciometriás meghatározása réz-szelektív elektróddal (*Przyborowski;* Lengyelország);

kalcium-szelektív elektród alkalmazása nátrium-szilikát vizes oldatai komplexképző képességének vizsgálatára (*Pysiak, Kozlak;* Lengyelország);

a Crytur cég által gyártott ionszelektív elektródok (*Semler, Mánek;* Csehszlovákia);

bázisos festék alapú folyékony ionszelektív elektródok (*Senkyr, Petr;* Csehszlovákia);

új típusú szilárd ionszelektív elektródok foszfát- és kloridion aktivitás mérésére (*Tacussel, Fombon;* Franciaország);

Pd(II)-ionok PbI_2 alakban történő meghatározása jodid-szelektív elektróddal (*Vajgand, Kalajlijeva;* Jugoszlávia);

kombinált elektródok használata automatizált rendszerekben (*Vendeputte, Dryon, Massart;* Belgium);

több ionfajtát tartalmazó oldatok analízise különféle ionszelektív elektródokkal (*Virtanen;* Finnország);

az $AgX;Ag_2S$ (X=Cl, Br, I) rendszerből felépített ionszelektív elektródok membránjának mechanikai és elektromos sajátságai (*Vlaszov, Kocseregin;* Szovjetunió);

nitrátionok meghatározása az elektród alsó mérési határig terjedő koncentrációtartományban ionszelektív elektródokkal (*Wright, Bailey;* Anglia).

A mű az Ionszelektív elektródok konferenciáról, az ionszelektív elektródoknak az analitika területén betöltött, egyre növekvő szerepének megfelelően hű, értékes és összefoglaló képet formált. A könyv áttekinthető és pontos technikai szerkesztése *Buzás Lajosné dr.* munkájának érdeme.

Havas Jenő

Szerkeszti: DR. PÁLFALVI ALADÁRNÉ

Kémia — tény vagy fikció?

*Hozzászólások R. J. Gillespie közleményéhez**

Gillespie professzor közleményének olvasása az öröm és a szégyen ellentétes érzelmét keltette bennem. Örültem annak, hogy valaki őszintén és tudományos nagyképűség nélkül figyelmeztet arra, hogy a kémia oktatásában nagy lelkesedéssel haladunk egy zsákutca vége felé, és egyben szégyenkeztem, hogy ez a figyelmeztetés nem a mi részünkről hangzott el. Az utóbbi években nemcsak egyetemi, hanem középiskolai kémiaoktatásunkat is sikerült abba az irányba terelnünk, hogy *Gillespie* professzor észrevételei ránk is vonatkozzanak. Be kell látnunk, hogy az általános műveltséget nyújtani kívánó középiskolai oktatásban nem az elméleti kémia bármilyen szemléletessé egyszerűsített, de egy serdülő részére mégis csak felületesen felfogható téziseivel érjük el célunkat. Sokkal inkább szükség van a környezetünket elárasztó anyagok ismeretére és arra a — ha tetszik — leíró kémiára, melynek ismerete ezeket az anyagokat létrehozta. *Még azoknak a diákoknak sincs szüksége a középiskolai tananyagban termodinamikára vagy elméleti kémiára, akik a kémia területén fognak felső tanulmányokat folytatni, mert a termodinamika és elméleti kémia egzakt és egyetemi szintű ismereteinek elsajátítása előtanulmányok nélkül is csak azoknak a hallgatóknak jelent komoly nehézséget, akik tévedés folytán kerültek erre a tanulmányszakra.*

A kémia fejlődése természetesen az egyetemi oktatásban is változtatásokat eredményezett. Ma már magasabb szinten oktatjuk az általános és szervetlen kémiát, és mivel a klasszikus kémiai analitikai módszerek gyakorlatilag elavultak, analitikai kémiai oktatásunk struktúrája is teljesen átalakult. A modern analitikai kémia oktatásában ma már komoly matematikai, fizikai, fizikokémiai, méréstechnikai ismeretek szükségesek, amivel elveszett az egyetemi kémiaoktatásnak a múltban legmaradandóbb eredménye: az, hogy a hallgatók a kémiát főleg a kémiai analitikai laboratóriumban sajátították el. Nem egyedülálló eset, hogy negyedik félévüket végző hallgatók fizikai kémiai vizsgán hosszas várakozás után sem tudnak megnevezni egy gyenge savat, vagy lexikális ismeretnek minősítik és ennek megfelelően nem tudják a víz ionszorzatának nagyságrendjét. Ez nyilván általános tünet, hiszen *Gillespie* professzor szerint is maximalizmusnak számít a periódusos rendszer részletes ismeretének megkövetelése.

Hozzászólásomat még egy örömmegnyilvánulással zárom. Örülök annak, hogy a Magyar Kémikusok Lapja középpontba állította a modern kémia oktatásának kérdését. A felvetett problémát sokan viseljük szívünkön, és remélem, hogy egymás véleményét meghallgatva, ki tudjuk jelölni a követendő irányt a kémia oktatásában, és azt is, hogy a helyes irány keresésében újítói becsvágyunkat is félre tudjuk tenni.

Varsányi György

A neves tudós által felvetett problémák rendkívül aktuálisak a különböző szintű kémiaoktatás szempontjából, bár a cikk csupán az amerikai előkészítő tanfolyamokkal, és a felsőfokú oktatás kezdeti szakaszával foglalkozik. Provokatív kérdései óhatatlanul felvetik azokat az alapvető problémákat, amelyek világszerte foglalkoztatják a szaktudomány képviselőit és a gyakorló pedagógusokat. Bizonyos értelemben messze túlmutat a kémiaoktatás speciális területén is: a természettudományos gondolkodás, szemlélet kialakításának gondjait is magában foglalja, a „mit" és „hogyan" tanítsunk kérdést is feszegeti. Ha eltekintünk attól, hogy a miénktől eltérő oktatási rendszerről van szó, s bizonyos kérdések megoldására éppen az általa kidolgozott modellt tartja a legmegfelelőbbnek; akkor is gondolatébresztő, elgondolkodtató mindaz, amit felvet.

Közismert, hogy az Egyesült Államokban már 1959-ben új programokat dolgoztak ki a természettudományi tárgyak tanítására tudósok és pedagógusok bevonásával. Csaknem ugyanebben az időben Angliában hasonló törekvés indult meg. Ezek eredménye volt az amerikai CHEM Study és az angol Nuffield Chemistry is, amelyek nem kis hatást gyakoroltak világszerte a természettudományos programok kidolgozására. Nem hagyhatjuk figyelmen kívül az ausztrál Science-oktatási programot, vagy a japán továbbfejlesztett Chem Study programot sem. Mindez arra mutat, hogy időben felismerték a természettudományi tárgyak megújításának szükségességét, mert az információnövekedés robbanásszerű, mert éppen a természettudományok iránti érdeklődés csökken, mert az újabb tények mennyisége már szinte követhetetlen stb.

Nem vagyok biztos abban, hogy e problémakör csak a természettudományokat érinti, azonban itt elsősorban a kémia oktatásáról beszélünk, így célszerűen mindezt a kémiára korlátozom. Itt sem egyszerű vitatkozni, még adott témakör esetében sem, minthogy minden egyes „címszó"-hoz szorosan kapcsolódik annak oktatási szintje. Nem érdektelen, hogy egyetemi, illetőleg főiskolai hall-

* Megjelent: Magyar Kémikusok Lapja *34*, 51. 1979.

gatóról van szó, vagy középiskolásról, vagy a még fiatalabbak tanításáról beszélünk. Így pl. az „atomszerkezet" más szinten jelenik meg a felső-, a közép-, illetőleg az alsófokú oktatásban; az egzakt fizikai-kémia általános kémiává „szelídül" az oktatás kezdeti szakaszában, a kémiai affinitás definíciója is az életkortól függ stb. Ha nem rögzítjük azt is, hogy „kinek" kívánjuk az adott fogalmat, vagy összefüggést megtanítani, akkor végtelen vitákat folytathatunk anélkül, hogy valóságos eredményt érnénk el. A szaktudományok képviselői egzakt fogalmakkal, definíciókkal dolgoznak, így gyakran megtaníthatatlannak vélik, éppen saját tudásuk alapján, az alacsonyabb oktatási szinten használt fogalmakat. Máskor pedig nem tartják elég pontosnak — joggal — az általános és középiskolákban tanított definíciókat. Sajnos, éppen az alapfogalmak azok, amelyeket a legnehezebb pontosan, hiba nélkül meghatározni — de éppen ezek nélkülözhetetlenek az alacsonyabb oktatás szintjén is. Így korántsem könnyű feladatot kell a különböző oktatási szinteken megoldani. Ebből a szempontból a szakemberek általában alábecsülik a fiatalabb korosztály értelmi színvonalát. A másik véglet pedig az, ha a magas szintű absztrakcióra is képesnek tartják.

A cikk legizgalmasabb területe az, amelyben felveti az elmélet és a gyakorlat, a tény és fikció kérdését. Valójában régi problémát feszeget: marad-e idő a kísérletezésre, a nyugodt megfigyelésekre, és ezek alapján a szükséges következtetések levonására? Milyen arányú legyen az elmélet és a gyakorlat? *Gillespie* jogosan állítja, hogy a régi, jelenségszinten tárgyalt kémiaoktatás már elavult, de helytelen, ha ezt a kizárólagos elmélet váltja fel. A kettő között helyes arányt kell biztosítani, de ehhez laboratóriumokra, vegyszerekre, eszközökre stb. van szükség; és nem hagyhatjuk figyelmen kívül — éppen a kísérletezés, az anyagismeret miatt — az oktatás időigényét sem. Bármely szintű kémiaoktatás óraszámai meghatározzák a lehetőségeket. Ha az egyszerű tényismereten túl is kívánunk lépni, vagyis általános összefüggések felismeréséhez szeretnénk eljutni (éppen a kísérleti megfigyelések, észlelések segítségével), akkor ehhez nem kevés időre van szükség. Az általános mellett azonban célszerű az egyedi, specifikus tulajdonságokra is a figyelmet felhívni, ami további időt vesz igénybe. Úgy vélem, hogy egyetlen kémiát oktató szakember, vagy pedagógus sem tekinti elhagyhatónak a kísérletezést, az anyagismeretet, mást jelent viszont a különböző oktatási szinteken biztosított órakeret, ami ennek a lehetőségeit szabja meg. A gyakorlati ismeretek szerepét és fontosságát már régen felismerték, ahogyan pl. *Roger Bacon* (1214—1294) írta: „. . . a természet maga a legjobb tanítómester, a tapasztalás egyetlen forrása és döntő próbája minden tudásunknak. . ." A gyakorlati ismeretek, a tények száma azonban kimeríthetetlen, hiszen a világ oly sokszínű, és környezetünkben megtalálható anyagok tulajdonságai is sokfélék. Ezek között „rendet" éppen az elmélet teremthet. A hazai kémiaoktatásban ezeknek helyes arányát, életkornak megfelelő szintjét szükséges kialakítani, ami — az elmondottak alapján — korántsem egyszerű, sokszor nem is egyértelmű feladat.

Balázs Lóránt

Szerkeszti: BANAI ENDRÉNÉ

Korróziós inhibitorok vizsgálata földgázgyűjtő vezetékek védelménél

GULYÁS TIBOR*

Bevezetés

A földgáziparban leggyakrabban előforduló korróziós komponensek a szén-dioxid és a kén-hidrogén, valamint a gázokkal mindig együtt termelt rétegvíz. A korrózió elleni védekezés legelterjedtebb módja a korróziógátló inhibitorok alkalmazása [1].

A Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalat Szegedi Üzemében nagy probléma a termelt földgáz korrozivitása. Rövidesen sor kerül több gázkút termelővezetékének és gázgyűjtő gerincvezetéknek folyamatos inhibitorozására.

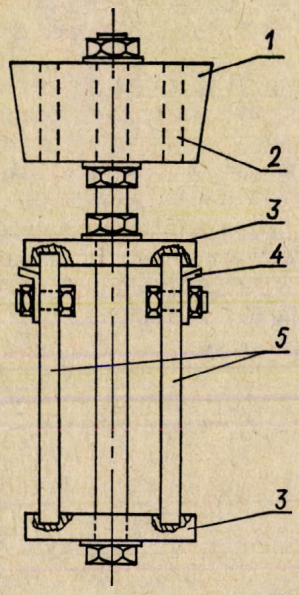
Az inhibitorok ipari felhasználása előtt meg kell határozni azok védőképességét [2], a védőkoncentráció értékét [3] és meg kell ismerni a védőfilm kialakulásának és lekopásának folyamatát.

A vas felületén kialakult védőrétegek vizsgálatára számos módszert dolgoztak ki [4]. Ezek általános hibája, hogy nem képesek a berendezésekben kialakuló viszonyokat modellezni.

A mérési módszer leírása

Laboratóriumi vizsgálataink csak az inhibitor védőfilm kialakulásának és lekopásának folyamataira irányultak. A vegyesfázisú földgázgyűjtés csővezetékeiben áramló folyadékfázisokat stabil gazolin és deszki szintű gázkút rétegvize helyettesítette. A fázisok intenzív keverése rázógéppel történt. Kísérleteinket szobahőmérsékleten és légköri nyomáson végeztük. Eltekintettünk a korróziós folyamatoktól is. Eredményeink csak közelíthetik a tényleges viszonyokat, de kiindulópontjai lehetnek üzemi kísérleteknek, és elméleti kutatásoknak is.

A lemezek inhibitorral való fedettségének mérésére két módszert használtunk. Az első, ún. sósavas módszer elve az, hogy az inhibitorral fedett mintalemezt sósavoldatba mártjuk és mérjük az öt perc alatt bekövetkező súlyveszteséget, mely arányos a fémfelület fedettségével. A módszer hátránya, hogy a kialakult védőfilm a mérés során tönkremegy, így egy sorozat mérési ideje hosszú. Emellett nem ellenőrizhető a kísérlet megkezdése előtt a lemezen kialakult védőfilm. Ezeket a hátrányokat kiküszöböli a második, ún. elektromos módszer, amely azon alapszik, hogy a védőfilm elektromos ellenállása nagy [1]. Ha két mintalemezt elektródként kapcsolunk, és rajtuk keresztül



1. ábra. Mérőszonda a mintalemezek felületi borítottságának méréséhez

1 parafadugó; *2* furat az elektromos vezetékeknek; *3* PVC tartókorong; *4* csatlakozó bilincs az elektromos kivezetéshez; *5* mintalemezek

vizes elektrolit vezetőképességét mérjük, akkor az arányos lesz a felületek inhibitorral való borítottságával. Ezzel a módszerrel ugyanazon a lemezen folyamatosan követhető az inhibitorfilm változása. Az 1. ábra szerinti megoldás lehetővé teszi egyszerre két párhuzamos mérés elvégzését. Elektrolitként híg sósavoldatot használtunk. (Ez megengedhető, mert a vizsgálandó inhibitorok savas karakterűek. Bázikus inhibitorok vizsgálatánál a sósav és az inhibitor között lejátszódó reakció meghamisítaná az eredményeket.) Az egymástól mindig azonos távolságra levő lemezek között a vezetőképességet Radelkis gyártmányú konduktométerrel mértük. A mérésekhez a csővezetékek anyagával megegyező A52K minőségű lemezeket használtunk.

A védőfilm lekopását a következő módon vizsgáltuk. 250 ml-es gömblombikba bemértünk 30 ml rétegvizet és 120 ml inhibitoros gazolint. Ebbe a rendszerbe merítettük bele a mintalemezeket, melyeken előzőleg kialakítottuk a védőfilmet 20%-os inhibitoroldatban való áztatással. A lombikot ezután rázógépbe tettük, és bizonyos idő eltelte után megmértük a felület fedettségét. Így vizsgáltuk a védőfilm kialakulását is, ekkor a lemezen előzőleg nem alakítottunk ki védőréteget.

* Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalat Szegedi Üzeme

A kísérleteknél megnöveltük a víz-gazolin arányt, hogy a víz hatását jobban megfigyelhessük.

A védőkoncentráció meghatározása

A mérési sorozatnak az volt a célja, hogy megállapítsuk azt a minimális inhibitorkoncentrációt, (védőkoncentráció), melynél a fém felületén kialakult inhibitor védőréteg még nem károsodik.

A vizsgálatokba a Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalat Szegedi Üzemében használt Servo gyártmányú CK323, CK340, CK352 és CK364 jelű szénhidrogénekben oldódó inhibitorokat vontuk be. Ezek az inhibitorok nitrogént tartalmazó, felületaktív szerves vegyületek. Hidrofób és hidrofil csoportokat egyaránt tartalmaznak, így vízben is diszpergálhatók bizonyos mértékig.

A 2. ábra a 90 perces rázás utáni védettség és a gazolin CK340 jelű inhibitor tartalma közötti kapcsolatot mutatja. Statikus körülmények között ez az inhibitor adja a legjobb védelmet (81%), és a kísérlet körülményei között is ez bizonyult a legjobbnak. Dinamikus védőképessége 75,7%, a védőkoncentráció értéke 50 mg/l. A többi inhibitorra vonatkozó adatokat az 1. táblázat tartalmazza. A statikus védőképességek jó közelítéssel megegyeznek *Hatala* és *Ecser* által megadott értékekkel [2, 5]. A védőkoncentráció-értékek pedig összhangban vannak *dr. Balázs* és *dr. Réti* közleményének [6] adataival, ahol megállapították, ha a gazolin inhibitortartalma 50 mg/l alá csökken, a rétegvíz vastartalma emelkedni kezd.

A mérési sorozatot megismételtük úgy, hogy a lemezek védettségét „elektromos" módszerrel mértük. A 3. ábráról leolvasható, hogy a CK340 védőkoncentrációja 45 mg/l, ami gyakorlatilag megegyezik a „sósavas" mérés eredményével.

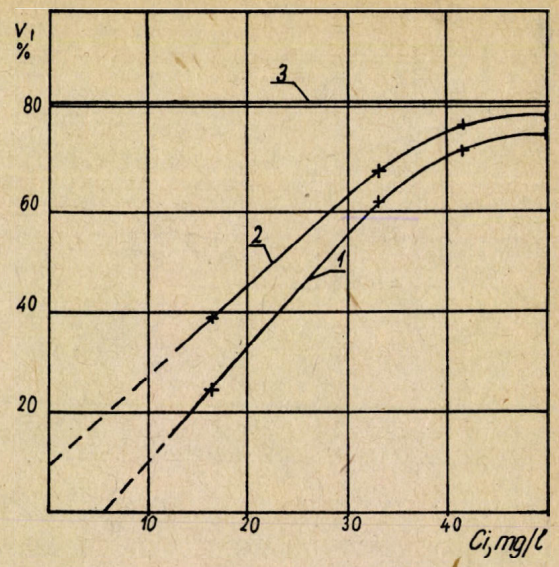
Az 1. táblázat alapján céljainknak leginkább a CK340 jelű inhibitor felel meg, jó védőképessége miatt.

A rétegvíz szerepe a védőfilm lekopásában

Valamennyi inhibitor vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a védettség a rázás kezdeti szakaszában még akkor is csökken, ha a gazolin inhibitortartalma eléri a védőkoncentráció értékét (4. ábra). Ennek a jelenségnek ipari kihatása az, hogy az inhibitor beadagolás helye után, a csővezeték bizonyos szakaszán gyakorlatilag nem érhető el a maximális védelem. A védőhatás kialakulásának tehát időparamétere is van, ami az áramlás miatt helyparaméterré alakul.

Feltételeztük, hogy az inhibitorfilm lekopását elsősorban a víz okozza. A védettség minimumok a 30 perces rázási idő körül találhatók. Megmértük a víz inhibitortartalmát a rázási idő függvényében. 30—40 perc után ez elérte a 6—10 mg/l-t, a koptató hatás lecsökkent. Ezt a feltételezésünket támasztja alá az is, hogy a védettség csökkenése az erősen emulzióképző CK364 esetében a legkisebb.

Feltételezésünket bizonyítja az is, hogy az 5. ábrán látható rázási idő — vezetőképesség-görbék a 30 perces rázási idő körül megtörnek. Ismeretes, hogy az inhibitorfilm szénhidrogénrétegeket is sta-



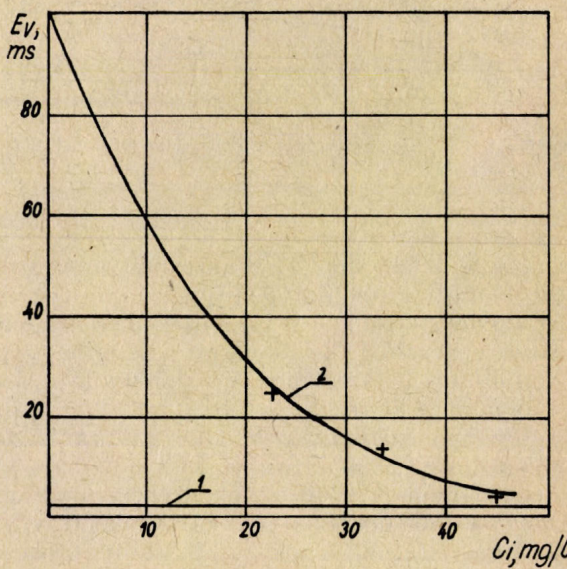
2. ábra. A védettség (V) és a gazolin CK 340 inhibitor koncentrációja (c_i) közötti kapcsolat, a súlyvesztességmérések alapján (Rázási idő 90 perc.)

1 25% víztartalom; *2* 0% víztartalom; *3* a CK 340 statikus védőképessége

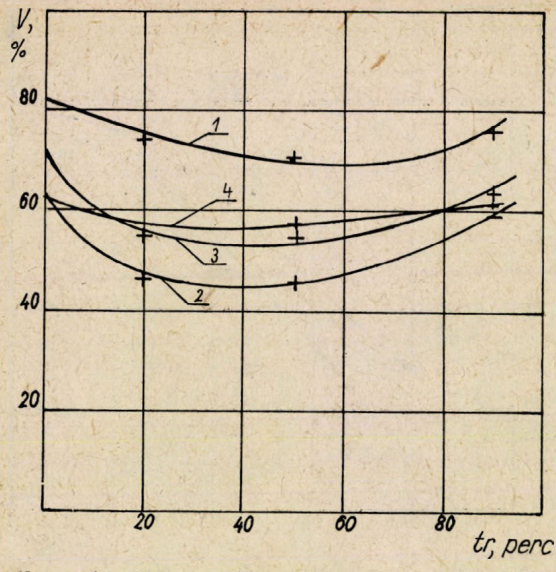
1. táblázat

A vizsgált inhibitorok védőképessége és védőkoncentrációja

Inhibitor jele	Statikus védőképesség, %	Dinamikus védőképesség, %	Védőkoncentráció, mg/l
CK 323	63,9	59,8	50
CK 340	81,0	75,7	50
CK 352	71,0	64,0	30
CK 364	62,6	60,2	35

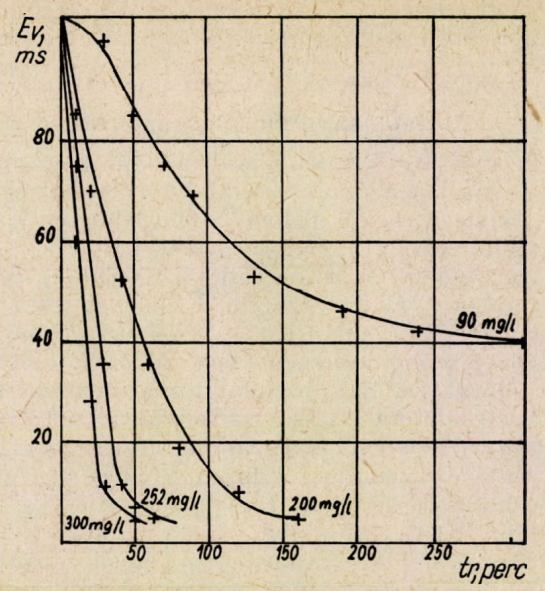


3. ábra. A lemezek közötti vezetőképesség (Ev) és a gazolin CK 340 inhibitor koncentrációja (c_i) közötti kapcsolat (2. görbe). A maximálisan fedett lemezek közötti vezetőképesség statikus körülmények között (1. görbe)

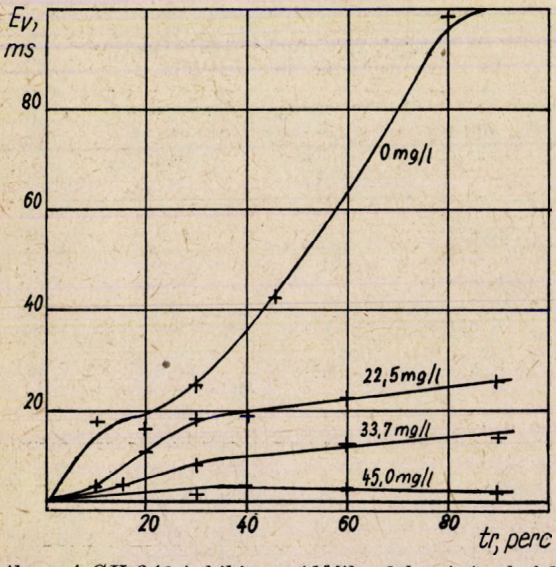


4. ábra. A védettség (V) változása a rázási idő (tr) függvényében

1 CK 340 $c_i = 50{,}3$ mg/l; *2* CK 323 $c_i = 52{,}5$ mg/l; *3* CK 352 $c_i = 26{,}4$ mg/l; *4* CK 364 $c_i = 58{,}6$ mg/l



6. ábra. A CK 340 inhibitor védőfilm kialakulásának folyamata a rázási idő (tr) függvényében, különböző inhibitor koncentrációk mellett, vezetőképesség-mérések alapján



5. ábra. A CK 340 inhibitor védőfilm lekopásának folyamata a rázási idő (tr) függvényében, különböző inhibitor koncentrációk mellett, vezetőképesség mérések alapján

bilizál a fém felületén [1]. Valószínű, hogy a víz elsősorban ezt a szénhidrogén-filmet károsítja.

Az adszorpcióval kötött inhibitormolekulák eltávolítása nehezebb [1], különösen akkor, ha a víz már inhibitort is tartalmaz. A védőréteg lekopásának folyamata két szakaszra bontható. Ezt az inhibitormentes gazolin-víz elegyben való rázás görbéje is bizonyítja (5. ábra).

Megmértük a CK340 védőkoncentrációját úgy is, hogy a folyadékfázis nem tartalmazott vizet. A 2. ábráról látható, hogy az inhibitor tapadási erőssége ekkor nagyobb lett, a védőkoncentráció csökkent. Az inhibitorfilm lekoptatásában tehát a rétegvíznek van nagyobb szerepe. A koptató hatás csökken, ha a vízbe keveredés révén inhibitor jut. Ezért az inhibitort a rendszer turbulenciahelyei előtt kell beadagolni, hogy a fázisok intenzíven keveredjenek.

Az ideális inhibitor-használati technológia

Az 5. ábrából látható, hogy az inhibitormentes szénhidrogén-elektrolit rendszerben az inhibitorfilm 90 perc alatt lekopik a fém felületéről. 20—30 mg/l inhibitorkoncentráció esetén ez az idő 10—20 óra is lehet.

Ennek a ténynek látszólag ellentmond az a gyakorlati tapasztalat, amely szerint a szakaszosan inhibitorozott kútvezetékben a rétegvíz vastartalma sohasem éri el az inhibitoros kezelés előtti időszak értékét. Az ellentmondás feloldódik, ha megvizsgáljuk a lejátszódó folyamatokat. Az inhibitorbeadagolást követően a csővezeték belső felületén kialakul a védőfilm. Az inhibitorkoncentráció lecsökkenése után, ami hosszú ideig tart, megkezdődik a csővezeték folyadékfázissal érintkező felületéről a védőfilm lekopása. A gázfázissal érintkező felületrészen a film hosszabb ideig is sértetlen maradhat, mert az áramló gáz kevésbé erozív. A belső felületnek így csak kisebb része válik szabaddá, de a korrózió ezen a részen intenzívebb.

A 6. ábra görbéi a CK340 védőfilm kialakulását mutatják a rázási idő függvényében. A védőfilm híg inhibitoroldatokban csak hosszabb idő alatt alakul ki. A görbesereg igazolja azt a gyakorlatot, hogy a védőfilm kialakítását tömény inhibitoroldattal kell kezdeni. Ezen túl számszerű adatokat is szolgáltat a CK340-re vonatkozóan. 250 mg/l-ről 300 mg/l-re emelve a gazolin inhibitorkoncentrációját, a védőfilm kialakulásának ideje csak néhány perccel csökken. Nem érdemes tehát túl nagy kezdeti inhibitorkoncentrációt alkalmazni.

Az inhibitorfelhasználás folyamata ezek alapján három szakaszból áll:

1. Nagy mennyiségű inhibitoroldat beadagolása a gázfázissal érintkező védőfilm regenerálására. A gazolinfázis inhibitorkoncentrációja 500 mg/l, az inhibitorhasználat szükséges időtartama 1 óra. A gyakoriság megállapításához üzemi mérések szükségesek.
2. A csővezetékben áramló gazolin inhibitorkoncentrációját folyamatosan 50 mg/l értéken kell tartani. (Figyelembe kell venni a kondenzátum víztartalmát is.) Így megakadályozható a folyadékkal érintkező inhibitorréteg lekopása.
3. Mivel számos tényező hatása még nem ismert, feltételezzük, hogy a védőfilm bizonyos helyeken mégis lekophat. Ezért 24 óránként 1 órára a gazolin inhibitortartalmát 300 mg/l értékre kell emelni.

Ilyen jellegű inhibitorhasználati technológiával nagy mennyiségű inhibitor takarítható meg és a csővezetékek is hatásosabb védelmet kapnak.

IRODALOM

[1] *Gonik, A. A.:* Szerovodorodnaja korrozija i merü ego preduprezsdenija. Nedra, Moszkva. 1967.

[2] *Hatala S.—Ecser L.:* Földgázkutak korrózió elleni védelmére használt inhibitorok hatékonyságának vizsgálata dinamikus körülmények között. Korróziós Figyelő *12*, No. 5. 197—199. (1972).

[3] *Hausler, R. M.—Stonsky, G. A.—Nevins, A. J.:* Process and corrosion inhibitors in the petroleum industry. Materials Performance *13*, No. 9. 16—20. (1974).

[4] *Horner, L.:* Über die Wirkungsweise von Korrosionsinhibitoren des Eisens in Sauren sowie NaCl-Lösungen bei Gegenwart von Sauerstoffen. Werkstoffe und Korrosion *23*, 466—474. (1972).

[5] Korróziós problémák tisztázására üzemi kísérletek végzése. OGIL jelentés. SZ-76-NKFV-321-86 (1976).

[6] *Dr. Balázs A.—dr. Réti S.:* Felületaktív inhibitorok meghatározási módszerei. Korróziós Figyelő *12*, No. 2. 60—62. (1972).

РЕЗЮМЕ

Автором были выполнены лабораторные испытания коррозионных ингибиторов типов „Servo СК 323, СК 340, СК 352, СК 364" принятых в промышленности природного газа, имеющих в своем составе эффективный материал азотосодержащего органического соединения. Для измерения покрытости металлической поверхности ингибитором был применен новый метод, основывающийся на высоком электрическом сопротивлении покрывающего слоя. Автором были определены статистическая и динамическая способности защиты, а также и концентрация защищающего действия. Испытания были направлены и на процессы образования и истирания защитной пленки ингибитора. На основе результатов была разработана принципиальная технология непрерывного использования ингибитора.

SUMMARY

Laboratory investigations were carried out by Servo CK 323, CK 340, CK 352 and CK 364 corrosion inhibitors of natural gas industry, which contain an organic nitrogen compound as active ingredient. For measuring the degree of coating on the metal surface by the inhibitor, a novel method has been applied, on the basis of the high electric resistance of the protective coating. Both the static and dynamic protectability and the protective concentration were determined. The investigations have also dealt with the process of formation and abrasion of the protecting inhibitor film. The results enabled to elaborate the principles of the technology of continuous inhibitor application.

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1979. évi nagyrendezvényei

A rendezvény megnevezése és jellege	A rendezvény helye és időpontja	Rendező egyesületi szerv
I. Nemzetközi részvételű rendezvények		
1. *Federation of European Chemical Societies WPPA munkabizottsági ülés*	Budapest, IV. 30.	FECS Titkárság
2. *XIX. Biokémiai Vándorgyűlés és műszerkiállítás* A konferencia tematikája a következő: bioaktív vegyületek biokémiai hatása, melyek nemzetközi szempontból is jelentősek és melyek az említett országok kutatási főirány tematikájába tartoznak. Ezen belül: *a*) szintetikus, *b*) természetes, *c*) fermentációs eredetű bioaktív hatóanyagok biokémiája. Magában foglalja az előállítás eljárásait, amennyiben azok bioszintetikus folyamatokat foglalnak magukba, valamint a biokémiai hatásmód vizsgálatát és annak eredményeit.	Budapest, VI. 26—29.	MKE Biokémiai Szakosztálya
3. *VII. Kromatográfiás Vándorgyűlés és műszerkiállítás* A fentiekhez csatlakozóan kerekasztal konferencia a PGC módszereiről és alkalmazásáról	Siófok, IX. 10—14.	MKE Kromatográfiás Szakcsoportja és MTA Kromatográfiás Munkabizottsága
4. *XI. Kolorisztikai Szimpozion* Színezékek, pigmentek és vegyi segédanyagok felhasználásával, valamint a színméréssel kapcsolatos elméleti és gyakorlati kérdések. *a*) Színezékek, pigmentek és háztartásvegyipari anyagok, vegyi segédanyagok (papíripar, textilipar, bőripar stb.) kutatása, gyártásfejlesztése, *b*) Lakkok, festékek, műanyagok, vegyiszálak előállítási technológiája, vizsgálata, gazdaságossági kérdései, *c*) Színelmélet, színmérés és ennek alkalmazása a különböző iparágakban.	Siófok, IX. 17—20.	Kolorisztikai Szakosztály a Magyar Színbizottság közreműködésével
5. *„PETROMASS '79" 4. Nemzetközi Szimpózium* Tömegspektrometria alkalmazása a kőolajfeldolgozó és petrolkémiai iparban. Új ismeretek a tömegspektrometria elméletének és módszerének területén, tekintettel az ásványolaj tartalmú anyagokra. A tömegspektrometria alkalmazása és kiegészítő módszerek ásványolajok és kőszénszármazékok mennyiségi és minőségi elemzéséhez. Tömegspektrometria alkalmazása és kiegészítő módszerek a kőolajfeldolgozó és petrolkémiai ipar problémáinak megoldásában.	Balatonfüred, X. 8—12.	MKE Kromatográfiás Szakcsoport és Tömegspektrometriai Szakcsoport
6. *Petrolkémiai rendszerek tárgyú szimpózium.* A kőolajfeldolgozó és petrolkémiai ipar integrálása; Petrolkémiai kombinátok integrálása; A petrolkémiai kombináton belüli termékválaszték bővítése (diverzifikálás); A rendszerelmélet alkalmazása a fenti témákra.	Hévíz, XI. 28—30.	MKE Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztály
II. Belföldi részvételű rendezvények		
1. *Analitikai napok* Legújabb belföldi kutatási eredmények a fémanalitika, radioanalitika, ionszelektív elektródok, termoanalitika, szerves analitika, kromatográfia, környezetvédelem analitikája, tömegspektrometria területén.	Budapest, I. 22—23.	Analitikai Szakosztály
2. *A morfológia és a biokémia kölcsön-hatása témájú kollokvium.* Fény- és elektronmikroszkópos eljárásoknál felmerülő biokémiai kérdések.	Eger, III. 13—15.	MKE Biokémiai Szakosztálya, MAHET Hisztokémiai Szekciója, MATE Elektronmikroszkópos Szakosztálya
3. *Műanyagok a bútoriparban ankét*	Budapest, IV. 26—27.	

A rendezvény megnevezése és jellege	A rendezvény helye és időpontja	Rendező egyesületi szerv
4. *Irinyi János középiskolai országos verseny* A középiskolai új tanterv szerinti ált. és szervetlen kémia.	Győr, V. 4—6.	MKE Győri Csop. Győr-Sopron m. Tan. Műv. oszt. Révai Gimnázium Okt. Ügy. Miniszt.
5. *STABINFORM Kollokvium és tanulmányi látogatás* A lágyító-alapanyag és lágyítógyártás fejlődési tendenciái; a lágyítók hatása a polimerek tulajdonságaira; a poliészter és polisztirol gyártás adalékanyagai. A NITROKÉMIA Ipartelepek tevékenységének ismertetése és üzemlátogatás.	Csopak—Fűzfőgyártelep V. 14—15.	MKE STABINFORM Szakcsoport
6. *XV. Dunántúli Analitikai Konferencia* Szénhidrogének analitikája. Kerekasztal konferencia témája: A magyar műszeripar távlati fejlesztési terve.	Csopak, V. 16—18.	DKV üzemi csoportja a Veszprémi Csoport támogatásával
7. *XIV. Komplexkémiai Kollokvium* A kollokviumon saját kutatáson alapuló rövid (15 perces) és hosszabb időszakon keresztül művelt témakörrel kapcsolatos összefoglaló (30 perces) előadásokra kerül sor. Ezen túlmenően mód nyílik a komplexkémiai kutatásban alkalmazott új vizsgálati módszerek ismertetésére is.	Mátrafüred, V. 22—24.	Fizikai Kémiai Szakosztály Komplexkémiai Szakcsoportja
8. *Konténerizációs tanácskozás*	Nyíregyháza, 1979. május első fele 2 nap	Anyagmozgatási és Raktározási Szakbizottság
9. *Borsodi Vegyésznapok* A hatékonyság növelésének lehetőségei a vegyipari gyárakban.	Leninváros, VI. 6—8.	MKE Borsod m. Csoportja
10. *Kémiatanárok kapcsolata a vegyiparral* Továbbképző és tanulmányút.	Kazincbarcika, VIII. 22—23.	MKE Oktatási Bizottsága, MTB, OPI
11. *Vegyészkonferencia* A konferencia témája felöleli a hazai szerves- és gyógyszerkémiai kutatás legújabb eredményeit, kivéve a petrolkémiai és polimer-kémiai kutatásokat. Ennek megfelelően külön hangsúlyt kapnak a biológiailag aktív vegyületek kutatásai, ezen belül olyan hagyományosan művelt területek, mint az alkaloidok, szénhidrátok, peptidek, flavanoidok, antibiotikumok, sztereoidok, és nukleinsavak.	Sopron, VIII. 28—31.	MKE Szerves- és Gyógyszerkémiai Szakosztálya
12. *„STABINFORM" Kollokvium és tanulmányi látogatás* A PVC feldolgozása és segédanyagai. A HMV Budapesti gyárának látogatása.	Budapest, IX. 4—5.	MKE STABINFORM Szakcsoportja
13. *Kőolajfinomítók energiagazdálkodása* tárgyú kollokvium, célja a kőolajfinomítók energiagazdálkodásának javítását és a hatékonyságnövelését célzó lehetőségek és törekvések ismertetése.	Csopak, IX. 12—14.	MKE DKV Üzemi Csoportja
14. *Szovjet—Magyar Vegyipari Napok* (A szovjet—magyar tud. együttműködés 30. évfordulója alkalmából) 1. Nitrogénműtrágyagyártás. 2. Olefinkémia. 3. Intermediergyártás. 4. Az olaj- és földgázipar intenzifikálása.	Miskolc, 1979. IX. 25—26.	MKE Borsod megyei Csoportja
15. *Disztribuciós Konferencia* Az elektron visszaszóráson alapuló vizsgálati módszerek. Fizikai módszereken alapuló lokális elemzési lehetőségek. Tömegspektrográfos módszerek. Lokális színképelemzés.	Budapest, (Csepel Művek) X. 15—20.	MKE Csepeli Csoportja és az Analitikai Szakosztály, Fémanalitikai Szakcsoport

A rendezvény megnevezése és jellege	A rendezvény helye és időpontja	Rendező egyesületi szerv
16. *Műanyag Kollokvium '79. A K-2 kutatási célprogram a műanyagok előállítása és feldolgozása területén.* A kollokviumon ismertetik a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program K-2 kutatási célprogram területén elért kutatás-fejlesztési eredményeket és a következő tervidőszak célkitűzéseit a műanyagok előállítása és feldolgozása területén.	Székesfehérvár, X. 23—25.	MKE Műanyagipari Szakosztály
III. Tanfolyamok		
1. *Nagyhatásosságú rétegkromatográfiás tanfolyam* A HPLC lemezek gyakorlati alkalmazásának bemutatása	Budapest, IV. n.é. 3 nap	MKE Analitikai Szako. Kromatográfiás Szakcsoportja
2. *Olaj- és gázipari biztonságtechnikai továbbképző tanfolyam* Korszerű ismeretanyag elterjesztése az iparágban.	Balatonszéplak, IV. 7 nap	Biztonságtechnikai Szakosztály, OKGT, VDSz
3. *Elektrokémiai tanfolyam* Vállalati vezetők, műszaki és gazdasági vezető beosztású dolgozók részére az elekrokémiai korrózióvédelem új eredményei és gazdasági értékelése.	Balatonkenese	Korróziós Szakosztály
4. *Katódos tanfolyam, II.* Katódosvédelmi szakmunkások minősítő tanfolyama villanyszerelők és szakközépiskolát végzettek számára.	Siófok, OKGT üdülő	Korróziós Szakosztály
5. *Kromatográfiás tanfolyam* A kromatográfiás módszerek (vékonyréteg, gáz-, oszlop, ioncsere) fejlesztése és alkalmazása, a hallgatóságot érdeklő aktuális problémák	Szeged, I. 24—26.	MKE Csongrád megyei Csoport
6. *Fehérjeanalitikai praktikum* A mezőgazdaság, klinikai-kémiai laboratóriumokban leggyakrabban előforduló fehérjeanalitikai problémák elméleti és gyakorlati áttekintése.	Szeged, IV. negyedév, 2 nap	MKE Csongrád megyei Csoport
7. *Gyógyszeripari továbbképző tanfolyam* (vállalati felsőbb vezetők részére)	Kerektó, ősszel, 7 nap	Vegyipari Biztonságtechnikai Szakosztály, VDSz, Gyógyszeripari Egyesülés
8. *Folyadék scintillációs tanfolyam*	Székesfehérvár, X. 16—18.	MKE Biokémiai Szakosztály

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT

Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293.
79. 2., 676 — Révai Nyomda, Budapest. F. v.: Bede István
Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 240,— Ft, egyes szám ára: 20,— Ft.

Index: 25,541

CHINOIN

Budapest
Alapítási év 1910

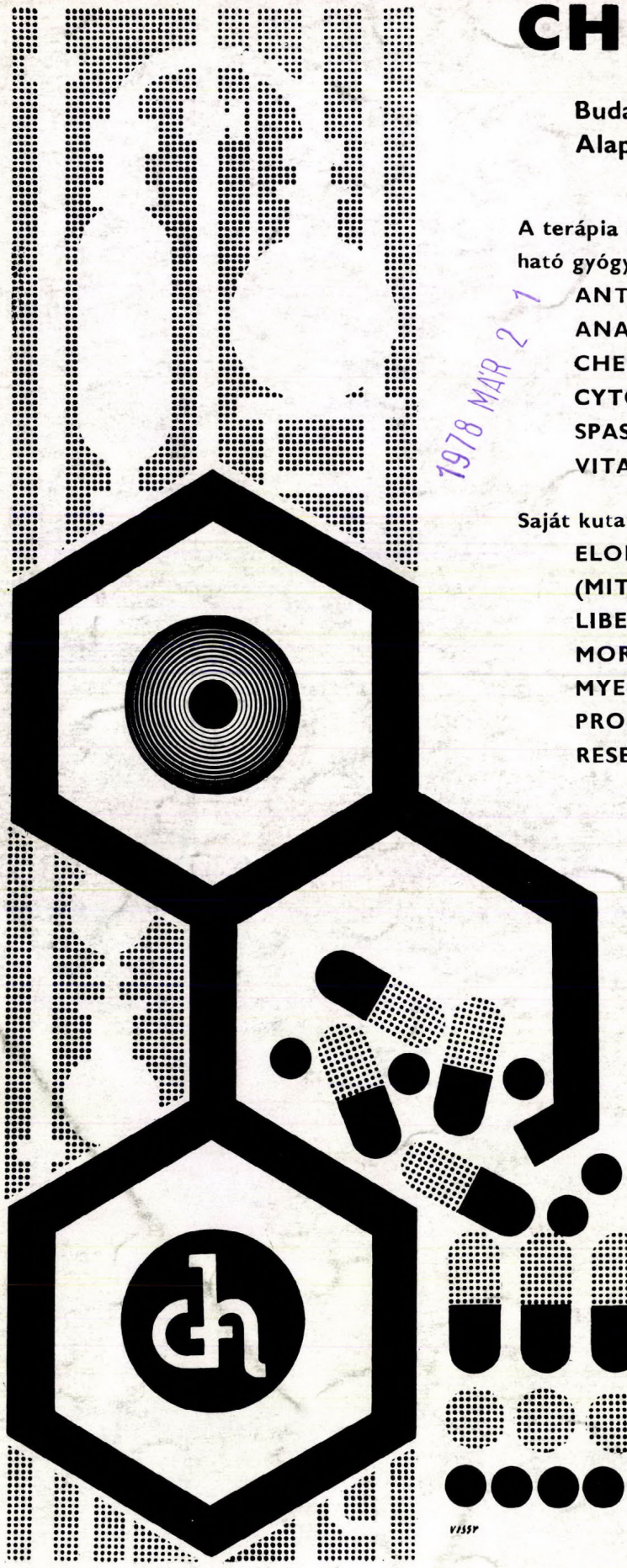
A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

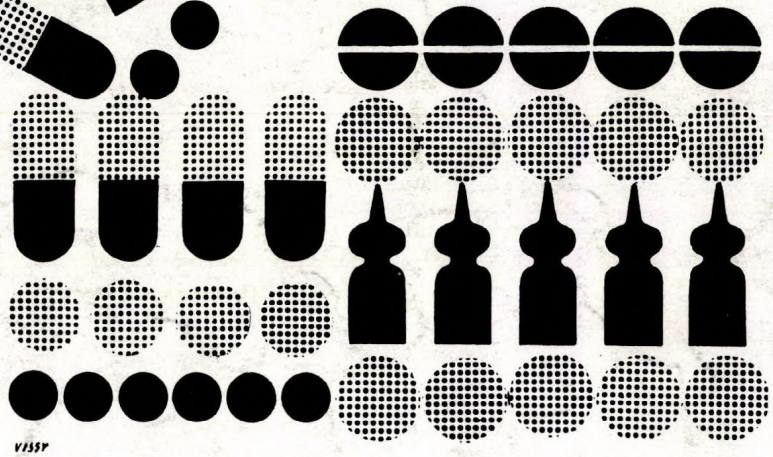
1978 MAR 2 1

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	Cytostaticum
LIBEXIN®	Antitussivum
MORFOLEP®	Antiepilepticum
MYELOBROMOL®	Cytostaticum
PROBON®	Analgeticum
RESEPTYL®	Chemotherapeuticum



Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.
Budapest



E 674

magyar kémikusok lapja

1979/3

XXXIV. ÉVFOLYAM
113—168. OLDAL
MGKLAL 56 (3)
113—168 (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 3. SZÁM 1979.

TARTALOM

Thuránszky Károly: A toxikológia szerepe a növényvédőszer-kutatásban, -gyártásban és -felhasználásban 113

Kovács Miklós—Nádasy Miklós: Új növényvédőszerek kutatása a Nehézvegyipari Kutató Intézetben 119

Kölcsei Márton—Nádasy Miklós: Regulátorok szerepe a mezőgazdaságban 122

Kovácsné Huber Gyöngyi—Szalontai Gábor—Pfeifer Gyula: Enzimes és immunológiai módszerek alkalmazása növényvédőszer-maradékok meghatározására 127

Kiss A. Sándor: A magnéziumos műtrágyázás gátló hatása a növények gombás betegségeire 131

Szabó Miklós: Keveréssel megvalósított diszpergálás mechanizmusa folyadék—folyadék rendszerben 133

Ikrényi Károly: Különbségi konduktometriás titrálókészülék az analitikai kémiában 137

Kolos Ede: Az ellenőrzött gyógyszergyártás (GMP) elveinek érvényesítése a magyar gyógyszergyártás fejlesztésének feltétele .. 142

Hedvig Péter: Műanyagok minőségellenőrzésének újabb módszerei, III. Elektromos módszerek 146

A kémia oktatása

Varsányi György: Kémiai egyensúlyok — a termodinamika szemszögéből 152

Ifjúsági rovat

Gere Anna: Szójalecitin poláris lipidjeinek vizsgálata 160

Ifj. Nádasy Miklós: Új környezetkímélő inszekticid hatásának vizsgálata 165

A szerkesztő bizottság elnöke:
SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:
BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSI HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PÁLVALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERES GÁBOR

1979 MÁJ. 7

СОДЕРЖАНИЕ

К. Турански: Роль токсикологии в исследовании, производстве и применении пестицидов 113

М. Ковач—М. Надаши: Исследование новых пестицидов в Исследовательском Институте Основной Химической Промышленности (НЭВИКИ) 119

М. Кёлчеи—М. Надаши: Роль регуляторов в сельском хозяйстве 122

Ковачнэ Дь. Хубер—Г. Салонтаи—Дь. Пфейфер: Применение энзиматических и иммунохимических методов для определения остатков пестицидов 127

А. Ш. Киш: Искусственное удобрение с магнием препятствует заболению растений грибками 131

М. Сабо: Механизм диспергирования при перемешивании в системе жидкость-жидкость 133

К. Икрени: Применение прибора для дифференциального кондуктометрического титрования в аналитической химии 137

Э. Колош; Приведение в действие принципов контролированного производства лекарственных средств — условие развития производства лекарственных средств в Венгрии 142

П. Хедвиг; Новые методы контроля качества пластмассовых изделий. Часть III. Электрические методы 146

Одучение химии

Дь. Варшани; Химические равновесия — с точки зрения термодинамики 152

Трафа молодых авторов

А. Гере: Исследование полярных липидов лецитина сои 160

М. Надаши, младший: Испытание действия нового инсектицида, безопасного для окружающей среды 165

CONTENTS

K. Thuránszky: The Role of Toxicology in the Research, Production and Use of Pesticides 113

M. Kovács—M. Nádasy: Research of new Pesticides at the Research Institute for Heavy Chemical Industries (NEVIKI) 119

M. Kölcsei—M. Nádasy: The Role of Regulators in Agriculture 122

Mrs. Gy. Kovács Huber—G. Szalontai—Gy. Pfeifer: The Application of Enzymatic and Immunological Techniques for Pesticides at the Residue Level 127

S. Kiss A.: Fungus Infection of Plants is Impeded by Magnesium Fertilizers..... 131

M. Szabó: Mechanics of the Dispergation in Liquid-liquid Systems by Mixing . 133

K. Ikrényi: Differential Conductometric Titrator in the Analytical Chemistry ... 137

E. Kolos: The Enforcing of Principles of Good Manufacturing Practice (GMP) is the Condition of Development of Hungarian Drug Production 142

P. Hedvig: Novel Methods for Quality Control of Plastic Products Part III. Electric Methods 146

Education of Chemistry

Gy. Varsányi: Chemical Equilibria — from the View-point of Thermodynamics 152

Young Author's Column

A. Gere: Investigation of Polar Lipids of Soya Lecithine 160

M. Nádasy, Jr.: Effect of a New, Environment-protective Insecticide 165

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Thuránszky Károly: **A toxikológia szerepe a növényvédőszer-kutatásban, -gyártásban és -felhasználásban**

A szerző általános tájékoztatást nyújt a növényvédőszer toxikológia céljáról és feladatáról, annak néhány etikai vonatkozásáról, valamint a növényvédőszerekkel kapcsolatos toxikológiai vizsgálatok kötelező irányairól és módszereiről. Tájékoztat exportképes új termékek toxikológiai vizsgálatainak költségeiről, valamint toxikológiai kutató-vizsgáló bázis létesítésének indokoltságáról a vegyiparban. Érinti a toxikológus szakemberképzés és utánpótlás helyzetét, az ipari toxikológiai bázis más tudományos intézményekkel való kapcsolatát, valamint a toxikológa néhány gazdaságpolitikai vonatkozását. A közlemény a biológiailag aktív anyagok kutatásában és gyártásában érdekelt, de nem biológus képzettségű szakemberek számára kívánja a növényvédőszer toxikológiával kapcsolatos problémák jobb megértését elősegíteni.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 113 (1979)]
632.95.024 : 66.001/.004

Kovács Miklós—Nádasy Miklós: **Új növényvédőszerek kutatása a Nehézvegyipari Kutató Intézetben**

A magyar növényvédőszergyártás 1977—1990-es időszakban tervezett gazdasági célkitűzéseinek megvalósítása megköveteli, hogy a növényvédőszerkutatás súlypontjába az új hatóanyagokat tartalmazó szerek kifejlesztése kerüljön. E cél érdekében a NIM és az OMFB jelentős támogatásával 1973—1974-ben komplex növényvédőszer kutató-vizsgáló bázis létesült a NEVIKI-ben, amelynek továbbfejlesztése jelenleg is tart. E bázis lehetővé teszi, hogy meginduljon az új, originális hatóanyagok felfedezésére irányuló kutatás. A jelenlegi feltételeknek megfelelően, a kémiai szerkezetet módosító és visszacsatolással szelektáló stratégiával indult meg a kutatás. A komplex kutatási folyamat felépítését és kapcsolódását ábra mutatja be.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 119 (1979)]
632.95.001.5/.6 : 661(061.6)(439.6)(439).001.4/.5.006.2

Kölcsei Márton—Nádasy Miklós: **Regulátorok szerepe a mezőgazdaságban**

A Nehézvegyipari Kutató Intézetben a magas terméshozamok — hazánkban eddig kellőképpen ki nem használt módon történő — növelésének lehetőségét felismerve, a virágok termékenyülésének folyamatát, ezen keresztül a terméskötődést stimuláló, termésmennyiséget emelő készítményt dolgoztak ki a szerzők NEVIROL 20 WP néven. Készítményük igen kis mennyiségben (0,5–1,0 kg/ha) alkalmazva jelentős termésmennyiség emelkedést biztosít paradicsom, bab, napraforgó, borsó, szója, repce, meggy stb. kultúrákban.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 122(1979)]
661(061.6)(439).004.NEVIROL 20 WP
631.522.2 : 631.811.98

Kovácsné Huber Gyöngyi—Szalontai Gábor—Pfeifer Gyula: **Enzimes és immunológiai módszerek alkalmazása növényvédőszer-maradékok meghatározására**

A szerzők növényvédőszer-maradékok meghatározására alkalmas enzim és immunológiai technikákat ismertetik. Ezen módszerek legnagyobb előnye: érzékenységük és specifitásuk. Enzim módszerek olyan vegyületek esetében is alkalmazhatók, amelyek metabolitjai erősen enzimbénító tulajdonsággal rendelkeznek. Az enzim és immunológiai technikát nagyszámú minta esetében mint kiegészítő módszert javasolják. Gyorsak, egyszerűek és automatizálhatók.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 127 (1979)]
632.95.028 : 543.9.064(576.8.077.3 + 576.8.078.39)

Kiss A. Sándor: **A magnéziumos műtrágyázás gátló hatása a növények gombás betegségeire**

Magnéziumos és magnéziummal kiegészített nitrogénműtrágyázásnál nemcsak a termés mennyisége és minősége nőtt, hanem a növények betegség-ellenállósága is fokozódott. Ezen ökológiai rezisztencia növekedést a magnéziumnak a nitrogén anyagcserére, ezen keresztül a juvenilitásra és az energiaforgalomra gyakorolt hatásával a szerző közvetve és közvetlen próbálja bizonyítani.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 131 (1979)]
631.931.1 : 631.811.6.033(546.17) : 632.952.1.026.1

Szabó Miklós: **Keveréssel megvalósított diszpergálás mechanizmusa folyadék—folyadék rendszerben**

A szerző közleményében keverővel ellátott üstben végbemenő diszpergálódási folyamat mechanizmusát mutatja be. Ismerteti, hogy a diszpergálódásra a keverőben fellépő nyírófeszültség mellett lényeges hatással van a diszpergálódott részecskék ütközéséből származó erőhatás is. A diszpergálódás jellemzésére az irodalomban a keverő berendezés teljes térfogatára vonatkoztatott disszipálódó energiát használják. Kimutatja, hogy pontosabb jellemzést tesz lehetővé a cirkuláltatott térfogatáramra vonatkozó disszipálódott energia figyelembevétele. Kísérleti adatokkal igazolja, hogy a folytonos és diszpergált fázis sűrűsége közötti különbségből származó erőhatás lényeges szerepet játszik a legkisebb cseppátmérő kialakulásában.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 133 (1979)]
66.063.8.063.6.023.22-936.5.001

Ikrényi Károly: **Különbségi konduktometriás titrálókészülék az analitikai kémiában**

A szerző a különbségi konduktometriás titrálókészülék használatát két iparág (timföldgyártás műtrágyagyártás) közbenső termékeinek analízisén, valamint néhány nyersanyag (mészkő, dolomit, bauxit, vasérc) és melléktermékek (cement klinker, vörösiszap, salak) elemzésén mutatja be. Az új módszerek meggyorsítják a kérdéses komponensek meghatározását, emellett a gyors módszer kielégítő pontossággal párosul (átlagos relatív standard deviáció $\pm 0{,}52\%$).

Az egyes meghatározások titrálási görbéi példaként szolgálnak a különbségi konduktometriás titrálókészülékkel végezhető végpontjelzésekre sav-bázis, redoxi, csapadékos és komplexometriás titrálások területén. A módszerek bemutatják a differenciális végpontjelzés használatát, valamint két komponens meghatározását egy titrálásból (tandem titrálás). A különbségi konduktometriás titrálókészülék olyan műszeres titrálásokat is lehetővé tesz (pl. kalcium és magnézium meghatározása pufferolt közegben), amelyeket az általánosan használt potenciometriás titráló készülékekkel nem, vagy csak nehezen lehet végrehajtani.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 137 (1979)]
543.257.5[621.318.562.2].08 : 66.017

Kolos Ede: **Az ellenőrzött gyógyszergyártás (GMP) elveinek érvényesítése a magyar gyógyszergyártás fejlesztésének feltétele**

A gyógyszergyártás fejlesztését egyrészt a hazai szükségletek növekedése, másrészt a gyógyszerek exportlehetőségei indokolják. A gyártás kollektív jellege magával hozta az analitikai ellenőrzés továbbfejlesztését minőségbiztosítássá, továbbá nemzetközi irányelvek, egyezmények megvalósítását az ellenőrzésben. Az Egészségügyi Világszervezet, a Gyógyszerfelügyeleti Egyezmény irányelveinek hazai bevezetéséről ad a cikk tájékoztatást.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 142 (1979)]

661.12 : 658.562.6(439)

Hedvig Péter: **Műanyagok minőségellenőrzésének újabb módszerei, III.**. *Elektromos módszerek*

A közlemény I. részében tárgyalt elmélet alapján a II. részben ismertetett mechanikai és termikus módszerek után a III. rész azt a kérdést vizsgálja, hogyan lehet az elektromos módszereket műanyagok minőségellenőrzésére használni. Nem foglalkozik a szokásos dielektromos technikával végzett vizsgálatokkal és az elektromos vezetéssel kapcsolatos kérdésekkel, mert ezek minőségellenőrzési vonatkozásait másutt részletesen tárgyalta a szerző. Különös súlyt helyez viszont a cikk az újabb Fourier transzformációs és depolarizációs módszerekre és ezek kapcsolatára az anyag relaxációs tulajdonságaival valamint a mechanikai és elektromos jellemzők kapcsolatára.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 146 (1979)]

678.5 : 658.562.6.001.6(04)
678.5.06 : 658.562.6.002.614.000.537

Varsányi György: **Kémiai egyensúlyok — a termodinamika szemszögéből**

A kémiai egyensúlyok a termodinamika I. és II. főtételén alapuló összefüggésekkel és célszerűen bevezetett függvényekkel értelmezhetők. Minthogy e függvények anyagi tulajdonságok, általános táblázatokba foglalhatók, a táblázatokból pedig a kémiai reakciók egyensúlyi paramétereit ki lehet számítani a külső körülmények szabad megválasztása mellett. A tárgyalás a legújabb IUPAC szabványrendelet definícióit és jelöléseit alkalmazza.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 152 (1979)]

541.121 :: 536.7 : 536.72/.73—3

Gere Anna: **Szójalecitin poláris lipidjeinek vizsgálata**

A szerző ipari szójalecitinek összetételét és lipidkomponenseit vizsgálta. A minták nem-lipid összetevőinek extrakciós, vagy megoszlásos oszlopkromatográfiás úton történt eltávolítása után a lipidkomponenseket adszorpciós oszlopkromatográfiás módszerrel, savval kezelt Florisil-oszlopon csoportokra frakcionálta. A frakciókat preparatív vékonyréteg-kromatográfiával komponensekre választotta szét és tisztította. A kapott poláris lipideket IR spektrumaik alapján azonosította, ill. ellenőrizte tisztaságukat. Ezután gázkromatográfiás módszerrel meghatározta a komponensek zsírsav-, ill. szterinösszetételét.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 160 (1978)]

665.372[633.34] : 577.115.4'3.018.72.083[543.544]

Ifj. Nádasy Miklós: **Új, környezetkímélő inszekticid hatásának vizsgálata**

A szerző kísérleteiben az inszekticidek egyik új perspektivikus tagjának, a diflubenzuronnak [1-(4-klorofenil)-3-(2,6-difluorobenzoil)-karbamid, hatását vizsgálta különböző laboratóriumi tesztelési módszerekkel. Céltűzése az volt, hogy képet kapjon a szer hazai felhasználásának a lehetőségeiről, elsősorban környezetkímélő szerepéről. Gyomor- és kontaktméreg, valamint környezetkímélés szempontjából vizsgálta a készítményt. A kapott eredményeket probitanalízissel értékelte.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 165 (1978)]

632 951.2(632.7) diflubenzuron.02.004 : 632.95.025.1/.2 + 62 8

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

SUGÁRZÁSGÁTLÓ SZIGETELÉS. Magas hőmérsékleten lefolytatott hőtermelő gázreakciók ipari reaktoraiban (pl. az ammóniaszintézis-konverternél) gyakran alkalmazzák azt a mesterfogást, hogy a reagáló közeget a köpeny mentén hidegen vezetik be, hogy az a meleg reaktorbelsőt a köpenytől elszigetelje annak hőálló- ill. nyomásálló képessége érdekében.

Alumíniumkohóban a timföldtápot az 1000 °C-os olvadékelektrolizáló kádak nyitott felszínére szórják a fluortartalmú gázok emissziójának csökkentése és a környezet hőszigetelése érdekében is.

Az utóbbi időben sokat foglalkoznak vegyi és rokonipari folyamatok energiatakarékos levezetésével. Ehhez a veszteségforrások felkutatása az első lépés. Az ipari megvalósítás egyik előfeltétele a gyakorlatilag hasznosítható rövid reakcióidő. Ez azt jelenti, hogy sohasem dolgozhatunk a végtelen hosszú reakcióidő után beálló egyensúlyi feltételek között — tehát a minimális energiaszükséglettel —, hanem a reakciót mindig valamilyen energia-gradienssel kell gyorsítanunk, legyen az hőmérsékleti-, nyomás- vagy töménység-gradiens, amely minden esetben irreverzibilissé teszi a folyamatot és így energiaveszteséggel jár. Az ilyen típusú energiaveszteség leszorítása a feltétlenül szükséges minimumra: az eljárások tökéletesítésének korszerű iránya.

Különösen nagy hőmérséklet-gradienssel (és ezért energiaveszteséggel) jár a hősugárzás jellegzetesen üveggyári olvasztókemencéknél. Az ammóniaszintézis-konverter és az alumínium elektrolizáló cella mesterfogásának adaptálásával most olyan üvegolvasztó kemence táprendszert dolgoztak ki, amely az üvegmasszát szemcsézett állapotban az üvegolvadékra szórja és ezáltal hősugárzásgátló felületet képez. A felszínen úszó szemcseréteg azonban ott csak előmelegszik, lekanalazzák és gázlángba fújják, amelyben megolvad és így adják be az olvadékba.

(*Forrás:* CIT. 1978. 8. p. A436.)

AZ ELHÍZÁS ELLEN. A szocializmus jólétében hajlandók vagyunk arra, hogy az utóbbi 400 év éhezését saját életünkben kompenzáljuk és ezért hízik a magyar nép. Ez alól a vegyészek sem kivételek, hiszen alapvetően ülő foglalkozásúak.

A hízást a szervezetbe a táplálékkal naponta bevitt fűtőérték határozza meg. A napi táplálékban foglalt kalóriamennyiség és a helyes élősúly összefüggésének tapasztalati képlete a következő:

Napi tápérték [kcal] = 26 × megkívánt élősúly [kg].

26-os faktor középérték, amely egyénenként, a táplálék értékesítési hatásfokától függően, 25 és 33 között változik.

Minden fölöslegesen megevett 8000 kalória 1 kg hájjá alakul át, amelynek ledolgozásához szükséges sportolás (alternatívában) a következő:

123 km gyaloglás 5 km/óra sebességgel
70 km kocogás
14 óra kuglizás
7 óra teniszezés
5 óra úszás

Erre intellektuális foglalkozást űző aligha ér rá, így jobb ha a táplálék bevitelt korlátozza.

Az egyes ételek kalóriatartalma a következő:

Étel	Mennyiség		Tápérték, kcal
Szalonna	1 szelet	10 g	60
Lekvár	1 evőkanál	13 g	50
Vajas zsemle	1 db	60 g	120
Sonkás zsemle	1 db	60 g	180
Vagdalthús kenyérrel	2 db		560
Grill csirkecomb	1 db	60 g	90
Rostélyos	1 adag	200 g	450
Borjúmáj	1 adag	100 g	250
Virsli	1 pár	100 g	350
Hasábburgonya	1 adag	200 g	300
Lángos	1 db	50 g	150
Túróstészta	1 tányér	200 g	400
Sovány sajt	4 szelet	100 g	400
Torta	1 szelet		250
Tejszínhab		15 g	50
Cukor	1 evőkanál	13 g	50
Csokoládé	1 tábla	100 g	500
Sör	1 pohár	3 dl	170
Bor	1 pohár	2 dl	170
Üdítőital	1 üveg	1/4 l	70
Feketekávé üresen	1 csésze		0

(*Forrás:* CE. 1978. aug. 28. p. 117.)

TÓTÁGAS. „Szürke — drága barátom — minden elmélet, de zöld az élet aranyfája" *Goethe* igazmondásai közé tartozik, de a tudomány nem szokott rá hivatkozni, hiszen gondolatvilágához inkább Arkhimedész mondása áll közel, aki miután a csigasort kitalálta, felkiáltott: „Adjatok egy fix pontot, és kifordítom sarkaiból a világot!". (Azóta sem találták meg a fix pontot.)

Elméletben milyen szép a kémia matematikai modellezése, hiszen hullámegyenlettel és kvantummechanikával a molekulák minden tulajdonsága leírható. Ha általa meg tudunk tervezni egy polipeptidet, amely úgy redőződik, hogy az elvárt konformációban katalizátorként működjék, úgy enzimet szintetizáltunk. A baj csak az, hogy még a legegyszerűbb molekulák, például a hidrogén és a hélium, matematikai modellezéséhez nagy teljesítőképességű komputerre van szükség és az így kapott eredmény is csak részleges és helyessége vitatható.

(*Forrás:* CEN 1978. május 22. p. 28.)

VÁLTOZÓ LICENCPOLITIKA. A szocialista országok és a kőolajtermelő fejlődő országoknak a petrolkémia fejlesztése szempontjából kedvező gazdasági feltételei megváltoztatják az eljárástulajdonos tőkés cégek licencia politikáját. A piacot termékeikkel uraló nemzetközi monopóliumok licencia eladásukat mindinkább a piaci értékesítést korlátozó feltételekhez kötik, de ezzel nem tudják eljárásaik elterjedését megakadályozni, mert hasonló ismeretekkel rendelkező, de a világpiacon rosszabb helyzetben levő konkurrens cégek, elsősorban Olaszországban és Japánban, változatlanul továbbra is eladják eljárásaikat. Jellemző indoklást adott erre *Toshio Jojina* a Mitsui Toatsutól „A tenger hullámait nem lehet megzabolázni". „Ha eladjuk az eljárásainkat, kockáztatjuk ugyan azt, hogy kitörjük a nyakunkat, de nem mi vagyunk az egyedüliek a világpiacon, akik eladható technológiával rendelkeznek."

Az újonnan kidolgozott finomkemikáliák területén azonban, az azokat kidolgozó vegyi termelő cégek monopol helyzetük megtartására fognak törekedni és sokkal jobban elzárkóznak eljárási licenciák adásától; itt a licenccsere az inkább járható út.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28. p. 49.)

KEMOFÓBIA nevet adta Monsato elnöke *John Hanley* annak a sajtó és televízió útján terjedő fertőző betegségnek, amelynek tünete páni félelem a vegyi termékektől és szigorú hatósági szabályozás követelése. A közvélemény retteg attól, hogy a vegyianyagok megfertőzik a munkahelyet, a táplálékot, a levegőt, a vizet és hogy rákkeltők.

Ha a szükségszerűen laikus állampolgár pl. a ráktól való félelmében nem édesíti szaharinnal az ételét, hanem visszatér a cukorhoz, az ebből származó súlyfelesleg százszor jobban csökkenti várható élettartamát, mintha szaharint fogyasztana az ezzel járó rákkeltési veszélyt is figyelembe véve.

Arra kell nevelni a közvéleményt — ideértve a törvényhozókat is —, hogy gondosan megkülönböztessék a bizonyított tényeket a nem bizonyított vádaktól, a sajtó pedig ne húzza meg azonnal a vészharangot, ha valahol arról értesül, hogy egy vegyi anyag veszélyezteti az egészséget. Minden a környezeti ártalommal, egészségvédelemmel és a biztonsággal összefüggő döntésnél mérlegelni kell a kockázatcsökkenés költségének indokolhatóságát.

Számolni kell azzal is, hogy a tudomány fejlődik, így szembetalálkozunk olyan jelenségekkel is, amelyekre ma még nem tudunk választ adni; mindenképpen azonban tovább kell tágítani a tudományos ismeretek határát.

(*Forrás:* CEP 1978. június p. 47.)

NYELVZAVAR. A tudósok és a döntést hozó gazdasági vezetők vagy politikusok jórészt azért nem értik meg egymást, mert más nyelven beszélnek. A döntéshozatal mindenekelőtt a megoldandó problémákra, tehát a küszöbön álló feladatokra irányul, míg a tudomány távlati célokat követ. A megoldandó problémákat mindig az élet támasztja, ennek következtében komplexek, a tudományt pedig áganként művelik, és így egy tudós vagy akár egy intézet csak elvétve tud komplex megoldást javasolni.

Hogy is mondta Karinthy Frigyes? A férfi és nő sohasem értheti meg egymást, hiszen mindegyik mást akar: a nő a férfit, a férfi a nőt.

(*Forrás:* CEN 1978. május 15. p. 3.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 3. szám

A toxikológia szerepe a növényvédőszer-kutatásban, -gyártásban és -felhasználásban

THURÁNSZKY KÁROLY*

A biológiailag aktív anyagoknak az orvostudomány, az ipari termelés és a mezőgazdaság szinte valamennyi ágazatában történő felhasználása sok előnnyel és gazdasági haszonnal jár, de mindezek mellett nem lebecsülhető veszélyeket is jelent. A társadalom jóléte érdekében történő fokozott kemizálás csak akkor eredményezhet tényleges gazdasági és társadalmi haladást, ha az elvárt maximális eredmény minimális kockázat mellett érhető el. A vegyi anyagok mezőgazdasági felhasználásával kapcsolatos kockázat elsősorban abból adódik, hogy a termés növekedését eredményező kívánt hatásuk mellett több-kevesebb mértékben az emberre, haszonállatokra és a biológiai egyensúly fenntartásában nélkülözhetetlen egyéb élőlényekre is hatnak. Ennek következtében, esetleg már a felhasználáskor jelentkező akut veszélyt, a későbbiekben pedig krónikus humán vagy környezeti ártalmat okozhatnak. A biológiailag aktív anyagok és az élő szervezetek kölcsönhatásaira vonatkozó konkrét és alapos ismeretek birtokában, hatóságilag szabályozott és ellenőrzött körülmények között még a legerősebb mérgek és a legveszélyesebb erőforrások is felhasználhatók az ember érdekében. Ezt az a tudás teszi lehetővé, melyet a veszélyes anyagok kémiai, fizikai és biológiai tulajdonságainak kutatásával szerzünk, alapot szolgáltatva a biztonságos alkalmazástechnológia kidolgozásához.

Fentiekből következik, hogy *valamely vegyi anyag humán vagy környezeti veszélyességét nemcsak az anyag mérgező vagy egyéb kedvezőtlen tulajdonsága, hanem nagymértékben a felhasználó képzettsége, intelligencia-szintje és lelkiismeretessége is meghatározza.* Ideértendő az az adminisztratív rendszer is, mely a vegyi anyagok gyártását és felhasználását hatósági szinten szabályozza és ellenőrzi.

A toxikológia célja és feladata

A vegyi anyagok közvetlen környezetünkben történő használhatóságának alapfeltétele az anyag toxikológiai tulajdonságainak ismerete. A toxikológia, mint alkalmazott tudományág a természetes és mesterséges hatóanyagok és az élő szervezetek olyan kölcsönhatásaival foglalkozik, melyek az ember és a környező élővilág életműködését és életfeltételeit a lét- és fajfenntartás megvalósulásában kedvezőtlenül befolyásolhatják. A toxikológia célja nem merül ki annyiban, hogy a vizsgált anyag esetleg káros mellékhatásainak hiányát vagy létét megállapítsa, hanem fel kell derítenie mindennemű biológiai hatás (morfológiai, biokémiai, funkcionális) természetét, azt minőségileg és mennyiségileg jellemeznie kell. Kutatnia kell a toxikus hatás mechanizmusát, melynek ismeretében olyan beavatkozások előfeltételeit kell megteremtenie, melyek a toxikus hatás kifejlődését meggátolhatják, vagy a már bekövetkezett ártalmat mérsékelik vagy megszüntetik. Fel kell derítenie mindazokat a tényezőket, melyek a használni kívánt vegyület vagy készítmény veszélyességét növelik vagy csökkentik.

A növényvédőszer-toxikológia néhány etikai vonatkozása

A biológiailag aktív anyagokat kutató és realizáló vegyészek és szakemberek számára a toxiológiai vizsgálatok hatósági megkövetelése, azok viszonylag nagy időigénye és esetleg kedvezőtlen eredménye látszólag valamilyen szükséges rosszat, mindenféleképpen késedelmet jelent. Az alkotó kémikusok elsősorban azt igénylik a toxikológustól, hogy az általuk kidolgozott termék forgalombahozatali engedélyéhez szükséges megfelelő szintű dokumentációt a lehető legrövidebb időn belül készítse el. A társadalom viszont egyaránt elvárja a kémikustól és a toxikológustól, hogy olyan magas szintű szakmai-tudományos ismeretanyagot szolgáltasson az adott vegyi anyagra vonatkozóan, amely lehetővé teszi, hogy az a gyártás és felhasználás során ne károsíthassa közvetve vagy közvetlenül az embernek és biológiai környezetének jelen és jövendő generációit. Ez a társadalmi igény határozza meg a kutatás etikáját, mely szerint az emberre és környezetére nézve potenciálisan veszélyes vegyi anyagok biológiai és toxikológiai hatásainak vizsgálatát azon a legmagasabb szinten és legszélesebb területen kell végezni, mely az aktuális tudományos-technikai felkészültség mellett egyáltalán lehetséges. E szint biztosítása műszaki, tudományos és gazdasági lehetőségektől függ, ezért az egyes államoknak a mezőgazdasági vegyi anya-

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

gokra vonatkozó toxikológiai vizsgálati követelményrendszerei egyben tükrözik az adott állam tudományos-technikai és gazdasági színvonalát is.

A toxikológiai vizsgálatok kötelező irányai és módszerei

A különböző országok hatósági követelményeiben előírt vizsgálati irányok és az ezzel kapcsolatos metodikai követelményrendszer többnyire figyelembe veszi a toxikológiai vizsgálatok gazdaságossági tényezőit is. Ezért általában jól meghatározható konkrét irányokat írnak elő, melyek jól reprodukálható és technikailag is biztonságos metodikákkal megoldhatók. Ezért a hatósági előirat nem a legújabb vizsgálati irányokat és metodológiákat tartalmazza, hanem többnyire csak azokat, melyek már többéves gyakorlat során szakmai szempontból beváltak és az itt szerzett adatokból egyértelmű, világos következtetések vonhatók le. Ezek alapján nyilvánvaló, hogy a megkövetelhető módszerek tudományos-technikai szintje általában el van maradva az aktuálisan lehetséges és optimális szinttől. A tudományos-technikai fejlődés hozza magával, hogy a követelményrendszerek mind a vizsgálati irányokra, mind a metodikai technikai követelményekre vonatkozóan a folyamatos felzárkózás állapotában vannak.

Többek között ez a magyarázata annak, hogy a toxikológiai kutatóhelyek és vizsgáló bázisok teljes tudományos és műszaki kapacitásának, mintegy 40—50%-át a vizsgálati irányok bővítése és a metodikák tudományos és műszaki fejlesztése köti le.

A hatósági előiratok csak vezérfonalat adnak a toxikológiai vizsgálatok irányára és módjára vonatkozóan, azonban ezek minőségét és mélységét mégis a tudományos kutatás belső törvényszerűségei és a kutatói lelkiismeret határozzák meg. A rögzített követelmények ezt csak utólagosan igyekeznek hivatalosan is elvárhatóvá tenni, azonban nem korlátozzák a kutatói szabadságot és nem csökkentik a kutatói felelősséget.

A toxikológiai vizsgálatok irányai és módszerei nagymértékben függnek attól, hogy a kutatásfejlesztés mely fázisához csatlakoznak. Leggyakrabban az alábbi 4 fő fázis különíthető el:

I. Feltáró-tájékoztató fázis.
II. Kipróbáló fázis (kísérleti engedély kérése).
III. Termékké válás fázisa (ideiglenes forgalombahozatali engedélyeztetés).
IV. Bevált, exportképes áruvá válás fázisa (végleges forgalombahozatali engedély).

Az új vegyületkutatás első fázisában többnyire csak olyan kevés hatóanyag áll rendelkezésre, mely mennyiség esetleg éppen csak a hasznos hatásirányok szűrővizsgálatára elég. Általában a hatásos vegyületek előzetes biológiai szűrővizsgálata után érdemes egy vagy több hatékony vegyületet olyan mennyiségben előállítani, mely már szélesebb körű hatástani és toxicitási vizsgálatokra is elegendő. Ilyenkor az anyag már esetleg a 100 g-ot is meghaladó mennyiségben áll rendelkezésre és néhány kutató szakemberen kívül a további vizsgálatokban már több különböző képzettségű emberrel is kontaktusba kerül. Ilyenkor szükséges a toxikológiai vizsgálatok I. fázisát elvégezni, melynek célja:

1. A kutatásokban és vizsgálatokban részt vevők egészségvédelme.

2. Annak megállapítása, hogy az anyag kívánt hatékonysága és toxicitása közötti arány elég kedvező-e ahhoz, hogy az anyaggal kapcsolatban további kutatások folyjanak.

3. Kritikus esetben a toxikológus közvetlen javaslatot tehet a vegyületcsalád olyan irányú módosítására, mellyel a kívánt hatás megtartása mellett a toxicitást csökkenteni lehet.

Az I. fázisban végzendő vizsgálatok irányait és mélységét hatósági előírások nem szabályozzák.

Ezt a vizsgálandó anyag természete, a kutatóhely adottságai és a téma igénye szabja meg. Az I. fázisban gyakran már approximatív eredményekkel is megelégedhettünk, míg a továbbiakban statisztikailag is értékelhető abszolút adatokat kell szolgáltatni.

II. fázis (Kísérleti engedélyhez szükséges dokumentáció). Erre akkor kerül sor, amikor az anyag hatékonyságát és gazdasági előnyeit a kutatóhely lehetőségeit meghaladó volumenben már mezőgazdasági üzemek részvételével, de még szigorúan korlátozott területen kell bizonyítani. Ekkor pontosan meg kell határozni az anyag toxicitását (LD_{50} érték) több beviteli mód mellett legalább két állatfajon. Ismertetni kell az anyag különböző dózisai által okozott tüneteket, kórbonctani és kórszövettani módszerekkel meg kell állapítani a szervekben észlelhető makroszkópos és mikroszkópos elváltozásokat. Vizsgálni kell az anyag szem-, bőr és nyálkahártya irritáló hatását és a bőrön keresztüli felszívódás lehetőségeit. Fel kell tárni az anyagnak az életfontosságú szervek funkcióira (központi idegrendszer, szív, vérkeringés, légzés, vesefunkciók, májfunkciók) gyakorolt hatásait.

Fenti vizsgálatok alapján ki kell dolgozni a felhasználás során alkalmazandó munkavédelmi előiratokat az esetleges mérgezés megelőzésének, valamint terápiájának módszereit. Az elvégzendő vizsgálatok kötelező irányait, főbb metodológiai követelményeit, a dokumentálás módját hatósági előiratok szabályozzák.

A toxikológiai vizsgálatok e II. fázisában már *különbség mutatkozik a gyógyszer-toxikológia és növényvédőszer-toxikológia között.* A gyógyszerek esetében ugyanis a feltáró farmakológiai kutatások már a toxikológiai vizsgálatokat megelőzően tisztázzák a készítmény életfontosságú szervekre gyakorolt akut hatásait, azok természetét kvalitatíve és kvantitatíve is pontosan definiálják. A farmakológiai vizsgálatok célja ugyanis nemcsak az anyag terápiás főhatásának a felderítése, hanem az esetleg kedvező másodlagos hatások, továbbá a nem kívánt mellékhatások pontos felderítése is. Ily módon a célzott toxikológiai vizsgálatokra az anyag már olyan komplett farmakológiai dokumentációval kerül, melyből annak akut veszélyessége eleve megállapítható, sőt mindennemű szervi funkcióra gyakorolt esetleges hatásai is tisztázottak. Ily módon a toxikológus szinte előre tervezheti, hogy a krónikus vizsgálatoknál milyen szervek mi-

lyen irányú elváltozása várható és feladata nem annyira az anyag akut veszélyességének, hanem a tartós adagolása esetén fellépő krónikus elváltozásoknak a megállapítása és jellemzése.

A növényvédőszer-toxikológus viszont a vizsgálandó molekula kémiai tulajdonságain kívül semmilyen információval nem rendelkezik. Ezért a kutatószemélyzet védelme, továbbá a krónikus vizsgálatok súlyponti irányainak meghatározása érdekében a legfontosabb feladata az, hogy a vizsgálandó anyagok funkcionális toxikológiai vizsgálatát elvégezze. Felderíti az anyag életfontosságú szervekre gyakorolt akut hatásait és elvégzi mindazokat a vizsgálatokat, amelyet a farmakológus a gyógyszerkutatás I. fázisában elvégzett volna. Praktikusan ez azt jelenti, *hogy a növényvédőszer-toxikológia második fázisa tartalmazza a növényvédőszer-jelölt komplett farmakológiai vizsgálatát* is. A gyakorlat ily módon történő kialakulása azzal a másodlagos, de egyáltalán nem lényegtelen eredménnyel is járt, hogy sok esetben növényvédőszer irányba indult, de itt valamilyen okból elakadt alapstruktúrák közül néhányan az időben felismert farmakológiai hatásuk miatt gyógyszer irányba voltak továbbfejleszthetők és így az addig felhasznált kutatási ráfordítás nem veszett kárba.

Amennyiben a kísérleti engedély birtokában végzett mezőgazdasági üzemi kísérletek kedvező eredménnyel jártak, sor kerül az anyag ideiglenes forgalombahozatali engedélyének kérésére. Az ehhez szükséges toxikológiai vizsgálatokat *(III. fázis)* egészen részletes hatósági előírások szabályozzák. A vizsgálatok időtartama két állatfajon, melyek közül az egyik nem rágcsáló (patkány, kutya) legalább 90 nap.

Patkányon 3 különböző dózisban, hímeken és nőstényeken, dózisonként és nemenként minimálisan 10—12 állaton, kezeletlen kontroll csoportok beállítása mellett végzendők. Kutya-kísérletekhez erre a célra tenyészetett Beagle fajtájú kutyákat ajánlatos felhasználni, dózisonként és nemenként legalább 3—3 állatot. Az állatok a kísérleti periódusban 90 napon keresztül minden nap kapják a vizsgálandó anyagot. Az állatok kora, súlya, neme, továbbá a speciális tartási körülmények szigorúan előírtak és már az állattartás és a kezelés megfelelő körülményeinek biztosítása is rendkívül költség- és munkaigényes.

A 90 napos kísérleti periódusban legalább kétszer de szükség esetén többször is dóziscsoportonként megfelelő számú állat teljes kórbonctani, kórszövettani labordiagnosztikai, biokémiai és kórélettani feldolgozására kerül sor. Ennek folyamán teljes biztonsággal megállapítandó, hogy melyik az a dózis, amely a 90 napos kezelés során semmilyen elváltozást nem okozott (no effect level) és melyik az, amely már biztosan okoz toxikus tüneteket vagy kóros szervi elváltozásokat.

A III. fázisban végzett toxikológiai vizsgálatok során általában 100—150 kísérleti állat 24 szervéből 3—5 ezer kórszövettani metszet készül, 20—25 klinikai és biokémiai paraméter meghatározása során 5—6 ezer mért adat kerül regisztrálásra. A szervsúlyok, testsúlyok, tápanyagfogyasztás és egyéb rögzített paraméterekkel összesen egyetlen 90 napos vizsgálat során az anyag jellegétől függően minimálisan 25 ezer, maximálisan 50 ezer mért adat kerül rögzítésre és matematikai kiértékelésre. Ha figyelembe vesszük, hogy mindez csak egy anyagnak az ideiglenes forgalombahozatali engedélyéhez szükséges, belátható, hogy az egész hazai vegyipar gyorsan fokozódó növényvédőszer-termelését figyelembe véve a megfelelő toxikológiai kapacitás kiépítése az iparág számára nem csekély gondot jelent.

Az ideiglenes forgalombahozatali engedély általában 3 évre szól. Az eddigi toxikológiai vizsgálatok csak azt valószínűsítik, hogy az anyag nem okoz olyan elváltozást az emberi szervezetben, mely néhány hónap alatt kimutatható kóros elváltozásokat okozna. Ahhoz, hogy az anyag forgalomban maradását és felhasználását a hatóságok véglegesen engedélyezzék, annak a bizonyítása is szükséges, hogy az anyag a szervezetben nem halmozódik fel, nem képződik belőle toxikus metabolit. Ez a vizsgálat *IV. fázisa*. A vizsgálatnak a célja annak meghatározása, hogy a tartós expozíciónak kitett ember a későbbi élete során sem szenved károsodást, sőt az anyag az utódok szempontjából is veszélytelen.

Ezekhez a vizsgálatokhoz legalább ezer patkányon végzett 2 évig tartó, továbbá legalább 50 kutyán végzett 1—2 évig tartó kísérletsorozat szükséges, melyeknek irányai, módszerei és állattartási körülményei szintén szabályozottak. A vizsgálatok kiterjednek az esetleges teratogén, karcinogén és mutagén hatások kimutatására, az anyag által okozott elváltozások természetének jellemzésére. Végeredményként csak az a vegyi anyag kaphat végleges forgalombahozatali engedélyt, melyről az állatkísérletekből emberre történő extrapoláció problémáit is figyelembe véve nagy valószínűséggel megállapítható, hogy az előírt alkalmazástechnika mellett nem károsítja az ember jelen és jövendő generációját.

A haszonállatokra, továbbá a halakra, vadakra, méhekre gyakorolt hatás vizsgálatát, a talajban és a növényekben képződő metabolitok, valamint a tápanyagokban történő felhalmozódás vizsgálatát a III. és IV. fázisban az anyag természetétől függően szintén kötelező elvégezni.

Exportképes új növényvédőszer kifejlesztésének toxikológiai költségei

A kutatás-fejlesztést végző intézet vagy vállalat által előállított, esetleg több száz vegyület tájékoztató jellegű vizsgálata, a kutatás aktuális szükségleteinek megfelelően csak az úgynevezett approximatív toxicitás megállapítására szorítkozik. Ez azonban elegendő arra, hogy a toxicitási szempontból továbbfejlesztésre alkalmatlan vegyületeket kiszűrje. Az itt jelentkező költségek nehezen tervezhetők, mert a végzendő vizsgálatokra hatósági előiratok nincsenek. Reálisan csak a különböző szintű engedélyeztetéshez szükséges hatóságilag előírt vizsgálatok költségei tervezhetők. E vizsgálatok tényleges költségeinek alakulásával kapcsolatban az alábbi gyakorlati tapasztalatok vannak.

II. fázis: A kísérleti engedélyeztetéshez szükséges toxikológiai vizsgálatok: 1,0 MFt.

III. fázis: Ideiglenes forgalombahozatali engedélyeztetéshez szükséges dokumentáció költsége. (90 napos toxikológiai vizsgálatok patkányokon és Beagle kutyákon; 2,0 MFt.)

IV. fázis: A végleges forgalombahozatali engedélyhez szükséges kísérletek (2—3 éves krónikus vizsgálatok patkányokon és kutyákon, teratogén, mutagén és karcinogén hatások vizsgálata; 12,0 MFt.). Egy kiválasztott vegyület rutin toxikológiai vizsgálata a végleges regisztrálásig a mai árszinten 15,0 MFt-ba kerül, ha feltételezzük, hogy a vegyülettel kapcsolatban nem adódik olyan speciális probléma, mely a hatóságilag előírt vizsgálati rendszerrel nem oldható meg. A gyakorlatban azonban az új vegyületekkel, elsősorban az új alapstruktúrát tartalmazókkal mindig adódik ilyen probléma és ez a vizsgálati irányok és módszerek szükség szerinti kiterjesztését jelenti, ami ezzel arányos költségnövekedéssel jár. Általában új növényvédőszer esetén a szorosan vett humán célú toxikológiai vizsgálatok költségigénye 20,0 MFt-ban adható meg.

E költségek még nem tartalmazzák a halakra, vadakra és méhekre gyakorolt hatás vizsgálatát, valamint a hatóságilag ugyancsak megkívánt metabolizmus, szermaradvány és perzisztencia vizsgálatok költségeit. Külön problémát jelent a szervezetben esetleg képződő toxikus metabolitok analitikája és toxicitási vizsgálata. E vizsgálatok iránya és költsége természetesen nagymértékben függ az adott molekula egyedi tulajdonságaitól.

A szorosan vett toxikológiai vizsgálatokon kívül, de azokkal összefüggésben még számos egyéb vizsgálatra is szükség van, melyek költségei kb. ugyanennyire becsülhetők. Mindezekből következik, hogy egy elvileg is új, exportképes növényvédőszer forgalombahozatalának toxikológiai költségeit átlagosan 40,0 MFt-ra lehet tervezni. Ez önmagában is mutatja, hogy mennyire körültekintően kell eljárni egy új növényvédőszer-jelölt vegyület kiválasztásánál.

Központi toxikológiai laboratórium feladata a vegyiparban

A biológiai-toxikológiai tulajdonság éppoly jellemzője az anyagoknak, mint a fizikai, kémiai vagy egyéb tulajdonság. A toxikológiai tulajdonság döntő mértékben befolyásolja az anyag gyakorlati értékét, az alkalmazhatóság körülményeit, ezeken keresztül a vegyipari termék forgalmi értékét és exportképességét is. Nyilvánvaló, hogy a vegyipari termékek összes tulajdonságaira vonatkozó adatokat annak kell szolgáltatnia, aki azt gyártja vagy saját gazdasági haszna érdekében forgalmazni óhajtja. Az ipart és a kereskedelmet közvetlenül irányító és fejlesztő főhatóságok feladata az is, hogy megteremtsék mindazokat a pénzügyi, személyi és műszaki feltételeket, melyek lehetővé teszik a produkáló vállalatok részére, hogy a kutatás-fejlesztés megfelelő fázisában az ahhoz szükséges toxikológiai vizsgáló bázis rendelkezésükre állhasson. Ez azért feltétlenül szükséges, mert a korábban felsorolt toxikológiai követelményrendszer olyan színvonalú és kapacitású vizsgáló bázis létrehozását indokolja, melyet egyedül egyetlen vállalat sem tudna önállóan létrehozni, és gazdaságosan üzemeltetni. Nyilvánvaló tehát, hogy a növényvédőszer-gyártás számára egy központi korszerű toxikológiai bázist szükséges létrehozni, mely egyaránt alkalmas a kutatás kezdeti fázisától a végleges forgalombahozatali engedélyig szükséges dokumentációk előállítására.

A Nehézvegyipari Kutató Intézetben a Nehézipari Minisztérium és az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság támogatásával toxikológiai vizsgáló és kutató bázis kiépítése kezdődött meg. Ez jelenleg biztosítja az Intézet és néhány együttműködő vállalat legfontosabb toxikológiai problémáinak megoldását, további fejlesztéssel pedig a magyar növényvédőszer-gyártás központi toxikológiai bázisává alakulhat.

Tekintettel arra, hogy a regisztrálási dokumentációkhoz szükséges vizsgálati irányok és módszerek nemzetközi egészségügyi hatóságok által is szabályozottak, csak olyan toxikológiai bázis létesítése indokolt, mely az előírtaknak megfelelő vizsgálatokat komplex módon automatizált technológiával valósítja meg. Eredményeként az exportképes termék nemzetközi regisztrálásához (engedélyeztetéséhez) szükséges dokumentáció előre meghatározható időpontban, mintegy a toxikológiai üzem termékeként jelenik meg. E fő feladat mellett fel kell készülni arra, hogy általában minden új anyag esetében nem várt biológiai-toxikológiai jelenségekkel is kell számolni. Tudomásul kell venni, hogy az eredeti új hatóanyag mindig felvet új toxikológiai vonatkozású alapkutatási problémákat is.

A biológia és ezen belül a toxikológia tudományos és metodológiai szinten tartása lényegesen nagyobb anyagi és szellemi energia befektetést igényelnek, mint egy más véglegesen kialakult szakterület művelése. Ezért a toxikológia a biológia, a kémia és az orvostudományok valamennyi szakterületén járatos, ezek összefüggéseit elméletileg és gyakorlatilag is ismerő, de speciálisan toxikológiai szemléletű szakembereket igényel. Ilyen komplex alapképzés felsőoktatási szinten sem megoldott. Ezen a szakterületen nemcsak országosan, hanem nemzetközi szinten is nyomasztó a szakemberhiány. Ennek hazai csökkentése érdekében előnyös a komplex multidiszciplináris toxikológiai kutató bázis kiépítése, melyen belül szellemi, pénzügyi és technológiai feltételeket kell teremteni ahhoz, hogy az igényeknek megfelelő szakember utánpótlást saját neveléssel biztosíthassuk. Ez azért célszerű, mert csak egy gyakorlati problémákkal is foglalkozó komplex kutatóhelyen merülnek fel azok az egyöntetű szemléletet, de multidiszciplináris megoldást kívánó speciális problémák, melyek a képzés alapját jelentik. A komplex kutatási feladat teszi lehetővé, hogy specialisták mellett az arra hajlamos kutatókból jó menedzser típusú szakemberek is képezhetők legyenek, kiknek nagy hiánya jelenleg lényeges gátja a realizálásnak és fejlesztésnek.

Központi ipari toxikológiai laboratórium kapacitásának megoszlása

Az eddigiek figyelembevételével az ipari toxikológiai bázis szellemi és anyagi kapacitását az alábbi tevékenységeknek megfelelően ajánlatos kialakítani.

1. Rutin toxikológiai vizsgálatok a regisztráláshoz szükséges dokumentáció érdekében 50%.
2. Az aktuális tudományos-technikai szint tartásához és a követelményrendszerek fokozódásához szükséges és alkalmazott metodikai kutatások 40%.
3. Az intenzív szakember képzést és utánpótlást biztosító belső oktatási tevékenység 10%.

A létesítés és fenntartás költségei is körülbelül ebben az arányban oszlanak meg. Kérdés azonban, hogy ezeket ki viselje. Nyilvánvaló, hogy a forgalombahozatalhoz szükséges toxikológiai dokumentáció előállításának költségeit a megrendelő fizeti. Az is nyilvánvaló, hogy erre a vállalatra csak a témával kapcsolatos konkrét költségeket lehet ráterhelni, de nem várható el, hogy az őt közvetlenül nem érintő egyéb költségeket is finanszírozza. A 2. és 3. pontban szereplő, az egész iparág számára távlatilag fontos szinttartási és továbbképzési költségeket iparági központi alapból vagy országos központi alapból célszerű fedezni. Mindezekből kitűnik, hogy a toxikológiai bázis fenntartása és működtetése nem biztosítható a dokumentációkért fizetett árbevételből. Ha csak erre támaszkodnánk, a létesítendő toxikológiai bázis mind tudományosan, mind technikailag néhány éven belül elavulttá válna.

Az ipari toxikológia kapcsolata más intézményekkel

A különböző szintű dokumentációkhoz szükséges speciális állattartási kapacitás a vizsgálatok nagy száma miatt szükséges automatizálás, a több szakterületen egyidejűleg folyó munka és annak költségei kizárják azt, hogy akár csak egy ideiglenes engedélyezéshez szükséges dokumentáció akár akadémiai, egyetemi vagy egészségügyi kutató intézetben megfelelő időn belül gazdaságosan kivitelezhető legyen. Nyilvánvaló, hogy ilyen dokumentáció elkészítése kizárólag erre a célra szervezett ipari kutató bázis feladata lehet, amely nemcsak egy anyag vizsgálatára, hanem egy iparág szükségleteinek kielégítésére is megfelelő kapacitással rendelkezik.

Mindezektől függetlenül elképzelhetetlen, hogy ez az ipari kutató bázis az akadémiai, egyetemi és egészségügyi kutató intézetekkel való legszorosabb együttműködés nélkül eredményes munkát végezhet. Ezek az intézetek általában speciális profillal rendelkeznek, közreműködésük nélkülözhetetlen akkor, amikor a rutin toxikológiai vizsgálatok során ezekre a szakterületekre eső speciális kutatást igénylő problémák jelentkeznek.

Az alapkutatások területén jelentkező új felismerések és a kutatási módszerek robbanásszerű technikai fejlődése szintén elsősorban az akadémiai és egyetemi kutatóintézeteknél jelentkezik. Az ipari kutató bázis elsődleges érdeke, hogy az alapfelismerések alkalmazhatóságának kutatásában a vizsgálatok idő- és költségigényét csökkentő metodikai kutatásokban a lehető legszorosabb kapcsolatot létesítse az akadémiai és egyetemi intézetekkel. Az ipari kutató bázis szakembereinek képzésében és továbbképzésében az egyetemi és akadémiai intézetek nélkülözhetetlen közreműködését nem szükséges részletezni.

A biológiailag aktív anyagok forgalombahozatalát és felhasználását szabályozó főhatóságok (EüM., MÉM stb.) szintén speciális irányú kutató intézetekkel és laboratóriumokkal rendelkeznek. Ezeknek az intézeteknek elsődleges funkciója az, hogy a biológiai kémiai, orvostudományi és technikai tudományos-műszaki fejlődést állandóan figyelemmel kísérve meghatározzák és előírják azokat a követelményeket, melyek metodikailag már kivitelezhetők. Ezáltal az ember és a környezet védelmét mindig a már elvárható tudományos-technikai szinten biztosítják. Ezen intézetek speciális kutatási iránya elsősorban az új tudományos és technikai lehetőségek vizsgálata és kutatása abból a szempontból, hogy melyek azok, amelyek már alkalmasak a kemizálás humán és környezeti veszélyeinek csökkentésére. Természetes, hogy a növényvédőszerek forgalombahozatalát engedélyező főhatóságok kutató intézeteinek fel kell készülniük a hozzájuk benyújtott toxikológiai dokumentáció adatainak laboratóriumi ellenőrzésére is. Emellett kutató tevékenységük egyik legfontosabb célja a követelményrendszer állandó tudományos-technikai fejlesztése oly módon, hogy azok teljesítése az ipari kutató bázisok számára lehetséges legyen.

Az ipari toxikológiai kutató-vizsgáló bázis léte és eredményes működése csak akkor képzelhető el, ha ez a bázis a biológiailag aktív anyagok kutatásában érdekelt országos tudományos intézetek rendszerének része és a többi intézménnyel való szoros együttműködésnek nincsenek adminisztratív és gazdasági akadályai.

A magyar vegyipar tervezett fejlesztése a biológiailag aktív anyagok termelésének fokozására is irányul. Nyilvánvaló, hogy ezzel párhuzamosan centralizált és koncentrált toxikológiai bázist kell létrehozni a növényvédőszer-kutatás számára is, amely nem csekély beruházást igényel.

Fel kell mérni a növényvédőszer-kutatással kapcsolatos toxikológiai tudományos-műszaki fejlődés várható meredekségét és a beruházás várható realizálódásának időpontjára extrapolálva kell tervezni a beruházás költségigényeit, mert csak ily módon kerülhető el, hogy a jelenleg aktuálisnak látszó színvonal a beruházás realizálódásának tényleges időpontjára már elavulttá és elégtelenné váljon.

A kézirat beérkezett: 1978. május 25.

РЕЗЮМЕ

Автор дает общую информацию о цели и задаче и нескольких этических отношениях токсикологии, а также об обязательных направлениях и методах токсикологических испытаний, связанных с пестицидами. Он ознакомляет с расходами токсикологических испытаний новых продуктов, пригодных для экспорта, а также с обоснованностью создания токсикологической исследовательско-испытательной базы в химической промышленности. Автор касается положения образования и смены специалистов, связи промышленной токсикологической базы с другими научными учреждения-

ми, и некоторых хозяйственно-политических отношений токсикологии. Автор старается в публикации содействовать лучшему пониманию проблем, связанных с токсикологией пестицидов для таких специалистов, которые заинтересованы в исследовании и производстве биоактивных веществ, но которые по образованию не биологи.

SUMMARY

The author gives a general outline on the aim and task of pesticide toxicilogy, on some of its ethic relations, as well as on the compulsory trends and methods of toxicological studies in connection with pesticides. Information is given on the costs of toxicological studies of exportable new products and on the justification of establishing a toxicological research testing basis in the chemical industry. It refers to the state of toxicologist specialist-training and to that of the replacement, to the connection of industrial toxicological base with other scientific institutions, as well as to some economical relations of toxicology.

The publication wants to promote the better understanding of problems in connection with pesticide toxicology for experts being interested in the research and production of bioactive substances but having no biological qualification.

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, LENIN KÖRÚT 9—11.

Új növényvédőszerek kutatása a Nehézvegyipari Kutató Intézetben

KOVÁCS MIKLÓS*
NÁDASY MIKLÓS*

Bevezetés

A magyar népgazdaság jelenlegi növényvédőszer-ellátottsága jó, azonban a szerek 50%-át importból, elsősorban tőkés piacokról szerezzük be. Központi célkitűzés, hogy 1985-ben az erőteljesen fejlődő magyar mezőgazdaság növényvédőszer-igényét megközelítően 75%-ban hazai gyártású termék fedezze. Ez a növényvédőszeripar erőteljes fejlesztését és e fejlesztéséhez feltétlenül szükséges kutató-tevékenység jelentős növekedését igényli.

A növényvédőszer-kutatás célkitűzése eddig beszűkült az importált készítmények hazai gyártású szerrel való felváltására, esetleg értékesíthető eljárás-szabadalmak kidolgozására. Nyilvánvaló, hogy a tervezett nagyarányú fejlesztés nem alapozható csupán adaptációs kutatásokra, mert gazdaságos kapacitások létrehozásához feltétlenül szükséges a mindhárom piacra egyaránt exportálható új, originális készítmények kifejlesztése.

Az export-orientált növényvédőszer-gyártás fejlesztéséhez új, eredeti készítmények kidolgozása szükséges. Új vegyület felfedezése és engedélyeztetése rendkívül nehéz kutatási-fejlesztési feladat, melyhez a hazai kutató bázis mennyiségi és minőségi fejlesztése elengedhetetlen.

Az új növényvédőszer-kutatás folyamata

Új növényvédőszerek felfedezésére és kifejlesztésére irányuló kutatás komplex feladat, és a kutató-fejlesztő bázis kiépítésén, a lehetőségek megteremtésén kívül olyan központosított, tervszerűen működő irányítási szervezet létrehozását igényli, amely képes a sokrétű feladatok összehangolására és döntésére a kutatás minden fázisában, a koncepció megfogalmazásától az új készítmény engedélyeztetéséig, az ipari gyártás megszervezésétől a forgalombahozatalig [1, 2]. E feladat sok tekintetben hasonlít a hosszabb múltú és így sokkal fejlettebb gyógyszerkutatáshoz, tehát kézenfekvő a gyógyszerek kifejlesztésénél szerzett tapasztalatok hasznosítása. Igen figyelemreméltó *dr. Mészáros Zoltán* által ismertetett, a CHINOIN Gyógyszergyárban bevezetett új irányítási és szervezési módszer, amely ún. „gyógyszerkutatási gyűrűvel" szemléltethető [3]. Ez a „gyűrű" a kutatás legfontosabb hat csoportját fogja össze, beleértve a határterületi kutatásokat is. A „gyűrű" közepén helyezkedik el a kutatási folyamat indítását, irányítását és szervezését végző vezetési egység. Ennek a módszernek alaptétele az, hogy a gondolat vagy a koncepció a „kutatási gyűrű" bármelyik pontjáról érkezhet és az információs mozgás minden irányban szabad. Teljesen hasonló a helyzet az új növényvédőszerek kutatásánál is, ahol — jelenlegi tudásunk szerint — az alábbi kutatási csoportok képezik a komplex kutató csoportot:

szintézis: új molekulák előállítása;

analitika: szerkezetigazolás, metabolit- és maradványvizsgálatok, továbbá szolgáltatás;

biológia: screen-vizsgálatok és kisparcellás kipróbálási kísérletek, hatásmechanizmus vizsgálata;

radiokémia: metabolizmus és hatásmechanizmus kutatása jelzett molekulákkal;

toxikológia: adatszolgáltatás az alapadatoktól az engedélyeztetéshez szükséges adatokig;

formálás: alapformálási eljárások kidolgozása és a kísérleti termékek formálása;

alkalmazástechnika: nagyüzemi kipróbálások.

A felsorolt kutató csoportok tevékenységének kapcsolódását mutatja be az 1. ábra.

Kutatási stratégiánk kiválasztása

Az új növényvédőszerek kutatásában jelenleg három stratégia alkalmazható.

Az *egyszerű szelektáló stratégia* nagyszámú, bárhol, bármilyen ötlet alapján előállított vegyület biológiai-toxikológiai szűrése reprezentatív tesztszervezetek együttesén a gyakorlatban bevált összehasonlító-szelektáló kísérleti módszerekkel. Ezzel a stratégiával egy növényvédőszer kifejlesztésének az esélyét 1 : 40 000-re becsülik.

A második a kémiai szerkezetet módosító, *visszacsatolással szelektáló stratégia* a következő lépések szerint jár el:

— ismert, hatékony vegyületekhez, szerkezetileg hasonló (analóg, vagy módosított szerkezet) új vegyületcsaládok kiválasztása a kémiai szerkezet (a funkciós vagy toxofor csoport) és a peszticid-hatás korrelációs vizsgálata alapján;

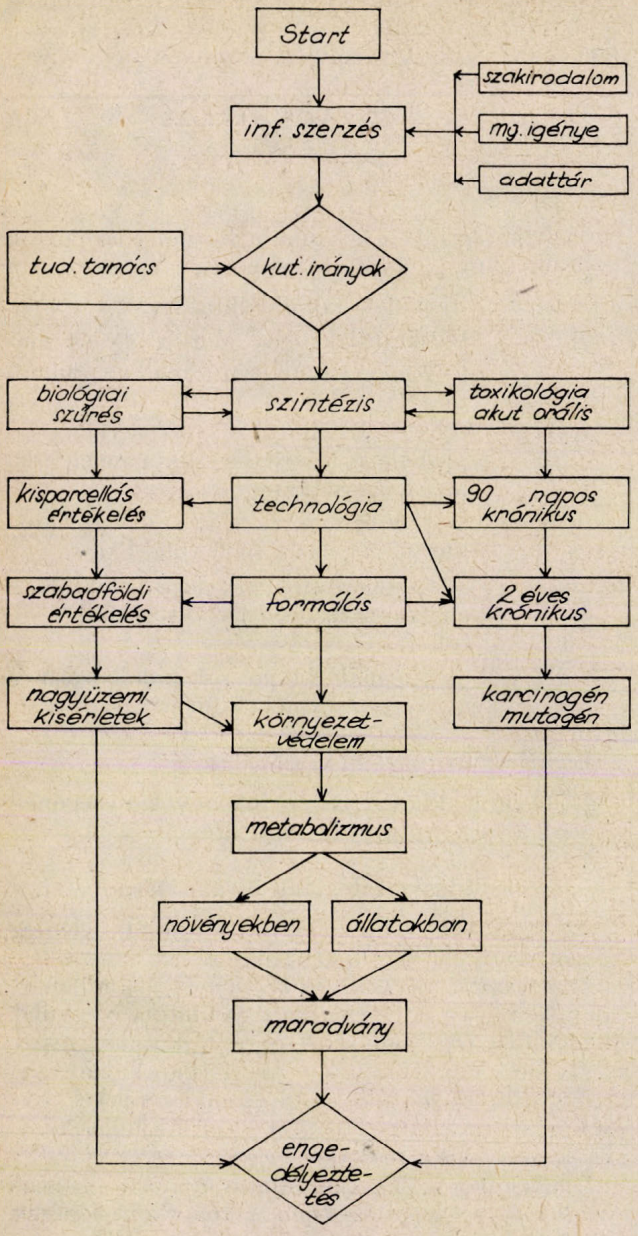
— a peszticid hatás és az új kémiai szerkezetek között posztulált összefüggés empirikus leírása, matematikai modellezése;

— az empirikus összefüggés alapján olyan új vegyületek szintetizálása, amelyek várhatóan a tervezett fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek és a kívánt biológiai hatást optimálisan előidézik.

— a vegyületek peszticid hatásának mérése reprezentatív tesztszervezetek együttesén a gyakorlatban bevált mérési módszerekkel.

Ez a stratégia már összetettebb, mint az első és ennek megfelelően a sikeres új molekula létrehozásának a valószínűsége is nagyobb. Jelenleg az iro-

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém



1. ábra

dalom egy új növényvédőszer kifejlesztésének az esélyét ezzel a stratégiával 1 : 12 000 becsüli.

A harmadik, az ún. *teoretikus stratégia*, amely a következők szerint jár el:

— kiválasztott, gyakorlati fontosságú biológiai rendszerekben valamilyen megkívánt hatást előidéző vegyület szerkezetének megtervezése előzetes biológiai, fiziológiai és biokémiai ismeretek alapján,

— az elméleti ismeretek (biokémiai rendszermodell) alapján a várható aktív vegyületek szintetizálása és azoknak az előzőkben leírt biológiai-hatástani szűrése.

Intézetünkben a fő kutatási stratégiának a második stratégiát választottuk, mert ezt találtuk a legalkalmasabbnak arra, hogy viszonylag kis költséggel és rövid idő alatt új eredeti növényvédőszert tudjunk kifejleszteni, ugyanakkor fenntartottuk létjogosultságát a másik két stratégiának is.

Új vegyületek szintézisével az ország számos helyén foglalkoznak, akár a növényvédőszer fejlesztés céljából, akár más területen, ezért az első stratégiának megfelelően, a biológiai-hatástani szűrőkapacitásunk létrehozásánál számításba vettük az ország más kutatóhelyein kidolgozott molekulák biológiai szűrését is.

Nem szabad feladnunk a harmadik stratégia alkalmazásának lehetőségét sem. Előbb-utóbb a növényvédőszer kutatás mindinkább a biokémiai és a biológiai területekre tevődik át. Ezért Intézetünk kutatási együttműködésben áll a tihanyi Biológiai Központtal, ahol foglalkoznak a rovarok életfolyamataival, és ezek feltárása lehetőséget ad olyan új rovarölőszerek kifejlesztésére, amelynek segítségével ezeket az életfolyamatokat akadályozni, vagy teljesen megszüntetni lehet. Ez már alapkutatás.

A kémiai szerkezet módosító visszacsatolással szelektáló stratégiát egyszerűség kedvéért racionális kutatásoknak is nevezhetjük. Az ismert biológiai aktivitású és kémiai szerkezetű, a természetben előforduló vagy az első stratégiával szintetizált hatóanyag szerkezetét több célból lehet módosítani. A természetben előforduló hatóanyagok általában nagyon bonyolult szerkezetű molekulák. E tekintetben az elsőrendű feladat megtalálni a molekula funkciós vagy toxofor csoportját, és olyan új, egyszerűbb — majd később gazdaságosabban gyártható — molekulák szintetizálása, amelyek ezt a csoportot tartalmazzák.

Az ismert hatóanyag módosítása célozhatja a hatékonyság növelését, szelektívebb hatásspektrum kialakítását, szisztémikus sajátságúvá tételét, melegvérű toxicitásának csökkentését, és esetleg a környezetvédelem szempontjából alkalmasabbá tételét egyaránt. A növényvédőszereknél a hatóanyagcsoportot tartalmazó molekularész és környezete rendkívül lényeges. Ennek feladata lehet a hatásért felelős csoportnak a hatás helyre való szállítása, azaz a károsítandó szervezet sejtjeibe való behatolás, a hatócsoport reakcióképességének fokozása, sőt a hatócsoport detoxifikálása is egy bizonyos idő után (a degradáció és a metabolizmus elősegítése).

Az ismert hatóanyagok módosításával tehát olyan új tulajdonságok adhatók a vegyületnek, amelyek azt növényvédelmi és környezetvédelmi szempontból értékesebbé, esetleg gazdaságosabbá teszik. A módosítások folyamán végrehajtható a hatás optimalizálása is (szubsztituensek minősége, száma és helye stb.), amelyekre számítógépes modellrendszerek is kidolgozhatók és ezzel nagymértékben csökkenthető a szintézisre és szűrésre fordított költség.

Ez a stratégia végső fokon tehát tudományos ismeretek logikai feldolgozásán és nem a véletlenen alapul, ezért az új vegyületek kutatásából mindinkább kiszorítja a véletlenen múló, rendkívül költséges, egyszerű szelektáló stratégiát.

Véleményünk szerint a teoretikus, biokémiacentrikus stratégia a jövő útja. Mind a mai napig új növényvédőszerek felfedezői elsősorban a kémikusok voltak, azonban a vezető szerep a jövőben

1. táblázat

Egy vegyület növényvédőszerré való fejlesztésének költségigénye a forgalmazásig

Tevékenység	Évek száma						Összesen, M$
	1	2	3	4	5	6	
Szintézis I. és II. szűrés	0,30	0,20	0,20	0,10	—	—	0,80
Toxikológia	—	0,30	0,50	0,60	0,25	0,05	1,70
Formálás	0,05	0,10	0,20	0,20	0,05	—	0,60
Szabadföldi kísérletek	—	0,30	0,50	0,70	0,70	0,60	2,80
Technológiai kifejlesztése	—	0,10	0,20	0,10	0,10	—	0,50
Piackutatás	—	—	—	0,05	0,15	0,30	0,50
Gyártás és kereskedelem ..	—	—	—	0,10	1,00	2,00	3,10
Összesen:	0,35	1,00	1,60	1,85	2,25	2,95	10,00

mindinkább a biokémia és a biológia területére tolódik át. Napjainkban mind többet lehet olvasni arról, hogy a növényvédőszer-kutatásban figyelembe kell venni a kártevő rovarok és a fitopatogén gombák biológiai életjelenségeit és az egyes életfunkciókat befolyásoló készítményeket kell kifejleszteni. Tény az, hogy eddig is már meglehetősen sok ismeretanyag gyűlt össze a peszticidek biológiai hatásáról, mint például a kolinészteráz-gátlás, a fotoszintézisgátlás, a kitin, a lipid vagy a karotin szintézisét gátló anyagok vizsgálata, amelyek magyarázatot adhatnak egy-egy vegyületcsoport bioaktív hatására. Ezek a magyarázatok azonban mindig utólag születnek és nem a peszticidek felfedezését alapozzák meg.

Jelenleg igen kevés a biológiai alapismeret ahhoz, hogy elméleti alapon nyugvó kutatásokat kezdjünk meg. Ez az igény azonban felmerült és a biológiai-biokémiai alapkutatások most megindult nagyarányú fejlődése záloga lehet az ilyen típusú kutatásoknak.

Mivel a teoretikus stratégián alapuló kutatás teljes egészében alapkutatás és ezért nagyon költséges, a közeljövőben nem számíthatunk arra, hogy számottevő szerephez jusson. Világviszonylatban ennek a kutatási stratégia alkalmazásának gátat szab az a világméretű depresszió is, amely nagymértékben csökkentette a növényvédőszerek kutatására fordítandó kutatási- és fejlesztési költségeket, valamint az a tény, hogy éppen a nagy költségek miatt a világon több kutatóhely szüntette meg az új növényvédőszerek kutatását vagy csatlakozott egy másik kutató központhoz, hogy az erők koncentrálásával érjenek el minél nagyobb eredményt.

Mindez arra mutat, hogy jelenleg világviszonylatban is a racionális kutatás az a fő stratégia, amelyeket a világ kutatóhelyein alkalmaznak.

A kutatás-fejlesztés költségigénye

A kutatás költségeire vonatkozóan az irodalomban kevés adat áll rendelkezésünkre. Ennek oka elsősorban az, hogy az egyes konkrét növényvédőszerek kifejlesztése sok vonatkozásban eltérnek egymástól a peszticid típusok és egyéb tényezőt illetően. Illusztráció céljából egy átlagos példaként az 1. táblázatban feltüntetett adatokat lehet irányadónak venni.

A kézirat beérkezett: 1978. május 7.

IRODALOM

[1] *Nádasy M.:* Az új, eredeti növényvédőszerkutatás megszervezése a Nehézvegyipari Kutató Intézetben. Szakdolgozat. Veszprém, (1976).

[2] *Szántó—Nádasy:* A növényvédőszerkutatás néhány kérdése. Magyar Kémikusok Lapja *33*, 000 (1978).

[3] *Karcag L.:* Új gyógyszerkutatás-irányítási modell a Chinoinban. Vezetéstudomány, VIII. 1977/10. 22. p.

РЕЗЮМЕ

Реализация экономических целей производства пестицидов в Венгрии запланированных в период 1977—1990 гг. требует, чтобы в центр тяжести исследования пестицидов попала разработка средств, содержащих новые действующие вещества. В интересах этой цели, в 1973—75 гг., с значительной поддержкой Министерства Тяжёлой Промышленности и Государственного Комитета Технического Развития, была создана комплексная база для исследования и испытания пестицидов в институте НЭВИКИ; дальнейшее развитие этой базы продолжается и сейчас. Эта база делает возможным, чтобы исследование, направленное на открытие новых, оригинальных действующих веществ началось. В соответсвии с настоящими условиями, исследование началось со стратегией, изменяющей химическую структуру и избирающей с обратной связью. Структура и связь комплексного процесса исследования показаны на рисунке.

SUMMARY

The realization of the economic objectives of Hungarian pesticide production planned for 1977—1990 requires the development of agents containing new active ingredients to be of greatest importance in pesticide research. In the interest of this purpose, a complex pesticide research-testing basis was established at the institute NEVIKI in 1973—1975 with the assistance of NIM (Ministry of Heavy Industries) and OMFB (National Commission of Technical Development), the development of which is still in progress. This basis enables the reseach for the discovery of new, original active ingredients to be started. According to the present conditions, research started with a chemical structure modifying and feedback-selective strategy. The structure of the complex research process and its linkage are shown in figure.

Regulátorok szerepe a mezőgazdaságban

KÖLCSEI MÁRTON*
NÁDASY MIKLÓS*

Bevezetés

Az utóbbi években előtérbe került a növényvédőszerek speciális csoportjának, a regulátoroknak felhasználása. Ezek a készítmények — többnyire természetes vagy szintetikus növényi hormonok, hormon-analógok — a növények fejlődésének különböző folyamatait szabályozzák. Így fiziológiai úton befolyásolható és szabályozható a vegetatív fejlődés, a vegetatív és a generatív differenciálódás, a virágzás, a megtermékenyülés és az érés folyamata.

A különböző regulátor készítmények széles körben való alkalmazását gátolja, hogy fiziológiai hatásuk — különösen évelő kultúrákban vagy továbbtermesztésben — nem minden esetben veszély nélküli. Így morfológiai deformációt, depressziót, biológiai értékcsökkenést, humán-toxikológiai problémákat okozhatnak. Érthető tehát, hogy ezért Magyarországon az ideiglenesen engedélyezett regulátor készítmények száma kevés, azok pedig szinte kivétel nélkül növényi hormonok, vagy hormon-analógok.

A regulátorok kémiája

A növénytermesztésben alkalmazott regulátorok kémiáját, hatásmechanizmusát a növényi hormonokról szerzett ismereteinken keresztül lehet bemutatni, megérteni.

A növényi hormonokról, hormonológiáról azonban ismertetést adni igen nehéz feladat, mert a mai kutatási technikai feltételek mellett is csak az alapvető csoportokat ismerjük, azok hatásmechanizmusairól meglepően kevés a biztos ismeretünk.

Ezt a tényt azonban, bizonyos mértékig érthetővé teszi az, hogy a növényi hormonrendszereknek több olyan sajátossága van, amelyeket az élettani jelenségek, folyamatok vizsgálatánál, értelmezésénél szem előtt kell tartanunk:

1. Igaz ugyan, hogy a hormontermelés a növényeknél is gyakran szervre, szövetre lokalizált, a hatás helye pedig máshol van, de ez a jelenség korántsem általános, és igen gyakori, hogy a szintézis és a hatás helye nem különíthető el élesen.
2. Gyakran több szerv (szövet) ugyanazt a hormont termeli.
3. Gyakran a hormon támadási pontja sem jól deffiniálható, különböző helyeken egyidejűleg, vagy az egyedfejlődés különböző időpontjaiban hathatnak.
4. Kis számuk ellenére, sokféle szabályozó mechanizmusban vesznek részt, így hatásuk bizonyos értelemben aspecifikus.

A fentiek figyelembevételével ismertetjük a növényi életfolyamatok szabályozásában fontos endogén és exogén anyagokat [1, 2, 3].

Auxinok

A természetes auxinok — kémiailag bizonyított — indol-ecetsav származékok, bár néhány más vegyület, mint endogén termék is mutat auxinaktivitást (pl. néhány növényfajban az indol-3-acetonitril).

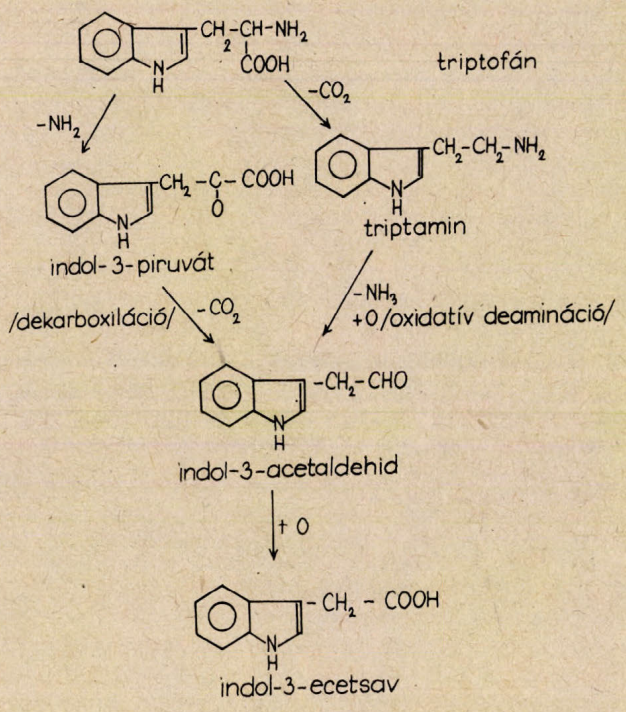
Az auxinok bioszintézise aminosavból (triptofán) indul ki (1. ábra). A szerkezet felderítése után (1934) szintetikus úton számos auxin-aktivitású vegyületet állítottak elő, amelyek között elterjedten alkalmazott herbicidek is vannak. A szintetikus auxinokat szerkezetileg 4 csoportra lehet osztani:

— indol-származékok,
— naftil-származékok,
— fenoxi-származékok,
— benzoesav-származékok.

Néhány auxin-hatású vegyület képletét a 2. ábra tartalmazza.

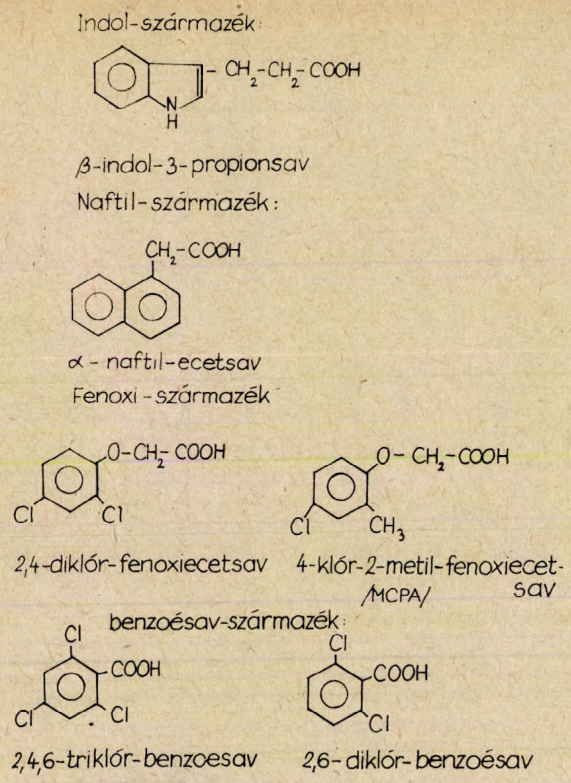
A Magyarországon engedélyezett α-naftil-ecetsav tartalmú auxin-hatású regulátor készítmény igen sokrétűen befolyásolja a növényi életfolyamatokat.

Hormonit, 5% naftil-ecetsav-metilésztert tartalmazó porozószer a burgonya csírázás gátlására, a *Pomonit*, 25% naftil-ecetsav-káliumsót tartalmazó tabletta alma, körte termésritkítására, korai gyümölcshullás megakadályozására és dugványok gyökereztetésére használható.

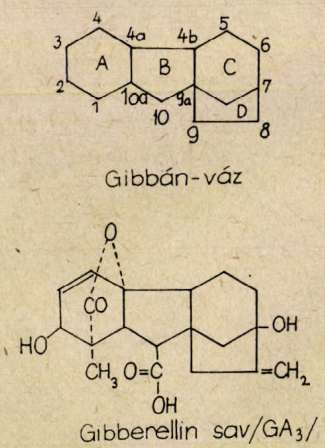


1. ábra. Az indol-ecetsav bioszintézise

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém



2. ábra. Auxin hatású vegyületek csoportosítása



3. ábra. A gibberellinek szerkezete

Gibberellinek

A gibberellinek a növényekben különböző származékok formájában találhatók, azonban mindegyik gibberellinben a hatásért felelős szerkezet azonos (gibbon váz), a szubsztituensek helyzete és milyensége csak aktivitásbeli különbségeket okoznak.

Muromcev és munkatársa összefoglaló munkájukban 32 féle gibberellin származékról számoltak be [2], amelyeket $GA_{1=32}$ jelzéssel láttak el.

In vivo, a diterpének bioszintézise útján képződnek. A szintézis folyamatának feltárását a Fusarium moniliforme gomba által termelt gibberellinsav (GA_{1-32}) képződésének nyomonkövetésével végezték (3. ábra).

A gibberellinek több folyamat szabályozásában vesznek részt: növekedés stimulálásában, nyugalmi állapot feloldásában, néhány növénynél a virágzás indukálásában stb.

A kereskedelemben a PHYLAXIA-nál fermentációs úton előállított GA_3 kapható:
Gibberellin, amely 2% GA_3-t tartalmazó folyékony szer és a
Gibberellin kristályos, amely tiszta GA_3.

Mindkettőt csemegeszőlőben, paradicsomban, rostnövényeknél, dohányban és legelőkön javasolják felhasználni a növekedés stimulálására.

Citokininek

1941-ben izolálták kókusztejből, indentifikálni azonban csak 1956-ban sikerült. Azóta számos citokinin aktivitású vegyületet állítottak elő (kinetin, zeatin stb.).

A természetben előforduló citokininnek purin, szubsztituált adenin származékok (4. ábra).

Hatásuk igen sokrétű:
- sejtosztódás serkentése,
- apikális dominancia felfüggesztése,
- öregedési folyamatok késleltetése,
- nyugalmi szakasz feloldása.

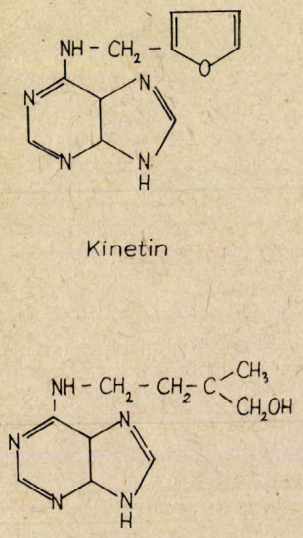
A citokininek tehát sejtszinten igen fontos folyamatokat szabályoznak, de feltűnő módon legtöbb esetben más hormonnal kölcsönhatásban.

A szintetikus citokininek előállítása viszonylag könnyen megoldható 6-klór-purinon keresztül, ennek ellenére alkalmazásuk a gyakorlatban nem terjedt el. Hazánkban ilyen engedélyezett készítmény nincs.

Abszcizinsav

Az abszcizinek az öregedés folyamatának endogén szabályzó tényezői.

Bioszintézisük útja ma sincs pontosan feltárva. Mesterséges abszcizinsav hatású vegyületet több, mint 70-et szintetizáltak már, amelyek többnyire xantoxin vázra épülnek.

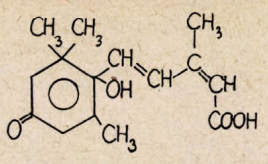


4. ábra. Természetes citokininek

Természetes előfordulása az abszcizinsav (5. ábra), amely első növekedésgátló hatású növényi hormon. Hatása szintén több folyamat szabályozásában kimutatható:

— nyugalmi szakasz biztosítása,
— szerv leválás,
— öregedés stimulálása,
— hervadás folyamata,
— növekedés gátlása stb.

A gyakorlatban nem alkalmazzák.



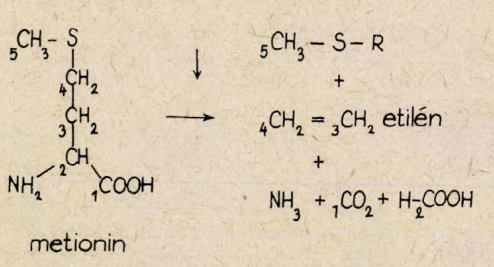
5. ábra. Természetes növekedési retardáns, az abszcizinsav

Etilén

A növényi hormonok szinte kivételes csoportja, gáz halmazállapotú és hasonló funkciójú analógja nem ismeretes.

Bioszintézisében több kiindulási anyagot is feltételeztek, amelyek azonban igen kis mennyiségben transzformálódtak etilénné. Ilyenek pl.: linolénsav, propanol, β-alanin, etanol, akrilsav stb.

Az in vitro vizsgálatok is a metioninból történő képződést támasztják alá (6. ábra).

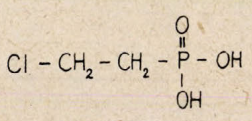


6. ábra. Etilén bioszintézise

Az etilén biológiai hatásai közül a legspecifikusabb (de legalább is a legszembetűnőbb a gyümölcsérésre kifejtett hatása, élettanilag a senescencia folyamatában játszott szerepe. Éréskor számos növény termésében (alma, körte, meggy, paradicsom, szilva stb.) nagy mennyiségű etilén termelődik, ami gyorsítja az érés folyamatát. Így külső etilénkezeléssel szabályozható az érés üteme, ideje, így a gépi betakarítás, a primőrtermelés fontos tényezője.

Az endogén hormonszint, különösen az auxin-etilén szint korrelációján alapul a virágdifferenciálódásra gyakorolt hatása, melyet a gyakorlatban az uborkatermesztésben, a nőivar iniciálására, ezen keresztül a terméshozam fokozására használnak fel.

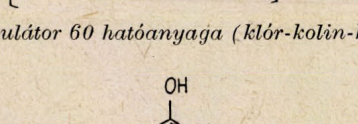
Hazánkban az ETHREL és a ROL—FRUCTO [etefon, 2-klóretil-foszfonsav (7. ábra)] hatóanyagú készítményeket forgalmazzák a fent említett felhasználási területekre.



7. ábra. ETHREL, ROL-FRUCTO hatóanyaga (etefon, 2-klóretil-foszfonsav)

Egyéb, szintetikus növekedésszabályozó anyagok

Klór-kolin-klorid (CCC), amely 2-klóretil-trimetil-ammónium-klorid hatóanyagot tartalmaz (8. ábra), „antigibberellin", növekedési retardáns.

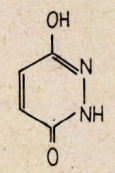


8. ábra. Regulátor 60 hatóanyaga (klór-kolin-klorid, CCC)

A készítmény felhasználása esetén a sejtek hosszanti növekedése csökken, így szártag rövidülést idéz elő. Gabonaféléknél a genetikailag determinált alacsony fajták előállítása előtt jelentősége a mainál nagyobb volt. Manapság az újabb felhasználási terület utáni kutatás fokozódik.

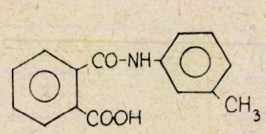
Hazánkban Regulátor 60 néven kerül forgalomba.

Másik növekedési retardáns a *maleinhidrazid* (9. ábra), amely in vivo az auxint hatástalanítja, így a növekedést gátolja. Felhasználása a füvek növekedésének, a dohány és paradicsom hónaljhajtás képződésének gátlására lehetséges. Hazánkban toxikológiai szempontok miatt nem engedélyezték.

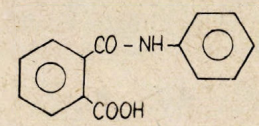


9. ábra. Malein-hidrazid, növekedési retardáns

Az auxinok csoportjába tartoznak az *N-aril-ftálaminsav* és származékai [4], amelyek virágzás-biológiai aktivitásúak [5, 6]. A Nehézvegyipari Kutató Intézetben 1970-ben dolgoztuk ki e hormonhatású vegyület-család egyik hatóanyagát, a N-meta-tolil-ftálaminsavat (10. ábra), amely a Duraset® és a Solanaset® készítmények hatóanyaga és paradicsom terméskötődését elősegítő hatású [7—13]. A készítmény hatását hazai körülmények között is igazoltuk és Akperol 20 WP márkanevű készítményünk MÉM 28 345/1975. számmal kísérleti gyártási, forgalomba hozatali és felhasználási engedélyt kapott.



10. ábra. Duraset®, Solanaset®, Akperol 20 WP hatóanyaga (N-meta-tolil-ftálaminsav)



11. ábra. NEVIROL® 20 WP hatóanyaga (N-fenil-ftálaminsav)

További kutató munka eredményeként fejlesztettük ki az *N-fenil-ftálaminsav* hatóanyagot (11. ábra). Hasonlóan jó biológiai hatású, sőt bebizonyosodott, hogy nemcsak paradicsomban, hanem egyéb igen jelentős növénykultúrákban is eredményesen felhasználható. Az új hatóanyag előállításához meta-toluidin helyett anilin használható, amely olcsóbb és könnyen importálható. Az új hatóanyagot tartalmazó készítményt Nevirol® 20 WP márkanévvel jelöltük. Előállítására új, egyszerű és gazdaságos eljárást dolgoztunk ki, amelynél szerves oldószer helyett víz alkalmazható reakcióközegként, és a gyártás folyamán sem levegőszennyezés, sem pedig szennyvíz nem keletkezik. Az eljárás lényege: ftálsavanhidrid reakciója anilinnel. Az eljárásra szabadalmat jelentettünk be (NE—582).

A készítmény 20.357/1978. számmal kapott kísérleti engedélyt. 1977-ben 3 t, 1978-ban 14 t készítményt gyártottunk intézetünkben és hoztunk forgalomba az AGROTRÖSZT-ön keresztül.

NEVIROL® 20 WP készítménnyel végzett termesztési kísérletek

A széles körű kísérleti munka részletes ismertetésére e helyen nem vállalkozhatunk, így a munka reprezentálására ismertetünk néhány kísérletet, amelyekben az alkalmazási területek, az optimális dózisok, kezelési időpontok és módok meghatározása volt a cél.

Kísérletek paradicsom kultúrában [*14, 15, 16*]

Üvegházi kísérlet. Kísérletet végeztünk 1974-ben a sárszentmihályi Állami Gazdaság inotai üvegházában. Összehasonlítottuk az N-meta-tolil-ftálaminsav (AKPEROL 20 WP) és az N-fenil-ftálaminsav (NEVIROL® 20 WP) terméskötődést stimuláló hatását.

A kezeléseket 0,02%-os koncentrációjú permetlével, háti géppel végeztük a virágzás időtartama alatt két alkalommal. A kísérlet eredményét az 1. táblázatban ismertetjük.

Szabadföldi kisparcellás kísérlet. 1975-ben az összehasonlító vizsgálatot kisparcellás szabadföldi kísérletben végeztük el. A kezeléseket a virágzás időtartama alatt két ízben, szántóföldi permetezőgéppel végeztük el 600 l/ha permetlé felhasználásával. A parcellák mérete 25 m^2 volt.

A kísérlet eredményeit a 2. táblázatban ismertetjük.

Üzemi kísérlet. 1977-ben üzemi kísérletet végeztünk 2 ha-os területen. A virágzás alatt kétszer permeteztünk szántóföldi géppel, 400 l/ha permetlé mennyiséggel. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaljuk össze.

Kísérletek borsó kultúrában [*15*]

Szabadföldi kisparcellás kísérlet. 1975-ben iregi sárga fajtával végeztünk kisparcellás vizsgálatot, fővirágzásban 0,3 kg/ha készítményt permeteztünk ki. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

Kísérletek napraforgó kultúrában [*14, 15, 16*]

Szabadföldi kísérletek. 1974-ben és 75-ben végeztünk kisparcellás és üzemi méretben kísérletet.

1. táblázat

Paradicsom terméseredménye
(Sárszentmihály, 1974.)

Kezelések	Termések száma a virágok %-ában	Termések száma a kontroll %-ában
Kezeletlen	77,5	100
NEVIROL®	97,5	125,80
AKPEROL	96,0	123,87

2. táblázat

Paradicsom terméseredménye
(Veszprém, 1975.)

Kezelések	Dózis, kg/ha	Termés/parcella, db	Termés/parcella, %
Kezeletlen	—	642	100
AKPEROL	2×0,3	757	118,6
NEVIROL®	2×0,15	708	110,2
NEVIROL®	2×0,3	768	119,6

Kisparcellán tányérkezeléseket végeztünk 0,02 és 0,5%-os permetlé-koncentrációval, míg üzemben helikopterrel juttattuk ki a készítményt FOLITRIX levéltrágyával kombinálva. 1974-ben a tányérok termékenyülését vizsgáltuk, 1975-ben pedig a terméseredményt mértük. Az eredményeket az 5. és 6. táblázatban ismertetjük.

Üzemi kísérletek. 1977-ben repülőgépes alkalmazás-technológia kidolgozására üzemi kísérleteket állítottunk be. A termésből beltartalmi és marad-

3. táblázat

Paradicsom terméseredménye
(Állami Gazdaság, Csány, 1977.)

Kezelések	Dózis, kg/ha	Termés, q/ha	Termés, %
Kezeletlen	—	274	100
NEVIROL®	2×0,3	296	108,02

4. táblázat

Borsó terméseredménye
(Veszprém, 1975.)

Kezelések	Termés, q/ha	Termés, %
Kezeletlen	23,12	100
AKPEROL	25,01	108,2
NEVIROL®	26,12	113,0

5. táblázat

Napraforgó termékenyülése
(Veszprém, 1974.)

Kezelések	Dózis, %	Termékenyítetlen rész, %-ban
Kezeletlen	—	2,48
AKPEROL	0,02	0,93
NEVIROL®	0,02	0,53
NEVIROL®	0,05	0,20

6. táblázat

Napraforgó terméseredménye
(Állami Gazdaság, Veszprém, 1975.)

Kezelések	Dózis, kg/ha	Termés,	
		q/ha	%
Kezeletlen	—	9,43	100
FOLITRIX	8,5	11,83	125,45
FOLITRIX+NEVIROL®	8,5+0,1	13,31	141,14

7. táblázat

Napraforgó terméseredmények
(Üzemi kísérletek, 1977.)

Kísérlet helye	Dózis, kg/ha	Termés, q/ha		+ D, %-ban
		kezelt	kontroll	
Veszprém, ÁG ...	0,5	23,32	20,10	16,01
Kenderes	2×0,3	23,84	20,18	18,13
Mezőkövesd	1,0	29,50	26,55	11,15
Taktaharkány	1,0	29,20	26,92	8,46
Törökszentmiklós	1,0	18,18	17,04	6,69

ványanalitikai vizsgálatokat végeztünk, amelyek alapján megállapítottuk, hogy a kezelések a termés minőségét nem befolyásolják, a készítmény a betakarítás időszakára lebomlik. A terméseredményeket a 7. táblázatban foglaltuk össze.

Kísérletek az alkalmazási terület kibővítésére [17]

Kísérleteket végeztünk 1976—1977. években még paprika, szója, bab, szőlő, repce, alma, meggy kultúrákban. Az eredmények részletes ismertetésére e helyen nem térünk ki, de megállapítottuk, hogy a kezelések kultúránként eltérő mértékben javították a termésátlagokat,

paprika esetében 5%,
szója esetében 11%,
bab esetében 37%,
szőlő esetében 5%,
repce esetében 60%,
alma esetében 15%,
meggy esetében 50%

termésmennyiség növekedést kaptunk.

A kísérletek eredményeinek értékelése

A NEVIROL® 20 WP termésképződést stimuláló készítményünk mind üvegházi, mind szántóföldi körülmények között, a kísérletekben szereplő növénykultúrákban jelentős termésmennyiség növekedést biztosított.

A paradicsom terméseredményeit a virágzás időtartama alatt két ízben, 0,3 kg/ha készítmény kijuttatásával 10—20%-kal növeltük. A kezeléseket nemcsak háti, vagy szántóföldi permetezőgéppel végeztük, hanem a légi kijuttatás módját is kidolgoztuk.

Napraforgó, szőlő, repce, bab, szója kultúrák repülőgépes kezelésével — a fővirágzásban 0,5—1,0 kg/ha készítmény egyszeri kijuttatásával —, kultúránként különböző mértékű, de egyértelműen pozitív hatást értünk el.

Mivel a NEVIROL® 20 WP bármely, nem lúgos kémhatású más növényvédőszerrel vagy levéltrágyával kombinálható, kijuttatása szántóföldi géppel vagy repülőgéppel egyaránt megoldható, így alkalmazása a mezőgazdasági üzemek termelési technológiájába jól beilleszthető.

A kézirat beérkezett: 1978. április 12.

IRODALOM

[1] *Wareing, P. F.—Phillips, I. D. J.:* The Controll of Growth and Differentiation in Plants, Pergamon Press (1975).
[2] *Muromcev, G. Sz.—Agnyisztyikova, V. N.:* Gibberellinek, a növények hormonjai, Mezőgazdasági Kiadó, Bp. (1976).
[3] *Nádasy, M.:* Növényvédőszer kémia, Keszthely, 1975.
[4] *Hoffmann—Smith:* Science 109, 588 (1949).
[5] *US. Ruber Co.:* US. 2.556.665 (1951).
[6] *US. Rubber Co.:* Can. 519.684 (1955).
[7] *Teubner—Wittwer:* Science 122, 74 (1955).
[8] *Teubner—Wittwer:* Proc. Am. Soc. Hort. Sci. *69*, 343 (1957).
[9] *Moore, J. F.:* Am. Soc. Hort. Sci. *70*, 350 (1957).
[10] *Shibasaki—Inagaki:* Nogyo Oyobi Engei *37*, 1669 (1962).
[11] *Quentin—Zieliuski—Garren:* Proc. Am. Soc. Hort. Sci. *70*, 113 (1957).
[12] *Waddington—Teubner:* Proc. Am. Soc. Hort. Sci. *83*, 700 (1963).
[13] *Dinchy, A.:* Sci. Proc. Roy. Dublin. Soc. Ser. 141 (1968).
[14] 458. sz. Intézeti jelentés, NEVIKI (1974).
[15] 643. sz. Intézeti jelentés, NEVIKI (1975).
[16] 921. sz. Intézeti jelentés, NEVIKI (1977).
[17] 942. sz. Intézeti jelentés, NEVIKI (1977).

РЕЗЮМЕ

Осознав возможности повышения высокой урожайности, которые до сих пор в нашей стране не были должным образом использованы, в Институте Основной химической промышленности было разработано средство, стимулирующее оплодотворяемость цветов, и через это, образование завязи, и повышающее урожайность, выпущенное под названием НЭВИРОЛ 20 ВП (NEVIROL 20 WP). Применяя последнее в очень небольшом количестве (0,5—1,0 кг/га), средство обеспечивает значительное повышение урожайности на таких культурах, как помидоры, фасоль, подсолнечник, зеленый горох, соя, рапс, кислая вишня, и т. д.

SUMMARY

Having realized the possibilities of increasing high ieldswhich have not been adequately made in use of in our country so far — a preparation has been worked out at our Institute under the name of NEVIROL® 20 WP; it stimulates the fertilization process and through this, the setting of fruit, and the increase of yield.

Applied in very small quantities (0,5 to 1,0 kg/ha), ouer preparation provides the significant increase of yields on cultures like tomatoes, beans, sunflower, peas, soybeans, rape, sourcherries atc.

Enzimes és immunológiai módszerek alkalmazása növényvédőszer-maradékok meghatározására

KOVÁCSNÉ HUBER GYÖNGYI*
SZALONTAI GÁBOR*
PFEIFER GYULA*

Bevezetés

A növényvédőszerek bevonása az agrokémiába lehetővé teszi a nemkívánatos növényi kártevők felszámolását és módot ad a növény élettani folyamataiba történő beavatkozásra. Széleskörű felhasználásuk következtében a bioszférába jutásuk azonban lényegesen hozzájárult a környezetvédelmi gondokhoz. A különböző növényvédőszerek és bomlástermékeik ppm—ppt szinten történő mennyiségi és minőségi meghatározására vonatkozó fizikai, kémiai és biokémiai technikák kifejlesztése az utóbbi években a humánhigiénés vizsgálódás fókuszába került.

A már hagyományosnak tekinthető kromatográfiás, spektrometriás, potenciometriás analitikai megoldások alkalmazásával egyidejűleg új technikák vannak kibontakozóban, amelyek a biokémiai módszerek előnyös tulajdonságait, érzékenységét, szelektivitását hordozzák és nagyszámú minta növényvédőszer-tartalmának becslésére alkalmasak.

Jelen közleményünkben az egyre nagyobb körben alkalmazott enzimes és immunológiai módszerekről szólunk részletesen.

Enzimek alkalmazása maradvány mennyiségben jelenlevő anyagok meghatározására

Az enzimek biológiai katalizátorként működő proteinek, amelyek a legfontosabb életfunkciókat befolyásoló kémiai reakciókban vesznek részt. Adott szubsztrát** reakcióját még a szubsztrát izomerjeinek vagy hasonló szerkezetű szubsztrátok jelenlétében is képesek katalizálni. Az enzimek ezen tulajdonsága, specifitásuk, valamint azon képességük, hogy alacsony koncentrációban jelenlevő anyagok reakcióit katalizálni képesek, sokféle analitikai módszer kidolgozását teszi lehetővé [1, 2]. A leggyakrabban alkalmazott enzimek: kolinészterázok, dehidrogenázok, glukozidázok, hidrolázok, kinázok, lipázok, oxidázok, foszforilázok.

Az enzimreakciókat felhasználhatjuk szubsztrátok, aktivátorok, inhibitorok és az enzimek összetételének meghatározására. A korábbi években ezen technika egyik legnagyobb hátrányát a megfelelő tisztaságú enzimpreparátum elkészítése jelentette.

Ma nagyszámú, gyárilag előállított, nagy specifitású és aktivitású preparátum áll rendelkezésünkre, hozzáférhető áron.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

** Szubsztrátok az élő szervezetben található anyagok, amelyek kémiai átalakulását az enzimek katalizálják.

Így az enzimgátló növényvédőszerek ezen technikával történő meghatározása egyre jobban előtérbe kerül.

Az enzimreakció általános értelmezése

Az enzimreakció kinetikailag a Michaelis—Menten összefüggéssel értelmezhető:

$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E+P.$$

A szubsztrát (S) az enzimmel (E) átmeneti (ES) komplex vegyületet alkot, amely később P termékre és az enzimre bomlik. A reakció kezdeti sebességét az enzim és szubsztrát kezdeti koncentrációja (S_0, E_0), valamint az aktivátor és inhibitor mennyisége szabja meg. Az utóbbi kettő jelenlétében a következő összefüggéssel adható meg:

$$V_0 = \frac{V_{max}(S_0)}{K_m + (S_0)}.$$

A K_m az ún. Michaelis konstans

$$\left[K_m = \frac{(k_2 + k_{-1})}{k_1}\right].$$

Adott enzimreakciónál a reakció kezdeti sebessége a szubsztrát koncentrációjával nő, majd egy bizonyos felesleg elérése után további sebességnövekedése már nem tapasztalható. A reakcióban résztvevő anyagok mennyiségét kétféle módon határozhatjuk meg:

— a teljes változás mérésével, amely a keletkezett reakciótermék, vagy a reagálatlan kiindulási anyag kémiai, fizikai vagy enzimanalízisével végezhető el,

— az enzimreakció sebességének mérésével.

Első esetben nagymennyiségű enzim és kismennyiségű szubsztrát szükséges a viszonylag teljes reakció lejátszódásához. Az egyensúly beállítása után a mintában levő [S] szubsztrát mennyisége a keletkezett [P] termék mennyiségéből számítható abban az esetben, ha P kémiailag és fizikailag a szubsztráttól megkülönböztethető.

Ez a módszer szubsztrát analízisre alkalmas. Az enzim, aktivátor és inhibitor analízisére, mivel ezek elsősorban a reakciósebességre hatnak, a kinetikus módszer a megfelelő.

A kezdeti reakciósebességet, V_0, többféle hagyományos módon mérhetjük (a reakciótermék képződésével, a szubsztrát csökkenésével).

A reakciósebesség a szubsztrát (S), enzim (E), inhibitor (I) és aktivátor (A) koncentrációjának függvénye, méréséhez nem szükséges megvárni az egyensúly kialakulását.

A maximális érzékenység eléréséhez a legfontosabb reakció-paramétereket (pH, hőmérséklet, ionerősség) gondosan kell megválasztani. Az enzimreakció hőmérséklet-gradiense kb. 10%/°C.

A szubsztrátok mennyiségének meghatározása

Adott enzimkoncentrációnál az enzimreakció kezdeti sebessége a növekvő szubsztrát-koncentrációval növekszik, míg a szubsztrát olyan felesleget ér el, amely a reakciósebességre már nincs hatással. $K_m < 0{,}1$ tartományban a szubsztrátkoncentrációval az enzimreakció sebessége lineárisan változik, így a szubsztrát mennyisége meghatározható. A szubsztrátanalízis nagy érzékenységgel 10^{-6}–10^{-7} M koncentrációban elvégezhető.

Aktivátorok mennyiségének meghatározása

Az aktivátorok olyan vegyületek, amelyek az enzimeket katalizátorokká alakítják:

$$E_{inaktiv} + \text{aktivátor} \rightleftharpoons E_{aktiv}.$$

Az enzim aktivitása az aktivátor mennyiségének növelésével nő, majd egy bizonyos felesleg elérése után nem változik.

Az enzimreakció kezdeti sebessége arányos az aktivátor koncentrációjával, amely lehetőséget ad az aktivátor mennyiségének meghatározására.

Inhibitorok mennyiségi meghatározása

Az inhibitor az enzimreakció sebességét csökkentő anyag. Számos növényvédőszer: foszforsavészterek, karbamát inszekticidek [3, 4], fenoxiecetsavszármazékok [5], klórozott szénhidrogének [6, 7], fenilkarbamidok [8], valamint szervetlen kationok és anionok gátolnak bizonyos enzimfunkciót [9, 10] olymódon, hogy vagy az enzimmel, vagy az enzim-szubsztrát vegyülettel alkotnak komplexet:

$$E + I \rightarrow EI$$

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow P + E$$

$$+$$

$$I$$

$$\Vert$$

$$E - S - I$$

Általában az enzimreakció kezdeti sebessége a növekvő inhibitorkoncentrációval csökken, végül eléri a 0 értéket.

Ideális inhibitorkoncentráció esetén ez a csökkenés lineáris (0—70%-os gátlástartományban).

Az inhibitorok erősségét I_{50} értékkel fejezzük ki (az az inhibitorkoncentráció, amely a százalékban kifejezett enzimaktivitást felére csökkenti). A százalékos gátlást ($I\%$) ábrázolva az inhibitorkoncentráció függvényében a mintában levő inhibitor mennyisége számítható. A gátlási százalékot a következőképpen számoljuk:

$$I\% = \frac{V - V_I}{V_I} 100,$$

ahol V a reakció sebessége inhibitor nélkül,
V_I a gátolt reakció sebessége.

Az enzimreakciókra felépített maradékanalízist különböző analitikai technikákkal lehet elvégezni, melyek közül elsősorban a vékonyrétegkromatográfiát [11, 12, 13, 14, 15], gázkromatográfiát [16, 17, 18, 19], fluorometriát [20, 21], spektrofotometriát [22, 23, 24, 25] és potenciometriát [26] alkalmazzák. Az utóbbi években speciális enzimérzékeny elektródokat fejlesztettek ki [27, 28, 29, 30] és előtérbe került a nagynyomású folyadékkromatográfia [31, 32]. Különböző automatizált egységeket alkalmaztak szermaradékok mennyiségi meghatározására [33, 34, 35, 36].

A megfelelő analitikai módszer kiválasztását minden esetben az analízissel szemben támasztott pontossági, érzékenységi, idő- és költségigény szabja meg. A vékonyrétegkromatográfia egyszerűen kivitelezhető, identifikálásra és félmennyiségi meghatározásra jól alkalmazható.

Automatizált és folyamatos módszer kialakítására a rögzített enzimtartalmú ionszelektív elektródok, valamint fotometriás és potenciometriás módszerek alkalmasak. Az enzimtechnika elsősorban, mint kiegészítő technika screenvizsgálatokra alkalmas.

Az enzimreakciók analitikai alkalmazásánál a következő hibalehetőségekre kell felhívni a figyelmet:

a) Az analízis sikerét nagymértékben meghatározza a minta előkészítése, tisztítása. Az ún. „clean up" folyamatot minden esetben a választott analitikai technika és a peszticid minősége határozza meg. Pl. bizonyos növények (burgonya, tea, dohány) kolinészteráz bénító komponenseket tartalmaznak, amelyek a szerves foszforsavészter és karbamát vegyületek analízisét megnehezítik.

b) Vékonyréteg- és papírkromatográfiás módszerek kivételével (melyek az R_f értékek alapján peszticidek egymás melletti meghatározását lehetővé teszik) peszticidkeveréket tartalmazó minta analízise csak az előzetes elválasztás után valósítható meg.

c) Nehézséget jelenthet (különösen automatizált módszer esetében) az, hogy jónéhány növényvédőszer in vitro gyenge enzimbénító, s a megfelelő aktív analóg kialakítására van szükség (pl.: tiofoszforsavak — oxigénanalógok). Az ismertetett — kiküszöbölhető vagy nagymértékben csökkenthető — hibalehetőségek mellett számos előny az enzimreakciók alkalmazása mellett szól.

d) Elsősorban érzékenységük és specifitásuk az, amely a maradékanalízis követelményeit kielégíti: μg alatti mennyiségek mérésére alkalmasak. Ez azt jelenti, hogy a legtöbb kémiai módszernél érzékenyebbek. Az analitikai módszer érzékenységét erősen meghatározza az elemezendő minta természete. Az 1. táblázatban különböző eredetű mintákra vonatkozóan tüntettük fel az egyes módszereknek megfelelő alsó kimutatási határt. Egy növényvédőszercsaládon belül gyakran a homológ sor egy tagja aktív csak enzimreakció katalizálásra, a többi tag, vagy teljesen inaktív, vagy elhanyagolható sebességgel lép reakcióba az enzimmel.

e) Sok esetben az eredeti kiindulási vegyület erősebben gátló metabolitjainak meghatározását teszik lehetővé.

1. táblázat

Növényvédőszerek meghatározása különböző eredetű mintákban

Meghatározási módszer	Növényvédőszer	Minta	Kimutatási határok
Potenciometria	Paration, TEPP, Paraoxon	saláta	0,005—5,0 mg/kg
Titrimetria	Paration	levegő	1,0 mg/10 m³
Manometria	Dipterex	tej	0,75 mg/l
Kolorimetria	Systox	alma	0,6 mg/kg
	Trition, Sevin, Gution, Timet	barack	0,001—0,1 mg/kg
	Sevin, Trition, Paration, Malation	tej	0,008—0,3 mg/l
Fluorometria	Birlan, Diklorfosz, Mevinfosz	gabona	0,05—5 mg/kg
Papirkromatográfia	Szerves foszforsavészterek és	saláta	0,01—3 mg/kg
	karbamát inszekticidek	alma	
	(32 vegyület)	szamóca	
Vékonyrétegkromatográfia	Szerves foszforsavészterek	burgonya	0,2—4,0 mg/kg
	Paration, Malation, Diazinon	saláta	0,5—8 mg/kg

f) Az enzimreakciókkal kialakított technikák gyorsak és egyszerűek, és ami a jövő kutatási igényei szempontjából rendkívül fontos, automatikussá tehetők [37].

Immunológiai technika, mint a maradékanalitika vizsgálati lehetősége

Az immunológiai és szerológiai technika, az enzimtechnikához hasonló biokémiai analitikai megoldás. Nagy specifitása és viszonylag egyszerű megvalósítása miatt a jövő egyik fontos vizsgálati lehetőségének tartják.

Szigorú értelemben az immunológia azokkal a folyamatokkal és mechanizmusokkal foglalkozik, amelyek az egyén betegségekkel szembeni ellenállóképességét biztosítják (immun állapot) a szervezetbe bejutott kórokozók (antigének) kiküszöbölésével. A szerológia a biológiai tudomány azon ága, amely főként az ellenanyagtermelő antigének és a szervezetbe keletkezett ellenanyagok között lejátszódó reakciókat tanulmányozza. Az immunológiai és szerológiai technika elméleti alapjait és legfontosabb módszereit *Gary* [38], *Weiser* [39], *Nezlin* [40], *Nowotny* [41] és *Chase* [42], *Haekel* [43], *Pratt* [44] és *Alexander* [45] ismertették.

Általános elmélet

Ha idegen proteint, antigént injektálunk a kísérleti állatba, a szervezet speciális protein ún. ellenanyag termelésével válaszol. Ez a reakció nem pillanatszerű, az antigén adagolását követő megfelelő inkubációs periódus után észlelhető. Az antigén hatására a vérszérum tulajdonságai megváltoznak, amelyet ellenszérum (antiszérum) képződése jelez. Ez az ellenszérum abban különbözik a normál szérumtól, hogy akár in vivo, akár in vitro reakcióba lép az antigénnel. Az ellenszérum ezen tulajdonságát az antitestek hordozzák, amelyek az injektált antigén hatására képződnek a szervezet válaszaként. Legnagyobb mennyiségben és leghozzáférhetőbb formában a vérszérumban, a szérumproteinhez kötődve találhatók. Az antigének tehát erős immunválaszokat kiváltó vegyületek, általában természetesen előforduló nagy molekulák, rendszerint aminosav keverékek. Az antigenecitás feltétele, hogy az ellenanyagtermelő szervezet számára idegen és megkülönböztethető legyen.

Az immunológia helye a növényvédőszer-analízisben

Az immunológiai technikát az orvostudomány széleskörűen alkalmazza, a mezőgazdaságban az antigén-antitest reakciókat növénybetegségek diagnosztálására használják (patogén baktériumok és vírusok identifikálása).

Az antigén-antitest reakciót peszticidanalízisre elsőként *Centeno* [46] *Haas* és *Guardia* [47] alkalmazta. Rámutattak arra, hogy számos peszticid antigén anyagként működik, ha a megfelelő proteinhordozóhoz kapcsolódik [48]. A szerzők különböző protein-konjugátumokat hoztak létre. A DDT-t és metabolitját a DDA-t és a malationt bovinszérum albuminnal kapcsolták (BSA). Így létrehozták a DDT—BSA, DDA—BSA és malation—BSA antigéneket. Az így nyert antigénekkel nyulakban előállították a megfelelő ellenszérumot.

Megállapították, hogy a DDT és malation metabolitok ellenanyagai könnyen kialakulnak és ezen antiszérumok alkalmazásával — helyesen megválasztott technikával — mód nyílik egy adott növényvédőszer állati és növényi szövetekben történő kimutatására. A fenti vegyületekhez hasonlóan a karboxilamin-, vagy az aminná könnyen redukálható NO_2 csoportot tartalmazó molekulák alkalmasak proteinkonjugátumok kialakítására.

Ide sorolhatók a herbicidhatású amintriazolok, paration inszekticidek és néhány peszticid degradációs termékei: nitrofenolok, különböző anilinek. A keletkezett ellenanyag detektálására, az enzimreakciókhoz hasonlóan, különböző analitikai technikák alkalmazhatók (kromatográfia, fotometria, radiometria).

A módszerkiválasztás az analizálandó minta természetétől és az analízissel szemben támasztott igényektől függ (gyorsaság, pontosság).

Az immunológiai technika ppm—ppb mennyiségben jelenlevő anyagok meghatározását teszi lehetővé. A módszer előnye — az enzimreakcióhoz hasonlóan — specifitása, érzékenysége, automatizálhatósága. A módszer specifitása az ellenanyagtermelő növényvédőszer természetétől és a keletkezett antiszérum minőségétől függ. Hátrányként említendő az antiszérum bonyolult előállítása. Jónéhány antigén ellenszéruma azonban már kapható

és —30 °C-on több hónapig tárolható. Számuk feltehetően bővülni fog.

Az enzimreakcióknál ismertetett előnyökkel rendelkező technika egyszerű, gyors és automatizálható.

A kézirat beérkezett: 1978. április 12.

IRODALOM

[1] *Fishman—Schiff:* Anal. Chem. *48* (5), 322 R (1976).
[2] *Bowers—Carr:* Anal. Chem. *48*, 545 A (1976).
[3] *Corbett, J. R.:* The Biochemical Mode of Action of Pesticides Academic Press. London—New York, (1974).
[4] *Womzacott—Marchbanks:* Biochem. Soc. Trans. *3*, 102 (1975).
[5] *Geike, F.:* J. Chrom. 72 (1), 333—42 (1972).
[6] *Schechter—Hornstein—Adven:* Pest Controll Rec. *1*, 353 (1957).
[7] *Bogusz—Borkowski:* Analyst, *98*, 194 (1973).
[8] *Geike, F.:* J. Chromatogr. *87*, 199 (1973).
[9] *Guilbault, G. G.:* Enzymatic Methods of Analysis Pergamon Press. Oxford. (1970).
[10] *Örgen—Johanson:* Anal. Chim. Acta. *1*, 1 (1978).
[11] *Sadar—Guilbault:* J. Agr. Food. Chem. *19*, 357 (1971).
[12] *Ernst—Schuring:* J. Chromatogr. *49*, 325 (1970).
[13] *Geike, F.:* J. Chromatogr. *87*, 199 (1973).
[14] *Kovačičova—Masud—Bátora—Kovač:* Pestic, Sci. *2*, 101 (1971).
[15] *Mendoza—Schields:* J. Agr. Food. Chem. *21*, 178 (1973).
[16] *Kovačičova—Bátora:* Pestic. Sci. *4*, (5), 759 (1973).
[17] *Kovac—Markova—Kralik:* J. Chromatogr. *100* (1) 171 (1974).
[18] *Granmer—Peoples:* Anal. Biochem. *55*, (1), 255 (1973).
[19] *Somorin—Mavres—Skopera:* J. Chromatogr. *145* (1), 123 (1978).
[20] *Guibault—Kramer:* Anal. Chem. *37*, 1675 (1965).
[21] *Sadar—Kuan—Guilbault:* Anal. Chem. 42 (14) 1770 (1970).
[22] *Smith, R. L.:* Clin. Chim. Acta. *52* (3), 315 (1974).
[23] *Van Belle, H.:* Clin. Chem. *22* (7), 977 (1976).
[24] *Castello—Hatch—Bourke:* J. Lab. Clin. Med. *87*. (5), 903 (1976).
[25] *Robbins, Weber:* J. Agr. Food. Chem. *25*, (3), 688 (1977).
[26] *Gibson—Guilbault:* Anal. Chim. Acta. *76*, 245 (1975).
[27] *Baum—Ward:* Pestic. Chem., 2nd 1971, *4*, 215 (1971).
[28] *Crocket—Montalvo:* Anal. Chim. Acta. *66*, 259 (1973).
[29] *Koryta, J.:* Fundamentels and Applications of ISE's. Cambridge University Press, New York, (1975).
[30] *Rechnitz—Kobos—Riechel—Gebauer:* Anal. Chim. Acta, *94*, 357 (1977).
[31] *Ramsteiner—Hörmann:* J. Chrom. *104*, 438 (1975).
[32] *Fitzpatrick, F. A.:* Anal. Chem. *48*, 499 (1976).
[33] *Ott, E. D.:* J. Agr. Food. Chem.: *16*, 874—79 (1968).
[34] *Voss, G.:* J. Ass. Offic. Anal. Chem. *52*, 1027 (1969).
[35] *Horton—Lowe—Lieske:* Anal. Biochem. *78* 213—28 (1977).
[36] *Huber Gy.:* Kolinészterázgátló növényvédőszerek vizsgálata. 711. sz. NEVIKI jelentés.
[37] *Gochman—Bowie:* Anal. Chem. *48* (14) 1189 (1976).
[38] *Gary, D. F.:* Immunology, 2 nd ed., Cheshire. Melbourne, Austrália, (1970).
[39] *Weiser—Myrvik—Pearsall:* Fundamentals of Immunology. Lea-Febiger, Philadelphia, (1970).
[40] *Nezlin, R. S.:* Biochemistry of Antibodies. Plenum Press, New York, (1970).
[41] *Nowotny, A.:* Basic Exercises in Immunochemistry Springer—Verlag, New York, (1969).
[42] *Williams—Chase:* Method in Immunology and Immunochemistra. Academic Press. New York (1967).
[43] *Haekel, R.:* J. Clin. Chem. Clin. Biochem. *15* (5) 275 (1977).
[44] *Pratt, J. H.:* J. Steroid Biochem. *8*, 177 (1977).
[45] *Alexander—Rechnitz:* Anal. Chem. *46*, 1253 (1974).
[46] *Centeno—Hohnson—Sehon:* Int. Arch. Allergy Appl. Immunol. *37*, 1 (1970).
[47] *Haas—Guardia:* Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 129, 546 (1968).
[48] *Ogawa—Hashimoto:* Ger. Offen. *2*, 551, 576 (1976).

РЕЗЮМЕ

Авторами обсуждены энзиматические и иммунохимические методы, применяемые для определения остатков пестицидов. Самым значительным преимуществом этих методов является их специфичность и чувствительность. С помощью энзиматического метода могут быть определены также и такие пестициды, которые разлагаются на метаболиты, оказывающие тормозящее влияние на некоторые энзимы. Энзиматические и иммунохимические методы в случае большого числа образцов рекомендуются в качестве дополнительных методов. Они являются простыми, быстрыми и пригодными к автоматизации.

SUMMARY

A review is presented on the use of enzymatic and immunological techniques for pesticide residue analysis. One of the most important advantages of these methods is their specificity and sensitivity. Morever, enzimatic methods can detect pesticides that converted into metabolites with a high inhibitory potency.

The development of enzymatic and immonological techniques for pesticide analysis as supplemental methods for rapid screening and confirmatory test is encouraged. They are rapid, simple and can be automated.

A magnéziumos műtrágyázás gátló hatása a növények gombás betegségeire

KISS A. SÁNDOR*

Régóta ismert tény, hogy a különböző műtrágyák (elsősorban N, P és K) nemcsak a termés mennyiségét, minőségét és az érés idejét, hanem egyes betegségekkel szembeni fogékonyságot (ellenállóságot) is befolyásolják. Magnéziummal, illetve magnéziummal kiegészített nitrogénműtrágyákkal (Agronit) folytatott növénytermesztési kísérleteinknél nemcsak a termés mennyiségét, minőségét, hanem betegségellenállóságot növelő hatást is észleltünk, különböző növényeknél. *Kemenesy—Nyéki* [3] magnéziumos trágyázásnál azt találták, hogy a burgonya vírusfertőzöttsége csökkent. A vírusbeteg tövek száma átlagban 73%-kal volt kevesebb a magnéziummal kezelt parcellákon, mint a kontrollnál. A magnéziumkezelés hatására bekövetkező betegségellenállóság növekedés *Holmes* [2] szerint a szántóföldi rezisztencia fogalomkörbe tartozik. E csoportba sorolandók azok az esetek, amikor a környezeti feltételek megváltoztatásával (pl. trágyázás) a gazdanövény számára kedvező körülményt teremtve növeljük az ellenállóságot.

Korábbi magnéziummal kapcsolatos biokémiai vizsgálatainkból kiindulva arra a megállapításra jutottunk, hogy a rezisztenciális hatás okát a magnéziumnak a nitrogén turn over-re és az energia-forgalomra gyakorolt befolyásában kell keresnünk.

Kísérleti anyag és módszer

Kísérleteinket tenyészedényes és kisparcellás méretben a BVK Agrokémiai Kísérleti Telepén és a Komáromi Állami Gazdaságban üzemi méretben folytattuk. Jelzőnövénynek bab, cukorrépa, dohány, len és szőlő növényeket használtunk. A tenyészedényes és kisparcellás kísérleteknél mesterséges fertőzést (vizes gomba szuszpenzióval permetezés) is végeztünk.

A magnézium-kezelést 1%-os magnézium-szulfát-oldattal (400 l/ha) történt levélpermetezéssel, ill. magnézium-tartalmú nitrogén-műtrágyával (Agronit) történt vetés előtti (84 kg N és 3,5 kg Mg/ha) trágyázással végeztük. Különleges kezelést, vetés előtt 1%-os magnézium-szulfát-oldatban 5 órán át való áztatást is végeztünk len, dohány és bab jelzőnövényeknél. A kontroll növények magvait csak vízben áztattuk és a magvakat nedves talajba vetettük el. A kezelés módjára az eredmények ismertetésénél utalunk.

Következtetéseink helyességét alátámasztó fehérje frakcionálási és rozsdafertőzéssel szembeni ellenállóság összefüggést Pinto (Phaseolis vulgaris L.) babfajtával ellenőriztük. A rozsdagomba-fertőzést U. phaseoli-val végeztük és az ellenállóságot a szokásos fogékonysági jelzőkkel jellemeztük. A fehérje frakcionálást Sephadex G-150 gélkromatográfiával végeztük. Az összfehérjetartalmat mikro Kjeldahl-módszerrel meghatározott nitrogéntartalomból 6,25-dal való szorzással kaptuk. Az oldható fehérjét 0,5%-os nátrium-klorid oldattal a növényi homonegátumból négyszeres extrahálással, majd utána ugyancsak Kjeldahl szerint elemeztük.

* Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika

Eredmények

Cukorrépa. Cercospora beticolával szembeni (levéltrágyázás) ellenállóság fokozódást a Komáromi Á. G.-ban vizsgáltuk. Fertőzöttségi bonitálás foka (0—5 fokozat, az egyes fokozatok 20% fertőzöttséget jelentenek) a kezeltnél 1 fokozatú, míg a kezeletlen kontrollnál 3 fokozatú volt. A léziók száma a kezelés hatására az egyes leveleken 60—80%-kal kevesebb volt. Egyben a gyökértermés 5,2%-kal nőtt.

Pleospora betae Björl. (barnafoltosság) ellenállóság növekedést a Kísérleti Telepünkön mind alap, mind levéltrágyázással, mesterséges fertőzéssel vizsgáltuk. Azt találtuk, hogy míg a kezeletlen és csak N trágyázott kontrollok 29,8%-os fertőződést mutattak, addig a magnéziummal kezelteknél 14,5%, azaz a fertőzöttség csökkenés 48,6%-nak adódott.

Len. A palántavész (Phytium gombák) szembeni ellenállóság növekedést magnézium-szulfátos magkezeléssel értünk el. A kezelés hatására növekedett a kelési százalék (17,6%-kal) és csökkent az elpusztult tövek száma (61,6%-kal).

Bab. Mind a vetés előtti magkezelés, mind a későbbiek soráni levélpermetezés gátolta a babfenésedés (Colletotriechum lindemuthianum Sacc. et Magu) okozta megbetegedést mind a kelésnél (30%-kal), mind a fejlődés során. Kontrollnál egészséges 18%, kezeltnél 66%.

Dohány. A palántavész károsító hatásának csökkenését észleltük a magnéziumos magkezelés hatására. Az elpusztult tövek száma 70%-kal volt kevesebb a magnéziumkezeltnél és a megmaradt tövek is gyorsabban fejlődtek.

Paradicsom. Kloke [7] a Phytophtora és Botrytis károsító hatását vizsgálta magnéziumos alaptrágyázás hatására. Mindkét esetben az ellenállóság növekedését észlelte.

Szamóca. Nordby [9] azt találta, hogy a Botrytis okozta rothadás a magnézium-szulfátos levélpermetezés hatására 60%-kal csökkent. A csökkenés a magnéziumtartalom függvénye, melyre $y = 0{,}0000174\,x^2 - 0{,}026x + 13{,}3$ egyenletet adta meg, ahol y a penészes (Botrytis) gyümölcsök százaléka, x a levelek magnéziumtartalma μg-ban, 24 cm^2 felületre számítva.

Szőlő. A kísérleteket Kocsis Irma fajtával végeztük úgy, hogy a magnéziumot ($MgSO_4$) gombaölő permetezőszerhez és karbamidhoz (Supernit) kevertük 5 : 2 : 3 : 10 arányban. A permetezést ál-

talában kéthetenként végeztük. Kontrollnak magnéziummentes permetezést választottunk. Szőlőorbánctól a magnéziumos kezelés szinte mentes volt, bár a kontrollnál sem túl nagy a fertőzöttség.

Peronoszpóra-fertőzés a magnéziumos kezelésnél egyáltalán nem lépett fel. A kontrolltöveknél a gombaölőszer ellenére is kifejlődött, bár a termésre ennek károsító hatása nem volt.

Szürke rothadás (Botrytis cinerea Pers) kifejlődésének nagyon kedvezett a tartós nedves időjárás, így a kontrollon 80%-os volt a fertőződés, míg a magnéziummal kezeltnél 10% alattinak adódott. Megjegyezzük, hogy a magnéziummal kezeltnél a termés érése csaknem 2 héttel előtt következett be. Ezenkívül megfigyeltük a magnéziumkezelés hatásra bekövetkező levéllemez és nyél által bezárt szög növekedését (150—170°) a kontrollhoz (90—120°) képest. Így a lombozat fénykihasználása lényegesen megnőtt, ami a Mg enzimaktivitást fokozó hatásával párosítva eredményezte a korábbi érést. Ez egyezik *Clauss* [1] korábbi megfigyelésével.

Következtetések

A magnéziumnak a kísérleteinknél észlelt betegség-ellenállóságot fokozó voltát a fehérjeszintézisre és az energiaforgalomra gyakorolt kedvező hatásával próbáljuk magyarázni.

Méréseink szerint magnéziumos trágyázáskor minden esetben emelkedik a fehérjeszint. A magnézium fehérjeszintézist serkentő voltát borsó és köles jelzőnövényekkel, permetezőtrágyázás formájában is megállapítottuk [5].

A fehérjeszint állandósága vagy növekedése egymagában még nem elegendő feltétele az ellenállóság növekedésének. Szükséges a kismólsúlyú fehérjék mennyiségének (arányának) fokozott megléte. Ugyanis a gombafertőzéssel szemben a fiatal, sok kismólsúlyú fehérjét tartalmazó növény jobban ellenáll, mint az idősebb kevesebb kismólsúlyú fehérjével rendelkező. Ezen (szeneszcenciával összefüggő) megállapításunkat különböző korú Pinto bab levelek fehérje frakcióinak és a rozsdagomba uredospóráival szembeni ellenállóság függése alapján vontuk le [10].

A levelekben a molekulafrakciók aránya jellegzetesen megváltozott az öregedéssel. A nagymólsúlyú frakciók fokozódtak, a kismólsúlyú (oldható) frakciók szintjének csökkenése következett be, az öregedés alatt (kb. 40—60%-kal).

Ezekből az eredményekből az a következtetés vonható le, hogy a kórtani fogékonyság korrelációba hozható a szeneszcenciával, ill. a fehérje frakcióknak a nagy mólsúlyúak felé való eltolódásával. Feltételezhető, hogy a kismólsúlyú frakciók szintjének növekedése pozitív korrelációban áll az immunológiailag aktív frakciókkal. A fehérjeszint emelkedett volta — mint előzőekben láttuk — egymagában még nem elegendő kritériuma a rezisztencia fokozódásnak, ezért vizsgáltuk a fehérjefrakciók változását salátalevél magnézium-szulfátos permetezése után 24 órával. Azt találtuk, hogy a kismólsúlyú (oldható) frakciók szintje lényegesen jobban növekedett, mint az összfehérje koncentráció. Ez logikusan következik a fehérjeszintézis biológiájából is. Ezek a méréseink egyértelműen igazolták a magnéziumnak a fehérjeszintézis serkentésén keresztüli rejuvenáló hatását, amely rezisztencia faktorként is tekinthető. Ez a serkentés korrelációba hozható *Lipsic* [8] megfigyelésével. Lipsic szerint azok a burgonyafajták, amelyek ellenállók a Phytophtorával szemben 40%-kal is több fehérjét tartalmaznak, mint a fogékonyak. A burgonya Y-vírus ellenállósága egy fehérjeszerű vírus-inhibitor mennyiségével és aktivitásával pozitív korrelációban áll.

Ha a megnövekedett fehérjetartalomról csak azt fogadjuk el, hogy erőteljesebb növényegyedeket eredményez, akkor is ez jobb betegség-ellenállóságot jelent, legalábbis a gyengültségi parazitákkal szemben. A fehérjeszintézis energiát igénylő folyamat, melyet az ATP szolgáltat. Az ATP újraképződését és energiaátadását a magnézium serkenti. Hasonlóan a CO_2 fixálás is erőteljesebb magnéziummal való jó ellátás esetén [4].

A magnéziumnak ezen sokrétű kedvező hatása mind a fehérjeszintézisen (juvenilitás), mind egyéb vonatkozásban egyaránt szolgálja a növény erőteljes fejlődését ezen keresztül betegség-ellenállóságát, legalábbis a gombás betegséggel szemben.

IRODALOM

[1] *Clauss, J.:* Mezőgazdaság Kemizálása Ankét, Keszthely, (1975).
[2] *Holmes, F. O.:* Adv. Virus. Res. *2.* 1—30. (1954).
[3] *Kemenesy, E.—Nyéki, J.:* Növénytermelés *16.* 97—108. (1967).
[4] *Kiss, A. S.:* Kandidátusi értekezés, (1973).
[5] *Kiss, A. S.—Pozsár, B. I.:* Acta Agr. Hung. *24.* 61—65. (1975).
[6] *Kiss, A. S.—Rédi J.-né:* Magyar Mezőgazdaság, *30.* (11) 38. (1975).
[7] *Kloke, A.:* Land.-u Fortswirt, *108.* 58—65. (1963).
[8] *Lipsic, D. V.:* SzH. Biol. *7.* 886—894. (1972).
[9] *Nordby, A.:* Meld. Norges Landbruckshogskole, *48.* (18) 1—39. (1969).
[10] *Pozsár, B. I.—Kiss, A. S.—Oros, Gy.:* Mezőgazdaság Kemizálása Ankét, Keszthely, (1973).

A kézirat érkezett: 1978. augusztus 25.

РЕЗЮМЕ

При удобрении растений с магнием, или азотосодержащими минеральными удобрениями дополненными магнием, получилось не только повышение количества урожая и улучшение его качества, а также и усиление способности растений сопротивляться заболеванию. Это усиление экологической резистенции объяснялось автором косвенными и непосредственным путем влиянием магния на метаболизм азота, и через последние на ювенильность, и оборот энергии.

SUMMARY

Applying magnesium fertilizers and nitrogen fertilizers completed with magnesium not only the amount and quality of the crop increased but the resistance of plants against infection was also improved. This enhanced oecological resistance is tried to be proved directly and indirectly by the affect of magnesium on the nitrogen metabilism and by the role of the latter on the juvenility and energy circulation, respectively.

Keveréssel megvalósított diszpergálás mechanizmusa folyadék—folyadék rendszerben

SZABÓ MIKLÓS*

Bevezetés

Az ipari fejlődéssel a diszpergálás jelentősége egyre növekszik. Általánosan az alábbiak miatt alkalmazzák a diszpergálást:

— stabil diszperz rendszerek előállítása (pl. emulziók gyártása);
— fázisok közötti felületnövelés a transzport-folyamatok sebességének fokozása céljából.

Nagy különbség mutatkozik a diszpergált fázis méreteiben az említett két feladat között. A terméket jelentő stabil diszperziók előállításakor kívánatos, hogy a cseppek átmérői legalább 30 μm alattiak legyenek. A másik esetben a diszpergált fázist átmenetileg alakítják ki, hogy elősegítsenek valamely fizikai vagy kémiai folyamat lejátszódását. Miután az kellő mértékben végbement, a diszpergált fázis megszüntetéséhez alkalmas körülményeket alakítanak ki.

Ilyen esetekben a diszpergálást úgy vezetik, hogy a cseppek átmérői 10^3 μm feletti méretűek legyenek. Stabil diszperz rendszer kialakításának folyamatában a cseppek egyesülésének meggátlására legtöbbször adalékanyag szükséges. E cikk keretében ezen területtel és a hozzá kapcsolódó kérdésekkel nem foglalkozunk. Keverővel ellátott üstben a különféle erők hatására végbemenő diszpergálási folyamatok tanulmányozására egyszerűsített modellt használtunk. Az elméleti megfontolások alapján célszerűen azokat a legfontosabb erőhatásokat vettük figyelembe, amelyek a legnagyobb hatást gyakorolják a vizsgált rendszerben megvalósított diszpergálásra.

A diszpergálási folyamat jellemzőit két csoportra oszthatjuk; minőségi és mennyiségi tényezők. A minőségi tényezőként a diszpergált fázis átmérőjét vagy annak eloszlását, míg a diszpergálás mennyiségi tényezőjéül a létrehozott diszperzió térfogatáramát választjuk, E két tényező egymástól elválaszthatatlan. Az adott keverő rendszerre és anyagpárra és ezen jellemző értékek ismerete jelenti a legfontosabb adatokat a gyakorlat számára.

Kevert üstben megvalósított diszpergálás eddigi eredményei

A diszpergálási folyamatok tanulmányozására szolgáló tárgyalásmód megkívánta, hogy a rendszerben ható erőket vegyék számításba. *Calderbank* [1] e területről olyan jó összefoglalást adott, ami tartalmazta az irodalomban 1967-ig közölt eredményeket. Legutóbb *Judat* [5] összegezte azokat a legfontosabb dimenziómentes formában kifejezett erőpárokat, illetve fizikai tulajdonságokat, amelyeket felhasználhatunk a diszpergálás folyamatainak elemzésére:

$$\Phi = \Phi\left[\frac{d_p(N/V)^{0,4}}{\sigma^{0,6}},\ \frac{(N/V)\eta^5}{\sigma^4\varrho^2},\ \varepsilon_d,\ \frac{\eta_d}{\eta_c},\ \frac{\varrho_d}{\varrho_c}\right].$$

A két első csoport a dinamikus és a statikus erőhatásokat, míg a többi a fizikai tulajdonságokat fejezi ki.
A rendszerben ható erőket két csoportba oszthatjuk:

a) Felületi erők, melyek a diszpergálódás ellen hatnak a csepp gömb alakjának (minimális felületének) megtartásával, gátolva ezáltal a szétszakadáshoz vezető deformálódást.

b) Külső dinamikus erők, melyek a felületi erők (fázisok közötti felületi feszültség) ellen hatnak és a nagymérvű cseppdeformálódás létrehozásával előidézik a diszpergálódást.

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Vegyipari Műveletek Tanszék.

Egy csepp akkor szakad szét, ha olyan nagy külső dinamikus erőhatás éri, amelynek nagysága lényegesen felülmúlja az összetartó felületi erőhatást. A csepp nagymérvű deformálódáson megy keresztül mielőtt szétszakad.

A diszpergálás jellemzésére számos szerző az említett két erőt a fázisok közötti felületi feszültséggel, ill. a nyíró erőkkel veszi számításba [1, 2, 3, 4, 5]. Ezen erők hatásának egyensúlyaként létrejött legkisebb cseppátmérőt (vagy a végtelen idejű keverés hatására kialakult egyensúlyi cseppméret eloszlásból átlagolt ún. Sauter-féle átlagátmérőt) választják a rendszer minőségi jellemzőjének, amit az (1) egyenlettel tudunk leírni:

$$d_p = \text{konst.}\left[\frac{\sigma^{0,6}}{\varrho_c^{0,2}(N/V)^{0,4}}\right] \text{ (m)} \qquad (1)$$

A nyíró feszültséget kifejezhetjük [6]:

$$\tau = \text{konst.}\ \varrho_c\left[\frac{Nd_p}{V\varrho_c}\right]^{2/3} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}\text{)}.$$

Az (1) egyenletben szereplő együttható abszolút értékét számos szerző kisérletileg jelentősen eltérőnek találta, azok 10^2 nagyságrenden belül szórtak. *Fondy* és *Bates* [7] olvadt nátrium-kálium- és ásványolaj anyagpárokon kimérte a Sauter-féle átlagos átmérő és az alkalmazott különféle keverők kerületi sebessége közötti korrelációs összefüggést. Eredményeiket a következő egyenlettel fejezték ki:

$$d_{p\ \text{átl}} = \left[\frac{\text{konst.}}{(nd_{\text{kev}})^{1,8}}\right] \text{ (m)}.$$

A keverők teljesítményszükséglete típusonként változott, de a hosszú idejű keveréssel kialakult átlagos cseppátmérők értékei függetlenek voltak a teljesítményszükséglettől.

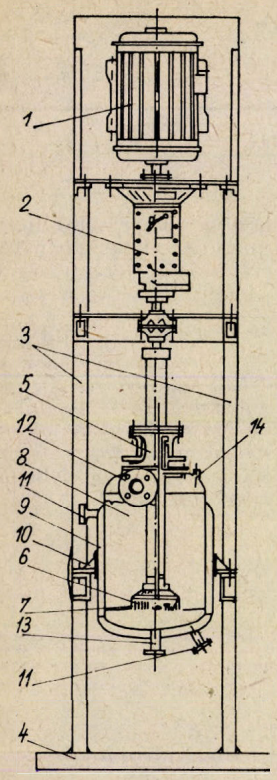
A diszpergálás folyamán kialakuló legkisebb cseppátmérők *Judat* kísérleti eredményei alapján [5] az azonos teljesítményszükséglettel (és eltérő kerületi sebességgel üzemeltetett) különféle típusú keverők esetén jelentősen eltértek egymástól. *Sprow* [14], *Weinstein* és *Treybal* [15] összefoglalást adtak e területről, de az főleg olaj-víz típusú rendszeren folyamatos és szakaszos működésű berendezésekben végzett kísérleti adatokból megállapított egyenleteket tartalmaz. Jelenleg még nem rendelkezünk olyan kielégítően megalapozott elmélettel, aminek alapján egységesen tudnánk tárgyalni a diszpergálási folyamatokat. E hiányosság onnét származik elsősorban, hogy még nem ismerjük eléggé a kevert rendszer hidrodinamikáját, geometriai viszonyait, a cirkuláltatott térfogatáramokat, de különösen a diszpergálási folyamatokban szerepet játszó erőhatásokat.

Keverővel ellátott edényben a keverő teljesítményszükségletének mintegy 75%-a válik hatástalanná a keverő közvetlen közelében [8]. Ennek megfelelően a diszpergálási folyamatok túlnyomóan a keverőfejben és annak közvetlen közelében játszódnak le.

A kísérleti berendezés

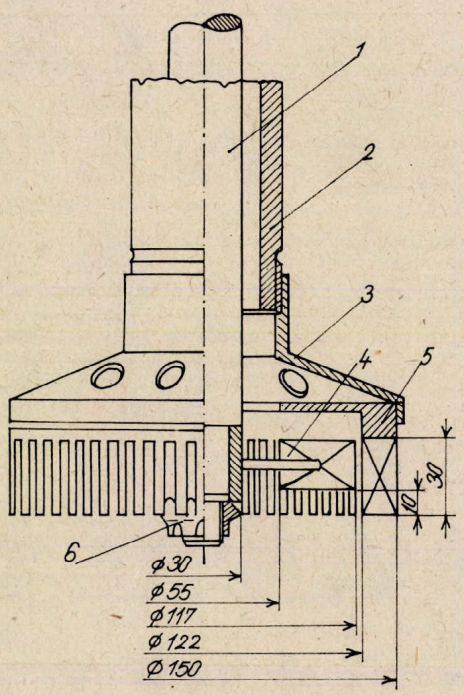
Minden kísérletet szakaszos működésű, 20 literes, 6 lapátos tárcsás turbinakeverővel ellátott edényben végeztünk. A turbinakeverők kétoldali lapátozásúak voltak, nyitott és félig zárt típusú kivitelben. A keverő kerületi sebességét 3...25 m.s^{-1} értéktartományban tudtuk változtatni 8 fokozatú sebességváltóval. A kevert folyadék örvényképződésének kiküszöbölése céljából a forgó keverőt álló réselt koszorúval vettük körül. A keverő berendezést az 1. és 2. ábrákon mutatjuk be.

mkl



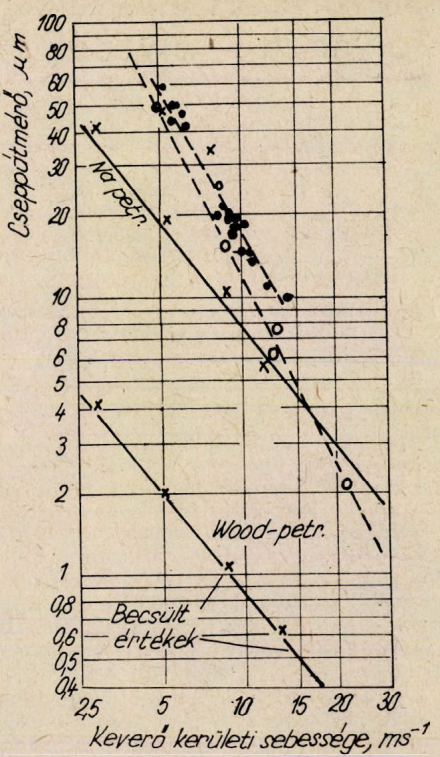
1. ábra. A kísérlethez használt keverőberendezés

1 elektromotor; *2* sebességváltó; *3* állvány (60×10 mm); *4* talpazat (110×50 mm); *5* tömszelenceház (26×80 mm); *6* álló réselt koszorú (150 mm); *7* turbinakeverő (115 mm); *8* edény (270×3×450 mm); *9* köpeny (500×3×350 mm); *10* tartó (40×40×6 mm); *11* peremkötés (20 mm); *12* töltőcsonk (70 mm); *13* ürítőcsonk (15 mm); *14* hőmérő védőcső (20 mm)



2. ábra. A keverő és az álló réselt koszorú

1 keverőtengely (25×800 mm); *2* csőtengely (60×10×350 mm); *3* csatlakozóelem (150×60×64 mm); *4*, 6 lapátos turbinakeverő (115×20 mm); *5* réselt álló koszorú (150×14×40 mm); *6* koronás anya



3. ábra. A cseppátmérők — keverő kerületi sebessége közötti összefüggés

– – • – – Fondy és Bates kísérleti adatai a Sauter-féle cseppátmérőkre olvadt Na és olaj rendszerben
– – ○ – – kísérleti adataink a Sauter-féle cseppátmérőkre olvadt Na és olaj rendszerben
——— a (6) egyenlettel számított legkisebb cseppátmérők olvadt Na, olvadt Wood-fém és olaj rendszerben
× kísérleteinkkel megállapított legkisebb cseppátmérők olvadt Na, olvadt Wood-fém és olaj rendszerben

Minden kísérletben 10 l petróleumot és 0,5 kg olvadt fémnátriumot vagy 0,15 kg olvadt Wood-fémet használtunk fel. A fémek oxidálódásának kiküszöbölésére nitrogén védő atmoszférát alkalmaztunk. A keverő teljesítményszükségletét a villanymotor által felvett hasznos teljesítmény meghatározásával állapítottuk meg. Külön megmértük a sebességváltónál, csapágyaknál fellépő energiaveszteséget. A felhasználásra kerülő olvadt fémet a keverőfej felső részének közelébe, a szívott folyadékáramba adagoltuk. 50 ml mintát vettünk megadott időközönként és lehűtéssel gondoskodtunk a cseppek megdermedéséről. A mintáról átvilágítós típusú fénymikroszkópon cseppfelvételeket készítettünk és azokat felnagyítottuk. A cseppátmérők pontos meghatározásához a mikrométerskálát is esetenként lefényképeztük. Az átlagos szemcseátmérő meghatározásához 400—1000 darab részecske méretét határoztuk meg a pontosabb átlagos átmérő és az átmérőeloszlás megállapítására.

Kísérleti eredmények

A kísérletek legfontosabb eredményeit a 3. ábrán közöljük, ahol feltüntettük a kísérleti adatokat, és a javasolt egyenlet felhasználásával számított értékeket. Összehasonlításként feltüntettük *Fondy* és *Bates* [7] kísérleti eredményeinek adatait is. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a legkisebb és a Sauter-féle átlagos átmérők értékei arányosak a keverő kerületi sebességével.

Fenomenológikus elemzés és tárgyalás

A kísérleti eredmények értékeléséhez figyelembe vehetjük a disszipálódott energiával vagy a rendszer turbulenciájával egyensúlyban kialakult következő cseppátmérőket:

a) legkisebb,
b) átlagos,
c) legnagyobb átmérők.

A diszpergálódás folyamán, mielőtt az egyensúlyi állapot beállna, az átlagos és a legnagyobb átmérők változnak és csupán a legkisebb átmérők maradnak azonosak. Ennek megfelelően a legkisebb átmérőértékeket választhatjuk előnyösen minőségi jellemzőnek és ezen értékeket hozhatjuk gyakorlati kapcsolatba a disszipálódott energiával.

A kísérleti eredmények nem erősítették meg az (1) egyenlet általános érvényességét.

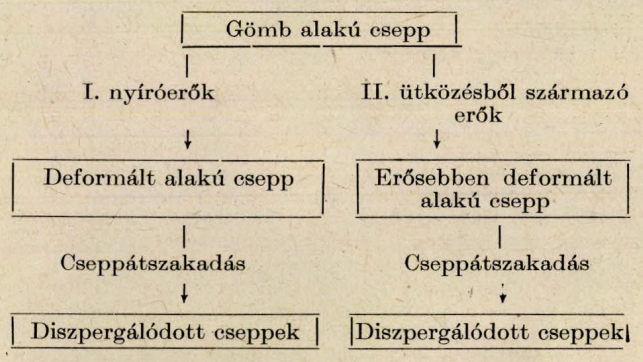
Nagymértékű eltérések adódtak a kialakult legkisebb cseppátmérők között a nátrium- és Wood-fém-petróleum anyagpárok esetében. Nevezetesen a Wood-fém részecskék átmérői mintegy 10-szer kisebbek voltak, mint amit a nátriumfém esetében határoztunk meg. A felhasznált két anyagpár fizikai tulajdonságai között a sűrűségekben van a legnagyobb eltérés, így nyilvánvaló ennek nagy fontossága a diszpergálás folyamatában. Ebből kiindulva feltételezzük, hogy ebből a sűrűségkülönbségből származó olyan erő is hat, amely kiemelkedően nagy szerepet játszik a cseppek szétszakadásában. Ha a sűrűségkülönbség miatt fellépő erőt, a fázisok közötti felületi feszültségből származó erővel hasonlítjuk össze, akkor a csepp szétszakadásának jellemzésére a keverési *Weber*-számot kapjuk:

$$We_{kev} = \left[\frac{v_{kev}^2 \Delta\varrho d_p}{\sigma}\right] \quad (—) \qquad (2)$$

E dimenziómentes szám azt a fizikai tartalmat fejezi ki, hogy olyan hatásos ütközés lép fel a csepp és a szilárd felület között, ami a csepp szétszakadásához vezet. Ilyen ütközésnél a csepp először rendkívüli mértékben deformálódik, és több kisebb részecskére szétesik. E folyamat a kavitációs jelenségre hasonlít, de attól eltérő módon játszódik le. A kavitációs szám [9] tartalmilag az említett keverési *Weber*-számhoz nagyon hasonló. A dimenziómentes *Weber*-számból ha kifejezzük a d_p értékét, az összefüggés nagyon jó egyezésben *van Fondy* és *Bates* kísérleti eredményeivel. A We-szám kifejezésében a keverő kerületi sebességének hatványkitevőjében mutatkozik eltérés: elméletileg olyan mechanizmus elképzelése mellett, amikor a diszpergálás csak a cseppek és szilárd felület közötti hatásos ütközések révén megy végbe. Elméletileg 2, és ezzel szemben gyakorlatilag megállapított 1,8 hatványkitevő érték adódik.

Elvben intenzív sebességfluktuációval rendelkező örvénylő részecskék között ütközés és olyan mérvű nyíró erő is felléphet, amelyek meghatározzák a diszpergálódást, de ezeket a hatásokat is magába foglalja a keverési *Weber*-szám. A vizsgált rendszerben e hatások alárendelt jelentőségűek és a keverő kerületi sebességének négyzetével arányosak.

Az előzőekben kifejtett tárgyalás alapján a cseppek szétszakadását a nyíró- és szilárd felülettel való ütközésből származó erőhatásokra vezettük vissza. Egy csepp diszpergálódási folyamatára a következő egyszerűsített sémát adhatjuk,meg:



A diszpergálási folyamat hajtóerőit a sémában I. és II. részekre bontottuk, melyek a valóságban főleg a cseppek felé irányuló impulzustranszportot hoznak létre.

Turbulens áramlás létrejöttét a közeg kis térfogatelemeinek vagy részecskehalmazainak az átlagsebesség nagyságától és irányától eltérő mozgása okozza. E részecskehalmazok kiterjednek. A folyadék-folyadék rendszerben keveréssel megvalósított diszpergálás esetén a folytonos és diszpergált fázis együtt áramlik. Tekinthetjük úgy a rendszert, hogy a folytonos fázis magával ragadta a diszpergált cseppeket. Erősen turbulens áramlás esetén a folytonos fázis részecskehalmazainak sebességfluktuációja a cseppeket „dinamikus lökésekkel" bombázza.

Ez a cseppek felé irányuló impulzustranszportot jelent, amit a (3) egyenlettel fejezhetünk ki [10, 11]:

$$\tau = \text{konst} \cdot \varrho(v')^2. \quad (\text{kg} \cdot \text{m} \cdot {}^{-1}\text{s}^{-2}) \qquad (3)$$

A vizsgált rendszerben a folytonos közeg részecskehalmazainak sebességfluktuációjából eredő cseppek felé irányuló impulzustranszportja (ez a különféle tömegű és sebességű részecskehalmazok teljes energiaspektrumát jelenti) nyírófeszültséget hoz létre. E hatásból származó nyírófeszültség előidézheti a cseppnek a szétszakadáshoz vezető nagymérvű deformálódását. E hatás eredményeként megvalósult diszpergálódás a fluktuáló részecskehalmazok sebességének négyzetével arányos. A vizsgált rendszerben — annak ellenére, hogy erősen turbulens tartomány is előfordul — e hatásból származó diszpergálódás vagy e hatásnak esetleges más hatásokat erősítő befolyása a diszpergálódás végbemenésére — úgy véljük — mérsékelt hatású. Ez a fluktuáló részecskehalmazok kis tömege miatt van így. Ha a cseppek sűrűsége jóval nagyobb a folytonos fázisénál, akkor különösen alárendeltté válik a két áramló fázis közötti impulzustranszportból létrejött diszpergálódás mértéke.

A (3) egyenletet a *Kolmogorov* elméletből [12] kiindulva a rendszerben izotróp turbulens mező feltételezése mellett alkották meg.

Amint azt a korábbiakban már említettük, a cirkuláltatott folyadék áramában a legmagasabb energiasűrűségi szint közvetlenül a keverő külső éle körül van. E zónában a folyadék sebessége megközelítheti a keverő kerületi sebességének értékét:

$$v = d_{\text{kev}} \pi n \qquad (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

A keverő által cirkuláltatott térfogatáramra vonatkoztatott disszipált energia alkalmasabb arra, hogy azt hozzuk közvetlen összefüggésbe a kialakuló jellemző cseppátmérővel, mint az edényben lévő összfolyadék térfogatára vonatkoztatott disszipálódott energiát.

A keverő által keringetett térfogatáramot behelyettesítve az (1) egyenletbe, erős turbulens mező feltételezése mellett, amikor a keverési Euler-számot állandó értékűnek tekinthetjük, a következő (4) egyenletet alkalmasnak találtuk az összefüggés leírására:

$$d_p^{-1} = C_1 \left[\frac{\varrho_c^{0,2} N^{0,4}}{\sigma^{0,6} d_{\text{kev}}^{1,2}} \right] \quad (\text{m}^{-1}). \qquad (4)$$

Ha a diszpergálódó fázis nagyobb sűrűségű, mint a folytonos, keverés esetén szükségszerű, hogy ütközés jöjjön létre a diszpergálódó cseppek és a keverő szilárd felülete között. Ezen erő hatására kialakuló legkisebb cseppátmérőt kifejezhetjük az (5) egyenlettel, ha a csepp szétesése ellen a felületi feszültségből származó erőhatást vesszük tekintetbe:

$$d_p^{-1} = C_2 \left[\frac{n^2 d_{\text{kev}}^2 \Delta\varrho}{\sigma} \right] \quad (\text{m}^{-1}) \qquad (5)$$

A rendszerben a felületi feszültséggel szemben a két erő együttes hatására létrejövő diszpergálást jellemző legkisebb cseppátmérő értékét a (6) egyenlettel tudjuk számítani a (4) és (5) egyenlet összegezésével:

$$d_p^{-1} = \left[C_1 \frac{\varrho_c^{0,2} N^{0,4}}{\sigma^{0,6} d_{\text{kev}}^{1,2}} + C_2 \frac{n^2 d_{\text{kev}}^2 \Delta\varrho}{\sigma} \right] \quad (\text{m}^{-1}) \qquad (6)$$

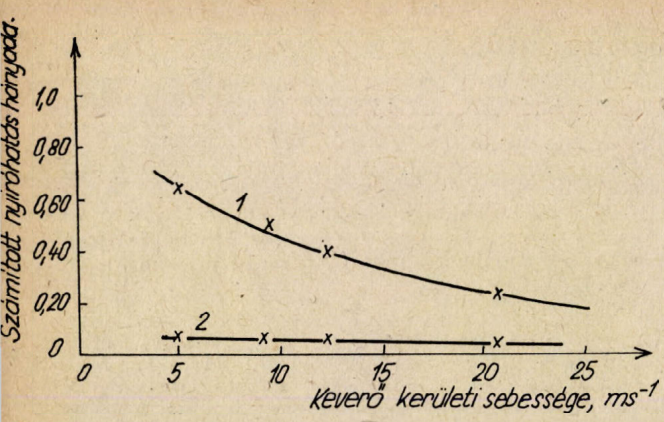
A 3. ábrán összehasonlításképpen tüntettük fel a kísérletileg megállapított (x jelöléssel) és a javasolt (6) egyenlettel számított (— jelöléssel) legkisebb cseppátmérőket. Az együtthatók kísérletileg megállapított értékei:

$$C_1 = 30{,}7; \quad C_2 = 6{,}5 \qquad (—)$$

Az együtthatók értékei közötti eltérés rávilágít arra, hogy az ütközésből származó erőhatás a vizsgált rendszerben ötszörte hatásosabb a diszpergálásra, mint ami a nyíró feszültségből származik. A diszpergált és folytonos fázisok közötti relatív sebességkülönbségből származó nyírófeszültség értéke a keverő kerületi sebességével arányosan növekszik és rohamosan csökken a két fázis közötti sűrűségkülönbség és a cseppátmérő csökkenésével.

Figyelembe véve azt, hogy az általunk vizsgált rendszerben a keverő kerületi sebessége 5 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ felett volt, a cseppek végső egyensúlyi átmérői olyan értéktartományba esnek, mint az energiát disszipáló örvények mérete (5—15 μm) [13].

Nyilvánvaló, hogy ezen örvények dinamikus lökéseinek [(3) egyenlet] nagyobb hatása van a diszpergálásra, mint a két fázis sebesség különbségéből származó nyíró feszültségnek. Ha a diszpergálódó fázis sűrűsége lényegesen nagyobb a folytonosénál (ez azt jelenti, hogy a cseppek tömege sokkal nagyobb) a folytonos fázis örvényeinek dinamikus lökései csak kismértékben tudják a cseppet deformálni. Feltételezzük, hogy a fluktuáló örvényeknek a diszpergálódásra kifejtett hatása a $[\varrho_d/\varrho_c]$ szimplextől is függ. Amikor a folytonos fázissal elragadott cseppek a keverő éléről elszakadnak, gyakorlatilag annak sebes-



4. ábra. A rendszerben a diszpergálást okozó teljes feszültségtartalom készletből a nyíró feszültségre eső számított hányad különféle kerületi sebességeknél

1 Na — petróleum; *2* Wood-fém — petróleum

ségére felgyorsulva hagyják el azt. Ha a keverő éle köré álló merev felületet helyezünk, akkor a kiáramló folyadékáram szükségszerűen nekiütődik. Ezen ütközés valószínűsége a diszpergálandó fázis sűrűségének fokozásával növekszik a tehetetlenség folytán, a többi paraméter állandó értéken való tartása mellett. A szilárd felülettel végbemenő ütközésnél a cseppek impulzus készlete rohamosan nő a sűrűségkülönbség és a keverő kerületi sebességének fokozásával. Gyakorlatilag ilyen ütközések történnek a keverő belsejében is.

Ilyen ütközések hatását vizuálisan is észleltük, amikor üvegedényben víz—higany anyagpárral végeztünk kísérleteket. Az üvegedény falán a forgó keverő magasságában (l. a 2. ábrát) fém gyűrű volt látható, ami a Hg-cseppek ütközéséből alakult ki.

A 4. ábrán a nyíró feszültségből származó hatás hányad számított értékeit tüntettük fel a keverő kerületi sebességének függvényében Na- és Wood-fém—petróleum anyagpárra. A Wood-fém esetén különösen szembetűnő az ütközési hatás uralkodó hatása.

Feltételezzük, hogy az ütközések fontos szerepének a bevezetésével valamelyest csökkenteni tudtuk a diszpergálási folyamatok elméletében fennálló hiányosságokat, és ez némi előnyt is nyújthat ilyen típusú műveleti egységek tervezéséhez.

A kézirat beérkezett: 1977. szeptember 26.

Jelölések

d	átmérő	L
n	fordulatszám	t^{-1}
N	teljesítmény	ML^2t^{-3}
v	sebesség	Lt^{-1}
v'	sebesség fluktuáció	Lt^{-1}
V	térfogat	L^3
Δ	különbség	—
σ	felületi feszültség	Mt^{-2}
ε	fázis térfogathányad	—
Φ	függvény	—
ϱ	sűrűség	ML^{-3}
τ	nyíró feszültség	$ML^{-1}t^{-2}$
τ'	fluktuációs nyíró feszültség	$ML^{-1}t^{-2}$
η	dinamikus viszkozitás	$ML^{-1}t^{-2}$

Indexek

c	folytonos
d	diszpergált
kev	keverő
p	részecske vagy csepp

IRODALOM

[1] *Calderbank, P. H.:* In „Mixing" (UHL, V. W.—Gray, J. B.) vol. 2. Academic Press, New York, London, 1967.

[2] *Clay, P. H.:* Proc. Acad. Sci. (Amsterdam), 43, 852, (1940).

[3] *Endoh, K.—Oyama, Y.:* Inst. Phys. Chem. Res. Sci. Papers, (Tokyo), 52, 131, (1958).

[4] *Calderbank, P. H.:* Trans. Inst. Chem. Engrs. (London), 36, 443, (1958).

[5] *Judat, H.:* Chem. Ing. Techn., 47, 307, (1975).

[6] *Batchelor, G. K.:* Proc, Cambridge Phil. Soc., 47, 359, (1951).

[7] *Fondy, P. L.—Bates, L. R.:* A. I. Ch. E. J., 9, 338, (1963).

[8] *Fatt, L.—Tashina, M.:* Alkali Metal Dispersions. van Nostrand, Princeton, N. J., 1961.

[9] *Rouse, H.:* Engineering Hydraulics. J. Wiley, New York, 1950.

[10] *Hinze, J. O.:* Turbulence. McGraw—Hill, New York, 1959.

[11] *Davies, J. T.:* Turbulence Phenomena. Academic Press, New York, London, 1972.

[12] *Kolmogorov, A. N.:* Compt. Rend. Acad. Sci U.S.S.R., 30, 299, (1941), 32, 19, (1941).

[13] *Schwartzberg, H. G.—Treybal, R. E.:* Ind. Eng. Chem., Fund., 7, 6, (1968).

[14] *Sprow, F. B.:* Chem. Eng. Sci., 22, 435, (1967).

[15] *Weinstein, B.—Treybal, R. E.:* A. I. Ch. E. J., 19, 304, (1973).

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе показывается механизм процесса диспергирования, протекающего в аппарате с мешалкой. Автор показывает, что кроме напряжения среза, возникающего в перемешивающем устройстве, на процесс диспергирование существенно влияют и силовые взаимодействия в результате столкновений диспергированных частиц. В литературе для описания диспергирования используется величина рассеивающейся энергии, отнесенной к полному объему перемешивающего оборудования. В работе показывается, что учет рассеивающейся энергии, отнесенной к всему циркулирующему объемному потоку дает возможность более точного описания. Экспериментальные данные показывают, что силовое взаимодействие в следствие различия между плотностями сплошной и диспергированной фаз играет существенную роль в образовании частиц наименьшего размера.

SUMMARY

Mechanism of the dispergation in a mixed volume of a vessel was invertigated the break-up of drops is regarded as the results of shear stress and the collisions of the dispersed particles. For the haracterisation of dispergation effect in technical literature the energy dissipated per unit volume of fluid in the vessel is used.

As it is suggested the effect of dispergation may be more descibable by using the enrgy dissipated per unit volume of circulated fluid. It is shown by experimental data that the force due to the difference between the densities of the continuous and dispersed phases has an important role in the formation of the smallest drops.

Különbségi konduktometriás titrálókészülék az analitikai kémiában

IKRÉNYI KÁROLY*

Bevezetés

A kereskedelemben kapható titrálókészülékek általában potenciometriás módszerrel jelzik a titrálás végpontját. Nem minden titrálási reakcióhoz lehet azonban megfelelő indikátor elektródot találni, az egyes ionszelektív elektródok alkalmazása — a titrálási közegtől és a zavaró ionok jelenlététől függően — korlátozott. Általánosan használható végpontjelzési módszert kerestünk, ez vezetett a különbségi konduktometriás titrálókészülék elkészítéséhez [1].

Általában elmondható, hogy a titrált oldat elektromos vezetésének változása a titrálás során más, mint a túltitrálási szakaszban, a titrálás végpontját a titrálási görbén megjelenő szignifikáns jelváltozás (töréspont, lépcső, csúcs) jelzi. A különbségi módszer lehetővé teszi, hogy a kapott jel csak a titrálási reakcióra legyen jellemző, más hatásokat (alapoldat hatása, hőmérséklet változása, hígulás stb.) kiküszöböli a kompenzáció révén. Emellett mód nyílik differenciális végpontjelzésre, valamint két komponens meghatározására egy titrálásból. A különbségi konduktometriás titrálókészülékkel sav-bázis, redoxi, csapadékos és kelatometriás titrálásokat végezhetünk vizes és nem vizes közegben, extrém savas vagy lúgos oldatokban, valamint színes és zavaros oldatokban is.

A különbségi konduktometriás titrálókészülék egy Radelkis OK-110 különbségi regisztráló konduktométerből, OP-930 kettős titrálószer-adagoló egységből, két megközelítően egyforma cellaállandójú platina elektródpárból, két titráló edényből és kettős mágneses keverőből áll. A két dugattyús büretta adagolása szinkronizált a regisztráló papír előtolásával, így a regisztrátumon a két titrált oldat elektromos vezetésének különbsége jelenik meg az adagolt mililiterek függvényében. A készüléket az analitikai kutatómunkára való felhasználása mellett rutin vizsgálatoknál, sorozatelemzéseknél lehet előnyösen használni. A következőkben néhány iparágban történő alkalmazását ismertetjük azzal a céllal, hogy a mindennapi ellenőrző elemzési igényt az eddigi módszerekhez képest gyorsabban és pontosabban lehessen kielégíteni.

Bár a különbségi konduktometriás titrálókészülék többféle végpontjelzési módszert tesz lehetővé, az alkalmazott analitikai vizsgálatok során a differenciális és a megelőző kiszorításos módszer bizonyult a legcélszerűbbnek. A differenciális végpontjelzés a Cox-féle titrálási elvet követi [2], ahol a két büretta kis eltéréssel (20—60 μl) adagolja a titrálószert, így az elektromos vezetési jel koncentráció szerinti első deriváltját regisztráljuk. A megelőző kiszorításos módszernél az egyik titrálandó oldatból eltávolítjuk a meghatározandó komponenst (lecsapás, maszkírozás stb.), a másikból nem, a két oldat közötti különbséget mérjük.

* Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest

A titrálási görbén a végpontot grafikusan határozzuk meg, ennek vetülete az abszcisszán mutatja a mérőoldat fogyását, az ordinátán a Δ-val jelölt különbségi konduktometriás jel látható. Ennek Siemensekben kifejezett abszolút értéke az aktuális kísérleti körülményektől (a meghatározandó ion fajtája és koncentrációja, elektródok cellaállandója, mérési tartomány, titrálási differencia, hőmérséklet stb.) függ, a titrálás végpontjára nem jellemző, ezért az ábrákon nem tüntettük fel. A végpont kiértékelése szempontjából csak a végpont környezetében kialakuló egyértelmű és határozott jelváltozás fontos.

A mérések szórását a standard deviáció relatív értéke alapján adjuk meg:

$$s = \pm\sqrt{\frac{\Sigma(x-\bar{x})^2}{n-1}},$$

ahol $x-\bar{x}$ az egyes méréseknek a mérések átlagától való eltérése,
n a mérések száma.

A szórást kis számú (kevesebb mint tíz) párhuzamos titrálás alapján számítottuk, hiszen az alkalmazott analitikai sorozatelemzések (pl. gyári ellenőrző vizsgálatok) esetében az elemzések gyorsasága miatt nem végeznek sok párhuzamos titrálást. A szórásértékek mellett ezért feltüntetjük a titrálások számát (n), amelyek alapján számoltunk.

Kísérleti rész és az eredmények értékelése

Az alábbiakban néhány fontos iparág rutinelemzési módszereinek javítását szeretnénk bemutatni. Ezek a feladatok általában titrimetriás megoldást igényelnek, mivel az oldatok magas koncentrációban tartalmazzák a meghatározandó komponenseket. A módszerek kidolgozása során különös figyelmet fordítottunk arra, hogy a titrálások termelékenységét növeljük. Erre példa: egy titrálásból két komponens meghatározása (tandem titrálás), vagy különböző komponensek meghatározása ugyanazzal a titrálószerrel.

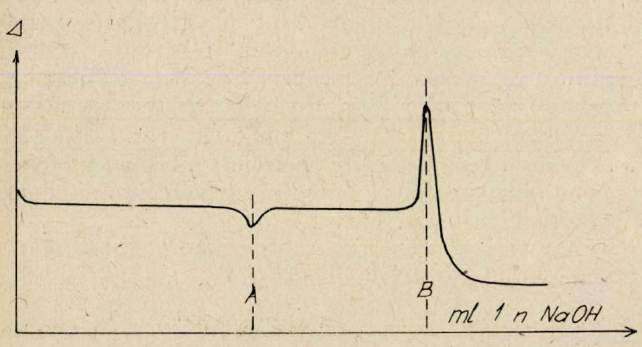
A titrálásokat általában 110 ml térfogatban végeztük, a titrálás sebessége homogén reakcióknál (sav-bázis, redoxi és komplexometriás titrálások) 20 μl/s, heterogén reakcióknál (csapadékos titrálások) 10 μl/s volt. Differenciális végpontjelzés esetén általában 40 μl titrálószert adagoltunk az egyik titrálandó oldatba, a műszer mérési tartományát 3, illetve 10 mS értékre állítottuk, sima (nem platinázott) elektródokat használtunk.

Timföldgyári aluminátlúgok meghatározása

A Bayer eljárással dolgozó timföldgyárakban különböző töménységű aluminátlúgok (sűrűlúg, retúrlúg, mosófolyadék stb.) összetételét kell ellenőrizni. Az alábbi módszer a legfontosabb komponensek ($NaOH$, Na_3AlO_3, Na_2CO_3) gyors meghatározását teszi lehetővé.

Összes nátron- és alumíniumtartalom meghatározása egymás mellett

Az aluminátlúgot megfelelő módon hígítjuk (0,5—0,75 normálra), a törzsoldat aliquot részét ismert titerű erős savval (1 *n* $HClO_4$) átsavanyítjuk. A savfelesleget 1 n nátrium-hidroxid mérőoldattal visszatitráljuk. A savfelesleg semlegesítése után a lúg az alumíniummal lép reakcióba, így a titrálás második felében az oldat alumínium tartalmát mérjük. Differenciális végpontjelzést használunk.



1. ábra. Aluminátlúg összes nátron- és alumíniumtartalom titrálásának görbéje

Az 1. ábrán látható titrálási görbén az *A* kis csúcs és a *B* nagy csúcs jelenik meg. Az *A* csúcs maximumáig terjedő szakaszon titráljuk a perklórsav felesleget, az *A* és a *B* maximum között alumínium-hidroxid válik ki a lúgadagolás hatására, a *B* érték után a túltitrálási szakasz következik.

Az aluminátlúg összes nátrontartalma:

$$\frac{D}{E}(f_2C - f_1A) \cdot 31 \text{ g/l } Na_2O,$$

alumíniumtartalma oxidban kifejezve:

$$\frac{D}{E} f_1(B - A) \cdot 17 \text{ g/l } Al_2O_3,$$

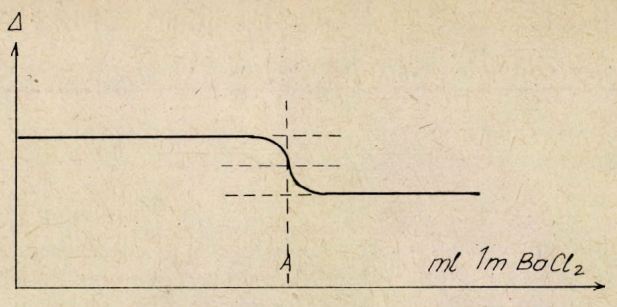
ahol *A* és *B* a titrálási végpontokhoz tartozó 1 *n* NaOH fogyások (ml),
C az 1 *n* $HClO_4$ bemért mennyisége (ml),
E a lúg törzsoldat aliquot része (ml),
f_1 az 1 *n* NaOH faktora,
f_2 az 1 *n* $HClO_4$ faktora.

Az összes nátrontartalom meghatározásának szórása $s = \pm 0{,}30\%$ ($n = 8$), az alumíniumtartalom meghatározásának szórása $s = \pm 0{,}50\%$ ($n = 8$). Hígabb lúgoldatok esetén a titrálásokat 0,1 *n* perklórsav és nátrium-hidroxid segítségével végezhetjük hasonló módon.

Aluminátlúg karbonáttartalmának meghatározása

A minta lúgos közegében a karbonátot 1 *m* bárium-klorid oldattal titráljuk, a bárium-karbonát csapadék kiválását polivinil-alkohol kolloid oldattal segítjük elő. Meg kell jegyezni, hogy az aluminátlúg esetleges szulfát, foszfát, fluorid és vanadát anionjai is adják a titrálási reakciót, ezért a pontos meghatározáskor ezt figyelembe kell venni.

Fontos, hogy a titrálandó oldatok készítéséhez kiforralt, pentán réteggel védett desztillált vizet használjunk, valamint a titrált oldatokra is rétegezzünk pentánt, mert a levegő szén-dioxid tartalmát jól oldja a lúgos oldat.



2. ábra. Aluminátlúg karbonáttartalom-titrálásának görbéje

A 2. ábrán látható titrálási görbén kis lépcső jelzi a meghatározás végpontját differenciális végpontjelzés esetén. A lépcső inflexiós pontjához *A* ml fogyás tartozik, a lúg szén-dioxidban kifejezett karbonáttartalma:

$$\frac{D \cdot A \cdot 44}{E} \text{ g/l } CO_2,$$

ahol *D* a hígítás a törzsoldat készítésénél,
E a törzsoldatból kivett titrálandó mennyiség (ml).

A bárium-klorid mérőoldat faktorát 1,00-nek tekintjük. A titrálás szórása $s = \pm 1{,}04\%$ ($n = 7$).

Műtrágyagyári mosófolyadék hidrogén-karbonát és alkáli tartalmának meghatározása

A mosófolyadékkal a műtrágyagyári szintézisgáz kb. 15%-os szén-dioxid tartalmát mossák ki kb. 0,2% alá. A mosófolyadék kevés dietanol-amint tartalmazó kálium-karbonát oldat, amelyben a szén-dioxid hidrogén-karbonát alakjában oldódik. Ezért a gyártás során ellenőrizni kell a mosófolyadék alkália és hidrogén-karbonát tartalmát.

Mosófolyadék hidrogén-karbonát tartalmának meghatározása

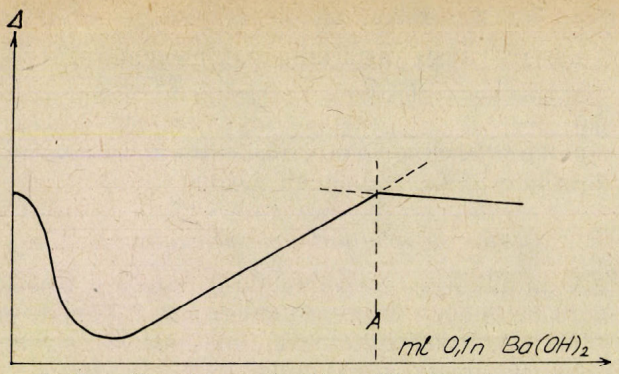
A hidrogén-karbonát mint egyértékű gyenge sav alkalimetriásan titrálható karbonát mellett *Winkler* [3] módszere szerint nátrium-hidroxiddal. Bárium-hidroxiddal titrálva a titrálási reakciót elősegíti az, hogy a titrálószer kationját a titrált közeg karbonáttartalma csapadék alakjában eltávolítja az oldatból a következő egyenlet szerint:

$$2\,HCO_3^- + Ba^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,H_2O + BaCO_3 + CO_3^{2-}$$

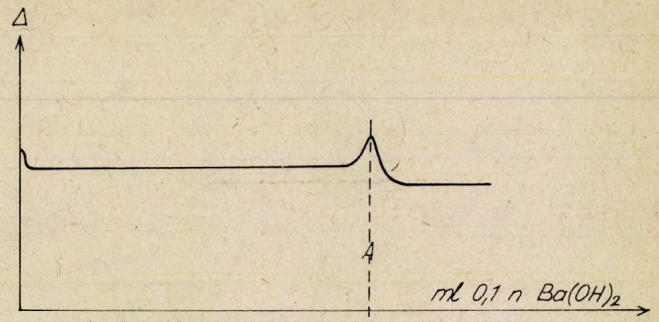
Amennyiben a titrálást báriumion fölösleg jelenlétében végezzük, akkor a reakció az alábbi:

$$2\,HCO_3^- + Ba^{2+} + 2\,OH^- \xrightarrow{Ba^{2+}} 2\,H_2O + 2\,BaCO_3.$$

A két reakció közötti különbséget használjuk fel a titrálás végpontjának jelzésére. Az egyik titrálóedénybe bárium-klorid fölöslegét mérjük be (a bárium-karbonát kicsapódik), a másik titrálóedénybe nátrium-klorid oldatot adagolunk az alapoldatok vezetésének kiegyenlítésére. A bárium-hidroxid



3. ábra. Szintézisgáz-mosófolyadék hidrogén-karbonát-tartalom titrálásának görbéje



4. ábra. Szintézisgáz-mosófolyadék alkáliatartalom titrálásának görbéje

mérőoldat használata nemcsak a csapadékképzési reakció miatt előnyös hanem, mert karbonátmentes bázisos titrálószer.

A 3. ábrán látható titrálási görbe első szakaszán levő lépcsőt — amelynek nagyságát a hidrogénkarbonát koncentrációja és a hőmérséklet befolyásolja — egyenes szakasz követi, amelyen az *A* töréspont jelzi a titrálás végpontját.

A szintézisgáz mosófolyadékot száz—kétszázszorosára hígítjuk szén-dioxid mentesített desztillált vízzel, és a törzsoldat adott mennyiségét 0,1 *n* bárium-hidroxid oldattal titráljuk. A hidrogénkarbonát alakban beoldódott szén-dioxid mennyisége:

$$\frac{D \cdot f \cdot A}{E} 0{,}22 \text{ g/l } CO_2,$$

ahol *A* a 0,1 *n* (0,05 *m*) $Ba(OH)_2$ oldat fogyása (ml),
f a 0,1 *n* $Ba(OH)_2$ mérőoldat faktora,
D a hígítás a törzsoldat készítésénél,
E a törzsoldat titrált mennyisége (ml),
A titrálás szórása $s = \pm 0{,}65\%$ ($n = 7$).

Mosófolyadék alkáli tartalmának meghatározása

A hígított mosófolyadék adott mennyiségét ismert titerű erős sav (0,1 *n* $HClO_4$) fölöslegével átsavanyítjuk, a szén-dioxidot kiforraljuk, a sav fölöslegét 0,1 *n* bárium-hidroxid mérőoldattal visszatitráljuk.

A 4. ábrán látható titrálási görbén az *A* csúcs jelzi a visszatitrálás végpontját differenciális végpontjelzés esetén. A mosófolyadék alkália tartalma kálium-oxidban kifejezve:

$$\frac{D}{E}(f_2 B - f_1 \cdot A) \cdot 0{,}276 \text{ g/l } K_2O,$$

ahol *A* a 0,1 *n* $Ba(OH)_2$ mérőoldat fogyása (ml),
f_1 a 0,1 *n* $Ba(OH)_2$ mérőoldat faktora,
B a 0,1 *n* $HClO_4$ oldat bemért mennyisége (ml),
f_2 a 0,1 *n* $HClO_4$ oldat faktora,
D hígítás a törzsoldat készítésénél,
E törzsoldat titrált mennyisége (ml).

A meghatározás szórása $s = \pm 0{,}54\%$ ($n = 8$).

Meg kell jegyezni, hogy a mosófolyadék dietanolamin tartalmát — mint egyértékű gyenge bázist — hozzátitráljuk az alkália tartalomhoz, ezért a pontos meghatározásnál ezt korrekcióba kell venni.

A következőkben a különbségi konduktometriás titrátornak a redoxi és komplexometriás titrálások területén történő felhasználását mutatjuk be néhány alkalmazott analitikai példán.

Az alábbiakban részletezett analitikai módszereket a cementgyártás és a magnezit ipar, valamint a vasgyártás és timföldgyártás területén lehet felhasználni a gyártási alapanyagok és közbenső termékek ellenőrző elemzésére.

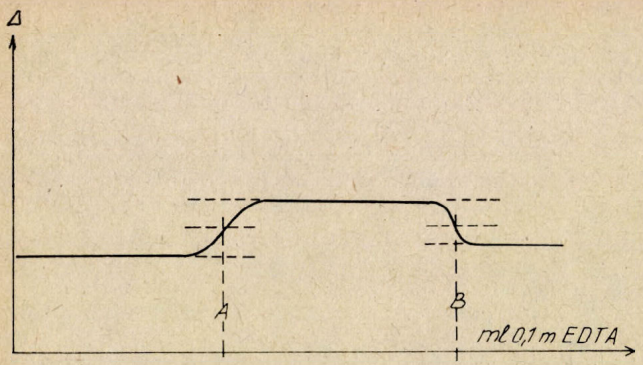
Mészkő és dolomit elemzése

A mészkő és a dolomit a cementipar és a magnezitipar nyersanyagai, kalcium-oxid és magnéziumoxid tartalmuk meghatározása mindennapi rutinfeladat a gyári laboratóriumokban. Meg kell jegyezni, hogy az alábbi módszer a savban oldódó cementklinkerek és cementek alkáli-földfém tartalmának meghatározását is lehetővé teszi, mivel a titrált oldatban levő oldhatatlan anyagok („oldási maradék") a meghatározást nem zavarják.

A kalcium és magnézium konduktometriás végpontjelzésű komplexometriás titrálásával elsősorban *Vydra* [4] foglalkozott, de pufferolt közegben a módszer nem járt eredménnyel. A különbségi konduktometriás titrálókészülék segítségével *Flaschka* [5] módszere alapján komplexometriásan titrálható a kalcium és a magnézium.

A karbonátos kőzeteket általában sósavval (1 : 1 hígítású) oldjuk fel, ammónium-hidroxid oldattal sav-bázis indikátor jelenlétében semlegesítjük, törzsoldatot készítünk belőle. Az egyik titrálóedényben a törzsoldat aliquot részéhez ammónium-klorid ammónium-hidroxid puffert adunk (az oldat pH-ja 9 körül legyen), ez lehetővé teszi, hogy a kalcium és a magnézium EDTA komplexbe léphessen. A másik titrálóedénybe az aliquot részhez annyi nátrium-hidroxid oldatot adagolunk, hogy az oldat pH-ja 12 felett legyen. Ebben az esetben a magnézium-hidroxid csapadék alakjában kiválik, ez az oldat csak a kalciumionok EDTA komplexbe lépését teszi lehetővé. A puffer és a lúg mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a két oldat elektromos vezetése közel egyforma legyen.

A titrálás során a kalcium, illetve magnézium ilgandum csereréakciója konduktanciaváltozást okoz, amikor az alkáli földfémek ammin komplexből EDTA komplexbe mennek át. Ekkor az etilén-diamino-tetraacetátion ammóniát szabadít fel, amely ionosan gyengén disszociáló ammónium-hidroxiddá alakul. A titrálás végpontjának környezetében megjelenik az oldatban az EDTA kétértékű anion, amely a titrálási görbén szigmoid lépcsőt eredményez.



5. ábra. Kalcium és magnézium titrálásának görbéje

Az 5. ábrán látható, hogy a titrálási görbén két lépcső jelenik meg, az első inflexiós pontjának abszcisszája (A) a kalcium, a másodiké (B) a kalcium és magnézium összegével ekvivalens titrálóoldat mennyiségét mutatja.

Amennyiben a kalcium : magnézium arány erősen eltolódik a kalcium irányába ($Ca : Mg \geq 8 : 1$), hígabb mérőoldattal (0,05 m vagy 0,02 m) titrálunk oly módon, hogy a titrálás előtt ismert mennyiségű (de a kalciumtartalommal ekvivalens mennyiségnél kevesebb) mérőoldatot adagolunk a titrálandó oldatokba. A hígabb titrálószer alkalmazásával a két végpontot „széthúzzuk", a titrálószer előzetes adagolásával pedig beállítjuk a mérési tartományt, azaz eltoljuk a titrálás kezdetét.

A minta kalcium-, illetve magnéziumtartalma oxidban kifejezve:

$$\frac{f \cdot A}{C \cdot D} \cdot 5{,}6 \cdot 10^2 \ \% \ CaO,$$

$$\frac{f \cdot (B - A)}{C \cdot D} \cdot 4{,}03 \cdot 10^2 \ \% \ MgO,$$

ahol A a 0,1 m EDTA fogyása kalciumra (ml),
B a 0,1 m EDTA fogyása a kalcium és a magnézium összegére (ml),
f a 0,1 m EDTA mérőoldat faktora,
C a törzsoldat mintakoncentrációja (g/l),
D a titrált aliquot mennyisége (ml).

A mérés szórása függ a zavaró komponensek jelenlététől (vas, alumínium, mangán), valamint a kalcium : magnézium aránytól és a titráló oldat koncentrációjától. Tiszta dolomit (mészkő, magnezit) esetén a szórás $s = \pm 0{,}31\%$. A KGST Földtani Állandó Bizottságának egyik kiadványa [6] megadja a megengedhető elemzési szórás (relatív standard deviáció) értékét a mintában levő koncentráció függvényében, az elemzési módszerektől függetlenül. Ennek alapján 20—50% CaO tartományban 2,1—1,4%, 5—30% MgO tartományban pedig 4,6—2,5% a maximálisan megengedhető szórás.

Módszerünk kismértékű szórása annak köszönhető, hogy a kalciumot és a magnéziumot egy titrálási folyamat során határozzuk meg. Az ilyen egymás utáni meghatározás (tandem titrálás) igen előnyös a titrálási hibák csökkentése szempontjából, valamint a mérés gyorsabb, mintha különkülön titráljuk a komponenseket.

Vasérc, bauxit vastartalmának meghatározása

A vas- és acélgyártás, valamint az alumíniumipar igényli a gyártási alapanyagok (vasérc, bauxit), illetve gyártási melléktermékek (salak, vörösiszap) vastartalmának meghatározását.

Összes vas-oxid tartalom meghatározása

A mintákat — összetételükről függően — erős savban (tömény sósav és salétromsav keveréke) oldják, vagy piroszulfátos, kálium-hidroxidos vagy szódás feltárással készítik elő.

A vas(III)ion az EDTA-val igen stabil kelát komplexet képez ($\lg K_{FeY} = 25{,}1$), így olyan savas ($pH \geq 2$) közegben is titrálható, ahol a zavaró ionok (alumínium, mangán, kalcium, magnézium stb.) komplexképzése részben vagy egészen visszaszorul. A titán zavaró hatását foszforsav adagolásával kerülhetjük el. Mivel a törzsoldat általában erősen savas, a meghatározáshoz szükséges pH elérése érdekében nátrium-acetátot adagolunk a titrálandó oldatba, míg a narancsvörös színű [hidroxo-aceto-vas(III)]-acetát komplex kialakul.

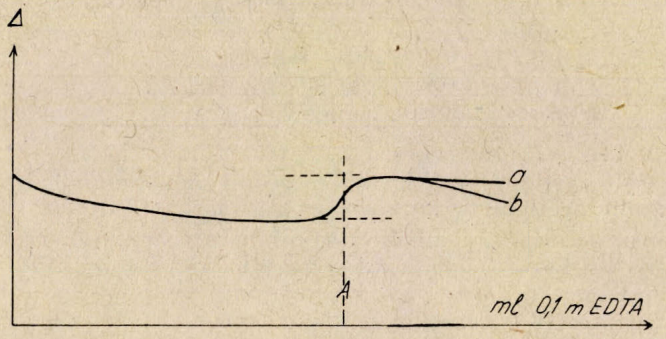
A 6. ábrán látható titrálási görbét differenciális végpontjelzés esetén kapjuk. A titrálás végpontjának környezetében lépcső alakul ki („a" görbe), magasabb alumíniumtartalom esetén ezt később visszahajlás követi a túltitrálási szakaszban („b") görbe. Ennek valószínűleg az az oka, hogy az EDTA felesleg megjelenésével az alumínium is lassan, részben komplexbe megy, de ez nem befolyásolja a vas meghatározását.

A vas(III)-oxid mennyiséget a titrálási görbe inflexiós pontjának abszcisszája (A) alapján számoljuk, és százalékban fejezzük ki:

$$\frac{f \cdot A}{C \cdot D} \cdot 8{,}0 \cdot 10^2 \% \ Fe_2O_3,$$

ahol A a 0,1 m EDTA mérőoldat fogyása (ml),
f a 0,1 m EDTA mérőoldat faktora,
C a törzsoldat mintakoncentrációja (g/l),
D a titrált aliquot mennyisége (ml).

A mérés szórása $s = \pm 0{,}48\%$ ($n = 10$). A kalcium és magnézium meghatározásánál említett KGST szabvány [6] szerint a maximálisan megengedhető szórás 40—70% Fe_2O_3 tartományban 0,9—0,7%, 10—40% Fe_2O_3 tartományban 1,1—2,1%. A fent említett titrálás jóval gyorsabb, mint a hasonló célra kidolgozott módszerek [7, 8].



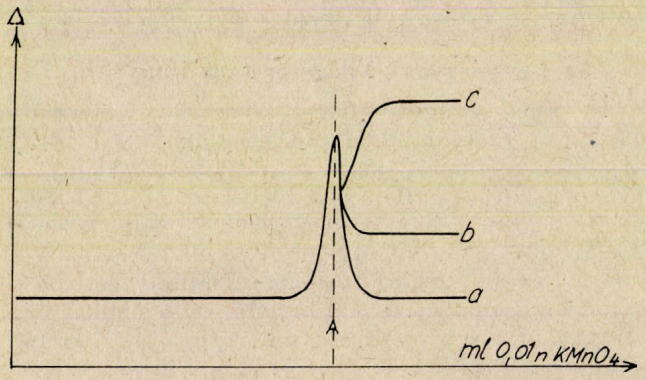
6. ábra. Vas(III) komplexometriás meghatározásának titrálási görbéje

Vas(II)-oxid tartalom meghatározása

A magnetites, sziderites vasérceket a vas(II)-tartalom meghatározása érdekében hidrogén-fluorid és kénsav elegyével oldjuk fel (platina tégelyben), bórsavval készítjük a törzsoldatot, amelyre pentánt rétegezünk a levegő oxigénjének kizárása érdekében. A permanganometriás titrálást erősen savas közegben végezzük, titráláskor is pentánnal védjük az oldatot. A titrálási reakció az alábbi:

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ \longrightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O.$$

A titrálás során jelentős mennyiségű hidrogénion alakul át vízzé, és ez — tekintettel a hidrogénionok nagy mozgékonyságára — jelentős változást okoz a titrált oldat elektromos vezetésében a titrálás során. Ezért a végpont még híg (0,01 *n*) titráló oldat használata esetén is jól kiértékelhető.



7. ábra. Vas(II) permanganometriás titrálási görbéje

A titrálási görbék a 7. ábrán látható módon alakulnak differenciális végpontjelzés esetén. 0,01 *n* kálium-permanganát mérőoldatot használva a görbe maximumot ír le („*a*" görbe) a végpont környezetében, töményebb oldattal titrálva (0,02 és 0,05 *n* $KMnO_4$) a csúcsra lépcső szuperponálódik („*b*" és „*c*" görbe). A lépcső megjelenésétől és méretétől függetlenül a csúcs maximumát tekintjük végpontnak (az *A* érték). A minta vas(II)-oxid tartalma:

$$\frac{f \cdot A}{C \cdot D} \cdot 0{,}395\%\ FeO,$$

ahol *A* a 0,01 *n* $KMnO_4$ mérőoldat fogyása (ml),
f a 0,01 *n* $KMnO_4$ mérőoldat faktora,
C a törzsoldat mintakoncentrációja (g/l),
D a titrált aliquot mennyisége (ml).

A titrálás szórása $s = \pm 0{,}56\%$ ($n = 5$). A szórás csökken, ha növeljük a titrálószer koncentrációját, így például 0,05 *n* oldattal titrálva a szórás $s = \pm 0{,}32\%$ ($n = 7$). Potenciometriás titrátorral végzett hasonló vas(II) meghatározás szórása sem kisebb (*Bleadel* módszerével $s = \pm 0{,}2$—$0{,}5\%$ [9]) lényegesen. A már említett KGST kiadvány [6] a vas(II)-oxid meghatározás maximálisan megengedhető szórását 10—50% FeO tartományban 2,8—1,4%-nak, 5—10% FeO tartományban 4,3—2,8%-nak adja meg.

A fenti módszerrel szilikátos minták (erőművi és kohósalakok, kőzetek, ásványok stb.) vas(II)-oxid tartalma is meghatározható.

A kézirat beérkezett: 1978. április 12.

IRODALOM

[1] *Ikrényi K.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *84* (3), 229—244, (1975).
[2] *Cox, D. C.:* J. Am. Chem. Soc. *47*, 2138, (1925).
[3] *Schulek E.—Szabó Z. L.:* A kvantitatív kémiai analízis és az azzal kapcsolatos számítások elemei. 151, 152. Tankönyvkiadó, Budapest, 1965.
[4] *Vydra, F.—Karlik, M.:* Chem. Listy *50*, 1749—1754 (1956).
[5] *Flaschka, H.—Huditz, F.:* Radex-Rundschau *1952*, 181.
[6] Kölcsönös Gazdasági Segítség Tanácsa, Geológiai Osztály Titkársága, Moszkva, 1973. december.
[7] *Burriel-Marti, F.:* Inform. Quim. Anal. *18*, 99—102, (1964).
[8] *Szarvas P.—Korrodán I.—Raisz I.:* Magy. Kém. Lap. *22*, 149—151 (1967).
[9] *Bleadel, W.—Laessing, R. H.:* Anal. Chem. *36*, 1617, (1964).

РЕЗЮМЕ

Условия применения прибора для дифференциального кондуктометрического титрования иллюстрируются на примере анализа промежуточных продуктов двух промышленных отраслей (производство глинозема и производства минеральных удобрений), а также некоторых видов промышленного сырья (известняки, доломиты, бокситы, железная руда) и побочных продуктов промышленности (цементный клинкер, красный шлам, шлак). Новая методика позволяет ускорить процесс определения некоторых компонентов, причем экспрессность метода сочетается с удовлетворительной его точностью (среднее относительное стандартное отклонение ±0,52%). Титровальные кривые отдельных определений служат примером применения методов индикации конечных точек титрования, осуществляемого с помощью дифференциального кондуктометрического титровального прибора в области методов нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления и комплексометрических титрований. Рассматриваемые методы дают пример осуществления дифференциальной индикации эквивалентных точек, а также определения двух компонент при одном титровании („тандем" метод). Применение дифференциального кондуктометрического титровального прибора позволяет выполнение даже таких титрований, которые с помощью обычного потенциометрического прибора осуществлять нельзя или же их можно осуществить только в условиях применения обстоятельных процессов (например комплексометрическое определение кальция и магния в среде, содержащей буфер).

SUMMARY

The application of the differential conductometric titrator is shown in the field of analysis of internal products for two branches of industry (alumina and artifical fertilizer manufacturing), of some raw materials (lime stone, dolomite, bauxite, iron ore) and some secondary products (cement clinker, red mud, slag). The new methods can quicken the determination of the components in question and the quick method is combined with sufficent precision (average rel. stand. dev. ±0.52%).

The titration curves of each determination show an example for the end-point detection methods of the differential conductometric titrator in the field of acid-basic, precipitation, redox and complexometric titration. The methods set examples to perform titration by differential end-point detection and determining two components during a single titration (tandem titration). The differential conductometric titrator makes also possible such instrumental titrations (e.g. complexometric determination of calcium and magnesium in buffered medium (that the generally used potentiometric titrators are not, or only with difficulties, able to perform.

Az ellenőrzött gyógyszergyártás (GMP) elveinek érvényesítése a magyar gyógyszergyártás fejlesztésének feltétele

KOLOS EDE*

Bevezetés

A gyógyszergyártás fejlesztését nemcsak a hazai gyógyszerellátás fokozódása, hanem gyógyszerkészítményeink exportjának lehetősége is megköveteli. Ez azt jelenti, hogy a termelés mintegy 80%-a exportra kerül. Ennek a nagymértékű exportorientáltságnak következménye az a követelmény, hogy mind a gyógyszerbevezetésben, mind a gyártás megvalósításában és ellenőrzésében alkalmazkodjunk az újabb nemzetközi irányelvekhez.

Közleményünkben ez alkalommal csak a gyógyszergyártás ellenőrzésének nemzetközi követelményeivel foglalkozunk. Nem térünk ki a gyógyszerbevezetés, vagyis egy új gyógyszer engedélyezését megelőző, hazánkban rendeletileg igen részletesen szabályozott vizsgálati követelmények ismertetésére. Az ipari gyógyszerkészítés ellenőrzéséről lévén szó, természetesen a gyógyszertári gyógyszerkészítésnek már a múlt század óta több korszerűsítéssel ma is működő ellenőrzési rendszerét nem ismertetjük.

A nemzetközi ellenőrzési irányelvek kialakulása

A gyógyszergyártás különféle képzettségű dolgozók közös tevékenysége, amely szükségessé teszi e közös munka szabályozását a jó minőségű gyógyszergyártás, a felelősség biztosítására. Az így előállított termék ugyanis több ezer felhasználóhoz kerül és az esetleges hiba az amúgy is leromlott, beteg szervezetet veszélyeztetheti.

Az ipari gyógyszerkészítés ellenőrzésének kezdeti szakaszában a közti- és végtermék minél gondosabb analitikai vizsgálatával érték el a megfelelő minőséget. Ezt a célt szolgálta a kötelező minőségellenőrzésre vonatkozó rendelkezés is. A gyártás körülményeit (így berendezések, munkakörülmények stb.) átfogó és minden részletre kiterjedő módon sem külföldön, sem hazánkban nem szabályozták.

Viszonylag nem olyan régiek azok a törekvések, melyek az előzőekben említett analitikai vizsgálatok mellett fokozottabb jelentőséget tulajdonítanak a gyártási körülmények részletes szabályozásának. Ez lényegében olyan gyártási feltételek és viszonyok megteremtésére kényszeríti az előállítót, melyeknek betartása a megfelelő minőséget már eleve lehetővé teszik. A végtermék ellenőrzése tehát az utolsó biztonságot jelenti, mely a gyógyszernél egyáltalán nem elhanyagolható.

A minőségbiztosítás ezen új rendszerének bevezetése Amerikában kezdődött el 1962-ben a Food, Drug and Cosmetic Act (Élelmiszer, gyógyszer és kozmetikum törvény) megjelenésével, amelynek az volt a célja, hogy a felhasználókat megvédje a rosszul felszerelt üzemek, nem megfelelő gyártástechnológiával előállított, nem megfelelően ellenőrzött termékeitől. A törvényben szereplő szabályzat újabb kiadásai 1963-ban és 1971-ben jelentek meg a Code of Federal Register-ben (Szövetségi Rendeletek Tára) és az új kiadás megjelenés alatt áll. Ebben az infúziós oldatokra, a parenteralis kistérfogatú oldatokra, a gyógyászati gázokra, az ömlesztett termékekre, a radioaktív gyógyszerekre, a tablettákra, gyógyszerkészítő és csomagoló üzemek szabályzatára [1, 2, 3, 4] is lesz rendelkezés.

Az Egészségügyi Világszervezet irányelvei

Az Egészségügyi Világszervezet az amerikai gyakorlat alapján elfogadta és 1968-ban kiadta saját tervezetét [5], majd a közgyűlés által jóváhagyott szöveg [6] 1969-ben jelent meg. Az új, kissé javított szöveget [7] 1975-ben tették közzé. A GMP (Good Manufacturing Practice = A szabályszerű gyártás gyakorlata) néven említett szabályzat tizenhárom fejezetben foglalja össze azokat az elveket, amelyek teljesítése szükséges ahhoz, hogy a tagországok illetékes hatósága kiadhassa azt a bizonylatot, amely révén a gyógyszerkészítmény gyártója megfelel a GMP követelményeinek. A következőkben ezeket ismertetjük:

Alapfogalmak és személyzet

A kiadvány elérendő célként adja meg a minőségileg elsőrendű gyógyszer gyártását. Ez a gyártó feladata, aki ezt akkor tudja megvalósítani, ha gondoskodik arról, hogy mind a gyártás, mind az ellenőrzési eljárások követik a kiadvány irányvonalát. Mivel a különböző országok az egyes fogalmakat (mint pl. gyógyszer, gyártás, félkész termék), különbözőképpen értelmezték, a kiadvány ezeket a fogalmakat egységesíti.

Az előírás szerint a gyógyszer-előállítás és ellenőrzés felelős szakembereinek megfelelő szakképzettséggel (kémia, fizika-kémia, mikrobiológia, gyógyszerészet, gyógyszertechnológia, farmakológia, toxikológia, élettan, szövettan vonatkozásában) és gyakorlati tapasztalatokkal kell rendelkezniük olyan mértékben, hogy önálló szakvéleményt tudjanak mondani a gyógyszergyártás és ellenőrzése során felmerülő kérdésekben. A szakembereknek nem szabad olyan elfoglaltságuknak lenniük, amely megakadályozza, hogy elegendő időt szentelhessenek a vállalatuk számára, vagy pedig anyagi ellentétet okozzon (pl. a termelés irányítója nem lehet az ellenőrzés vezetője).

A szakmai vezetőkön kívül annyi technikailag képzett dolgozóra van szükség, hogy a gyártástechnológiában megadott műveleteket el tudják végezni. Ezeket úgy kell szakmailag kiképezni, hogy szemléletük megváltozzék és kötelességük-

* Országos Gyógyszerészeti Intézet, Budapest

nek érezzék az elsajátított szabályok betartását a gyógyszerek előállítása során.

Épület és berendezés

Az épületek tervezésénél a legfontosabb követelmény a keresztszennyeződés (egyik készítmény szennyezi a másikat; legveszélyesebbek az antibiotikumok és a szteroidok) kiküszöbölése. Olyan munkahelyet kell létesíteni, amely lehetővé teszi a gyártás során a készülékek és anyagok rendeltetésszerű, a gyártási folyamatok rendje szerinti elhelyezését. Ez egyben kiküszöböli a műveletek és ellenőrzések kihagyását, illetve összecserélését.

Az épületeket úgy kell tervezni és kivitelezni, hogy a felületek könnyen tisztíthatók és fertőtleníthetők legyenek. A fűtést, sőt bizonyos kényes esetekben a szellőztetést esetleges légkondicionálással kell összekötni, amennyiben a gyógyszer minőségét a hőmérséklet és a páratartalom befolyásolja (kapszulázott készítmények).

A raktárakat úgy kell kialakítani, hogy az anyagok és termékek száraz, pormentes, tiszta, rendezett tárolását, a vizsgálat alatt levő (zárolt) és nem megfelelő termékek elkülönítését lehetővé tegye. A raktározás során a tűz- és robbanásveszélyes anyagok, erősen toxikus és kábító hatású szerek biztonságos tárolását is meg kell oldani.

Az aszeptikusan gyártott és végső kiszerelési formában nem sterilezhető készítményeket elkülönített, zárt, csak erre a célra szolgáló helyiségekben szabad gyártani. Az előírás szerint helyiségeket közbeiktatott légzsilipen át szabad megközelíteni, a levegőellátást, szellőztetést baktériumszűrővel ellátott berendezéssel, túlnyomást biztosító módon kell megoldani. A szűrők teljesítményét a beszereléskor és a továbbiakban rendszeresen kell ellenőrizni. A helyiségekben a gyártási folyamat során a mikrobiológiai helyzetről vizsgálattal kell meggyőződni. A végső kiszerelési formában sterilezett készítmények gyártásának feltételei csak annyiban különböznek az aszeptikus gyártástól, hogy nem szükséges a szűrt, steril túlnyomásos levegőellátás, viszont meg kell akadályozni a sterilezetlen és sterilezett termékek keveredését (pl. két oldalra nyíló sterilizátor).

A készülékekkel szemben támasztott követelmény a könnyen tisztíthatóság, a szennyeződés kizárása. A sterilezéshez használt berendezéseket a működési feltételeiket regisztráló íróberendezéssel kell ellátni és a sterilizálás folyamatát dokumentációként az ellenőrzési laphoz kell csatolni. A mérőberendezéseket a felhasználó által rögzített előírások szerint időnként ellenőrizni kell. A készülékek tisztítási műveleteit írásbeli utasításokban kell megadni, és a munka elvégzését írásban kell rögzíteni (a gyártási dokumentáció részére). Az aszeptikus töltésre használt készülékeket mikrobiológiai ellenőrzésnek kell alávetni. A műszerek ellenőrzése, az ellenőrzés dokumentálása kiterjed a gyártás és a minőségellenőrzés műszereire is.

A megfelelő higiénés viszonyok megvalósítása a helyiségekre, személyekre és eszközökre egyaránt kötelező.

Az alapanyagokat, melyek közé a csomagolóanyagok is beletartoznak, azonosítani kell. A csomagolások károsodását meg kell akadályozni. A szakszerű mintavételezésig és a vizsgálatig az anyagokat zárolni kell és csak a vizsgálat után szabadíthatók fel. Ezt követően szembetűnően el kell látni az anyagokat címkével, és kijelölt, nyilvántartott helyen kell tárolni. A nem megfelelő anyagokat úgy kell elkülöníteni, hogy megakadályozzák felhasználásukat.

Gyártási folyamatok

A gyártási folyamatok megkezdése előtt ellenőrizni kell, hogy az előírt tisztításokat elvégezték-e, a gyártáshoz használt készülékeket, edényeket, a gyártandó készítmény nevével, azonosítási számával ellátták-e. Meg kell oldani a szennyeződések kiküszöbölését. Különös gonddal kell elkülöníteni az antibiotikumokat, szteroidokat. A gyártás menetét a technológia rögzíti a felhasznált anyagokkal, vizsgálatokkal, a megengedhető kitermelési határokkal, a tárolás körülményeivel, a műveletek, vizsgálatok elvégzéséért felelős személyek, osztályok feltüntetésével.

A tényleges gyártás lefolytatását a gyártás-ellenőrzési lap dokumentálja, mely valamennyi, a gyártás fázisaira vonatkozó adatot, az azok elvégzéséért felelős személyek aláírását, a mérési adatokat, a csomagoláshoz használt anyagok mintapéldányait tartalmazza. Ennek az intézkedésnek az a célja, hogy esetleges hiba esetén meg tudják állapítani a felelős személyt. Ennek a dokumentációnak a révén válik a csoportos munka személyi felelősséggé. E bizonylat megőrzéséről, kezeléséről az ügyviteli utasítás intézkedik.

Csomagolás és címkézés

A csomagolás és címkézés olyan fontos, felelősségteljes tevékenység, hogy a szabályzat külön részben foglalkozik vele és kiemeli a tévedési, összecserélési lehetőségek megakadályozását.

Minőségellenőrzés

A minőségellenőrzésnek nemcsak a vizsgálatok elvégzése a feladata, hanem a mintavétel, a tárolás, a vizsgálati módszerek kidolgozása, előiratokban való rögzítése, a félkész és kész termékek felszabadításáról, a nem megfelelő anyagok felhasználásáról, vagy megsemmisítéséről való döntés, a stabilitási vizsgálatok elvégzése és a készítmények ellenőrzése ebből a szempontból a tárolás során. A gyártáshoz használt anyagok ellenmintáit is meg kell őrizni, hogy az esetleges hibák kivizsgálását lehetővé tegyék.

A megadott alapelvek betartásának helyi ellenőrzésére szakértőt vagy szakértőcsoportot kell alkalzni.

A forgalomba hozott termékeket úgy kell nyilvántartani, hogy szükség esetén a forgalomból való kivonást végre lehessen hajtani.

A gyógyszerforgalom kapcsán előforduló mellékhatások bejelentésének kezelése mintegy zárja a szabályzatot.

Minőségi bizonylat

Gyógyszerellenőrzéssel nem rendelkező országok, sőt biztonsági okokból még fejlett országok is, hatósági bizonylatot kérnek a szállított gyógyszerekhez. Ez a bizonylat lehet általános jellegű (összetétel, a szállító cég neve és címe, törzskönyvi szám, nem törzskönyvezett készítmény esetén ennek indoka, annak kijelentése, hogy az exportáló céget időnként ellenőrzi a hatóság, és a cég megfelel a GMP-ben lefektetett előírásoknak) és egy bizonyos gyártási számra vonatkoztatott. Ez utóbbit a megállapodástól függően adhatja a gyártó cég vagy a hatóság. A bizonylaton kívül a vásároló ország hatósága az eladó ország hatóságától felvilágosítást is kérhet a GMP alkalmazására, a termék ellenőrzésére, a meghatározott termékre vonatkozó bizonylat aláíróiról, a cégről általában, vagy a minőségellenőrzésről. Amennyiben akár az exportáló, akár az importáló ország hatósága tudomást szerez a bizonylattal szállított készítmény minőségi hibájáról, erről egymást értesíti.

Az ellenőrzések kölcsönös elismerése

Az Európai Szabadkereskedelmi Társulás (EFTA = European Free Trade Association) keretében [8] 1970. október 9—11. között Genfben Ausztria, Dánia, Finnország, Izland, Lichtenstein, Nagy-Britannia és Észak-Irország Egyesült Királysága, Norvégia, Portugália, Svájc és Svédország egyezményt kötött a gyógyszeripari termékek előállítását érintő felügyelet kölcsönös elismerésére [9]. Minden ország, amely tagja az Egyesült Nemzetek Szervezetének, vagy annak valamely szakosított intézményének és rendelkezik az Egyezményben leírt felügyeleti rendszer alkalmazásához szükséges feltételekkel, továbbá a tagországok javaslata alapján a Letéteményes Kormánytól (Svédország) meghívást kap, csatlakozhat az Egyezményhez.

Az Egyezmény létrehozásának indokolásában megadják, hogy a gyógyszeripari terméket megfelelő körülmények között kell előállítani akár exportra, akár belföldi felhasználásra kerül. A nagy farmakológiai hatású, szintetikus termékek gyártása szigorú ellenőrzést tesz szükségessé, amely a csatlakozó országokban meglevő hatósági ellenőrzéssel függ össze. Az északi országokban és az Egészségügyi Világszervezetben is folyik ilyen irányú szabályozás, mely az egészségügyi hatóság ellenőrzésével kapcsolatos, s ezt az ellenőrzést a tagországok mint saját ellenőrzésüket fogadják el.

Az Egyezménynek megfelelően minden tagország kijelöli a saját illetékes hatóságát, amely a másik ország illetékes hatóságának kérésére felvilágosítást ad a céggel egyetértésben a lefolytatott ellenőrzések alapján a gyár általános, illetve bizonyos készítmény előállításának körülményeiről Amennyiben a tagországok valamilyen különleges körülményeket, hibákat észlelnek, amely a készítmény egészségkárosító hatására utalna, haladéktalanul közlik a Szerződő Államok illetékes hatóságával.

Az ellenőrzések elismerését segíti elő a Szerződő Államok illetékes hatóságai vezetőinek megbeszélése, az ezek során kidolgozott ajánlások [10, 11, 12] és az ellenőrök közös kiképzése [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Az Országos Gyógyszerészeti Intézet (OGYI) szerepe az ellenőrzésben

Hazánkban a gyógyszerellenőrzésnek ötvenéves múltja [22] van, de a GMP-elvek alapján az ellenőrzés [23] 1974. második felében kezdődött meg. A munkának nagy lendületet adott az a megtiszteltetés, hogy országunkat felvették a Gyógyszerfelügyeleti Egyezmény tagjai közé [24] az Egyezmény szakértőinek Budapesten 1974. október 23—25. között az OGYI Gyáli úti Törzskönyvezési, Kémiai és Biológiai-Mikrobiológiai Osztályán, továbbá a Kőbányai Gyógyszerárugyárban tett látogatása alapján. A látogatás és a külföldi tanulmányutak tapasztalataira támaszkodva az Intézet a fenti osztályokat Gyógyszerellenőrzési Főosztállyá szervezte át, és ezen belül kapott helyet a Gyártásellenőrzési Osztály is. Az Intézet közreműködésével a Magyar Gyógyszeripari Egyesülés 1976-ban elkészítette a GMP szabályzatát.

Az új ellenőrzési rendszer elterjesztésére az Orvostovábbképző Intézet keretében 1977 és 1978 februárjában a gyárak szakemberei részére tanfolyamot szervezett az Intézet, de ettől függetlenül 1976 folyamán minden gyárban előadásokon számolt be a külföldi tapasztalatokról.

A gyárak GMP és Gyógyszerfelügyeleti Egyezmény alapján végrehajtott alapellenőrzése befejeződött. A helyi ellenőrzés a továbbiak során jól illeszkedik az Intézet korábban elkezdett, szúrópróbaszerű ellenőrzéseihez, melyek során a hazai gyógyszerkészítmények mindegyike, mintegy háromévenként kerül hatósági vizsgálatra. E vizsgálatok megtervezésében a megyei gyógyszertári központok, gyógyintézetek, orvosok bejelentéseit is figyelembe vesszük.

Az ellenőrzési tevékenység továbbfejlesztését jelenti majd az OGYI által kiadásra kerülő hazai hatósági szabályozás, melynek a nemzetközi együttműködés miatt angolul is meg kell jelennie. Előírásai a nemzetközi gyakorlatra, a Magyar Gyógyszeripari Egyesülés kiadványára és az ellenőrök tapasztalataira alapulnak majd.

A kézirat beérkezett: 1978. jún. 16.

IRODALOM

[1] *Hecht. A.:* FDA Consumer *10*, 12—14 (1976).
[2] Code of Federal Regulation 1976. 210. és 211.
[3] *Venten E.:* Gyógyszerészet *21*, 281—286 (1977).
[4] *Korun. F. D.:* Bull. Par. Drug Assoc. *30*, 139 (1976).
[5] Draft Requirements for Good Manufacturing Practice in the Manufacture and Quality Control of Drugs and Pharmaceutical Specialities, EB 41 (38. 11. 01. 1968).
[6] Quality Control of Drugs. 1969. Nr. 176. Annex 12., magyar fordítása Az ellenőrzött gyógyszergyártás irányelvei, Országos Gyógyszerészeti Intézet (OGYI), 1975.
[7] Good Practice in the Manufacture and Quality Control of Drugs and Certification Scheme on the Quality of Pharmaceutical Products Moving in International Commerce — Revised Text. A 28/12. 24. 03. 1975., magyar fordítása OGYI KÖZLEMÉNYEK 2.02—3—11.
[8] Világpolitikai Kislexikon Budapest, Kossuth Könyvkiadó, 1974. 119.

[9] Convention for the Mutual Recognition of Inspections in Respect of Manufacture of Pharmaceutical Products, Geneva, 1970.
[10] Basic Standards of Good Manufacturing Practice for Pharmaceutical Products (PH 1/72), magyar fordítása OGYI KÖZLEMÉNYEK 2.02—23—27.
[11] Guidelines for the Manufacture of Sterile Products (PH 1/73), magyar fordítása OGYI KÖZLEMÉNYEK 2.02—33—35.
[12] Guidelines for the Handling of Starting Materials (PH 2/73), magyar fordítása OGYI KÖZLEMÉNYEK 2.02—29—31.
[13] Safety Aspects Involved in the Packaging and Labeling of Pharmaceutical Products. Proceedings of a Seminar held in Geneva from 21st to 23rd April 1971.
[14] Contamination in the Manufacture of Pharmaceutical Products. The collected papers delivered in the course of a meeting of experts held in Stockholm 18th—20th April 1972.
[15] The Quality of Pharmaceutical Products the Role of the Inspector. The collected papers given at a Seminar held at the Ecole national de la santé publique, Rennes, France, from 27—29 September 1972.
[16] Sampling and Analitical Control. The collected papers given at a Seminar held at the Pharmaceutical Society of Great Britain, Edinburg, from 25th—27th September 1973.
[17] Manufacture and Quality Control under Contract. The collected papers given at a Seminar held in Berne from 2nd to 4th July 1974.
[18] The Manufacturer's Quality Control Department, structural and functional aspects. The collected papers given at a Seminar held in Copenhagen from 11th to 13th June 1975.
[19] Stability of Pharmaceutical Products. The collected papers Given at a Seminar held in Salzburg from 9th to 11th June 1976.
[20] Modern Methodology for the Isolation, Identification and Qualification of Drugs and related Substances. The collected papers given at a Seminar held in Uppsala from 5th—9th June 1977.
[21] Good Manufacturing Practice in tablet Manufacture, Sunningdale, England 28th—31st March 1978.
[22] *Vastagh G.:* Gyógyszerészet *21*, 443—451 (1977).
[23] *Bayer I.:* Gyógyszerészet *31*, 455—459 (1977).
[24] Magyar Népköztársaság Elnöki Tanácsának 1976. évi 31. számú törvényerejű rendelete, Magyar Közlöny 1976. 94. szám, a rendelet és a Gyógyszerfelügyeleti Egyezményhez tartozó Értelmező megjegyzések OGYI KÖZLEMÉNYEK 2.02—13—21.

РЕЗЮМЕ

Развитие производства лекарственных средств обуславливается, с одной стороны, ростом отечественных потребностей, а с другой стороны, возможностями экспорта лекарственных средств. Коллективный характер производства влечет за собой усовершенствование аналитического контроля в обеспечение качества, а также реализацию международных руководящих указаний и соглашений в процессе контроля. Статья информирует о реализации в Венгрии руководящих указаний ВОЗ и соглашения Инспекции лекарственных средств.

SUMMARY

The development of drug production is motivated partly by increasing domestic requirements partly by the possibility of exporting drugs. The collective character of production has brought about the development of analytical control to quality assurance and the introduction of international guiding principles and conventions in the supervision. This paper gives information about the introduction of WHO and Pharmaceutical Inspection Convention (PIC) principles in Hungary.

Műanyagtermékek minőségellenőrzésének újabb módszerei, III.

Elektromos módszerek

HEDVIG PÉTER*

Bevezetés

Az általánosan elterjedt nézettel ellentétben az elektromos minőségellenőrző módszerek a műanyagiparban nemcsak olyan esetekben alkalmazhatók, amikor az anyagot elektromosipari célra használják, hanem általában is. Ennek a mechanikai és elektromos jellemzők közötti kapcsolat az oka. Elektromos erőtér hatására a polimerben levő elektromos dipólusok irány szerinti eloszlása megváltozik. Mivel ezek a dipólusok a polimerláncokhoz vannak kötve, viselkedésük a molekulalánc egyes részeinek mozgására jellemző. Elektromos mérésekkel tehát az anyag mechanikai tulajdonságaira is következtethetünk. Különös előnyt jelent a mechanikai és elektromos mérések kombinálása. A mechanikai jellemzők (deformálhatóság) kialakításában ugyanis minden egyes molekularész mozgása részt vesz: a megfelelő elektromos jellemzők (komplex permittivitás) kialakításában viszont csak azok, amelyeknek elektromos dipólnyomatéka van. A mechanikai és dielektromos relaxációs spektrumok összevetésével tehát megállapítható, hogy az egyes relaxációs sávok milyen molekulamozgástól származnak. A dielektromos és mechanikai relaxációs spektroszkópia így műanyag-rendszerek azonosítására, azaz alapanyag-minőségellenőrzésre is alkalmas. Ezen kívül a relaxációs folyamatok molekuláris alapjának feltárásával nagy segítséget ad a tervezéshez.

Elektromos igénybevétel esetén a mechanikai feszültség helyébe az elektromos térerősség lép, a deformációnak pedig a térfogategységben levő, a térerősség irányába mutató dipólnyomaték-sűrűség, azaz az elektromos polarizáció felel meg. Az elektromos térerősség helyett közvetlenül annak gradiense a feszültség (V) mérhető.

Elektromos igénybevétel esetén méréstechnikai okokból általában a térerősség (illetve a feszültség) -lépcsőfüggvényre adott áramsűrűség válaszfüggvényt mérik. Ez az eset a kúszás-kísérlet elektromos megfelelője azzal a különbséggel, hogy nem közvetlenül a deformációnak megfelelő polarizációt, hanem annak deriváltjával arányos áramsűrűséget mérjük. Erre a közlemény I. részében** közölt elmélet szerint

$$\frac{\mathrm{d}\Phi(t)}{\mathrm{d}t} = j(t) = \int_{\tau=0}^{\infty} F(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \mathrm{d}\tau, \qquad (1)$$

ahol $\Phi(t)$ a válaszfüggvény, $j(t)$ az áramsűrűség, $F(\tau)$ a relaxációs (korrelációs) időeloszlásra jellemző magfüggvény, τ a dielektromos relaxációs idő, t az idő.

A komplex permittivitás valós és képzetes összetevőit ω körfrekvenciájú periodikus terhelés esetén Laplace-transzformációval kapjuk:

$$\frac{\varepsilon'(\omega, \tau) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\tau \frac{F(\tau)\,\mathrm{d}\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (2)$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega, \tau)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\tau \frac{F(\tau)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\,\mathrm{d}\tau, \qquad (3)$$

ahol ε_0, illetve ε_∞ a nulla, illetve végtelen frekvenciára extrapolált permittivitás, $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ a dielektromos spektrumsáv oszcillátorerőssége. Egyetlen relaxációs idő esetén az áram időfüggésének exponenciálisnak kellene lennie. Ilyen esetben a Laplace-transzformáció elvégzése az ismert dielektromos Debye egyenletekre vezet, amelyek a közlemény II. részében ismertetett*** dinamikus mechanikai egyenletek elektromos megfelelői, úgy, hogy a deformálhatósági moduluszok (J' és J'') helyébe a komplex permittivitás (dielektromos tényező) valós és képzetes összetevője ε' és ε'' kerül. A mechanikai méréseknél leírt formalizmus tehát teljes mértékben használható az elektromos esetre is. A helyzet annyiban egyszerűsödik, hogy elektromos terhelés esetén a gyakorlatban szinte mindig a lineáris tartományban van az anyag válasza.

A dielektromos spektroszkópia klasszikus „váltóáramú" módja szinuszos feszültség hatására a mintán áthaladó áram mérése és fázis szerinti elemzése (l. *Hedvig* [4]). Ezzel a módszerrel jól meghatározható a dielektromos relaxációs (korrelációs) idő átlagértéke, az $F(\tau)$ eloszlásfüggvény mérése azonban kísérletileg nehéz, mert a frekvencia függvényében mért $\varepsilon'(\omega\tau)$ és $\varepsilon''(\omega\tau)$ spektrumok nem elég érzékenyek $F(\tau)$ változásaira. A frekvencia függvényében mérő, megfelelően szélessávú automatikus dielektromos spektrométerek meglehetősen bonyolultak. A hőmérséklet függvényében egyszerűbb mérni, de ebben az esetben még az $F(\tau)$ magfüggvény hőmérséklettől való függését is figyelembe kell venni.

Az elektromos áramsűrűség-válaszfüggvény transzformációja

Az elektromos feszültség-lépcsőfüggvényre kapott kísérleti válaszfüggvény transzformációjára több közelítést dolgoztak ki (l. *van Turnhout*, [1]). Ezek közül minőségellenőrzési célokra eddig *Schwarzl* [2] módszere bizonyult számunkra a leghasználhatóbbnak. E szerint a permittivitás valós és képzetes összetevői

$$\varepsilon'(\nu) - \varepsilon_\infty = \qquad (4)$$

$$= \frac{d}{V}\left[\frac{1{,}13}{t}\int_{t'=0}^{\sqrt{2}t} j(t')\,\mathrm{d}t' + 0{,}3j(t) - 1{,}4j(4t)\right] t \times 10^{13},$$

* Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest

** Megjelent: Magy. Kém. Lapja *33*, 265 (1978).

*** Megjelent: Magy. Kém. Lapja *33*, 448 (1978).

$$\varepsilon'(\nu)=\frac{d}{V}\,[0{,}355j(t/2)+2{,}69j(2t)-1{,}47j(4t)]t\times 10^{13}, \tag{5}$$

$$\nu=\frac{0{,}113}{t}. \tag{6}$$

Itt $j(t)$ a mért áramsűrűség, A/cm², d a minta vastagsága, cm, V a feszültség V, ν a frekvencia Hz, t az idő, s, ε_∞ a végtelen frekvenciára (optikai sáv) extrapolált dielektromos tényező, amely független mérésből ismert.

A (4), (5) és (6) egyenletekkel megadott transzformáció egészen kis számítógépre is kényelmesen programozható.

A transzformáció a spektrum igen nagyfrekvenciás részére is kiterjeszthető ha a számítógépet közvetlenül kapcsoljuk a mérőberendezéshez. A módszer nagyfrekvenciás (mikrohullámú) változata idő-tartomány reflektometria (*Hyde*, [3]) néven ismeretes. Műanyagvizsgálat esetén, mint említettük, a spektrum kisfrekvenciás tartománya a lényegesebb. Ennek lehetőségeit a minőségellenőrzésben még csak igen kevéssé használták (l. *Hedvig* [4].

Dielektromos depolarizációs spektroszkópia

Műanyagot a legmagasabb mérendő fázisátmenet hőmérséklete felett elektromos térrel polarizálva, majd a térben lehűtve állandó polarizáció fagy be a rendszerbe, amelynek megszűnése kimelegítéskor külső tér nélkül is áramot eredményez. Az így mérhető depolarizációs áram a polarizáló árammal ellentétes irányú, a polimer állapotváltozási hőmérséklettartományában jellegzetes maximuma van. A depolarizációs áram három alapfolyamattól származik: *a)* a polimerláncokhoz csatlakozó dipólusok depolarizációjától, *b)* a heterogenitások határfelületén képződött dipólsűrűség időbeli változásától, amely egyrészt a heterogenitások koncentrációjától, másrészt pedig egyszerűen a heterogenitás belsejében létrejövő elektromos vezetőképesség vagy permittivitásváltozásból ered, *c)* a polimer hibahelyeiben befogott töltéshordozók aktiválásától.

Ezekből a folyamatokból a mérési módszer megválasztása szerint egyesek dominálnak, mások háttérbe szorulnak. A depolarizációs spektrum mindenesetre nehezebben értékelhető, mint a mechanikai vagy konvencionális (váltóáramú) dielektromos spektrumok.

A depolarizációs spektrum mérésének három alapvető módszere van. Az első módszernél az elektródok szorosan a mintához simulnak (célszerű vákuumgőzöléssel felvinni) és a rövidzárási áramot mérik a hőmérséklet függvényében. Ez a módszer elsősorban a dipól-polarizációtól származó áramot méri, a vezetőképesség változásaira nem érzékeny, mert a külső elektromos tér nulla. A második lehetőség szerint, az egyik elektród és a minta felülete között légrés van. Így elektromos megosztás révén a minta két felülete között feszültségkülönbség jön létre és a mért áram a vezetőképesség-változástól is függ. A harmadik módszernél nem az áramot, hanem a minta felületi töltéssűrűségét mérik. Ez úgy végezhető el, hogy egy elektródot a felület felett mechanikusan rezgetnek és a megosztás révén rajta indukálódott feszültséget nagy bemenő ellenállású voltmérővel mérik. Ez a módszer főleg polimerek sztatikus feltöltődésének vizsgálatára használható.

Minőségellenőrzésre a gyakorlatban a rövidzárási áramot mérő módszer vált be. Az 1. ábrán így mért depolarizációs spektrum látható ütésálló poli-(vinil-klorid)-ra (*Hedvig*, *Földes*, [5]), az impulzusos módszerrel mért mechanikai spektrummal összehasonlítva. Látható, hogy a fázisátmenetek helyén jól szétváló depolarizációs csúcsokon kívül egyéb hőmérsékleteken is észlelhetők áram-maximumok. Ezért a depolarizációs módszert egyéb módszerekkel kombinálva ajánlatos használni, hogy a csúcsok hozzárendelése egyértelmű legyen. Az adott esetben pl. kiderült, hogy a keverékpolimer elasztomer-fázisához tartozó csúcsok közül az alacsonyabb hőmérsékletű az üvegesedési átmenet, a közbenső csúcsok pedig a polimer fázis szerinti heterogenitásával vannak kapcsolatban.

A depolarizációs áram-csúcsok a (4) és (5) *Schwarzl* összefüggések felhasználásával permittivitás-skálára számíthatók át:

$$\varepsilon'(T)-\varepsilon_\infty=\frac{d}{V}\left[\frac{1{,}13}{rT}\int_0^{\sqrt{2}T} j(T')\,\mathrm{d}T'+0{,}29\,\frac{j(T')}{a(T,T_0)}-1{,}39\,\frac{j(4T)}{a(4T,T_0)}\right]T\times 10^{13} \tag{7}$$

$$\varepsilon''(T)=\frac{d}{V}\left[0{,}36\,\frac{j(T/2)}{a(T/2,T_0)}+2{,}69\,\frac{j(2T)}{a(2T,T_0)}-1{,}47\,\frac{j(4T)}{a(4T,T_0)}\right]T\times 10^{13} \tag{8}$$

Itt a d a minta vastagsága cm, V a polarizáló feszültség, V, j az áramsűrűség, A/cm².

Az effektív frekvencia Arrhenius-függésű eltolási tényező esetén

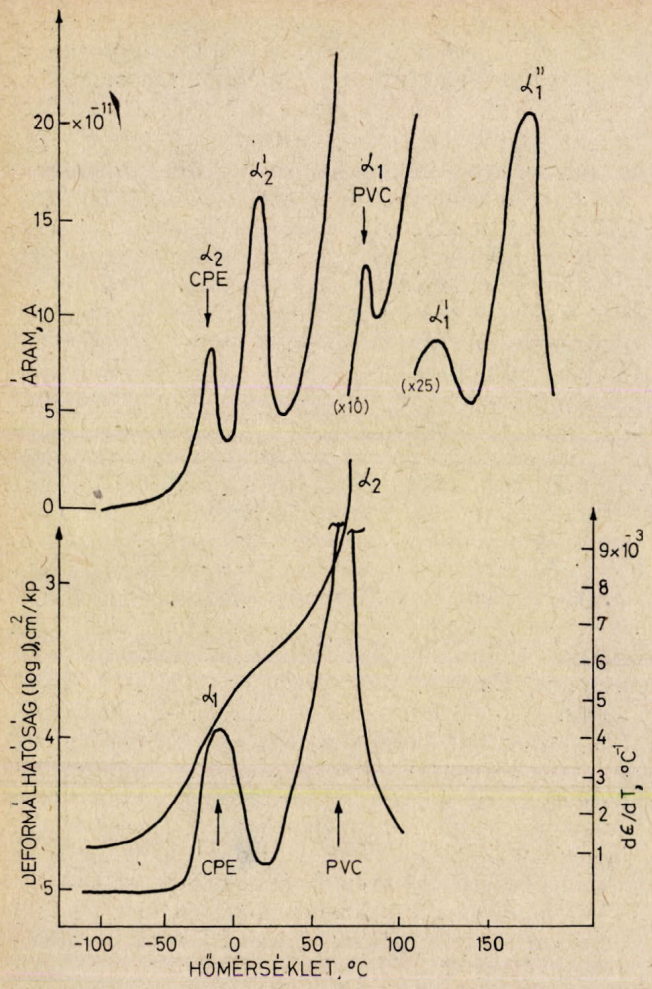
$$\nu_{\mathrm{eff}}=0{,}113\,\frac{rE}{RT_m^2}, \tag{9}$$

ahol r a felfűtés sebessége, °C/sec, E az átmenet aktiválási energiája, cal/mól K, R a gázállandó. T_m az ε'' maximumhoz tartozó hőmérséklet, K.

Gyors, közelítő számításokhoz, ha a relaxációs idő hőmérsékletfüggése az Arrhenius törvényt követi, a következő egyszerűsített transzformáció használható (*van Turnhout*, [1]):

$$\varepsilon'(T)-\varepsilon_\infty=(1{,}13\times 10^{13})\,\frac{d}{V}\int_0^T j(T')\,\mathrm{d}T', \tag{10}$$

$$\varepsilon''(T)=(1{,}67\times 10^{13})\,\frac{d}{V}\,t_{\mathrm{eff}}j(T), \tag{11}$$



1. ábra. Ütésálló poli(vinil-klorid) mechanikai és dielektromos depolarizációs spektrumainak összehasonlítása

A mechanikai spektrumot a szakaszos terhelésű nyomásos termomechanikai módszerrel mértük

ahol t_{eff} az effektív idő, amelyre

$$t_{eff} = 0{,}113/\nu_{eff}. \qquad (12)$$

Az effektív frekvenciát ebben az esetben is a (6) képlet adja meg.

Ez a közelítés az áramcsúcs közelében mintegy ±20%-ra pontos. Az átmenettől távolodva a pontosság csökken, ezért ez a transzformáció a görbealakot eltorzítja.

A 2. ábrán példaképpen kis sűrűségű polietilén *(Tiszai Vegyi Kombinát FA 2210)* dielektromos depolarizációs spektrumát mutatjuk be röntgensugárzásos oxidatív degradáció után mérve, a dinamikus mechanikai relaxációs spektrummal összehasonlítva. Látható, hogy a dielektromos depolarizációs áram-csúcsok a polimer jellegzetes állapotváltozási hőmérsékletein jelentkeznek. Az alacsony hőmérsékletű γ átmenet az eddigi elemzések szerint két mechanizmus eredője: az egyik az amorf és kristályos részben egyaránt lehetséges forgattyús típusú főlánc-mozgástól ered, a másik a kristályos részek hibahelyeitől.

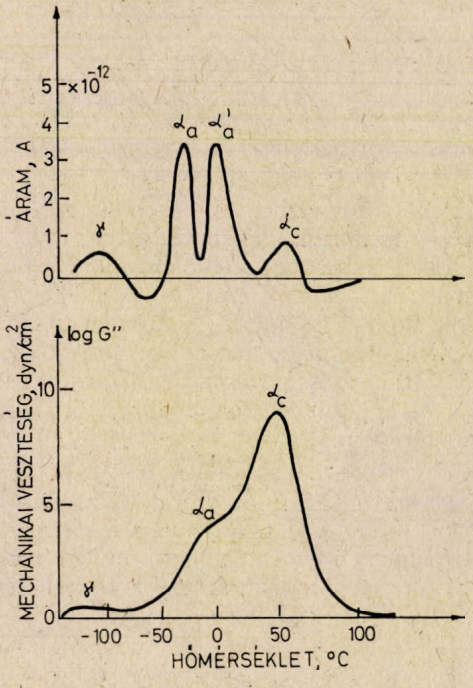
A mechanikai spektrumban egyetlen α_a jelzésű átmenet helyett a dielektromos spektrum két átmenetet mutat. Ezek az átmenetek az amorf részekhez rendelhetők, az alacsonyabb hőmérsékletű amorf átmenetet (−50 °C) mechanikai módszerrel is észlelték (l. *Boyer*, [6]). Az α_c jelű, eredetileg kristályos fázishoz rendelt átmenetről kiderült, hogy ez a hajtogatott kristálylemezkék határfelületéhez tartozó molekulamozgástól származik. Ezt az elképzelést az támasztja alá, hogy szilárd fázisban oxidáció hatására ez a depolarizációs csúcs nő. A depolarizációs csúcsok növekedése az oxidációkor a lánchoz kötődő oxigéntartalmú poláris csoportok eredménye (elsősorban karbonil csoportoké). Mivel az oxigén diffúziója a kristályos részekben erősen korlátozott, az oxidáció az amorf részekben és a kristálylemezkék határfelületén játszódik le. Az ilyen szerkezet szerint heterogén reakció következtében poláris csoportokban dús és kevésbé dús tartományok képződnek a polimerben, ami határfelületi *Maxwell—Wagner—Sillars* (MWS) típusú polarizációhoz vezet. Ez az oka annak, hogy a depolarizációs áramcsúcsokban számított dielektromos tényező (ε' és ε'') értékek igen nagyok.

Határfelületi dielektromos polarizáció (Maxwell—Wagner—Sillars hatás)

A különböző dielektromos tényezőjű és vezetőképességű tartományok határfelületén kialakuló MWS polarizációtól származó komplex dielektromos tényezőre (ε^*) a Debye-összefüggések érvényesek. (Részletesebben l. *Hedvig* [4] és [8].) Komplex alakban

$$\frac{\overline{\varepsilon^*} - \overline{\varepsilon}_\infty}{\overline{\varepsilon}_0 - \overline{\varepsilon}_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\overline{\tau}} \qquad (13)$$

ahol $\overline{\varepsilon}_0$, és $\overline{\varepsilon}_\infty$ a MWS polarizáció nulla illetve végtelen frekvenciára extrapolált dielektromos tényе-



2. ábra. FA 2210 típusú (TVK gyártmány) nagy nyomású polietilén dielektromos depolarizációs és 1 Hz frekvencián mért mechanikai relaxációs spektrumának összehasonlítása

zői, $\bar{\tau}$ a MWS polarizáció relaxációs ideje, ω a körfrekvencia.

Abban az esetben, ha eltérő dielektromos tényezőjű és vezetőképességű szferoid alakú zárványok vannak a poláris hordozóban kis koncentrációban, akkor (*van Beek*, [7])

$$\bar{\varepsilon}_\infty = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1 + (Av_1 + v_2)\Delta\varepsilon}{\varepsilon_1 + Av_1\Delta\varepsilon} \tag{14}$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 \frac{\sigma_1 + (Av_1 + v_2)\Delta\sigma}{\sigma_1 + Av_1\Delta\sigma} + \frac{(\sigma_1 + A\Delta\sigma)\Delta\varepsilon - (\varepsilon_1 + A\Delta\varepsilon)\Delta\sigma}{(\sigma_1 + Av_1\Delta\sigma)^2} v_2, \tag{15}$$

$$\bar{\tau} = (8{,}85 \times 10^{-1}) \frac{\varepsilon_1 + Av_1\Delta\varepsilon}{\sigma_1 + Av_1\Delta\sigma}. \tag{16}$$

Itt ε_1, σ_1 a hordozó dielektromos tényezője (valós rész) és vezetőképessége, $\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, v_1, ill. v_2 a hordozó, ill. zárvány relatív térfogata, $v_2 \ll v_1$ és $v_1 = 1 - v_2$, $\Delta\varepsilon$, ill. $\Delta\sigma$ a dielektromos tényező, ill. vezetőképesség változása a határfelületen, A a zárvány alakjától függő tényező.

Esetünkben a hordozó a nem oxidált kristályos rész, a második komponens az oxidált amorf rész. Az oxidált rész dielektromos tényezőjének és vezetőképességének (veszteségének) hőmérsékleti változása jóval nagyobb, mint az oxidálatlan részeké. Az MWS-polarizáció relaxációs ideje az adott esetben meglehetősen hosszú (sajátfrekvenciája alacsony) ugyan, de a depolarizációs mérés effektív frekvenciája még alacsonyabb. Ezért a depolarizációs áramcsúcsok az $\bar{\varepsilon}_0$ határérték hőmérséklet-függésének felelnek meg, $\bar{\varepsilon}_0$ viszont igen nagy értékű is lehet.

Abban az extrém esetben, ha $\sigma_2 \gg \sigma_1$

$$\varepsilon_0 \approx \varepsilon_1 \left(1 + \frac{v_2}{Av_1}\right), \tag{17}$$

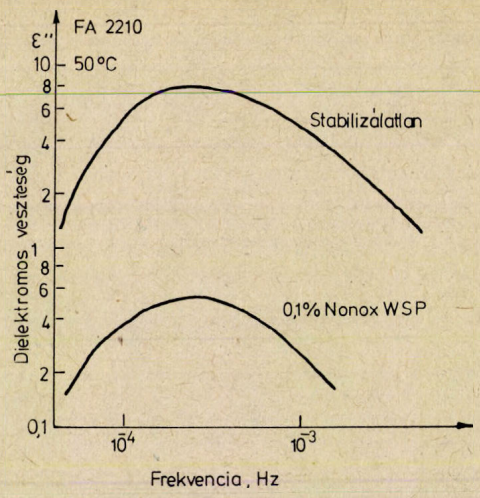
azaz a dielektromos tényező növekedése az A alaktényezőtől függ. A egynél kisebb szám, értéke gömbalakú zárványok esetén 1/3, nagyobb excentricitású ellipszoid esetén közelítőleg

$$A \approx \left[\ln\left(\frac{2a}{b}\right) - 1\right]\left(\frac{b}{a}\right)^2 \quad (a > b), \tag{18}$$

ahol a és b az ellipszoid tengelyei, a polarizáló tér a nagyobb (a) tengely irányába mutat. A tengelyarány (excentricitás) növekedésekor A igen kicsinnyé válhat, azaz $\bar{\varepsilon}_0$ igen nagy lehet.

Általános esetben az ellipszoidok hossztengelyének a polarizáló térhez viszonyított orientációeloszlását is figyelembe kell venni.

Az MWS-polarizációt elsősorban kolloid rendszerekre és gumikra vizsgálták. Polimer rendszerek heterogenitásának vizsgálatára a szerző és munkatársai kezdték alkalmazni ezt a módszert, egyes esetekben kvantitatív módon értékelhető eredménnyel. Az oxidatív degradáción kívül polimerlágyító, polimer-töltőanyag, polimer-polimer heterogén rendszerek, valamint víz, oldószer és ionos szennyezőanyagok vizsgálhatók az MWS-polarizáció felhasználásával. A módszer részletesebb elemzését l. *Hedvig* [4] és [8].

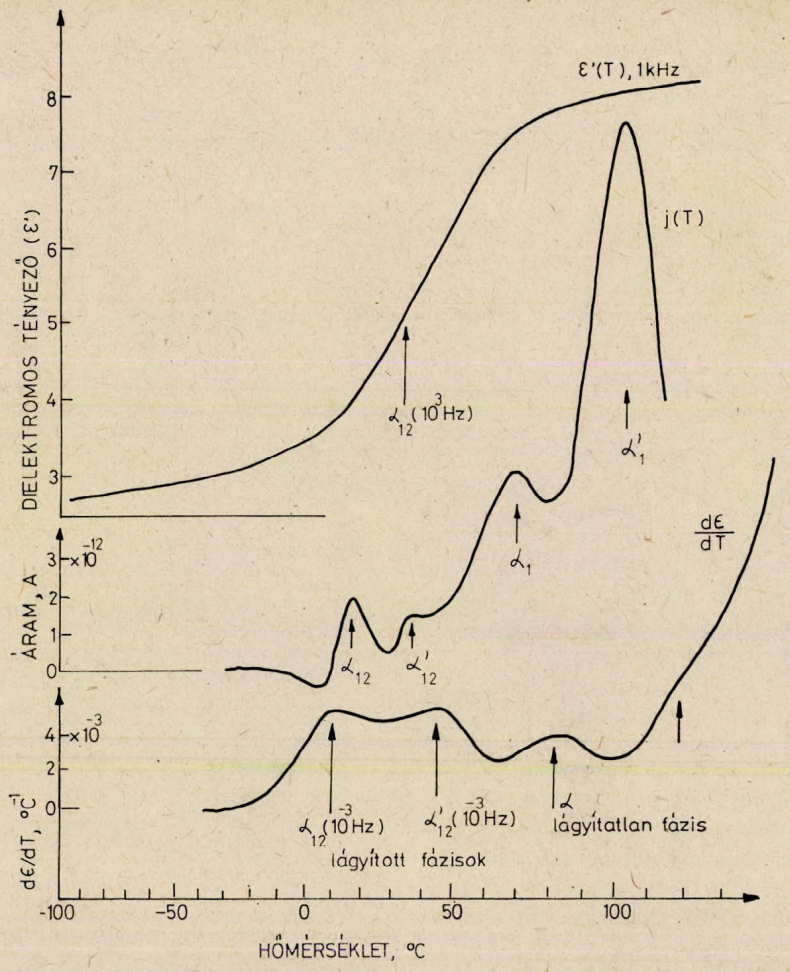


3. ábra. Antioxidáns hatása FA 2210 típusú polietilén (TVK-gyártmány) Fourier transzformációs dielektromos görbéjére az α_c relaxációs átmenet hőmérsékletén (50 °C)

A (17) egyenletből látható, hogy az MWS-polarizáció egy a rendszer heterogenitásától függő 1-nél nagyobb tényezővel felerősíti a hordozó dielektromos spektrumát, ha a mérés effektív frekvenciája és a második fázis elektromos vezetőképessége jóval nagyobb, mint a hordozóé. A dielektromos depolarizációs csúcsok alapján tehát nemcsak az oxidáció mértékére, hanem a rendszer heterogenitására is következtetni lehet. Az a jelenség, amely szerint alacsony hőmérsékletű sugárzásos oxidációkor mind a négy, α_a, α'_a, α_c, és γ csúcs intenzitása nő, arra mutat, hogy az adott átmenetekhez tartozó fázisokat mind elérte az oxigén, ezek egyike sincs tehát a kristálylemezkék belsejében.

Az MWS-hatással kombinált dielektromos spektroszkópia jó lehetőséget ad antioxidánsok hatásosságának minősítésére. Erre a Fourier-transzformációs (FT) módszer a legalkalmasabb az α_c átmenet környékén. Erre mutat példát a 3. ábra, ahol stabilizálatlan és antioxidánssal stabilizált kis sűrűségű polietilén FT-dielektromos spektrumai láthatóak az α_c átmenetnek megfelelő 50 °C hőmérsékleten mérve röntgensugárral iniciált degradáció esetére. Hasonló eredményeket kaptunk termikus, termomechanikai és ultraibolya sugárzásos degradáció esetén is. Látható, hogy az antioxidáns jelentősen lecsökkenti a dielektromos veszteségcsúcsokat: ezzel párhuzamosan észlelhető a gélpermeációs kromatográffal mérhető molekulasúlyváltozás csökkenése is. Az FT-dielektromos módszer jóval érzékenyebbnek bizonyult, mint az oxidáció követésére hagyományosan használt infravörös spektroszkópia, vagy a gélpermeációs kromatográfia. A 3. ábra görbéit a mért kisütési görbékből az (5) és (6) egyenletekkel transzformáltuk. Hasonló vizsgálatokat végeztünk nagy sűrűségű polietilénre és polipropilénre is (*Hedvig*, [9]).

Jól alkalmazhatónak bizonyult a depolarizációs módszer lágyított PVC termékek fázis-heterogenitásainak vizsgálatára is. Ismeretes, hogy a PVC aggregátumos szerkezete lágyításkor a leggondo-



4. ábra. Tipikus összetételű lágyított PVC váltakozó áramú dielektromos (1 kHz), depolarizációs (10^{-3} Hz) és termomechanikai (10^{-3} Hz) spektrumainak összehasonlítása

d*E*/d*T* a deformáció hőmérséklet szerinti deriváltja

sabb feldolgozás után sem tűnik el teljesen. Ennek következtében az üvegesedési tartományban többszörös átmenet van, a szokásos relaxációs módszerek felbontóképessége azonban ennek kimutatására nem elegendő. A 4. ábrán tipikus, di(izo-oktil-ftalát)tal lágyított PVC dielektromos hagyományos váltóáramú $\varepsilon'(T)$ spektrumát, depolarizációs spektrumát és impulzusos termomechanikai módszerrel mért rugalmatlan deformáció deriváltgörbéjét hasonlítjuk össze. Látható, hogy az üvegesedési tartományban két átmenet van, (α_{12}, α'_{12}), a kemény fázisnak megfelelő helyen is jelentkezik átmenet α_1 és az üvegesedési hőmérséklet feletti tartományban is észlelhető egy „folyadék-folyadék" típusú átmenet, α_1. A klasszikus mechanikai és dielektromos relaxációs módszerek ebben az anyagban csak egyetlen, széles átmenetet mutatnak ki. Megállapítottuk (*Földes, Pazonyi, Hedvig*, [10]), hogy az átmenetek intenzitásaránya a feldolgozás paramétereitől függ: a feldolgozás különböző fázisaiból levett minták spektruma az anyag szerkezeti homogenizálódására mutat, de a kemény fázis jelenlétére utaló α_1-csúcs mindig észlelhető.

Összefoglaló értékelés

Az elvégzett elméleti és kísérleti munka során néhány, az üzemi gyakorlat szempontjából is lényeges megállapítást tehetünk. Az ismertetett eredményeken kívül a Nehézipari Minisztérium megbízása alapján végzett munka során összehasonlítottuk a jelenleg érvényben levő szabvány vizsgálatok eredményeit az általunk kifejlesztett vizsgálatok eredményeivel és megvizsgáltuk az alapanyag minősítésére használt morfológiai és spektroszkópiai módszerek hatékonyságát is. Ennek alapján az a meggyőződésünk alakult ki, hogy termék minőségellenőrzésre a termikus elemzés, valamint a mechanikai és dielektromos relaxációs mérések kombinációja a legalkalmasabb. A morfológiai és spektroszkópiai módszereknek jelenleg még elsősorban az alapkutatásban és az *alapanyag* minőségellenőrzésében van fontos szerepük.

A differenciál-termoanalízis, a mechanikai és dielektromos relaxációs spektroszkópia célszerű kombinálásával — számítógépes adatfeldolgozással — lehetőséget látunk üzemekben is használható univerzális, illetve adott feladatra speciális minőségellenőrző-berendezések kifejlesztésére. Ezzel

a műanyag-termékek fázisátalakulásai és relaxációs jellemzői megfelelő pontossággal feltérképezhetők és a linearitás reológiai határain belül a termék viselkedése hosszú távra előre jelezhető. A berendezés alkalmassá tehető nemlineáris és környezeti hatások vizsgálatára is, ehhez azonban még további kutató-fejlesztő munka szükséges.

Az itt vázolt alapelven működő, még nem számítógépes feldolgozású berendezés a Magyar Kábel Művek erősáramú kábelgyárának MEO laboratóriumában évek óta működik (*Érsekné*, [11]). Hőre keményedő műanyag-termékek és ragasztók vizsgálatára az Egyesült Államokban üzemi minőségellenőrzésre használják az UNIRELAX módszert, egyelőre még nem számítógépes változatban, (*C. May*, [12], *E. Arvay*, [13]). A Borsodi Vegyi Kombinát részére laboratóriumunkban jelenleg fejlesztés alatt áll egy PVC-termékek komplex minőségellenőrzésére alkalmas számítógéppel összekapcsolt berendezés, amelynek alapját az itt ismertetett termomechanikai és dielektromos módszerek képezik.

A tanulmány első részében vázolt elméleti áttekintés és a kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a termék minőségét alapvetően meghatározó paraméterek matematikai és méréstechnikai feldolgozása csak a linearitás tartományán belül megoldott. Ezért a további kutatás legfőbb irányának a nemlineáris hatások, elsősorban a térfogati relaxáció, valamint a fárasztás és környezet hatására képződött feszültségrepedezések kvantitatív leírását tartjuk. Erre akkor van remény, ha lineáris tartományon belül gyors és egyszerűen kezelhető módszerek állnak rendelkezésre.

Köszönetnyilvánítás

Az I., II. és III. közleményben ismertetett vizsgálatok zömét a Nehézipari Minisztérium megbízásából *dr. Kiss Béla* ösztönzésével végeztük.

Az új mérési eljárásokat a Műanyagipari Kutató Intézet Sugárkémiai Osztályán (osztályvezető *dr. Dobó János*) dolgoztuk ki. Ebben a munkában a szerzőn kívül *Miskolczy Lászlónak* és *Forgács Péternek* volt döntő szerepe. A laboratóriumi berendezések elkészítésében *Erdmann Jenő* és *Nagy László* vett különösen nagy részt, a mérések zömét *Pleskonics Istvánné* és *Kárpáthy Gyuláné* végezték. A számítógépes feldolgozás elvi és technikai kidolgozásában a BME Villamoskari Matematikai Tanszékén *dr. Frey Tamás* tanszékvezető professzorral és *Bánsági László* elektromérnökkel működünk együtt. A széles körű vizsgálatok elvégzésére az Intézetben a szerző vezetésével komplex kutatócsoport alakult, ebben elsősorban *dr. Bodor Géza, dr. Kalló Dénesné, dr. Kiss László, dr. Szafner Alfréd, Földes Enikő, dr. Kisbényi Mária* és *Naderi Stefka* vettek különösen tevékenyen részt. Nagyban elősegítette a fejlesztőmunkát a Magyar Kábel Művekben többéves együttműködésnek *dr. Horváth Sándor* főmérnökkel és *Érsek Gyuláné* vegyészmérnökkel is. A minőségellenőrző módszerek üzemi viszonyokra való alkalmazása terén a Borsodi Vegyi Kombinátban *Marossy Kálmán* vegyészmérnökkel működünk együtt.

A felsorolt kollegáknak és mindazoknak, akik tanácsaikkal és bírálatukkal segítették munkánkat őszinte köszönetet mond a szerző.

A kézirat beérkezett: 1978. júl. 28.

IRODALOM

[1] *van Turnhout, J.:* Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrects, *Elsevier, Amsterdam*, 1975.
[2] *Schwarzl, F. R.—Staverman, A. J.:* J. Appl. Phys., *23*, 838 (1952).
[3] *Hyde, P. J.:* J. Inst. Electr. Engrs. (London), 117, 1891 (1970).
[4] *Hedvig, P.:* Dielectric Spectroscopy of Polymers, *Akadémiai Kiadó, Budapest, A. Hilger, Bristol*, 1977.
[5] *Hedvig P.—Földes E.:* Angew. Makromol. Chem., *35*, 147 (1974).
[6] *Boyer, R. F.:* J. Polym. Sci., *Symposium No 50*, 189 (1975).
[7] *van Beek, L. K. H.:* in „Progress in Dielectrics" (eds. J. B. Birks, J. Hart), Vol. 7, 69, *Heywood, London*, 1967.
[8] *Hedvig P.:* in „Magnetic Resonance in Chemistry and Biology" (eds. J. Herak, J. Adamic), 503, *Marcel Dekker Inc., New York*, 1975.
[9] *Hedvig P.:* in „Radiation Chemistry" IV., 351, *Akadémiai Kiadó, Budapest*, 1977.
[10] *Földes E.—Pazonyi T.—Hedvig P.:* J. Macromol. Sci., sajtó alatt.
[11] *Érsek Gyuláné:* Kábelipari Közlemények, 1976, 17.
[12] *May, Clayton:* „Composite cure control by dielectric monitoring", *Lockheed Missiles and Space Co.*, Technical Report No MRI 788, San Diego, 1975.
[13] *Arvay, E. A.:* Tetrahedron Ass. Inc. Technical Report AFML-TR-74-72, San Diego, 1975.

РЕЗЮМЕ

На основе теоретических рассуждений, приведенных в первой части статьи, после обсуждений термических и механических свойств во второй части, в настоящей третьей части обсуждается проблема использования электрических методов для контроля качества полимерных изделий. При этом опущены результаты, полученные обыкновенным диэлектрическим методом, и проблемы проводимости постоянного тока, поскольку использование этих методов для контроля качества рассмотрены в другом месте. В статье обсуждены главным образом новые методы, основанные на преобразовании Фурье, и методы деполяризационного тока, их связь с релаксационными свойствами материала, а также и корреляция между электрическими и механическими показателями.

SUMMARY

On the basis of the theory outlined in Part I, after discussing the thermal and mechanical properties in Part II, in the present Part III the problem of using electrical methods for quality control of plastics is discussed. Results obtained by conventional dielectric technique and problems of d.c. conductivity are not dealt with because their application to quality control has already been discussed elsewhere. Instead, especially emphasized are the Fourier transform and depolarization techniques, their relation to relaxation behaviour and the correlation between electrical and mechanical properties.

Szerkeszti: PÁLFALVI ALADÁRNÉ

Kémiai egyensúlyok — a termodinamika szemszögéből*

VARSÁNYI GYÖRGY**

Bevezetés

Két évvel ezelőtt a kémiatanárok kecskeméti országos konferenciáján már elhangzott egy előadásom a kémiai egyensúlyok molekuláris értelmezéséről, mely azután, két részletben, a Magyar Kémikusok Lapjában is megjelent [1]. Az abban ismertetett tárgyalásmódot — középfokon — alkalmasabbnak tartom a kémiai egyensúlyok megértetésére, mint a tiszta termodinamikai módszert, jelen összefoglalásomban mindazonáltal megmutatom azt a legrövidebb utat, melyen a tiszta termodinamika alapján el lehet jutni a kémiai egyensúlyok törvényének megfogalmazásához. Éppen ezért szándékosan kerülni fogok minden olyan meggondolást, mely az anyag molekuláris természetére támaszkodnék. Az alkalmazott gondolatmenetben kizárólag az anyagok makroszkopikus és tapasztalati úton meghatározható tulajdonságai, továbbá az ugyancsak emberi tapasztalatokon alapuló törvényeken nyugvó összefüggések fognak szerepelni. Ezeket az emberi tapasztalatokon alapuló törvényeket a termodinamika I. és II. főtétele néven ismerjük.

Az I. főtétel

A bevezetőben említettem, hogy összefüggéseinkben az anyagok makroszkopikus tulajdonságai fognak szerepelni. Csak olyan tulajdonságok között állapíthatunk meg azonban általános érvényű összefüggéseket, melyek a rendszer állapotának egyértelmű függvényei és emellett a rendszer állapotának jellemzői. Ez a két követelmény együttjár, mert ha valamely tulajdonság egy állapotot jellemez, nem lehet az, hogy ugyanabban az állapotban az illető tulajdonság ne legyen meghatározott egy és ugyanaz. Ezeket a tulajdonságokat állapothatározóknak vagy *állapotfüggvényeknek* nevezzük. A közönségesen ismert tulajdonságok közül ilyen állapotfüggvény például a hőmérséklet, térfogat, nyomás, sűrűség stb. Ha egy rendszer egyik állapotból egy másikba jut, akkor állapotát jellemző tulajdonságai is megváltoznak, ez a változás azonban egyértelmű és meghatározott, és nem függhet mástól, mint a kiindulási és végállapottól. Ez más szóval azt jelenti, hogy az állapotfüggvények változása *nem függ az úttól, melyen a változás végbemegy*, hanem csak a kiindulási és végállapottól. Ha a termodinamikai feladat egy állapotfüggvény megváltozásának kiszámítása, a számításhoz tetszőleges utat választhatunk, még *olyan utat is, mely a valóságban el sem érhető*, hiszen a változás nagysága úgyis csak a kiindulási és végállapottól függ. Erre a megállapításra a későbbiekben még többször fogunk hivatkozni.

Az anyagok makroszkopikus tulajdonságai közé sorolhatjuk az energiát azaz a munkavégzőképességet is. Kérdés, hogy ez az energia, melyet a környezet energiájától való szétválasztás érdekében *belső energiának* nevezünk és U betűvel jelölünk, állapotfüggvény-e. Ezt úgy dönthetjük el, hogy föltételezzük az ellenkezőjét, vagyis azt, hogy a rendszer adott állapotában a rendszer belső energiája különböző lehessen. Ez azt jelentené, hogy adott energiájú rendszert eredeti állapotából egy másik állapotba juttathatunk, majd visszavihetünk eredeti állapotába, és a visszavitel után belső energiája nem állna vissza eredeti értékére. Ha visszavitel után a belső energia csökkenne, a különbözetet fel lehetne használni munka nyerésére. Ha meg növekednék, akkor meg lehetne fordítani a folyamatot, mindenképpen az energiacsökkenéssel járó irányba, mert akkor így tudnánk munkát nyerni. Az energiacsökkenés irányába menő folyamatot vég nélkül ismételhetnők és így folyamatos munkát végző *örökmozgót* valósítanánk meg. Itt szól közbe az emberi tapasztalat:

Örökmozgót még soha senkinek sem sikerült készítenie!

Ez azt bizonyítja, hogy egyazon állapotban a rendszernek nem lehet kétféle belső energiája: *a belső energia állapotfüggvény.*

A rendszer belső energiáját kétféle beavatkozással lehet megváltoztatni: munka végzésével vagy hő közlésével. A termodinamikában a hő fogalmát szigorúan körülhatárolják: hőnek kizárólag hőmérsékletkülönbség hatására, a rendszer határán *átmenő* energiát nevezünk, amiből következik, hogy a hő nem állapotfüggvény, mert ha hő megy át a rendszerbe vagy a rendszerből, a rendszer állapota nem maradhat változatlan, hacsak valamely egyéb változás nem kompenzálja a hőátmenetet. Hasonlóan a munka sem lehet állapotfüggvény, mert a munkavégzés is megváltoztatja a rendszer állapotát, hacsak valamely egyéb változás éppen nem kompenzálja azt. A hő szigorú definíciójából következik, hogy a rendszer belsejében például súrlódás révén keletkező termikus energia *nem hő*, hanem belső energia-változás *(1. ábra)*.

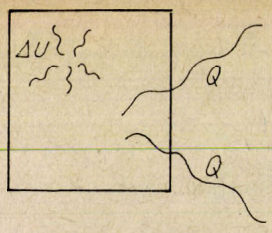
A belső energia állapotfüggvény voltát, illetőleg az energia megmaradását fejezi ki a *termodinamika I. főtétele.* A belső energia megváltozásának módját írja le az I. főtétel általános egyenlete:

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q.$$

Két állapot belső energia-különbsége meghatározott, tehát a munka és hő összege is az. Különkülön azonban a munka és a hő végtelenül sokféle

* A kémiatanárok országos konferenciáján Salgótarjánban megtartott előadás

** Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék



1. ábra. Hőnek csak a kintről fölvett vagy kifelé átadott energiát nevezzük

lehet, azaz két állapot között végtelen sokféle utat valósíthatunk meg vagy képzelhetünk el.

A II. főtétel

Az energiamegmaradás törvényén kívül a termodinamika egy másik általános emberi tapasztalatra támaszkodik: az *energia-„szétszóródás"* elvére. Ez azt jelenti, hogy minden energiafajta teljes egészében termikus energiává alakulhat, termikus energiát azonban *folyamatosan és teljes egészében* nem lehet munkává alakítani. Összefügg ezzel a tapasztalattal az a megállapítás is, hogy termikus energia *önként* csak melegebb környezetből megy hidegebbe, éspedig hő formájában. (Ezzel nincs ellentétben az a tapasztalat, hogy hőgépeinkkel termikus energiát folyamatosan munkává alakítunk, mert az energiát nem teljes egészében alakítjuk munkává. Továbbá az sem, hogy hűtőgépeinkkel termikus energiát transzportálunk hidegebb helyről melegebbre, mert ehhez viszont munka szükséges, tehát a folyamat nem önkéntes.) A termikus energia különleges természetének tudható be, hogy a valóságos folyamatok mindig a termikus energia javára folynak le. Ez azt jelenti, hogy ha valamely energiafajtából termikus energiát akarunk nyerni, akkor egy optimális végrehajtáshoz képest mindig több termikus energia fejlődik; ha egyik energiafajtát alakítunk át egy másikba, akkor az átalakítást termikus energia keletkezése is kíséri; ha pedig termikus energiát akarunk átalakítani egyéb energiává, az optimálishoz képest csak kevesebb termikus energiát tudunk átalakítani. Az említett optimális végrehajtást a súrlódási veszteségek minimálisra csökkentésével lehet megközelíteni. (Egy másik előadásomban, Nagykanizsán, a fizikatanárok országos konferenciáján azt fejtettem ki [2], hogy a termikus energia különleges természete az anyag molekuláris természetéből folyik. Ez azonban a termodinamikát nem érdekli, és a tényt mint csupán általános emberi tapasztalatot kezeli.)

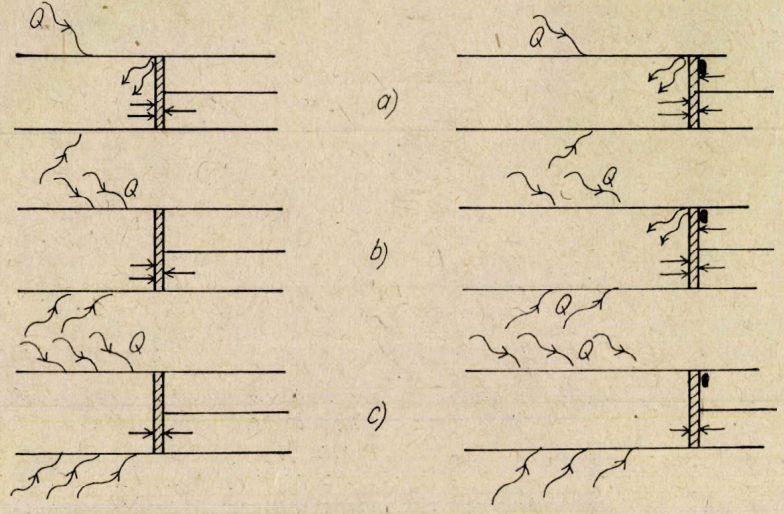
A súrlódási veszteségek úgy csökkenthetők minimálisra, ha a rendszer a folyamat közben is mindig egyensúlyban marad. Az ilyen folyamatot nevezi a termodinamika *reverzibilisnek*. Világos azonban az is, hogy folyamatot létrehozni, azaz a rendszer állapotát folyamatosan megváltoztatni, csak úgy lehet, ha közben a rendszert folyton kibillentjük egyensúlyi állapotából. Ezért a reverzibilis folyamatot legföljebb *megközelíthetjük, de el nem érhetjük.*

A folyamatoknak ezt az „egyirányúságát" a termikus energia javára a termodinamika egy *definiált állapotfüggvénnyel*, az *entrópiával* fejezi ki. A rendszernek legyen egy entrópiának nevezett és S-sel jelölt sajátsága, mely fölvett vagy leadott hő, továbbá a nemegyensúlyi folyamatok „irreverzibillitásai" révén változzék:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} + \mathrm{d}S_{\mathrm{irr}}. \qquad (2)$$

A $\mathrm{d}S_{\mathrm{irr}}$ tag az entrópia megváltozása a folyamat irreverzibilitása révén, és a folyamatok „egyirányúságának" leírása érdekében megegyezés szerint *mindig pozitív*. Ebből következik, hogy *„zárt rendszerben"*, azaz ha $\delta Q = 0$, *az entrópia reverzibilis folyamatban nem változik, irreverzibilisben viszont csak nőhet.*

Képzeljük el, hogy dugattyús hengerbe gázt zárunk. A gáz a dugattyút balról jobbra nyomja. A henger egyszerűség kedvéért legyen termosztátban, mellyel a hőmérsékletet állandóan tartjuk. A gáz, kiterjedése közben munkát végez, és az ezzel elvesztett energia egy részét a termosztátból hő alakjában visszanyeri. A dugattyú természetesen súrlódik. Ebből és a dugattyú megállításából fejlődő termikus energia (2*a* ábra) is a rendszerben marad; ezért van az, hogy az energiaveszteségnek csak egy részét kell a termosztátból hő alakjában



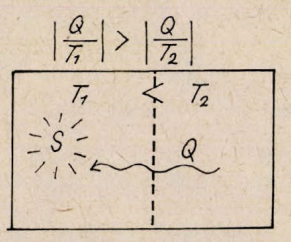
2. ábra. A gáz entrópiája a), b) és c) esetben ugyanannyival változik

a) esetben kevés a fölvett hő, mert súrlódásból és az ütközésből is fejlődik termikus energia. *b)* esetben a dugattyú nem súrlódik: több hőre van szükség. *c)* esetben már ütközéskor sem fejlődik termikus energia: az energiát csak hővel lehet pótolni, de a folyamat reverzibilis

elvonni. A *b)* esetben legyen kisebb különbség a gáz nyomása és a külső ellennyomás között. Ugyanakkor olajozzuk meg a dugattyút olyan jól, hogy egyáltalán (!) ne súrlódjék. A dugattyú megállítása most is fejleszt termikus energiát, de súrlódás híjján, a hőmérséklet állandóan tartására több hőt kell a gáznak a hőtartóból fölvennie (2*b* ábra). Csökkentsük végül elvben zérusra a dugattyú két oldalán a nyomáskülönbséget. Ekkor persze nincs ami mozgassa a dugattyút, de ha mégis elmozdul jobbra (végtelen lassan), megállításakor semmi termikus energia nem fejlődik. Ebben a csupán megközelíthető de el nem érhető, *reverzibilis* folyamatban viszont maximális hőt vesz fel a gáz (2*c* ábra).

Az entrópia állapotfüggvény, így a háromféle folyamatban ugyanannyival változik (mivel a kiindulási és végállapot azonos). Az *a)* folyamatban lényeges a dS_{irr} tag. A *b)* folyamatban már kisebb, viszont a több fölvett hővel a $\delta Q/T$ tag nagyobb. Végül a *c)* esetben $dS_{irr}=0$. A *c)* esetben tehát $dS=\delta Q/T$. A reverzibilis úton fölvehető hő ismeretében ez utóbbi összefüggésből az entrópia változása kiszámítható. Az, hogy a *c)* folyamat megvalósíthatatlan, nem befolyásolja a számítás helyességét, hiszen az entrópia *állapotfüggvény, melynek változása minden valóságos és elképzelt úton ugyanannyi.*

Indokolásra szorul, miért nem azonosítható az entrópia változása magával a reverzibilis úton átmenő hővel, δQ-val, miért $\delta Q/T$-vel egyenlő. Egy rendszer két része legyen különböző, T_1 és T_2 hőmérsékletű (3. ábra). Ha T_2 nagyobb, mint T_1, akkor a T_2 hőmérsékletű részből hő megy át a T_1 hőmérsékletű részbe. A folyamat akkor sem egyensúlyi, ha a hőátmeneten kívül egyéb irreverzibilitásokat nem tételezünk fel, tehát az entrópiának növekednie kell. Ez csak úgy teljesülhet, ha a T_1 hőmérsékletű résznek jobban nő az entrópiája, mint amennyivel a T_2 hőmérsékletű részé csökken. Mindezt a követelményt a nevezőbe írt hőmérséklet teljesíti. (Hogy miért nincs szükség a hőmérséklet figyelembevételéhez bonyolultabb függvényalakra, külön bizonyítható, erre azonban itt nem szükséges kitérnünk.)



3. ábra. Hő megy át melegebb helyről hidegebbre. Az egyensúly felé haladva az entrópiának nőnie kell

Az egyensúly feltétele

A termodinamika I. főtételét kifejező (1) egyenletben szereplő hő (2)-ből megadható:

$$\delta Q = T\,dS - T\,dS_{irr} \qquad (3)$$

[A 2. ábra szemléletessé teszi a (3) egyenletet.)

Az ugyanott szereplő munkát három részre bonthatjuk: térfogati munkára ($-p\,dV$), anyag be- vagy kivitelével járó munkára (nevezzük „egyéb" munkának) és esetleges gépi munkára (δL):

$$\delta W = -p\,dV + \Sigma\mu_i\,dn_i + \delta L \qquad (4)$$

dn_i az i-edik komponens mennyiségének megváltozása, μ_i pedig az ehhez tartozó $\frac{\text{energia}}{\text{anyagmennyiség}}$ dimenziójú faktor. A kémiai egyensúlyok értelmezésében gépi munka állandó figyelembevételére nincs szükség, ezért a továbbiakban a δL tagot elhagyjuk. Behelyettesítve (3)-at és (4)-et (1)-be:

$$dU = T\,dS - T\,dS_{irr} - p\,dV + \Sigma\mu_i\,dn_i. \qquad (5)$$

Ha egy rendszer nincs egyensúlyban, a $T\,dS_{irr}$ tag nem zérus. Legyen a rendszer állandó térfogatú, entrópiájú és anyagtartalmú. Ekkor $T\,dS=0$, nincs térfogatváltozás ($-p\,dV=0$) és nincs anyagátmenet sem ($\Sigma\mu_i\,dn_i=0$). Mivel a megmaradó $T\,dS_{irr}$ tag önmagában pozitív, tehát dU negatív, a belső energia csökken. Az egyensúly elérésével a $T\,dS_{irr}$ tag is zérussá válik: a belső energia minimumot ér el. Kimondhatjuk tehát, hogy az egyensúly föltétele állandó térfogaton és entrópia mellett a belső energia minimuma.

Csakhogy a kémiai egyensúlyokat általában nem állandó térfogaton és főleg nem az erőltetett és nehezen megvalósítható állandó entrópia föltételével szeretnők értelmezni, hiszen az anyagok állapotának szükségleteink szerinti befolyásolása csak a környezettel előidézett állandó kölcsönhatás révén lehetséges, miközben az entrópia általában nem állandó. Ezenkívül az állandó nyomás sokkal közönségesebben teljesül (a földi légkör állandósága következtében), mint az állandó térfogat, különösen halmazállapotváltozásokkal járó vagy gázhalmazállapotú folyamatokban. Ezért az egyensúly jellemzésére egy másik *állapotfüggvény* definíciója célszerű, az ún. szabadentalpiáé:

$$G = U + pV - TS = H - TS, \qquad (6)$$

(H az entalpia: $H=U+pV$.) Képezzük a szabadentelpia teljes differenciálját:

$$dG = dU + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT. \qquad (7)$$

dU helyébe behelyettesítve (5)-öt:

$$dG = -T\,dS_{irr} - S\,dT + V\,dp + \Sigma\mu_i\,dn_i. \qquad (8)$$

Állandó nyomáson és hőmérsékleten:

$$dG_{p,T} = -T\,dS_{irr} + \Sigma\mu_i\,dn_i. \qquad (9)$$

Ha anyagátvitel (egyéb munka) nincs, és a rendszer egyensúly felé halad, a szabadentalpia csökken, és egyensúlyban minimumot ér el. Ha tehát egyéb munka nincs, *az izoterm izobár egyensúly föltétele a szabadentalpia minimuma.*

A kémiai potenciál

Foglalkozzunk most a μ_i faktorral. Ha egyéb körülmények azonosak, és a rendszerbe ugyanannyi és ugyanolyan anyagokat viszünk be, akkor azonos kiindulási állapotból mindig csak ugyanazt a végállapotot valósíthatjuk meg. Ez más szóval azt jelenti, hogy a μ_i-k, melyeket a továbbiakban *kémiai potenciál*oknak nevezünk, *állapotfüggvé-*

nyek. Az állapotfüggvény a szó szoros értelmében azt jelenti, hogy az állapottól függ, tehát a kémiai potenciál is függ a hőmérséklettől, nyomástól, az elegy összetételétől stb. Legyen a rendszer egyensúlyban. (9) alapján:

$$\mathrm{d}G_{p,\,T} = \Sigma \mu_i \,\mathrm{d}n_i. \qquad (10)$$

Integráljuk ezt a differenciálegyenletet. Az integrálás összeadást jelent, éspedig végtelenül kicsiny mennyiségek összeadását, amely végül is véges mennyiséget eredményez. A (10) differenciálegyenlet integrálása végtelenül kicsiny elegymennyiségek $\Sigma \mu_i \,\mathrm{d}n_i$ tulajdonságainak összeadását jelenti, amely az elegy teljes szabadentalpiáját szolgáltatja. Az integrálás akkor egyszerű, ha a μ_i-k az elegy mennyiségétől függetlenek, azaz állandókként integrálhatók. Ehhez azonban az kell, hogy a hőmérsékleten és nyomáson kívül az elegy összetétele is állandó maradjon a végtelen kis anyagmennyiségek összeadása közben, azaz az elegyet olyan végtelen kis cseppekből adjuk össze, melyek mindegyikében azonos és a teljes elegyével egyenlő a koncentráció. Nem érdekes, hogy ez a folyamat így megvalósítható-e, hiszen állapotfüggvény megváltozását számítjuk, mely minden valóságos és elképzelt úton ugyanannyi.

Ez esetben:

$$\mathrm{d}n_i = n_i \,\mathrm{d}\xi, \qquad (11)$$

ahol ξ a mindenkori elegymennyiséggel arányos szám, teljes elegymennyiség esetén 1. Ezzel:

$$\mathrm{d}G_{p,\,T} = \Sigma n_i \mu_i \,\mathrm{d}\xi. \qquad (12)$$

Az n_i-k és μ_i-k állandóak, tehát integrálhatunk a bal oldalon 0-tól G-ig, a jobb oldalon 0-tól 1-ig:

$$G = \Sigma n_i \mu_i. \qquad (13)$$

A kémiai potenciál tehát moláris sajátság, és *a komponensek kémiai potenciáljaiból a rendszer szabadentalpiája additíve tehető össze.*

Tökéletes gázkomponens kémiai potenciálja

Vizsgáljuk meg ezután, milyen paraméterekből fejezhető ki a kémiai potenciál. Legegyszerűbb anyag, melyre a termodinamika törvényeit alkalmazhatjuk, az ún. tökéletes gáz. Képzeljünk el egy hengeralakú edényt, melyben két féligáteresztő dugattyú két tökéletes gázt választ el egymástól (4. ábra). Az A-val jelölt féligáteresztő dugattyú csak az A gázt ereszti át, a B dugattyú csak a B gázt. (A dugattyúk anyaga legyen pl. kétféle gél, melyek közül egyik csak az A, másik csak a B gázt képes oldani. A gélben oldott gáznak természetesen a dugattyú mindkét oldalán azonos tenziója van. Ha ezt a modellt erőltetettnek találjuk, elég kijelenteni, hogy nem érdekes, megvalósítható-e ez a kétdugattyús rendszer, hiszen állapotfüggvény változását számítjuk, mely minden valóságos és elképzelt folyamatban ugyanannyi.) Azonos ellennyomással (reverzibilisen) hagyjuk, hogy a gázelegy középről szétnyomja a dugattyúkat, de a féligáteresztő sajátságból következik, hogy az A gáz csak a B dugattyút, a B gáz pedig csak az A dugattyút nyomja (4*b* ábra). A 4*c* ábrán látható állapotban a két gáz elegyedett. Az anyagbevitel munkája jelen esetben azonos a gázok által végzett térfogati munkával:

$$\Sigma \mu_i \,\mathrm{d}n_i = \Sigma(-p \,\mathrm{d}V_i). \qquad (14)$$

Mivel föltételezésünk szerint az ellennyomás azonos a gázok $p_i^{\square}$ parciális nyomásával $\left(p_i^{\square} = n_i \dfrac{RT}{V_i}\right)$:

$$\Sigma \mu_i^{\square} \,\mathrm{d}n_i = -RT \Sigma n_i \frac{\mathrm{d}V_i}{V_i}. \qquad (15)$$

Integrálva az *a)* állapottól a *c)* állapotig:

$$\int \Sigma \mu_i^{\square} \,\mathrm{d}n_i = -RT \Sigma n_i \ln \frac{V}{V_i}. \qquad (16)$$

Ha a nyomás az *a)* és *c)* állapotban azonos, akkor a V_i/V viszony a gáz móltörtjével egyenlő. Ennek figyelembevételével, (16) mindkét oldalát formálisan ismét differenciálva:

$$\Sigma \mu_i \,\mathrm{d}n_i = +\Sigma n_i RT \,\mathrm{d}\ln x_i. \qquad (17)$$

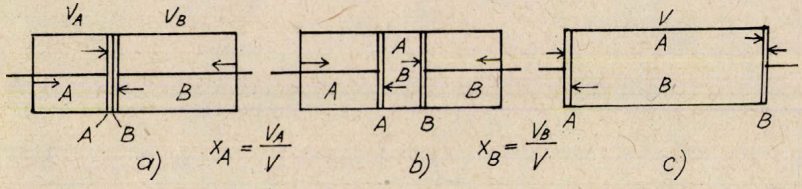
(17)-et behelyettesítve (8)-ba, reverzibilis határesetre (egyensúlyi folyamatra) megkapjuk a tökéletes gázelegy szabadentalpia-változását:

$$\mathrm{d}G^{\square} = -S \,\mathrm{d}T + V \,\mathrm{d}p + \Sigma n_i RT \,\mathrm{d}\ln x_i. \qquad (18)$$

A rendszer szabadentalpiáját (13) értelmében megkapjuk, ha a komponensek kémiai potenciáljait anyagmennyiségeikkel megszorozva összeadjuk. Ennek értelmében egy komponens kémiai potenciálját úgy nyerjük, ha mindegyik tagnak az i-edik komponensre eső részt n_i-vel elosztjuk. Tökéletes gázok elegye természetszerűleg ideális elegy, ami termodinamikailag azt jelenti, hogy benne a térfogat, a belső energia, entalpia és a termikus entrópia additív. Ideális elegyben tehát $S = \Sigma S_i^*$ és $V = \Sigma V_i^*$, ahol S_i^* és V_i^* az i-edik komponensre eső termikus entrópia és térfogat tiszta állapotban, melyeket ha elosztunk n_i-vel, az i-edik tiszta komponens moláris termikus entrópiáját és moláris térfogatát kapjuk meg:

$$\mathrm{d}\mu_i^{\square} = -S_{mi}^* \,\mathrm{d}T + V_{mi}^* \,\mathrm{d}p + RT \,\mathrm{d}\ln x_i = \mathrm{d}G_{mi}^* + RT \,\mathrm{d}\ln x_i \qquad (19)$$

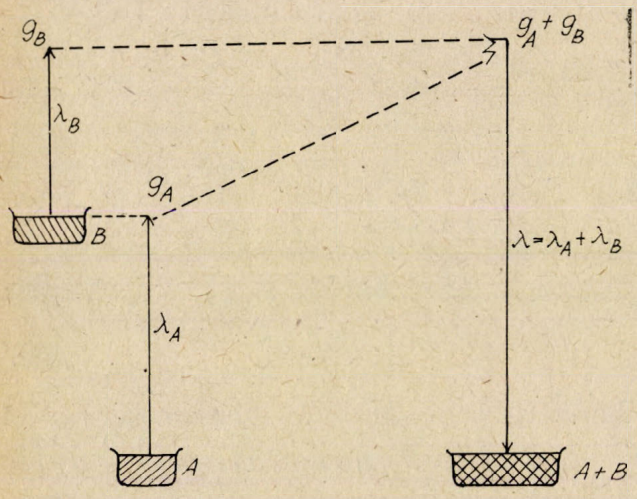
(A * jelzés a tiszta állapotra utal.) Integráljuk (19)-et:



4. ábra. Két félig áteresztő dugattyú közé mindkét oldalról gáz szivárog be, szétnyomja a dugattyúkat és ezáltal összekeverednek. A dugattyúk szétnyomását azonos ellennyomással végtelenségig késleltetjük, és ezzel gondolatban megvalósítjuk a reverzibilis folyamatot

$$\mu_i^{\square} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i. \qquad (20)$$

A hőmérséklettől és nyomástól függő μ_i^* azonos G_{mi}^*-gal, és egyenlő a tiszta anyag ($x_i = 1$) kémiai potenciáljával.

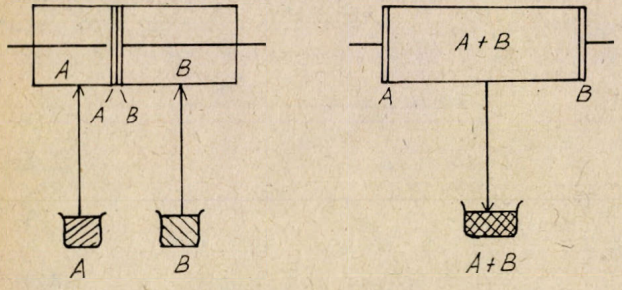


5. ábra. Ideális elegy komponenseinek nincs elegyedési hője, ebből következik, hogy a gőzelegy lecsapásakor ugyanannyi hőnek kell felszabadulnia, mint amennyi szükséges volt az elpárologtatáshoz

Ideális folyadékelegy-komponens kémiai potenciálja

A kémiai potenciál állapotfüggvény, tehát változását tetszőleges úton számíthatjuk. Két folyadék elegyítését képzeljük el a következő kerülő úton: Párologtassuk el mindkét folyadékot külön-külön, elegyítsük a kétféle gőzt, majd a gőzelegyet csapjuk le. Ha a két folyadék egymással ideális elegyet képez, akkor a termodinamikai definíció értelmében a két komponens párolgáshőjének összege egyenlő az elegy párolgáshőjével (5. ábra). A kétféle gőzt azonban elvben elegyíthetjük a 4. ábrabeli két féligáteresztő dugattyúval ellátott hengerben is (6. ábra). Amit a párolgáshőkről az előbb mondtunk, ugyanaz érvényes a kémiai potenciálokra is: lecsapáskor a kémiai potenciálok ellenkező előjellel ugyanannyit változnak, mint elpárolgáskor. A teljes változás tehát a két gőz elegyítése során következik be, így az eredmény ugyanaz, mint tökéletes gázok elegyítésénél:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i. \qquad (21)$$



6. ábra. Ha a gőz reverzibilisen elegyedik, közben térfogati munkát végez

Reális elegykomponensek kémiai potenciálja

Reális elegyet a fenti gondolatkísérlettel nem hozhatunk létre. Az ideális elegy definíciójához felsorolt mennyiségek reális elegyekben nem additívok, tehát lecsapáskor a kémiai potenciálok változása nem egyenlő ellenkező előjellel az elpárologtatáskor bekövetkező megváltozásukkal. Reális elegy-tulajdonságok figyelembevételére nincsen általánosan érvényes módszer, de ha valamilyen közelítő eljárást alkalmaznánk is, az kényelmetlenül bonyolítaná a számításra felhasználandó összefüggést, ezért reális elegykomponens kémiai potenciáljának megváltozását *definíciószerűen* a következő egyenlettel adjuk meg:

$$\mathrm{d}\mu_i = -S_{mi}^* \,\mathrm{d}T + RT \,\mathrm{dln}\, a_i. \qquad (22)$$

Mint látható, (22)-t (19) analógiájára definiáltuk, de a nyomásfüggést kifejező $V_{mi}^* \,\mathrm{d}p$ tagot is bevittük az a_i ún. *aktivitás*ba, mely tehát *nemcsak az összetételnek, hanem a nyomásnak is függvénye.* (19)-hez hasonlóan (22)-t is integráljuk:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i, \qquad (23)$$

ahol μ_i^* *csak a hőmérséklettől függ*, és egyenlő az egységnyi aktivitású komponens kémiai potenciáljával.

A (23) kifejezés igen egyszerű, de gyakorlati célokra csak akkor használható, ha az aktivitást mérhető adatokból meg tudjuk határozni. Ezért először is definiálni kell egy ún. *vonatkozási állapotot*, melyben az aktivitás egyenlő a móltörttel. A vonatkozási állapotot két, gázok esetén három föltétellel definiáljuk:

1. Tiszta anyag,
2. $1{,}01325 \cdot 10^5$ Pa (1,01325 bar) nyomás, egyezményes jele: $p^{\ominus}$, és gázokra még
3. Tökéletes gázállapot.

Vonatkozási állapotban tehát $a_i = 1$ és $\mu_i = \mu_i^*$.

Gázok aktivitása ideális elegyekben

Legyen a hőmérséklet állandó. (19) és (22) egyenlítésével:

$$\mathrm{d}\mu_{i,\,T}^{id} = V_{mi}^* \,\mathrm{d}p + RT \,\mathrm{dln}\, x_i = RT \,\mathrm{dln}\, a_i. \qquad (24)$$

Gázok moláris térfogata a kompresszibilitási tényezővel korrigált gáztörvényből fejezhető ki:

$$V_{mi}^{*g} = Z_i \frac{RT}{p}. \qquad (25)$$

Behelyettesítve (24)-be:

$$Z_i RT \,\mathrm{dln}\, p + RT \,\mathrm{dln}\, x_i = RT \,\mathrm{dln}\, a_i. \qquad (26)$$

$Z_i \,\mathrm{dln}\, p$ ugyancsak *definíciószerűen* legyen egyenlő $\mathrm{dln}\,(\varphi_i p)$-vel, melyben φ_i-t *fugacitási koefficiensnek*, a $\varphi_i p$ szorzatot pedig *fugacitás*nak nevezzük. Behelyettesítve (26)-ba és RT-vel egyszerűsítve:

$$\mathrm{dln}\,(\varphi_i p) + \mathrm{dln}\, x_i = \mathrm{dln}\, a_i, \qquad (27)$$

amiből, integrálva a vonatkozási állapottól ($Z_i = 1$, tehát $\varphi_i = 1$, $p = p^{\ominus}$, $x_i = 1$, $a_i = 1$) az adott állapotig, gázkomponens aktivitása ideális elegyben:

$$a_i^{g,\,id} = \frac{x_i \varphi_i p}{p^\ominus} = \boxed{\varphi_i \frac{p_i}{p^\ominus}} \qquad (28)$$

ahol p_i a komponens parciális nyomása. (A φ_i fugacitási koefficienst definíciója alapján, a Z_i-t megadó általánosított kompresszibilitási diagram átszerkesztésével nyert *általánosított fugacitási diagram*ból lehet leolvasni.)

Ideális folyadékelegy-komponens aktivitása

Ha (22)-t ideális folyadékelegyre alkalmazzuk, akkor (19)-cel egybevetve állandó hőmérsékleten:

$$\mathrm{d}\ln a_i^{id} = \frac{V_{mi}^*}{RT}\,\mathrm{d}p + \mathrm{d}\ln x_i. \qquad (29)$$

Joggal föltételezve, hogy a folyadék praktikusan összenyomhatatlan, azaz V_{im}^* állandó, integrálva a vonatkozási állapottól:

$$a_i^{id} = x_i \exp\left[\frac{V_{mi}^*}{RT}(p - p^\ominus)\right]. \qquad (30)$$

A szögletes zárójelben levő kifejezés az esetek többségében igen kicsiny, tehát az aktivitás egyenlőnek vehető a móltörttel. Szobahőmérsékleten 1 bar túlnyomás az aktivitást néhány ezreddel változtatja.

Reális elegykomponensek aktivitását megfelelően választott fázisegyensúlyi paraméterek kimérésével lehet meghatározni, melyekhez szigorú termodinamikai összefüggések a komponensek adott aktivitását rendelik. Minthogy pedig az aktivitás is állapotfüggvény, ha egyfajta fázisegyensúlyban meghatároztuk, akkor a komponens aktivitása ilyen összetételben, hőmérsékleten és nyomáson mindig ugyanennyi lesz.

Telített gőz aktivitása

Tekintsünk egy A és B komponensből álló elegyet, melyben csak a B komponens legyen illékony. Helyezzük el az elegyet egy dugattyús hengerben (7. ábra). A dugattyú alatt csak a folyadékelegy és a B komponens gőze legyen jelen. A B komponens gőznyomása egyensúlyban megfelel a henger hőmérsékletének. A dugattyúra kívülről nehezedő nyomás legyen pontosan egyenlő a B komponens gőznyomásával. A külső nyomás változatlanul tartásával közöljünk hőt a henger tartalmával, aminek következtében változatlan gőznyomás és hőmérséklet mellett a B komponens további mennyisége párolog el. Ha az egész folyamat reverzibilis, azaz a rendszer egyensúlyban marad, akkor (9) értelmében a szabadentalpiának minimuma van. (10) szerint:

$$\mathrm{d}G_{p,\,T} = \Sigma \mu_i\,\mathrm{d}n_i = 0. \qquad (31)$$

A $\mathrm{d}n$-ek azonban nem függetlenek egymástól. Jelen esetben: $\mathrm{d}n_B = \mathrm{d}n_B^g = -\mathrm{d}n_B^l$, mert ahány n_B^g mól komponens ment g gőzfázisba, annyi n_B^l mól távozott az l folyadékfázisból. (31) ebben az esetben:

$$\mu_B^l\,\mathrm{d}n_B^l + \mu_B^g\,\mathrm{d}n_B^g = (\mu_B^g - \mu_B^l)\,\mathrm{d}n_B = 0. \qquad (32)$$

Ebből következik, hogy:

$$\mu_B^l = \mu_B^g, \qquad (33)$$

azaz izoterm izobár egyensúlyban *adott komponens kémiai potenciálja a különböző fázisokban azonos.*

Ha az adott hőmérsékleten és $p^\ominus$ nyomáson a tiszta anyag folyadékhalmazállapotú, akkor a vonatkozási állapot μ_i^* kémiai potenciálja folyadékállapotban értendő. (33) szerint folyadék és telített gőzének kémiai potenciálja megegyezik, tehát (23) és az azt követő meggondolások alapján:

$$\mu_L^* + RT \ln a_L = \mu_L^* + RT \ln a_V, \qquad (34)$$

ahol az L index a folyékony, a V a gőzállapotra utal. A kémiai potenciál a vonatkozási állapotban mindkét oldalon kiesik, tehát:

$$a_V = a_L. \qquad (35)$$

Minden anyag telített gőzének aktivitása egyenlő kondenzált állapotban levő módosulatának aktivitásával.

A kémiai egyensúlyok

Írjuk fel általánosan egy egyensúlyra vezető kémiai reakció sztöchiometriai egyenletét:

$$\Sigma \nu_A M_A \rightleftharpoons \Sigma \nu_B M_B, \qquad (36)$$

ahol A az egyenlet bal oldalán álló anyagokra, B a jobb oldaliakra vonatkozik, a ν-k a sztöchiometriai együtthatók, az M-ek pedig az anyagoknak az egyenletben szereplő mólnyi mennyiségei. Egyensúlyban (31) értelmében:

$$\Sigma \mu_i\,\mathrm{d}n_i = 0. \qquad (37)$$

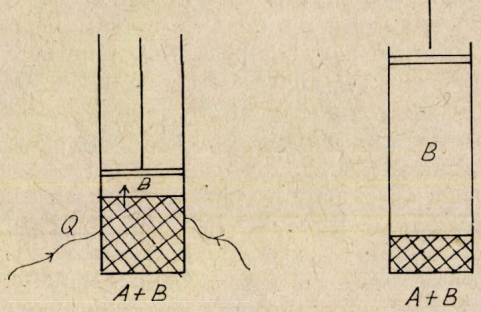
A $\mathrm{d}n$-ek ez esetben sem függetlenek egymástól, mert a folyamat csak a sztöchiometriai egyenlet szerint mehet végbe: $\mathrm{d}n = n\nu_B\,\mathrm{d}\xi = -n\nu_A\,\mathrm{d}\xi$, ahol n megadja, hogy a rendszerben a sztöchiometriai egyenlettel kifejezett anyagmennyiség hányszorosa van jelen, ξ pedig a reakció előrehaladásának paramétere, mely a kiindulási állapotban 0, a teljesen lefolyt reakció végállapotában pedig 1. Ezek szerint (37)-et átírva:

$$n\Sigma(\nu_B \mu_B - \nu_A \mu_A)\,\mathrm{d}\xi = 0. \qquad (38)$$

Kémiai átalakulás során $\mathrm{d}\xi$ nem zérus, tehát az egyensúly föltétele:

$$\Sigma(\nu_B \mu_B - \nu_A \mu_A) = \Delta' \mu = 0. \qquad (39)$$

A $\Delta' \mu$-t, melynek definícióját (39) adja meg, *negatív affinitásnak* nevezik. (Az affinitás, értelmezéséből kifolyólag, pozitív valami. Ha a kiindulási



7. ábra. Heterogén rendszer úgy vehet fel hőt, hogy sem a hőmérsékletnek, sem a nyomásnak nem kell megváltoznia. A hő ilyenkor anyagátmenetet eredményez a fázishatáron

anyagoknak affinitása van egymáshoz, akkor a (36) reakció a felső nyíl irányában folyik az egyensúly felé. Ilyenkor azonban (37), (38) és (39) nem zérus, hanem *negatív.*]

Alkalmazzuk (39) értelmében a Δ' műveletet (23) mindegyik tagján:

$$\Delta' \mu = \Delta' \mu^* + RT\Delta' \ln a = 0. \qquad (40)$$

(39) értelmében:

$$\Delta' \ln a = \Sigma \nu_B \ln a_B - \Sigma \nu_A \ln a_A = \ln \frac{\Pi a_B^{\nu_B}}{\Pi a_A^{\nu_A}}. \qquad (41)$$

A törtkifejezés az aktivitásokkal felírt közismert *tömeghatástört*, mely kémiai egyensúlyban egyenlő az ún. *egyensúlyi állandóval*, K-val, illetve ha aktivitásokkal fejeztük ki, K_a-val. (40) alapján:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta' \mu^*}{RT}. \qquad (42)$$

A $\Delta' \mu^*$ az ún. negatív normál affinitás, a vonatkozási állapotban levő anyagok kémiai potenciáljaiból (39) szerint képezett különbség, csak a hőmérséklet függvénye, és mivel a μ^*-ok tiszta anyagok moláris sajátságai:

$$\Delta' \mu^* = \Delta' G_m^* = \Delta' H_m^* - T\Delta' S_m^*. \qquad (43)$$

Az egyes anyagok H_m^*-jait és S_m^*-jait képződéshő- és abszolút entrópia-táblázatokban megtaláljuk, amelyekből tehát (43) alapján a negatív normál affinitás és (42) szerint az egyensúlyi állandó kiszámítható.

Kémiai egyensúlyok heterogén rendszerekben

A szilárd NH_4Cl termikusan disszociál:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl.$$

A gázállapotú ammónia és hidrogén-klorid aktivitása (28) alapján (egyszerűség kedvéért tekintsük a gázokat tökéleteseknek, azaz hagyjuk el a φ_i fugacitási koefficienseket, bár figyelembevételük semmi nehézséget nem jelentene): $a_{NH_3} = p_{NH_3}/p^\ominus$ és $a_{HCl} = p_{HCl}/p^\ominus$. Ugyanakkor, mivel a szilárd ammónium-klorid tiszta, (35) és (30) alapján: $a^g_{NH_4Cl} = a^s_{NH_4Cl} \approx 1$. A K_a egyensúlyi állandó pedig:

$$K_a = p_{NH_3} \cdot p_{HCl} (p^\ominus)^{-2}. \qquad (44)$$

A K_a egyensúlyi állandóból el lehet hagyni a tiszta kondenzált állapotban levő komponensek aktivitásait, ha a külső nyomás nem nagyon különbözik az atmoszférikus $p^\ominus$ nyomástól. Egyébként szobahőmérséklet körül, a túlnyomás a kondenzált anyagok aktivitását baronként néhány ezrelékkel változtatja.

A kalcium-karbonát termikus disszociójának csak egy gázalakú terméke van:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

Ennek megfelelően az egyensúlyi állandó:

$$K_a = \frac{p_{CO_2}}{p^\ominus}. \qquad (45)$$

Tömeghatástörteket nemcsak aktivitásokkal, hanem különböző egyéb paraméterekkel is fel lehet írni, pl. nyomással, koncentrációval, móltörttel, anyagmennyiséggel stb. Ezeknek egyensúlyi értéke általában azonos hőmérsékleten sem állandó, míg az aktivitásokkal felírt egyensúlyi tömeghatástört csak a hőmérséklettől függ. Ha a mészkőegyensúlyt parciális nyomásokkal írjuk fel, akkor figyelembe kell vennünk a kalcium-oxid és -karbonát tenzióját is, bármilyen, esetleg mérhetetlenül kicsinyek is azok:

$$K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}. \qquad (46)$$

Adott hőmérsékleten tiszta fázisok tenziója állandó, úgyhogy azok bevihetők az egyensúlyi állandóba:

$$K'_p = p_{CO_2}. \qquad (47)$$

Ez a K'_p azonban nem egyenlő a (45)-tel definiált K_a-val. Fontos azt is megemlíteni, hogy a nem aktivitásokkal felírt egyensúlyi állandóknak dimenziója is lehet, ha a sztöchiometriai egyenlet bal és jobb oldalán nem ugyanannyi mol anyag szerepel.

Egyensúlyok oldatokban

Oldott anyagok összetételét — különösen akkor, ha az egyik komponens kifejezetten az oldószer szerepével tüntethető ki — móltörtek helyett inkább koncentrációkkal (mol/dm^3 oldat) szokták kifejezni. Ilyenkor célszerűtlen az aktivitást (23)-mal és az azt követő megszorításokkal definiálni. Bevezethetünk egy a_c *koncentrációra vonatkozó aktivitást.* Vonatkozási állapotként *végtelen híg oldatban oldott anyag állapotát és* $p^\ominus$ *nyomást* kell kijelölnünk. Ebben a vonatkozási állapotban:

$$a_{ci} = \frac{c_i}{c^\ominus}, \qquad (48)$$

ahol $c^\ominus$ 1 mol/dm^3 koncentrációt jelent, és az aktivitás dimenziómentességét biztosítja. Ideális elegyben (48) mindig igaz, tekintet nélkül a koncentrációra. Az oldott anyag kémiai potenciálja a fent definiált a_c aktivitással is megadható, de ehhez definiálni kell még egy *normál állapotot* is, mely *1 mol/dm^3 koncentrációt jelent ideális oldatban.* Reális elegyek esetén a normál állapot fiktív, de ez nem befolyásolja az aktivitás számításának eredményét. Aktivitás helyett egyébként az ún. *aktivitási koefficiens* változását számítjuk a koncentrációval. Az aktivitási koefficiens definíciószerűen:

$$y_i = \frac{a_{ci}}{c_i} c^\ominus. \qquad (49)$$

A vonatkozási állapotban, ideális oldatokban és természetesen a normál állapotban $y_i = 1$. Az aktivitási koefficienst mindig a normál állapottól számítjuk, de két lépésben. Első lépésben az ideális oldat képzeletbeli hígításával a vonatkozási állapotig, második lépésben pedig a vonatkozási állapottól a valóságos reális oldat töményítésével az adott koncentrációig. Első lépésben az aktivitási koefficiens állandóan 1, tehát ezt a lépést nem is kell figyelembe vennünk. Így a valóságban nem létező 1 mol/dm^3 koncentrációjú ideális oldat föltételezésére sincs szükség. A koncentrációra vonatkozó aktivitással definiált kémiai potenciál:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_{ci}, \qquad (50)$$

ahol μ_i° az i-edik komponens kémiai potenciálja normál állapotban ($a_{ci}=1$).

Az i-edik komponens kémiai potenciálja tehát (23)-mal és (50)-nel egyaránt megadható. A kettőt egyenlítve:

$$\mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_{ci}. \qquad (51)$$

Innen:

$$\ln \frac{a_{ci}}{a_i} = \frac{\mu_i^* - \mu_i^\circ}{RT}. \qquad (52)$$

Adott hőmérsékleten mind μ_i^*, mind μ_i° állandó, tehát a kétféle aktivitás viszonya is állandó, ami azt jelenti, hogy *a kétféle aktivitás egymással arányos.* A köztük levő arányossági tényező aránylag egyszerű meggondolással megállapítható. Legyen az oldat végtelen híg és a nyomás $p^\ominus$, azaz válasszuk a koncentrációra vonatkozó aktivitás vonatkozási állapotát. Ebben az állapotban a móltörtre vonatkozó aktivitás:

$$a_i^\infty = f_i^\infty x_i, \qquad (53)$$

ahol f_i^∞ a móltörtre vonatkozó aktivitási koefficiens $\left(f_i = \frac{a_i}{x_i}\right)$, a végtelen híg oldatban. A moltört: $x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$.

Ha az oldat végtelen híg, akkor térfogata azonosnak vehető az oldószer térfogatával, V_0-val, tehát $n_i = c_i V_0$. Továbbá a móltört nevezőjében az oldott anyagok mennyiségei elhanyagolhatók az oldószeré mellett:

$$\Sigma n_i = n_0 = \frac{m_0}{M_0}.$$

Tehát:

$$a_i^\infty = f_i^\infty \frac{c_i V_0}{\frac{m_0}{M_0}}. \qquad (54)$$

m_0/V_0 nem más, mint az oldószer sűrűsége, ϱ_0, továbbá vonatkozási állapotban (48) szerint $c_i = a_{ci} c^\ominus$. A végleges összefüggés:

$$a_i = f_i^\infty \frac{c^\ominus M_0}{\varrho_0} a_{ci}. \qquad (55)$$

Az arányossági tényező adott hőmérsékleten és oldószerben állandó, ezért lehetett az aktivitások felső ∞ indexét elhagyni, ami azt jelenti, hogy (55) nemcsak a vonatkozási állapotban, hanem *minden körülmények között érvényes.* (Mivel a koncentráció definíciójából kifolyólag a V_0 térfogatot dm^3-ben, a móltömeg definíciója alapján pedig az m_0 tömeget g-ban értelmeztük, a sűrűséget g/dm^3-ben kell megadni, mely azonban egyenlő a törvényes kg/m^3-ben kifejezett sűrűséggel.)

(55) alapján megadhatjuk a kapcsolatot a koncentrációra és móltörtre vonatkozó aktivitásokkal felírt egyensúlyi állandók között is:

$$K_{a_c} = K_a \cdot K_{f^\infty}^{-1} \left(\frac{\varrho_0}{c^\ominus M_0}\right)^{\Delta\nu}, \qquad (56)$$

ahol K_{f^∞} a végtelen híg oldatban mérhető aktivitási koefficiensekből képezett tömeghatástört, $\Delta\nu$ pedig az anyagmennyiség-különbség a sztöchiometriai egyenletben.

Az oldhatósági szorzat

Az ezüst-klorid vízben igen gyengén oldódik, a következő egyenlet értelmében:

$$AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq).$$

A koncentrációra vonatkozó aktivitásokkal felírt egyensúlyi állandó:

$$K_{a_c} = \frac{a_{cAg^+} \cdot a_{cCl^-}}{a_{cAgCl}}. \qquad (57)$$

Adott hőmérsékleten azonban az ezüst-klorid oldhatóságát megadó aktivitás állandó:

$$a_{cAgCl} = \frac{1}{f^\infty} \frac{\varrho_0}{c^\ominus M_0} = \text{állandó}. \qquad (58)$$

($p^\ominus$-hoz közeálló nyomásokon a tiszta ezüst-klorid móltörtre vonatkozó aktivitása 1.) Ezt az állandót bevihetjük (57) egyensúlyi állandójába, és ilymódon az aktivitásokkal kifejezett oldhatósági szorzathoz jutunk:

$$K_a' = a_{cAg^+} \cdot a_{cCl^-} \qquad (59)$$

Adott hőmérsékleten az oldhatósági szorzat állandó.

A kézirat beérkezett: 1978. szept. 11.

IRODALOM

[1] *Varsányi Gy.:* A kémiai egyensúlyok molekuláris értelmezése. Magyar Kémikusok Lapja, *32.* 96, 159. (1977).

[2] *Varsányi Gy.:* A második főtétel a molekuláris szemlélet tükrében. Fizikai Szemle *26* (1977) 442, *27* (1978) 1.

Ajánlott irodalom:

Erdey-Grúz T.—Schay G.: Elméleti Fizikai Kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.

Karapetjanc M. H.: Kémiai Termodinamika. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1951.

Glasstone S.: Thermodynamics for Chemists. McGraw Hill, New York, 1947.

Lewis G. N.—Randall M.: Thermodynamics. McGraw Hill, New York, 1961.

Guggenheim E. A.: Thermodynamics. North Holland Publ., Amsterdam, 1967.

РЕЗЮМЕ

Химические равновесия могут быть истолкованы с помощью целесообразно введенных функций и соотношений, основанных на законах I. и II. термодинамики. Ввиду того, что эти функции являются материальными свойствами, можно их собрать в общие таблицы, на основе которых можно вычислить равновесные показатели химических реакций, при свободном выборе наружных условий. Тематика обсуждена при использовании определений и обозначений последнего стандарта ЮПАК.

SUMMARY

The chemical equilibria can be explained by relationships based on the 1st and 2nd laws of thermodynamics and by reasonably introduced functions. Since these functions are properties of the substances, they can be collected in general tables. From these tables the equilibrium parameters of the reactions can be calculated by the free choice of the external conditions. The definitions and designations of the most recent IUPAC standard disposition are applied in the discussion.

Szerkeszti: BANAI ENDRÉNÉ

Szójalecitin poláris lipidjeinek vizsgálata

GERE ANNA*

Bevezetés

A növényolajgyártás során az olajos magvakból (napraforgó, repce, szója) kinyert nyersolaj finomításakor keletkezik az ún. ipari lecitin, amely biológiailag értékes anyagokat tartalmaz. Minősítését jelenleg foszformeghatározással végzik, melynek során a mért összfoszfortartalom alapján a termék disztearolecitin tartalmát adják meg. Az így kapott mennyiségi adat csak a foszfortartalmú komponensekre vonatkozik, a többi összetevőről nem ad információt, továbbá arra sem utal, hogy a termék a kémiai lecitinen kívül számos egyéb foszfolipidet is tartalmaz.

A kereskedelmi lecitin felhasználhatósága szempontjából nem közömbös a poláris lipid komponensek eloszlásának ismerete.

Az irodalmi adatok összehasonlításakor megállapítható, hogy nincs kialakult és általánosan használt módszer a poláris lipid összetevők analízisére. Ez fokozott mértékben vonatkozik az ipari termékre, mely az alkalmazott technológiától függően különböző mennyiségben tartalmaz neutrális és poláris lipideket. A kereskedelmi termékre vonatkozó kisszámú közlemény és az egyes gyártó cégek katalógusainak adatai így rendkívül eltérőek.

Munkám célja a szójababból történő növényolajgyártáskor keletkező ipari szójalecitinek összetételének és lipidkomponenseinek vizsgálata volt. A főbb összetevők frakcionálására, tisztítására és azonosítására több lépcsős eljárást próbáltam ki és alkalmaztam.

A téma irodalmi összefoglalója

Az olajos magvak lipidjei

Az olajos magvakból préseléssel és extrakcióval előállított nyersolaj a triglicerideken kívül nem elhanyagolható mennyiségben poláris lipideket is tartalmaz. A poláris lipidek hidrofil és lipofil tulajdonságokkal rendelkeznek, a fehérje-zsír-szénhidrát határfelületeken emulgeáló szerepet töltenek be. Vízmentes olajban jól oldódnak, víz hatására azonban duzzadnak (hidratálódnak) és mint ún. nyálkaanyagok kiválnak. A nyersolaj-finomítás első lépése a poláris lipidek hidratálással történő eltávolítása. Ez azért szükséges, mert egyrészt emulgeáló hatásuk a finomítás további lépéseinél jelentős veszteségeket okozna, másrészt a késztermékből tároláskor kiválhatnának. A poláris lipidek eltávolításának műveletét a növényolajiparban nyálkátlanításnak nevezik. Eredményeként nyálkátlanított növényolajat és ipari lecitint kapnak, amely 40—45 % olaj (triglicerid) mellett poláris lipidek keveréke.

Az olajos magvak lipidösszetétele rendkívül változatos. *Privett* és mtsai [1] az érett szójabab poláris lipidjeit vizsgálták és a foszfolipid/glükolipid arányt 86 : 14-nek találták. *Erdahl* és mtsai [2] szerint ez az érték az Azolectin (USA) kereskedelmi szójalecitin esetén 84 : 16. *Singh* és *Privett* [3] valamint *Privett* és mtsai [1] mérései alapján azonos fajon belül is lényeges különbségek mutatkoznak a foszfolipid komponensek eloszlásában a fajtától és az érettségi állapottól függően. Kereskedelmi lecitinek esetén a fentieken kívül az alkalmazott nyálkátlanítási technológia is befolyásolja a poláris lipidek eloszlását.

A lecitinek összetevőinek analízisére nincs kialakult és általánosan használt eljárás. Az irodalmi közleményeket az alkalmazott analitikai módszerek szerint csoportosítottam.

A poláris lipidek vizsgálati módszerei

A legegyszerűbb vizsgálati módszerek az elemanalízis (foszfor- vagy nitrogénmeghatározás) és a funkciós csoport meghatározás. A foszformeghatározást végezhetik csapadékosan vagy kolorimetriásan. Az MSZ 19810—74 [4] is foszformérést ír elő kereskedelmi lecitinek foszfatid tartalmának meghatározására. A foszfolipidek nagy része nitrogént is tartalmaz, ezért a másik szokásos mérés a nitrogénmeghatározás Kjeldahl-módszerrel. *Kates* [5] szerint a funkciós csoportok analízise az összetett lipidek hidrolízise után végezhető. *Müller* [6] élelmiszernövények kolintartalmát vizsgálta.

Természetes lipidkeverékek esetén a komponensek nagy száma és eltérő kémiai jellege miatt nem ismeretes olyan eljárás, amely lehetővé teszi egy lépésben az összetevők elválasztását, azonosítását és mennyiségi meghatározását. Így az irodalmi közlemények kivétel nélkül több lépésből álló analitikai módszerekről számolnak be.

Lipidkeverékek durva frakcionálására, ill. a nem-lipid szennyeződések eltávolítására alkalmasak a folyadékmegoszlásos eljárások (*Kates* [5], *Folch* és mtsai [7]).

A folyadékmegoszlásos oszlopkromatográfia hidrofil xerogélen (pl. Sephadex gélek) lipidkeverékek vízoldható nem-lipid összetevőinek eltávolítására alkalmazható. Ilyen pl. *Wuthier* [8] eljárása.

Lipidelegyek komponensekre történő szétválasztására leggyakrabban alkalmazott módszer az adszorpciós oszlopkromatográfia. Adszorbensként

* Növényolaj- és Mosószeripari Kutatóintézet, Budapest

a zsírkémiában leggyakrabban szilikagélt (kovasav) használnak [1, 2]. *Carroll* [9], valamint *Carroll* és mtsai [10] savval kezelt Florisilt alkalmaztak, amely magnéziumszilikátból felszabadított kovasav. Az előzetesen aktivált adszorbensre felvitt anyagot növekvő polaritású oldószerelegyekkel eluálták.

Lipidkeverékek csoportokra történő frakcionálására az ioncserélő kromatográfia is alkalmas (*Rouser* és mtsai [11]).

Az egydimenziós VRK természetes lipidkeverékek szétválasztására csak előzetes csoportelválasztás után alkalmazható, az összetevők nagy száma és közeleső R_f értékei miatt ugyanis jelentős átfedések mutatkoznak. A kétdimenziós VRK lehetőséget nyújt a természetes anyagok lipidkomponenseinek frakcionálására. A VRK-s vizsgálat lépései a következők:

— a lemez elkészítése (az adszorbens felvitele a lemezre)
— lipidmentesítés
— aktiválás
— mintafelvitel
— a kromatogram kifejlesztése (futtatás)
— előhívás.

A fenti lépések befolyásoló tényezőivel számos kutató foglalkozott [12—17].

Lipidkémiai vizsgálatoknál a komponensek zsírsav- és szterinösszetételét gázkromatográfiás módszerrel határozzák meg. A zsírsavösszetétel vizsgálatakor általában szükséges a zsírsavak illékonyabb metil- vagy etilészterré alakítása. A szterinek szétválasztását szabad, alkilezett vagy acilezett formában végzi *Christie* [18].

A spektroszkópiai eljárások a lipidkeverékek szétválasztása után használatosak az egyes komponensek azonosítására és tisztaságuk ellenőrzésére. Az infravörös spektroszkópia különösen alkalmas a poláris lipidek analízisére, mert egyszerű technikával szobahőmérsékleten végezhető a vizsgálat, az anyag a mérés után visszanyerhető. Az egyes komponensek spektrumai a közelálló kémiai összetétel miatt hasonlóak, de a különböző funkciós csoportok következtében karakterisztikus sávok is megjelennek [19—22].

Kísérleti rész

A vizsgálatoknak kettős céljuk volt:

— nagy hatékonyságú módszer kidolgozása poláris lipidek szétválasztására;
— nagy tisztaságú poláris lipidek előállítása, melyek ipari lecitinek lipidösszetételének denzitometriás meghatározásakor standardként alkalmazhatók.

Első lépésként az ipari lecitin lipidkomponenseinek szétválaszthatóságát tanulmányoztam. Az előkísérletek eredményeként az alábbiakban ismertetésre kerülő, oszlop- és rétegkromatográfiás, valamint spektroszkópiai módszerekből álló eljárást találtam a legalkalmasabbnak a frakcionálásra és a tisztított komponensek vizsgálatára.

Ezután a kidolgozott eljárás segítségével egy hazai és egy import szójalecitin minta poláris lipidösszetevőit állítottam elő további vizsgálatokra is alkalmas mennyiségben.

A vizsgált anyagok és a felhasznált vegyszerek

A hazai szójalecitin mintákat a Növényolajipari és Mosószergyártó Vállalat Csepeli Növényolajgyárából kaptam, az import szójalecitin NSZK gyártmányú (Mannheim, Ölfabrik) volt.

A Kieselgel G adszorbens kromatográfiás minőségű (Reanal), a Molselect G-25 durva frakció (Reanal), a Florisil 60—100 mesh szemcseméretű volt. A felhasznált oldószerek és reagensek alt. minőségűek voltak.

Csepeli szójalecitin tisztított poláris lipidkomponenseinek előállítása

Előkísérletként egy csepeli szójalecitin minta poláris lipid összetevőit szeparáltam és tisztítottam.

A nem-lipid anyagok eltávolítása. A minta nemlipid összetevői rontják a frakcionálási műveletek hatékonyságát, ezért eltávolításuk szükséges.

Folch és mtsai [7] módszerét alkalmaztam: a kloroform-metanol 2 : 1 térfogatarányú elegyben oldott mintát 0,88%-os vizes KCl oldattal extraháltam. Ezáltal a nem-lipidek a vizes, a lipidek a szerves fázisba kerültek.

Frakcionálás adszorpciós oszlopkromatográfiával. A nem-lipid komponensektől megtisztított mintát savval kezelt Florisil oszlopon lipidcsoportokra frakcionáltam *Carroll* és mtsai [10] eljárásával.

A sósavval kezelt és aktivált adszorbenst kloroformban szuszpendáltam, majd 2×56 cm-es oszlopba töltöttem. A lecitinmintát 2%-os kloroformos oldatban vittem fel az oszlopra. Az eluensek a következők voltak: 1. kloroform; 2. kloroform-aceton 1 : 1 (v/v); 3. aceton; 4. kloroform-metanol 9 : 1 (v/v); 5. kloroform-metanol 1 : 1 (v/v); 6. metanol. Az oszlopkapacitást és az eluensszükségletet az oszlop térfogata, az elúciós sebességet pedig a lineáris sebesség segítségével számítottam át az általam használt 2×56 cm-es kolonnára.

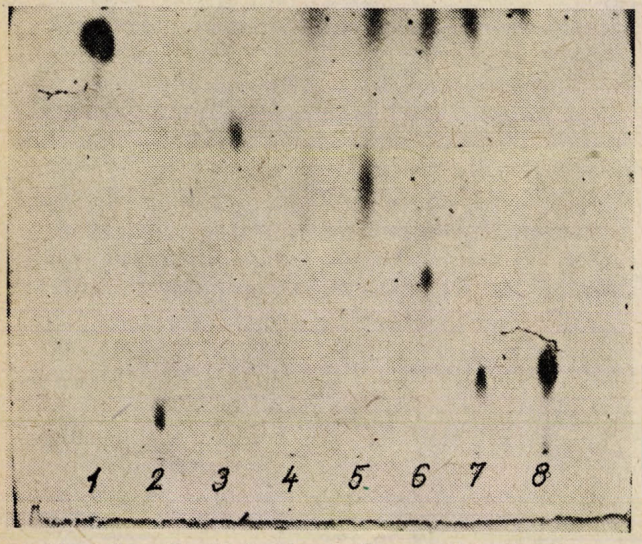
A hatféle eluensnek megfelelően hat főfrakciót kaptam. Ezen belül 100 cm^3-enként szedtem a frakciókat. Ezek összetételét VRK-val, mennyiségüket pedig bepárlás utáni súlyméréssel határoztam meg.

A VRK-s vizsgálatokhoz 20×20 cm-es lemezeket és lemezenként 6 g Kieselgel G-t használtam 0,01 mólos NaCl-oldatban szuszpendálva. A légszáraz lemezeket kloroform-metanol-víz 65 : 25 : 4 térfogatarányú elegyében futtatva lipidmentesítettem, majd 120 °C-on aktiváltam. Az aktivált lemezekre a minták 1%-os oldataiból 5—5 μl-t vittem fel. A kromatogramokat kloroform-metanol-víz 65 : 25 : 4 térfogatarányú elegyében futtatva fejlesztettem ki *Lepage* [14] szerint. Az előhívást kénsav-káliumbikromát reagenssel [16], majd hamvasztással (180 °C-on 30 percig) végeztem. A komponenseket a foltok R_f értékei alapján azonosítottam. A főfrakciók összetételét és százalékos eloszlásukat l. az 1. táblázatban.

1. táblázat

Csepeli szójalecitinminta lipidösszetétele

Főfrakció	Mennyisége, s.%	Fő komponensek	Megjegyzés
I.	32,8	neutrális lipidek	mennyisége az alkalmazott technológiától függ
II.	9,4	szterilglükozid, észterezett szterilglükozid, galaktozildiglicerid, cerebrozidok	a glükolipidek összmennyisége: 16,6 s.%
III.	7,2		
IV.	11,6	foszfatidsav	
V.	20,2	foszfatidiletanolamin, foszfatidilszerin, foszfatidilizonit	a foszfolipidek összmennyisége: 50,6 s.%
VI.	18,8	foszfatidilkolin, lizofoszfatidilkolin	



1. ábra. Csepeli szójalecitin tisztított poláris lipidkomponenseinek vékonyréteg kromatogramja

1 észterezett szterilglükozid; *2* lizofoszfatidilkolin; *3* szterilglükozid; *4* nem azonosítható; *5* foszfatidsav; *6* foszfatidiletanolamin; *7* foszfatidilinozit és foszfatidilszerin; *8* foszfatidilkolin

A legalább 30 mg-os és legfeljebb két vegyületet tartalmazó frakciókat tovább szeparáltam, ill. tisztítottam.

Szeparálás és tisztítás preparatív VRK-val. A preparatív VRK-s tisztításkor lemezenként 20 g Kieselgel G-t használtam, egy-egy lemezre kb. 25 mg anyagot vittem fel és az előhívást jódgőzzel végeztem. A többi VRK-s körülmény egyezett az előző fejezetben leírtakkal. A művelet eredményeként hét tisztított poláris lipidkomponenst kaptam, melyeket első közelítésben VRK-s módszerrel azonosítottam. Az ellenőrző VRK-t az 1. ábrán mutatom be. A VRK körülményei:

— az adszorbens: Kieselgel G, 20×20 cm-es lemezeken (6 g/lemez),
— a felvitt anyagmennyiségek: 1%-os oldatokból 5—5 μl,
— a futtatószer: kloroform-metanol-víz 65 : 25 : 4 (v/v/v),
— az előhívószer: kénsav-káliumbikromát reagens, majd hamvasztás 180 °C-on 30 percig.

Azonosítás és a tisztaság ellenőrzése az IR spektrumok segítségével. A tisztított komponensek IR spektroszkópiás vizsgálata azért volt szükséges, mert a vegyületek ezzel a módszerrel az ellenőrző VRK-nál megbízhatóbban azonosíthatók, továbbá az esetleges szennyeződések minősége és hozzávetőleges mennyisége is megállapítható. A spektrumok az anyagok 1%-os oldatainak KBr pasztillán történt beszárítása után készültek Hilger és Watts gyártmányú Infrascan típusú spektrofotométeren. A hét közül a foszfatidilkolin spektruma a 2. ábrán, a sávok értelmezése pedig a 2. táblázatban található.

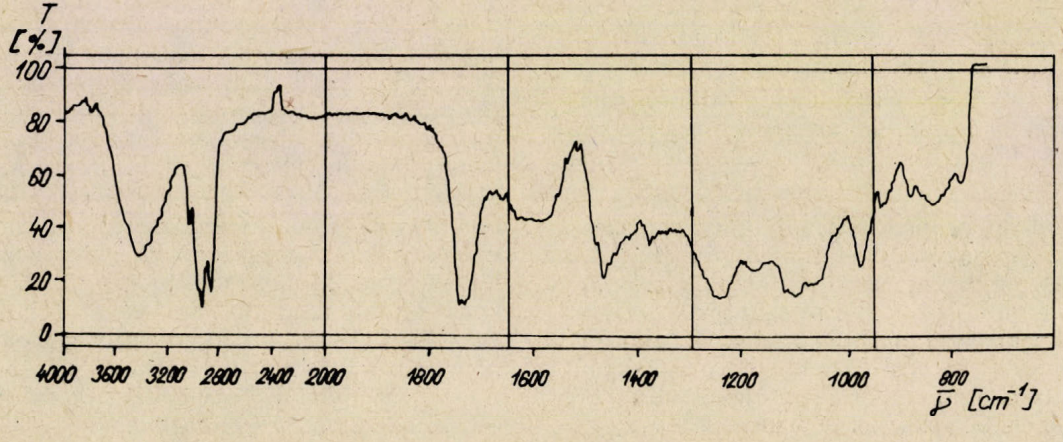
Hazai és import szójalecitinek vizsgálata

Az előzőekben kipróbált eljárás segítségével egy csepeli és egy import szójalecitin minta poláris lipid összetevőit állítottam elő további vizsgálatra is alkalmas mennyiségben.

A frakcionálási, tisztítási és azonosítási műveleteket a következő módosításokkal végeztem:

a) A minták nem-lipid összetevőit folyadékmegoszlásos oszlopkromatográfiával (*Wuthier* [8] sze-

2. ábra. Csepeli szójalecitinből izolált foszfatidilkolin infravörös spektruma



2. táblázat

Csepeli szójalecitinből izolált foszfatidilkolin infravörös spektrumának értékelése

(A spektrumot és a felvételi körülményeket l. a 2. ábrán)

A sáv helye, cm^{-1}	Intenzitás	Értelmezés
3420	ie, isz	ν(OH) asszoc.
3800—2500		ν(OH) asszoc. sáv tartománya
3020	igy	ν(CH) telítetlen; C=CH
2940	ie	ν_{as}(CH):, CH_2
2875	e	ν_s(CH): CH_2
1740	ie	ν(C=O) észter
1725	ie	ν(C=O) észter
1650—1525	k, sz	δ(NH) + $\delta(NH^+)$: szennyezés
1660	gy	δ(NH): szennyezés
1475	váll	δ(CH)
1468	ie	δ(CH)
1422	igy	δ(CH)
1380	gy	δ(CH)
1345	igy	δ(CH)
1248	e, sz	ν(P=O)
1180	k	ν(C—O—(P))
1120	k	ν(C—O) észter
1100	k	$\nu(P—O^-)$
1070	k	ν(P—O—(C))
1025	váll	γ(CH) + ν(C—C)
1007	váll	γ(CH) + ν(C—C)
970	k	γ(CH) + ν(C—C)
932	gy	γ(CH) + ν(C—C)
877	gy	γ(CH) + ν(C—C)
827	k, sz	γ(CH)
728	gy	γ(CH)

ie — igen erős; e — erős; k — közepes; gy — gyenge; igy — igen gyenge; sz — széles; isz — igen széles; ν — vegyértékrezgés; δ — síkbeli deformációs rezgés; γ — merőleges deformációs rezgés

rint) távolítottam el Molselect G-25 gélen. Ez az eljárás a *Folch* és mtsai [7] által ajánlott extrakciónál jobb eredményt adott.

b) Az adszorpciós oszlopkromatográfiás frakcionálásnál a nagyobb anyagmennyiségek miatt 2×100 cm-es oszlopokat használtam.

c) A VRK-s vizsgálatoknál a foszfolipideket kloroform-metanol-víz 65 : 25 : 4, a glükolipideket kloroform-metanol-cc. NH_3 80 : 20 : 2 rendszerben futtattam [1].

d) A tisztított komponensek spektrumai Specord 75 IR típusú Zeiss gyártmányú spektrofotométeren készültek.

A csepeli mintából nyolc, a külföldi mintából tíz tisztított poláris lipidet állítottam elő. A továbbiakban meghatároztam ezek zsírsav- és (szterilglükozid és észterezett szterilglükozid esetén) szterinösszetételét. A vizsgálatok szükségességét az indokolja, hogy az elhamvasztott komponensek szén %-a, és így a denzitometriás mérések eredménye függ a standardek zsírsav- és szterinösszetételétől.

A meghatározást gázkromatográfiás módszerrel végeztem. A zsírsavak gázkromatografálása metilésztereik formájában történt, melyeket a komponensek MSZ 19928—73 [23] szerinti átészterezésével állítottam elő. A szterineket szabad formában határoztam meg. A glükozidos, ill. az észterkötések metanol-benzol-cc. kénsav 86 : 10 : 4 térfogatarányú eleggyel történt bontása után a felszabadított szterineket preparatív VRK-val szeparáltam. A gázkromatogramokat mindkét esetben Pye Unicam 104 típusú készüléken vettem fel.

Az eredmények értékelése

Az ismertetett többlépcsős eljárás segítségével izolált poláris lipidkomponensek tisztasága az ellenőrző VRK-k alapján megegyezett a különböző nyugati cégek által standardként forgalmazott vegyületekével. Az IR spektrumok tanúsága szerint az anyagok egyik része szennyeződésmentes, másik részük pedig 10%-nál kevesebb szennyeződést tartalmaz.

A fentiek alapján a módszer alkalmas denzitometriás standardek előállítására. Ez azért jelentős, mert a lecitinek lipidösszetevőinek denzitometriás méréséhez szükséges tisztított vegyületek beszerzése igen költséges (25 mg ára 20—25 USA $), emiatt célszerű saját készítésű standardekkel dolgozni.

A csepeli és a német minták vizsgálatakor megállapítottam, hogy az oszlopról (az adszorpciós oszlopkromatográfiás frankcionáláskor) tisztán lekerült komponensek (melyek további, preparatív VRK-s tisztítást nem igényeltek) a preparatív VRK-s tisztítással kapottaknál lényegesen kevesebb szennyeződést tartalmaztak. Ebből arra következtettem, hogy célszerű lenne az adszorpciós oszlopkromatográfiás módszer hatékonyságának növelésével (hosszabb oszlop és több frakció szedése) a preparatív VRK-s tisztítást részben kiküszöbölni.

*

Végül szeretnék köszönetet mondani *Kurucz Józsefné dr.*-nak a Növényolaj- és Mosószeripari Kutatóintézet igazgatójának, valamint *Erdélyi Anna* tudományos munkatársnak értékes tanácsaikért és segítségükért.

A kézirat beérkezett: 1978. január 16.

IRODALOM

[1] *Privett, O. S.—Dougherty, K. A.—Erdahl, W. L.—Stolyhwo, A.:* J. Am. Oil Chem. Soc. *50*, 516 (1973).
[2] *Erdahl, W. L.—Stolyhwo, A.—Privett, O. S.:* J. Am. Oil Chem. Soc. *50*, 513 (1973).
[3] *Singh, H.—Privett, O. S.:* Lipids, *5*, 692 (1970).
[4] MSZ 19810—74.
[5] *Kates, M.:* Techniques of Lipidology, American Elsevier Publishing, New York (1972).
[6] *Müller, H.:* Fette Seifen Anstrichmittel *79*, 259 (1977).
[7] *Folch, J.—Lees, M.—Stanley, G. H. S.:* J. Biol. Chem. *7*, 324 (1957).
[8] *Wuthier, R. E.:* J. Lipid Res. *7*, 544 (1966).
[9] *Carroll, K. K.:* J. Am. Oil Chem. Soc. *40*, 413 (1963).
[10] *Carroll, K. K.—Cutts, K. H.—Murray, G. D.:* Can. J. Biochem. *46*, 899 (1968).
[11] *Rouser, G.—Kritchevsky, G.—Yamamoto, A.:* Lipid Chromatographic Analysis, Dekker Inc., New York (1967).
[12] *Abramson, D.—Blecher, M.:* J. Lipid Res. *5*, 528 (1964).
[13] *Rouser, G.—Kritchevsky, G.—Galli, C.—Heller, D.:* J. Am. Oil Chem. Soc. *42*, 215 (1965).
[14] *Lepage, M.:* J. Lipid Res. *5*, 587 (1964).
[15] *Marinetti, G. V.:* New Biochemical Separations, Van Nostrand, Princeton (1964).
[16] *Privett, O. S.—Blank, M. L.:* J. Am. Oil Chem. Soc. *40*, 70 (1963).

mkl

[17] *Stahl, E.:* Thin Layer Chromatography, Springer Verlag, New York (1969).
[18] *Christie, W. W.:* Lipid Analysis, Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1973).
[19] *Wagner, H.:* Fette Seifen Anstrichmittel *62*, 1115 (1960).
[20] *Pizzoli, E. M.—De Marco, O.—Notarnicola, L.:* Riv. Ital. Sostanze Grasse *44*, 62 (1967).
[21] *Rouser, G.—Kritchevsky, G.—Heller, D.—Lieber, E.:* J. Am. Oil Chem. Soc. *40*, 425 (1963).
[22] *Jenkinson, T. J.—Kamat, V. B.—Chapman, D.:* Biochim. Biophys. Acta *183*, 427 (1969).
[23] MSZ 19928—73.

РЕЗЮМЕ

Состав и индивидуальные липидные комплементы торговых соевых лецитинов были автором исследованы. Удалив нелипидные составляющие проб путем экстракции или партиционной колонновой хроматографии, липидные компоненты были фракционированы в группы методом адсорбционной колонновой хроматографии на колонне флорисил обработанной кислитой. Полярные липидные группы были далее фракционированы и очищены при помощи препаративной тонкослойной хроматографии. Полученные индивидуальные полярные липиды были идентифицированы и проверены по их чистоте на основе их ИК спектров. Состав жирных кислот и стеринов в отдельных были определены путем газовой хроматографии.

SUMMARY

Composition and individual lipid components of commercial soybean lecithins were investigated, Eliminating the non-lipid components of the samples by extraction or partition column chromatography the lipid components were fractionated into groups by adsorption column chromatography on acid treated Florisil. The polar lipid groups were further factionated and purified by preparative thin layer chromatography. The yielded individual polar lipids were identified and checked for purity by their IR spectra. The fatty acid and sterol distribution of the components were determined by gas chromatography.

Új, környezetkimélő inszekticid hatásának vizsgálata

IFJ. NÁDASY MIKLÓS*

Korunk súlyos problémája a környezet állandó szennyeződése, amelynek egyik oka a vegyszeres növényvédelem. A növényvédelem ezen hátrányával az utóbbi időben egyre többen foglalkoznak, s egyre nagyobb erőfeszítéseket tesznek a peszticidmentes növényvédelmi eljárások kidolgozására, valamint fokozódik azon növényvédelmi szerek gyártása, amelyek környezetvédelmi szempontból nem kifogásolhatók. Így 1972-ben a Philips—Duphar cégnek sikerült olyan új szert, a diflubenzuron-hatóanyagú DIMILIN-t [1-(4-klórfenil)-3-(2,6-difluorbenzoil)-karbamid] (1. ábra) előállítani, amely az eddigi vizsgálatok szerint a jövő egyik rovarölőszere lehet [4, 11, 12]. A szer hazai kipróbálása már folyamatban van, de még nem állnak rendelkezésünkre a gyakorlati alkalmazáshoz szükséges adatok. Ez készítetett arra bennünket, hogy megvizsgáljuk a szer tulajdonságait különböző laboratóriumi tesztelési módszerekkel. Célkitűzésünk az volt, hogy képet kapjunk a szer hazai felhasználásának lehetőségeiről.

A diflubenzuron inszekticid rövid jellemzése

A diflubenzuron az eddigi vizsgálatok szerint gyomorméreg [7, 10, 11]. Hatását minden esetben a vedlés előtt álló fiatal lárvákon fejti ki. A szerrel kezelt lárva a vedlésig normálisnak tűnik, vedléskor viszont képtelen levetni régi kutikuláját. Hólyagok, folyadékcseppek jelennek meg testének felületén, amely fokozatosan feketedik, végül az állat elpusztul. A szer a rejtett életmódot folytató lárvák, valamint az imágók ellen hatástalan [1].

Nagy előnye a szernek, hogy a környezetet nem szennyezi. Laboratóriumban vizsgálták a diflubenzuronnak a környezetre gyakorolt hatását, különböző talajokban élő mikroszervezeten, továbbá algákon és csigákon, de számottevő káros hatást nem tapasztaltak. Az előzetes vizsgálatok azt mutatják, hogy sem a közvetlen abszorpciónál, sem a tápláléklánccon keresztül nincs túlzott bioakkumuláció. A szer hatását megvizsgálták hasznos rovarokon, többek között házi méhen (Apis mellifera L.), valamint madarakon, csirkéken és emlősökön [6], de az említett állatokon mérgezési tünetek nem jelentkeztek.

* Agrártudományi Egyetem Keszthely, Növényvédelmi Intézet

Anyag és módszer

A vizsgálatok során olyan tesztelési módszereket használtunk, amelyek alkalmasak voltak arra, hogy a diflubenzuron hatását tanulmányozhassuk. A módszereket részben saját magam dolgoztam ki [7], részben az irodalomból vettük át, illetve módosítottuk azokat. Gyomorméreg és kontakt vizsgálatokat végeztünk. A következő tesztelési módszereket használtuk:

A) Környezetvédelmi vizsgálatok a vizi élőlényeken:
1. Gammarus roeseli-teszt [2]
2. Alburnus alburnus-teszt [2]

B) Gyomorméreg-hatás vizsgálatok:
1. „leaf--sandwich" módszer [3]
2. tesztállatok etetése mérgezett tápokkal [9]
3. gabonafutrinka-teszt
4. házi légy-teszt

C) Kontakt-hatás vizsgálati módszerei:
1. permetezési módszer [5]
2. házi légy-teszt

A vizsgálatokat minden esetben négy ismétléssel, ismétlésenként 10—10 tesztállattal végeztük el. A kísérletünkben rendszertanilag különböző tesztállatok szerepeltek: Zabrus tenebrioides Goeze, Scotia segetum Schniffermüller, Hyphantria cunea Drury, Plutella maculipennis Curtis, Tenebrio molitor L., Plodia interpunctella Hübner, Musca domestica L., Locusta migratoria L., Leucophaea maderae maderae Fabricius, valamint egy szaprofita fonálféreg faj a Rhabditis fluviatilis és a gerincesek közül a Gammarus roeseli és az Alburnus laburnus. Az említett tesztállatok közül csak a fontosabbakra kifejtett hatásokról számolok be.

A vizsgálat eredményei

A diflubenzuron hatása a balatoni küszre (Alburnus laburnus) laboratóriumban

A kísérleteket az MTA Biológiai Kutató Intézetében (Tihany) kidolgozott módszerrel [2] végez-

1. táblázat

A diflubenzuron hatása a balatoni küszre laboratóriumi körülmények között a négy ismétlés átlagában a mortalitás %-ában

Koncentráció	A megfigyelések ideje órában										
	2	4	6	8	24	48	72	96	120	144	168
	mortalitás %-a										
1000 ppm	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
500 ppm	10	20	30	40	40	40	40	40	45	50	50
100 ppm	0	0	0	0	0	0	0	5	5	10	10
80 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
50 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
30 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10 ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

2. táblázat

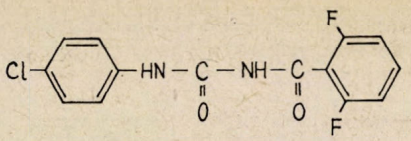
A diflubenzuron hatása a tüskés iszaprákra laboratóriumban a négy ismétlés átlagában a mortalitás %-ában

Koncentráció	A megfigyelés napokban						
	1	2	3	4	6	6	7
	mortalitási %						
70 ppm	0	0	0	0	0	0	0
80 ppm	0	0	0	0	0	0	20
90 ppm	0	0	0	0	0	5	30
100 ppm	0	0	0	0	0	10	35

tük el. A kísérlet során a tesztállatokat ismert koncentrációjú diflubenzuronos oldatba tettük. Tesztedényként üvegkád szolgált, amelyben levegőző berendezést helyeztünk el, abból a célból, hogy a halak friss oxigénhez jussanak. A kísérlet eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. A diflubenzuron a balatoni küszre csak nagy dózisban volt hatással. 1000 ppm-es dózis alkalmazásánál 100%-os, 500 ppm-es dózisnál 50%-os volt a mortalitás. Ennél kisebb koncentrációban a szer hatástalan volt. Így megállapítható, hogy a diflubenzuron nem mutat a küszökre számottevő toxicitást. 100 ppm felett azonban káros hatást tapasztaltunk, ezért a szer alkalmazása a gyakorlatban a természetes vizek közelében nagyfokú óvatosságot és körültekintést kíván.

A diflubenzuron hatása a tüskés iszaprákra (Gammarus roeseli) laboratóriumban

A diflubenzuron e rákfajra mutatott hatását szintén a Biológiai Kutató Intézetben tanulmányoztuk. A vizekben élő rákfajok rendkívül érzékenyek a növényvédőszerekre. A vizsgálatot a halakhoz hasonló módon végeztük el. A kísérleti eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. A diflubenzuron a tüskés iszaprákra csak viszonylag nagy dózisban mutatott kisebb károsodást, ezért felhasználása környezetvédelmi szempontból lehetséges vízi környezetben. Alkalmazásánál azonban feltétlen figyelemmel kell lenni a vízben élő planktonokra és egyéb élőszervezetekre is. Ezért csak



1. ábra. Diflubenzuron

az ilyen irányú vizsgálatok elvégzése után szabad a szert környezetvédelmi szempontból értékelni. Munkánkban ilyen vizsgálatok elvégzésére nem volt lehetőségünk.

Gyomorméreghatás vizsgálata a gabonafutrinka (Zabrus tenebrioides) lárváival laboratóriumban

A gyomorméreg-hatás vizsgálatára új tesztelési módszert dolgoztunk ki. A cserepekre vetett gabona kikelése után pár nappal, a növényeket L_1 és L_2-es lárvákkal hoztuk össze. A lárvákat egyesével a növények mellé a földben levő 20 cm mély és 1 cm átmérőjű üvegfiolába tettük. A fiolákat kettesével helyeztük el a gabonatövek mellé. A fiolákat ezután megtöltöttük földdel, majd belebújtattuk a diflubenzuronnal kezelt gabonaleveleket. Koncentrációként 20—20 cserepet kezeltünk. A kísérlet alatt a lárvák naponként felmásztak a fiolákba táplálkozni. A bebújtatott levelek elfogyasztása után újabbakat adtunk a lárváknak. A vizsgálat a diflubenzuron gyomorméreg hatásának a megfigyelésére volt alkalmas. A kísérlet eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

A diflubenzuron a gabonafutrinka lárváira laboratóriumi körülmények között jó eredményt adott. Nagyobb dózisban 90%, de még viszonylag kis koncentráció során is (100 ppm) 50% felett volt a pusztulás.

Gyomorméreg és kontakt hatás vizsgálata a vetési bagolypille (Scota segetum) lárváival laboratóriumban

Az alkalmazott módszer az irodalomban közismert [5]. A vizsgálat során a cserepekben kikelt gabonatövek mellé L_3-as és L_4-es lárvákat helyez-

3. táblázat

A diflubenzuron hatása a gabonafutrinka L_1 és L_2-es lárváira laboratóriumi körülmények között a négy ismétlés átlagában

Koncentráció	Mortalitási %	Megfigyelés ideje
1000 ppm	50	8. nap
500 ppm	50	
100 ppm	43	
50 ppm	25	
Kontroll	0	
1000 ppm	75	10. nap
500 ppm	75	
100 ppm	50	
50 ppm	43	
Kontroll	0	
1000 ppm	90	16. nap
500 ppm	85	
100 ppm	56	
50 ppm	30	
Kontroll	5	

4. táblázat

A diflubenzuron hatása a vetési bagolypille L_3 és L_4 lárváira laboratóriumi körülmények között a négy ismétlés átlagában

Koncentráció	Mortalitási %	Abbot korrekció	A megfigyelés ideje
1000 ppm	15		3. nap
500 ppm	15		
100 ppm	10		
50 ppm	7		
Kontroll	0		
1000 ppm	34		5. nap
500 ppm	29		
100 ppm	24		
50 ppm	14		
Kontroll	5		
1000 ppm	95	94,2	8. nap
500 ppm	92,5	91,4	
100 ppm	90	88,5	
50 ppm	85	82,5	
Kontroll	12,5		

5. táblázat

A diflubenzuron hatása a keleti vándorsáska lárváira laboratóriumi körülmények között a négy ismétlés átlagában

Koncentráció	Mortalitási %	Az elfogyasztott levél %-ában	Megfigyelés ideje
1000 ppm	16,6	35	3. nap
500 ppm	16,6	37	
100 ppm	8,3	39	
50 ppm	8,3	45	
Kontroll	0	40	
1000 ppm	66,6	52	7. nap
500 ppm	33,3	60	
100 ppm	24,3	74	
50 ppm	16,3	76	
Kontroll	8,3	71	
1000 ppm	91,2	89	14. nap
500 ppm	83,3	92	
100 ppm	83,3	98	
50 ppm	66,6	95	
Kontroll	8,3	100	

tünk el, amelyeket előzőleg lepermeteztünk diflubenzuronnal. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

A kísérleti eredményekből kitűnik, hogy a diflubenzuron nagyon jó hatással volt a vetési bagolypille lárváira. 1000 ppm-es dózis esetén 95%-os, de még 50 ppm-es koncentráció alkalmazásánál is 85% volt a mortalitás. A nagy mortalitás oka valószínűleg azzal magyarázható, hogy ebben az esetben a szer kontakt módon is érintkezett a tesztállatokkal, és kismértékű kontakt hatással is rendelkezik.

Gyomorméreg és táplálkozásgátlás hatásának vizsgálata a keleti vándorsáska (Locusta migratoria) lárváival laboratóriumban

A vizsgálatot a „leaf-sandwich" módszerrel végeztük el [3]. Ennél a kísérletnél pontosan meg lehetett állapítani az egyedenkénti táplálékfogyasztást is, így a módszer alkalmas volt arra, hogy a hatóanyag ilyen irányú hatásáról is képet kapjunk. A kísérlet eredményeit az 5. táblázat tartalmazza. A diflubenzuron a keleti vándorsáska lárváira is hatással volt, hiszen a nagyobb dózisok 80%-os pusztulást okoztak. A kísérletből az is bebizonyosodott, hogy a vizsgált szer táplálkozásgátló hatással nem rendelkezik, mert a tesztállatok valamennyi levelet elfogyasztották.

Kontakt és gyomorméreg-hatás vizsgálata a házi légy (Musca domestica) lárváival laboratóriumban

Néhány vizsgálatunknál a diflubenzuronnak a gyomorméreg hatásán kívül valószínűleg kontakt hatása is jelentkezett, ezért szükséges volt olyan kísérlet beállítása, amelyben a két hatás egymástól egyértelműen elkülöníthető. Beállítottunk tehát egy vizsgálatot a házi légy lárváival, ahol azonos körülmények között, egymással párhuzamosan vizsgáltuk a két hatást a NEVIKI munkatársainak segítségével. A gyomorméreg-hatás vizsgálatánál a tápot, a kontakt hatás vizsgálatánál a lárvákat kezeltük a diflubenzuronos oldattal. A vizsgálat eredményeit a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

A diflubenzuron hatása a házi légy lárváira laboratóriumi körülmények között a négy ismétlés átlagában

Koncentráció	Mortalitási %		Megfigyelés
	gyomorméreg hatás	kontakt	
1000 ppm	87,5	72,5	10. nap
500 ppm	82,5	62,5	
100 ppm	65,5	55	
50 ppm	65,5	50	
Kontroll	7,5	5	

A diflubenzuron jó eredményt adott a házi légy lárváira. A gyomorméreg-hatás vizsgálatakor kis dózis használatakor 65%, a kontakt hatás során, azonos dózisnál, 50% volt a pusztulás. Az eredményekből arra következtethetünk, hogy a gyomorméreg-hatás mellett a diflubenzuron valószínűleg kisebb mértékben, de kontakt hatású is.

Összefoglaló értékelés

Vizsgálataim az alábbi összefoglaló eredményekre vezettek:

— a diflubenzuron, amely az irodalmi adatok szerint elsősorban gyomorméreg, kontakt hatással is rendelkezik,
— a diflubenzuron elsősorban a lárvák ellen hatásos, táplálkozásgátló hatása nincs,
— nem fitotoxikus,
— hatástartama hosszú, stabilitása nagy,
— már egészen kis dózisban alkalmazva is hatásos a kártevők ellen,
— a diflubenzuron környezetvédelmi szempontból elfogadhatónak mutatkozik.

Az eddigi vizsgálatok alapján tehát a diflubenzuron a jövőben értékes mezőgazdasági rovarölőszer lehet, gyakorlati alkalmazásához azonban még további vizsgálatok szükségesek.

A kézirat beérkezett: 1978. május 2.

IRODALOM

[1] *Ascher, K. R. S.—N. E. Nemny:* The ovicidal effect of PH—60—40 1-(4-chlorphenyl)-3-(2,6-Difluorbenzoyl)-Urea in Spodoptera littoralis boisd, Phytoparasitica, *2*, 131 (1975).
[2] *Bankós, L.—Pónyi, J.:* Néhány fontosabb növényvédőszer hatásának vizsgálata a Balatonból és az aszófői Sédből származó vízi gerinctelen állatokon. MTA. Biológiai Kutató Intézet, Közleményei, Tihany *3*, (1976).
[3] *Campbell, F. L.—R. S. Filmer:* Bell-jar dusting and leaf-sandwich methods. Trans. IVth int. Congr. Ent. *2*, 523 (1929).
[4] *Daalen, J. J. van—J. Meltzer—R., Mulder—K. Wellinga:* A selective insecticide with a novel mode of action, Die Naturwissenschaften, *59*, 312 (1972).
[5] *David, W.—R. Gardiner:* Tests and theories: dust insecticides. Bull. Ent. Res., *4*, 1 (1950).
[6] *Miller, R. N.—C. Corley—S. R. Shufelt:* Effect of feeding PH—60—40 to two of breeds of chickens. J. Econ. Entomology, *6*, 714 (1976).
[7] *Nádasy M.:* Hatástani vizsgálatok különböző laboratóriumi tesztelési módszerekkel. Doktori értekezés, Agrártudományi Egyetem, Keszthely, (1977).
[8] *Post, L. C.—R. Mulder:* Insecticidal properties and mode of action of 1-(2,6-dihalogenbenzoyl)-3-phenylureas, 167th ACS National Meeting, 136 (1974).
[9] *Richardson, G.—E. Seiferle:* Poison bait tests: Melanopus. J. Econ. Entomology, *32*, 297 (1939).

[10] *Skatulla, A.:* Erfolgreiche Versuche mit dem Entwicklungshemmer PH 60—40 zur Bekämpfung von Lymantria dispar L. und Lymantria monacha L. Anzeiger für Schädlingskunde, *48*, 145 (1975).
[11] *Wellinga, K.—R. Mulder—J. J. Van Daalen:* Synthesis and laboratory evaluation of 1-(2,6- disubstituted benzoyl)-3-Phenylureas, a new class of insecticides. I. Hourn. Agric. Food Chem., *21*, 348 (1973).
[12] *Wellinga, K.—R. Mulder—J. J. Van Daalen:* Synthesis and laboratory evaluation of 1-(2,6-disubstituted benzoyl)-3-phenylureas, a new class of insecticides. II. Agric. Food Chem., *24*, 134 (1973).

РЕЗЮМЕ

С помощью разных лабораторных методов испытания было исследовано действие димилина [1-(4-хлор--фенил)3-(2,6-дифтор-бензоил)-карбамид], нового перспективного члена инсектицидов. Целью испытаний было иметь представление о возможностях отечественного использования, главным образом о безопасном влиянии препарата на окружающую среду. Препарат исследовали с точки зрения стомашного и контактного действия, а также безопасного влияния на окружающую среду. Полученные результаты оценивали при помощи пробитного анализа.

SUMMARY

The effect of difluenzuron [1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl)-urea] a new member of insecticides was proved with the help of different lboratory test methods.

The aim of the examination was to get an idea about the possibilities of the domestic use and the environment-protective role of the compound. The compound was tested from the point of view of contacta and stomacha, toxicity as well as of environment-protective effect. The received results were evaluated with probit analysis.

HUNGAROKORR '79 — KORRÓZIÓVÉDELMI PÁLYÁZAT

A hazai korrózióvédelmi anyagok, termékek, eljárások, a korrózióvédelem területén felhasznált eszközök, berendezések, továbbá műszerek, korszerű vizsgálati módszerek bevezetésének, ill. gyártásának, korrózióvédelmi kiadványok megjelentetésének elősegítése és a műszaki színvonal fellendítése céljából **az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság a Budapesten 1979. okt. 23—28. között megrendezésre kerülő HUNGAROKORR '79 Nemzetközi Korrózióvédelmi Kiállítással párhuzamosan pályázatot hirdet.**

A pályázatot az alábbi kategóriákban hirdetjük meg:

I. termékek:
- — szerkezeti anyagok
- — bevonóanyagok (műanyag, fém, festék)
- — segédanyagok (pl. inhibitor, előkezelő szerek)

II. berendezések, eszközök

III. eljárások

IV. műszerek, vizsgálati módszerek

V. nyomtatásban megjelent ismeretterjesztő, alkalmazástechnikai, oktatási, szabványosítást elősegítő **kiadványok** (kivéve a folyóirat cikkeket), dokumentum filmek

Pályázati feltételek

A pályázaton részt vehet:
- — vállalat, intézet, illetve
- — magánszemély (a megvalósító vállalat engedélye alapján)

bármely kategóriában olyan termékkel, eljárással, nyomdai kiadvánnyal, filmmel, amely műszaki újdonságot jelent, a hazai korrózióvédelem fejlesztését mennyiségileg és minőségileg kedvezően befolyásolja, vagy vállalati, ágazati, népgazdasági szinten gazdasági eredményt (pl. önköltségcsökkentést, minőségjavítást, exportnövelést, importcsökkentést stb.) jelent és amely

— 1976. január 1-e és 1978. december 31-e között Magyarországon üzemszerű bevezetésre, realizálásra, kiadásra került.

Amennyiben a pályázaton vállalat vagy intézet vesz részt, úgy közölni kell a szerzők neveit, mert a nyert pályadíjak a szerzőknek kerülnek kifizetésre. Szolgálati vagy gyéni szabadalmat érintő pályázat esetén a szabadalom tulajdonosának(sainak) hozzájárulása szükséges.

Pályázni lehet hazai, illetve külföldről adaptált anyaggal, eljárással, berendezéssel, sokszorosított kiadvánnyal stb. A pályázónak vállalata, intézete vezetőjével igazolnia kell, hogy jogosult a pályázaton való részvételre.

A pályázatot 2 példányban kell beküldeni és tartalmaznia kell:
- — a pályázó nevét és pontos lakcímét,
- — a pályázat tárgyát,
- — a műszaki leírást és a gazdasági számítást (max. 20 oldal),
- — az egyéb dokumentációkat (mely vállalatoknál vezették be, mennyi került felhasználásra, db, vagy tonna, az adott vállalatnál hány m^2 felület korrózióvédelmére vagy ellnőrzésére használták 3 év alatt, a kért adatoknak a felhasználó vagy gyártó vállalatok által történő igazolása, vizsgálati eredmény, fénykép, külkereskedelmi vállalat igazolása stb.).

Ez termék esetében:
- — mintaanyagot (max. 1 kg), illetve
- — bevonóanyaggal készített mintalemezeket (10×20 cm),

eljárás esetében:
- — az eljárással készített tárgyat max. 5 kg súlyhatárig, nagyobb tárgy esetén színes fényképet, mintalemezeket (10×20 cm),

berendezés, eszköz esetében:
- — a berendezést max. 5 kg súlyhatárig, ill. 100×100 cm mérethatárig, vagy
- — a berendezésről készített színes fényképet (24×36 cm),

műszer esetében:
- — a műszert,
- — a műszer ellenőrzéséhez szükséges mintaanyagot,

sokszorosított kiadvány, film esetében:
- — a kiadványt,
- — a filmet.

A beérkezett pályázatok:
népgazdasági jelentőségük,
korszerűségük és műszaki színvonaluk,
gazdasági kihatásuk és
küllemük
alapján kerülnek elbírálásra.

A beérkezett pályázatokat a Bírálóbizottság minősítése alapján az OMFB elnöke díjazásban részesíti.

Kiosztásra kerül:
egy FŐDÍJ 20 000,— Ft,
továbbá kategóriánként:

I. díj	**12 000,— Ft**
II. díj	**10 000,— Ft**
III. díj	**8 000,— Ft**

Ezenkívül oklevelek és a különböző tárcák részéről **szakmai különdíjak** kerülnek kiadásra.

A pályázat benyújtásának határideje:
1979. április 20.

Az elbírálás határideje:
1979. október 2.

Díjkiosztás:
1979. október 20-án
a HUNGAROKORR '79 Nemzetközi Korrózióvédelmi Kiállításon.

A pályázatról részletes felvilágosítást ad:
OMFB Korróziós Állandó Bizottság
1072 Bp. VII., Klauzál tér 16.
(Telefon: 226-687)

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343

Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT

Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.

Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293

79. 3., 812 — Révai Nyomda, Budapest. F. v.: Bede István

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P.O.B. 149. 1376 Budapest 62.

Előfizetési ára: Egy évre 120,— Ft, egyes szám ara: 12,— Ft.

Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbesítő postahivataloknál, a kézbesítőknél és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI 1900 Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215-96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.

Index: 25,541 **HU ISSN—0025—0163**

CHINOIN

Budapest
Alapítási év 1910

A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	Cytostaticum
LIBEXIN®	Antitussivum
MORFOLEP®	Antiepilepticum
MYELOBROMOL®	Cytostaticum
PROBON®	Analgeticum
RESEPTYL®	Chemotherapeuticum

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.
Budapest

1979 MÁJ 8

E 674

magyar kémikusok lapja

1979/4–5

XXXIV. ÉVFOLYAM
169—240 OLDAL
MGKLAL 34 (4—5)
169—240 (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 4—5. SZÁM 1979.

TARTALOM

Freund Mihály akadémikus 90 éves 169

Jakabos Áron: A Magyar Kémikusok Egyesületének 1978. évi tevékenysége és 1979. évi programja 171

Opauszky István: Felületek (vékonyrétegek) kémiai analitikája 175

Valasek István—Simor László—Kórodi Mihály: A kenésgazdálkodás, üzemfenntartás és a termelés alapvető összefüggései 186

Tyihák Ernő: A biológiai N-metilezés—demetilezés és a kóros sejtszaporodás 190

Jurij S. Matrosz—Valkó Péter: Állóágyas adiabatikus reaktor periodikus optimalizálása 199

Egyesületi hírek

Jakabos Áron: Beszámoló a Magyar Kémikusok Egyesülete Közgyűléséről 204

Kőrös Endre: Beszámoló a XIII. Komplexkémiai Kollokviumról ... 206

Beyer Herman—Varga Károly: Beszámoló a Zeolit-szimpoziumról .. 207

Rosdy Béla: Biokémiai Vándorgyűlés Salgótarjánban 208

Könyvismertetés 209

A szerves kémia újabb eredményei

Lempert Károly: Bevezető 211

Dutka Ferenc: Karbonsavak és karbonsav-származékok reakcióinak mechanizmusa 211

Nógrádi Mihály: A sztereokémia újabb eredményei 217

A kémia oktatása

Mojzes János: Átgondoltabb, kísérletekkel is alátámasztott tananyagtervezésre van szükség. Hozzászólás R. J. Gillespie: Kémia — tény vagy fikció c. cikkéhez 221

Ifjúsági rovat

Harsányi László—Irinyi György—Varga László: Vegyipari üzem dinamikus szimulációja I. 224

Szakál Pál: Folyadékok fajlagos felületének növelése difformálással 233

A szerkesztő bizottság elnöke:
SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:
BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI EVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSI HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PÁLVALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERES GÁBOR

1979 JUN 25

СОДЕРЖАНИЕ

А. Якабош: Деателность Общество Венгерских Химиков в 1978. г. и его программа в 1979 г. 171

И. Опауски; Аналитическая химия поверхностей (тонких слоев) 175

И. Валашек—Л. Шимор—М. Кородьі: Основные соотношения между смазочным хозяйством, общезаводским хозяйством и производством 186

Э. Тихак: Биологическое N-метилирование—деметилирование и патологическое размножение клеток 190

Й. Ш. Матрос—П. Валко: Периодическая оптимализация адиабатического реактора с неподвижным основанием 199

Новые результаты органической химии

Ф. Дутка; Механизм реакций карбоновых кислот и их производных 211

М. Нограды: Новые результаты стереохимии 224

Графа молодых авторов

Л. Харшани—Дь. Ирини—Л. Варга: Динамическая симуляция химического завода. Часть I. 224

П. Сакал: Увеличение удельной поверхности жидкостей диффформацией 233

CONTENTS

Á. Jakabos: The Activity of the Hungarian Chemical Society in the Year 1978 and its Program for 1979 171

I. Opauszky: Chemical Analysis of Surfaces (Thin Layers) 175

I. Valasek—L. Simor—M. Korodi: Essential Relations between Lubrication Economy, Maintenance and Production 186

E. Tyihák: Biological N-methylation-demethylation and the Malignant Cell Proliferation 190

J. S. Matrosz—P. Valkó: Periodic Optimization of a Packed-bed Adiabatic Reactor 199

Newest Results in the Organic Chemistry

F. Dutka: Mechanism of Reactions of Carboxylic Acids and Carboxylic Acid Derivatives 211

M. Nógrádi: Recent Developments in Stereochemistry 217

Young Author's Column

L. Harsányi—Gy. Irinyi—L. Varga: The Dynamical Simulation of a Chemica Plant, Part I. 224

P. Szakál: Increase of Specific Surface of Liquids by Difformation 233

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Jakabos Áron: **A Magyar Kémikusok Egyesületének 1978. évi tevékenysége és 1979. évi programja**

A közlemény a Magyar Kémikusok Egyesülete 1979. évi közgyűlésén elhangzott főtitkárhelyettesi beszámoló teljes szövege. A beszámoló elemzi az Egyesület 1978. évi feladatainak teljesítését, értékeli azt az aktuális iparpolitikai és társadalompolitikai célkitűzésekhez viszonyítva és felvázolta az 1979. évi programot. Értékeli a Magyar Kémikusok Egyesületének szerepét és bemutatja az 1 éves fejlődés főbb mozzanatait.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 171 (1979)] 061.231.042:54(439)„1979"

Opauszky István: **Felületek (vékonyrétegek) kémiai analitikája**

A szilárdtestek kutatása manapság új igényeket támaszt az analitikai kémiával szemben is. Gyakran mikrotérfogatokban, vékonyrétegekben, ill. a felület néhány atomi rétegében kell elvégezni az elem analízisét. A klasszikus kémia módszerei ennek az elvárásnak csak részben tudnak eleget tenni.

Az elmúlt 10—15 évben számos új módszer látott napvilágot; valamennyiök közös jellemzője, hogy jól ismert fizikai jelenségeken alapulnak (fizikai-analízis). A vizsgálandó mintát részecskékkel, vagy fotonokkal gerjesztjük és a mintából kilépő szekunder részecskék, vagy fotonok vizsgálatából állapítjuk meg a kémiai összetételt.

A közlemény áttekintést kíván adni néhány jelentősebb módszerről, mint pl. az AES, SIMS, ESCA stb. az analitikai kémia szemszögéből nézve.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 175 (1979)]
539.23 :: 543 : 539.12„713".0

Valasek István—Simor László—Koródi Mihály: **A kenésgazdálkodás, üzemfenntartás és a termelés alapvető összefüggései**

A kenésgazdálkodás a korszerű üzemfenntartási rendszer szerves része. A kenésgazdálkodási rendszer kialakításának feltétele a technológiához alkalmazkodó, rugalmas és fejleszthető üzemfenntartás, a géppark igényeinek megfelelő kenési szervezet. A kenésgazdálkodás célja a géppark megbízható üzemeltetése, a váratlan meghibásodások elkerülése, a berendezések racionális kenésének megszervezése. Eredményként a kenőanyagok hosszabb ideig használhatók, csökkenthető a felhasznált kenőanyagok választéka és a kenőanyagimport, valamint a karbantartásra fordított élőmunka. A megnövekedett üzembiztonság legfőbb eredménye azonban a közvetett károk (elsősorban termeléskiesés) csökkenése és a gépek hosszabb élettartama. A kenesgazdálkodási rendszer kialakításának tapasztalatait a szerzők a Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalat példáján mutatják be.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 186 (1979)]621.89 : 658.011.4.

Tyihák Ernő: **A biológiai N-metilezés—demetilezés és a kóros sejtszaporodás**

Az utóbbi években egyre nyilvánvalóbbá lett, hogy szoros összefüggés van az emberi szervezetben lejátszódó túlmetilezés és a kóros sejtszaporodás között. A fehérjék és nukleinsavak túlmetilezése egyrészt fokozott enzimatikus transzmetilezés, másrészt kémiai spontán metilezés következménye lehet. Az utóbbi reakcióban leginkább a formaldehid vehet részt, amely pl. nitróz-aminokból, továbbá aromás szénhidrogének, valamint vírusfertőzés indukálta fokozott N-demetilezés hatására keletkezhet. A formaldehid fokozott keletkezésének, ill. reakcióinak gátlása különböző redukáló anyagokkal (pl. L-aszkorbinsav) jelentős szerepet játszhat a kóros sejtszaporodás megelőzésében.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 190 (1979)]. 616—091.811 :: 576.356 : 542.955.253./254 :: 542.978.

Jurij S. Matrosz—Valkó Péter: **Állóágyas adiabatikus reaktor periodikus optimalizálása**

A periodikus optimalizálás elméletének rövid áttekintése után a szerzők azt vizsgálják, miként növelhető az átlagos konverzió a reakcióelegy betáplálási hőmérsékletének periodikus változtatásával egy adiabatikus működésű katalitikus reaktorban lejátszódó erősen exoterm egyensúlyi reakció esetén. Fizikai megfontolásokból közepes periódusidőknél a stacioner optimális konverziónál nagyobb átlagkonverzióra lehet következtetni, amit a numerikus szimuláció eredményei igazolnak. Jól általánosítható tapasztalatok nyerhetők az irányítás paramétereinek a célfüggvényre gyakorolt hatásáról.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 199 (1979)] 66.023.23.097.021.4 [536.711]—934 : 519.863 „5".

Dutka Ferenc: **Karbonsavak és karbonsavszármazékok reakcióinak mechanizmusa**

A szerző a karbonsavszármazékok nukleofil szubsztitúciós reakcióiban reverzibilisen képződő tetraéderes intermedier jellegzetes sajátságait, ezek függvényében a reakciók katalízisének típusát és mechanizmusát, valamint az oldószernek a reakciókészségre és reakciómechanizmusra gyakorolt hatását tárgyalja a legújabb kutatási eredmények alapján.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 211 (1979)]
547.46/.469 :: 541.124 : 541.27 :: 541.6[539.196.2]

Nógrádi Mihály: **A sztereokémia újabb eredményei**

A sztereokémia újabb fogalmai (topicitás). A sztereoizomérek új típusai. A konformációs mozgások energia-gátjai. Sztereoszelektív reakciók.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 217 (1979)] 541.63.001.76.

Harsányi László—Irinyi György—Varga László: **Vegyipari üzem dinamikus szimulációja I.**

A szerzők különböző műveleti egységekből álló recirkulációs vegyiüzem dinamikus szimulációjához készítettek számítógépes programcsomagot. Felállított modellük a Damköhler-egyenletek parciális differenciálegyenlet-rendszere volt, amelyet az egyes készülékekre (hőcserélő, reaktor, extraktor, cső) alkalmaztak. Bemutartják eredményeiket, amelyeket az egyes készülékblokkok kipróbálása során, a teljes rendszertől függetlenül kaptak. Vizsgálták az általuk megalkotott DYSIM [14, 16] programrendszer viselkedését, illusztrálva a stacioner állapot kialakulását az üzemben, a zavarások hatását és az újbóli egyensúly kialakulását. Megállapítást nyert, hogy numerikus modellüket módosítva a valóság jobb közelítését kaphatják, s ennek ismertetésére a közlemény II. részében térnek vissza.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 224 (1979)]
66.013.5 :: 007.2/.3[53.072.23] : 681.3.06DYSIM

Szakál Pál: **Folyadék fajlagos felületének növelése difformálással**

A fizikai és kémiai folyamatok intenzifikálására a szerző új típusú — a difformálás elvén alapuló — eljárást és berendezést alakított ki. Ezen eljárással folyamatosan végzett gázabszorpciót, (CO_2, O_2) vagy folyadék—gáz és folyadék—folyadék fázisú kémiai reakciót (dodecil-benzol-szulfonsavat állított elő). A folyadék—folyadék fázisú kémiai reakcióknál a szabályozott anyagátadás következtében lehetőség nyílik a hőátvitel befolyásolására, s ezzel a felületi hőforrássűrűség szabályozására is.

Az eljárás további nagy előnye, hogy nem tartalmaz mechanikus elemet.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 233 (1979)]
541.18.03/.04.001.76 : 541.183—14[62—416/.418].002.235[530.132.2]

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

ŰRKÉMIA

A 10 milliárd éves és 10 milliárd fényév kiterjedésű világmindenség anyagának zöme nem a csillagokban, hanem a —150 °C — —270 °C hőmérsékletű, a földi légkörnél 10^{18}-szor hígabb, 1%-ban porból és 99%-ban gázból álló csillagközi térben található. Naprendszerünkben a kozmikus anyagfelhők 150 fényév kiterjedésűek és a bennük foglalt anyag mennyisége meghaladja a Nap tömegének milliószorosát.

Naprendszerünk leggyakoribb eleme a molekuláris hidrogén, amelynek mennyiségét a nap tömegének milliárdszorosára becsülik, a második legnagyobb mennyiségben előforduló anyag a szénmonoxid, menynyisége a Nap tömegének milliószorosa.

A csillagközi térben, 100 m átmérőjű rádióteleszkóp segítségével, eddig mintegy negyvenféle, túlnyomórészt szerves vegyületet és gyököt azonosítottak. Sok közöttük a telítetlen. A jelenleg ismert legnagyobb molekula a (földi körülmények között elő nem forduló) 2,4,6,8 octatetranitril (HC_9N), ami négy acetilénmolekula olyan oligomerizációs származékának fogható fel, amelyből az egyik végállású hidrogén atom nitril gyökkel helyettesített. A Földön is ismert egyszerűbb szerves vegyületek közül a propio-nitrilt, a dimetil-étert, a szén-oxiszulfidot, a hangyasav-metilétert, a metilamint, az izociánsavat azonosították (többek között), minek következtében mindazok a szerves alapanyagok megtalálhatók a csillagközi térben, amelyből a szerves élet molekulái felépíthetők.

(*Forrás:* C. I. T., 1978. No. 9., p. A. 500.)

A KÉMIA SZINONIMÁI

Tesztlapon laikus közönséget vizsgáztattak Svájcban arról, hogy tíz előnyomtatott szinonima közül melyiket tekintik a kémia definíciójához legjobban illőnek. Az eredmények:

„haladás"	35%
„gyógyítás"	24%
„jövő"	12%
„életminőség"	8%

A közlemény nem tájékoztat arról, hogy milyen szinonimák közül lehetett választani, ami figyelemmel a kémia romló reputációjára (pl. környezet-szennyezés, üzemi katasztrófák Flixboroughban vagy Sevesoban, contergán-bébik) tulajdonképpen szignifikáns határfeltétel — hacsak ezt a hiányzó információt nem pótolja az a körülmény, hogy a közlemény a viccrovatban jelent meg.

(*Forrás:* TR; 1978. október 3. p. 45.)

SZÜKSÉGES, DE NEM ELÉGSÉGES

A sok jelentős angol fővállalkozó mérnökcég közé — legyenek azok akár eredeti angol alapítások, akár amerikai cégek Angliában székelő európai fiókvállalatai — hirtelen feltört az olasz Snamprogetti 4 éve alapított angol leányvállalata, mert versenytárgyaláson egymás után elnyerte két nagy-finomító mérnökmunkáit.

Mario Merlo, a fiókintézet igazgatója szerint, ennek a szükséges, de nem elégséges előfeltétele: „Ha a munkát a műszaki tervezésben jól kezdik meg, ez még nem jelenti azt, hogy a beruházást sikerrel be tudják fejezni, de rossz indítással, semmi körülmények között sem érhető el a végső siker."

(*Forrás:* CA; 1978. szept. 29. p. 12.)

FIATALON KELLENE KEZDENI

A természettudományok, mindenekelőtt a kémia, a fizika és a biológia oktatása az általános iskolák felső tagozatában és a középiskolákban, nem tudja ellensúlyozni az USA-ban azt a negatív hatást, amit mindenekelőtt a televízió gyakorol a környezet elszennyezéséről szóló és tudományos-fantasztikus műsoraival.

New Jersey államban majd 1000 tanulóval interjúsorozatot folytattak le. Megállapították, hogy a gyerekek ugyan tudják, hogy a természettudósok értelmesek, munkájuk fontos és a tudomány művelése nemzeti érdek, viszont majd 40%-uk a tudóst úgy képzeli el, hogy az egész nap egy rendetlen laborban ül és vegyszereket önt egyik kémcsőből a másikba, és munkája eredménye gyakran környezetszennyező. Véleményük szerint a természettudósok kizárólag munkájukkal törődnek, magányosak, nincs magánszenvedélyük (hobby) és kerülik a társadalmi érintkezést. Mindezek következtében a gyerekeknek csak 1/4 része menne tudósnak és még ezek 3/4-e se választana élete párjául természettudóst.

(*Forrás:* CEN; 1978. aug. 28. p. 7.)

HAGYOMÁNYOS MÓDSZEREKKEL

A nyugat-amerikai pusztákon szó szerint kutyaszorítóba került a ridegbirka-tenyésztés. Az ott honos vadkutyák, a coyotek nagyon sok birkát pusztítanak. Viszont maguk is kipusztuló őshonos állatfajhoz tartozván, természetvédelem alatt állnak, így sem megmérgezni, sem lelőni nem szabad őket. Az USA mezőgazdasági minisztériuma ezért a tenyésztőknek védekezésül a magyar komondor meghonosítását ajánlja pásztorkutyaként, mert az elég nagy termetű ahhoz, hogy megszalassza őshonos társát, vastag bundája pedig a coyote harapásától megvédi, viszont nem ejt a támadón halálos sebet. Egy kb. 500 $-ba kerülő komondorkölyök, miután felnőtt és beidomították. 1000 birkát és a hozzájuk tartozó bárányokat tudja megvédeni.

(*Forrás*, CEN; 1978. aug. 28. p. 44.)

TÚL MÉLY LÉGZÉS: FULLASZT

Víz alá merülés előtt mély lélegzetet veszünk, hogy mennél tovább kibírjuk a víz alatt. Ezt azonban túlzásba nem szabad vinni; különösen tilos hosszú, mély lélegzetsorozattal fölkészülni a merülésre. A levegő összetételéből fakadóan, benne az oxigén résznyomása (kb. 20 kPa) 500-szorosa a szénsav résznyomásának (kb. 40 Pa) és így gyakori mély lélegzéssel vérünkből sokkal inkább deszorbáljuk a szénsavat, mint dúsítjuk az oxigént. A légzési reflexet viszont elsősorban nem a vér oxigéntartalmának csökkenése, hanem szénsavtartalmának növekedése váltja ki. A vér oxigéntartalma csökkenésének alattomos a hatása: észre sem vesszük, mert elájulunk. Kiszellőztetett vérrel tehát korábban leszünk eszméletlenek búvárkodás közben, minthogy a vér szénsavszintjének növekedése következtében észrevennők: újabb szippantásért a felszínre kell jönnünk. A tüdővel lélegző tengeri halak sem jönnek hosszú ideig a felszínre, ott csak rövideket szippantanak: úgy látszik ösztönösen ismerik a *Henry-Dalton* törvényt.

(*Forrás:* CEN; 1978. szept, 4. p. 52.)

AMMÓNIA-SZINTÉZISGÁZ NYOMÁSLENGETÉSSEL

Gázelegyek komponensei adszorberágyon egymástól nyomáslengetéssel elválaszthatók, ha abszorpciós koefficiensük különböző. Egy idő óta, kis berendezésekben, már szétválasztják így a levegőt oxigénre és nitrogénre.

Földgáz vízgőzös reformálásával és azt követő magas hőmérsékletű szén-monoxid konverzióval nyert bontott gáz ammóniaszintézisre szén-monoxid és szén-dioxid tartalma miatt közvetlenül nem használható fel. Komponensei közül a hidrogén adszorpciós koefficiense messze a legkisebb. E jelenség alapján dolgozott ki az angol *Humphreys* és *Glasgow* mérnökcég olyan ammóniaszintézisgáz-előállítási eljárást 1000 t/nap ammónia kapacitásra, amelynek 2 db, egyenként 10 fokozatú molekulaszitás nyomáslengető hidrogénleválasztó berendezése van. A nyomáslengetéses berendezés má-

sik termék gázárama bontatlan metánt, CO_2-t és CO-t tartalmaz: ezt a reformáló kemencék fűtésére használják fel. A hidrogénáramot levegő szétválasztásból nyert nitrogénnel keverik. Az energetikailag önellátó berendezés fajlagos energiahordozó fogyasztása 32,8 GJ/t NH_3, szemben a hagyományos (tehát alacsony hőmérsékletű szén-monoxid konverzióval és szénsavmosással is rendelkező) szintézisgáz előállítás 35,3 GJ/t NH_3 energiaigényével.

Mivel az eljárás során a CO_2-t nem nyerik ki, a nyomáslengetéses szintézisgáz-előállítás a karbamidüzemek egyik komponensét nem szolgáltatja, így csak ammonnitrát műtrágyák előállításánál használható, beruházási költsége viszont a hagyományos gáztisztítással működő eljárásénak (a hírek szerint) csak 3/4-e.

Ammóniaszintézisgág előállítására nyomáslengetéses üzemet még nem építettek; siker esetén azonban ez újabb áttörést jelenthet az amúgy is már nagyon kidolgozott ammóniagyári óriásberendezésekben.

(*Forrás:* CE; 1978. nov. 6. p. 688.)

ZSÁKBAN MELEGET

A nap melegét télire egyelőre csak kémiai energiaként rögzítetten, tehát tüzelőanyag vagy élelmiszer formájában lehet eltenni, de éjszakára hovatovább tartalékolni tudjuk.

Családi házakat vagy csarnoképületeket eddig éjjel úgy fűtöttek a tetőn elhelyezett elnyelőkre sugárzott napfénnyel, hogy köztük és a fűtőtestek között hőközlő közeget keringettek, a hőtárolás feladatát pedig kristályosodó anyaggal töltött edényekre bízták (vö. MKL. 1977. No. 11. Entrópia Rovat „Reakcióhőkonzerv napsugárerőműhöz"). Ez a megoldás azonban drága berendezést és mindenekelőtt a hőközlő közeget keringető forgógépet igényel.

Az újabb javaslatok is a kristályosodási rejtett hő felhasználásán alapuló tárolókkal dolgoznak, ezek alkotják azonban a térhatároló külső épületszerkezetet. Műanyag burkolatokba (fal esetén: polietilén bevonatú alumíniumfólia; ablak előtt elhelyezett vízszintes tengelye körül forgatható zsaluk esetén: extrudált polikarbonát) hőközlő közegül glaubersót (nátrium-szulfát tetrahidrát) zárnak, amelynek 32 °C olvasdáspontját konyhasó adagolással 23 °C-ra csökkentették és amelyet szilikagéllel kocsonyásítottak. A kísérletek szerint ezek a hőtároló falak eddig 2000 olvadás-dermedés ciklust bírtak ki (5 év).

A Massachussetts-i műegyetemen (Boston New Yorktól északra az Egyesült Államok atlanti-óceáni partvidékén) egy 30 m^2 alapterületű barakot építettek ilyen hőtároló panelekből és ezt az építészkar előadó termeként használják; vele a fűtési energia 85%-át takarítják meg így.

(*Forrás:* CEN; 1978. szept. 11. p. 23.)

VIGASZ FÉLREISMERT ZSENIKNEK

Az izzólámpa feltalálásának (1879. szeptember 30.) centenáriumára kiadták *Edison* rövid életrajzát, amelyben megemlítik, hogy mielőtt a modern ipartörténelem legnagyobb feltalálójává vált volna (1093 szabadalom tulajdonosa, közöttük az izzólámpáé, a gramofoné, a mikrofoné és a mozivetítőé), az elemi iskolából kizárták, mert tanítói szerint szellemi fejlődésében elmaradott volt. Nem is tanult soha tovább iskolában.

A kiadvány *Norbert Wiener* matematikus méltatását is tartalmazza, aki szerint *Edison* legnagyobb találmányát nem is védte szabadalom; ez pedig Menlo Park-i kutató laboratóriumának szervezeti felépítése és munkamódszere volt, amely a kutatástörténetben először alkalmazta több szakma tudatosan vezérelt munkamegosztáson alapuló csoportmunkáját. Nem véletlen, hogy Edisonhoz szoros barátság fűzte a kor másik nagy szervezőjét, *Henry Ford*-ot, aki először alkalmazta az iparban a futószalagot és a tömegcikkipar szervezési módszereit.

(*Forrás*: CEN; 1978. szeptember 11. p. 74.)

FÓLIA-SZÁRNYON

Gyermekkori játékunk a kartonpapírból kivágott szélkerék, amelyet a középső részén kihajtogatott körcikkekbe kapaszkodó szél — a növényi ördögszekérhez hasonlóan — árkon-bokron keresztül sebesen tovahajtott.

Ez a szerkezet a modellje egy űrszél-keréknek, amelynek közös tengely két végére szerelt, összesen 12 szárnya, egyenként 8 m széles, 7,5 km hosszú, 2,5 ezred mm vastag, alumíniumréteggel felgőzölt műanyagfólia-csíkból áll. A szélkerék szárnyak szilárdságát a forgásközben támadt centrigális erő adja, amelyet ugyan úgy, mint az előrehaladást: a napsugárzás nyomása (10 μPa) idézi elő, az összesen 0,65 km^2 szárnyfelületen 6,5 N erőt támasztva.

A napszél-kereket rakétával kell a kozmoszba földkörüli pályára juttatni 11 km/sec végsebességgel. Néhány száz nap „nekifutás" után a napszél-kerék 60 km/sec végsebességet ér el. A haladás irányát a szélkerék tengelyének hajlásszögével lehet megváltoztatni. A szélkerék a Földről a Marsra és oda-vissza az utat 3 év alatt megtehetné.

A tervet 1977-ben dolgozták ki, megvalósítása 500 millió dollárt igényelne, ez még az amerikai űrhajózási hivatalnak is túl sok.

(*Forrás:* Schw., Bauz; 1978. dec. 7. p. 947.) S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 4—5. szám

Freund Mihály akadémikus 90 éves

Ez év májusában ünnepeltük a vegyipar „nagy öregjének", a kőolajfeldolgozás és petrolkémia hazai úttörőjének, *Freund Mihály* akadémikusnak 90-ik születésnapját.

Freund Mihály 1911-ben szerzett vegyészmérnöki oklevelet, majd a kőolajipari tudomány világhírű művelőjénél és megalapítójánál, Englernél, Karlsruheben készített doktori értekezést 1911—12-ben. Ezután az akkor még gyermekcipőben járó hazai kőolajiparban helyezkedett el, és ettől kezdve megszakítás nélkül a tudomány e területén dolgozik töretlen lendülettel és egyre jelentősebb eredményekkel.

Tudatosan, előre elhatározott szándékkal készült arra, hogy élete munkáját a hazai kőolajipar tudományos kifejlesztésének szentelje. Ennek során a kőolaj- és szénfeldolgozó ipar szinte minden ágában dolgozott. Volt üzemi laboratóriumi vegyész, üzemvezető, tanácsadó, kutató és végül kutatóintézeti igazgató. Sok alkalommal járt európai országokban a kőolaj- és szénfeldolgozó ipar eredményeinek tanulmányozására. Már 1924-ben foglalkozni kezdett a kenőzsírok és ipari szappanféleségek gyártásával is.

Évtizedekig vett részt szénfeldolgozási és fűtési problémák megoldásában az egykori Weisz Manfréd Acél- és Fémművek RT-nál. Értékes tapasztalatait a kőolajipari munkamódszerekről, több éven át vendégként dolgozva, a BME Kémiai Technológiai Tanszékén ismertette (1930—32, 1938—41). A Mezőgazdasági Géptani Tanszéken az ő munkásságával kezdődött az a kísérletsorozat, melynek során Magyarországon először foglalkoztak a motorkenő olajok fékpadi és üzem közbeni vizsgálatával, adalékolásával stb. (1931—32, 1935—40, 1943—44). Ezekhez a kísérletekhez több ízben elnyerte a Széchenyi Tudományos Társaság támogatását is (1930—39).

A felszabadulás után magántanár lett a Budapesti Műszaki Egyetemen (1946). Mint magántanár előadásokat tartott a „Kőolajipar és termékei" címmel (1946—53). A Mérnöki Továbbképző Intézet rendezésében tartott előadásait (1947—52) könyvalakban is megjelentették. Tudományos munkássága elismeréseként 1948-ban az MTA levelező tagja lett. 1950-ben rendkívüli egyetemi tanárrá nevezték ki, majd ezt követően 1955-ben az MTA rendes tagjává választotta.

Számos jelentős ipari szakbizottság tagja, 1947 óta a Magyar Szabványügyi Hivatal Kőolajtermékek, majd Motorhajó, ill. Motorkenőolaj Bizottságának elnöke.

Freund Mihály gazdag és tevékeny munkásságának külön fejezete, mintegy koronája a Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet (MÁFKI) létrehozása. Már 1919-ben a Magyar Tanácsköztársaság Iparügyi Népbiztossága jóváhagyta az Intézet létesítésének tervezetét, de megvalósítására nem került sor. A felszabadulásig eltelt időszak alatt a BME keretein belül próbálkozott megvalósításával, de az csak 1948-ban sikerült. Az Intézetet 1952-ben végleges helyére, Veszprémbe helyezték.

Freund Mihály munkássága a MÁKFI megalakulása óta 1969-ben bekövetkezett nyugdíjazásáig összeforrt az Intézet munkájával. Az Intézet vezetésével jelentős tudományos, ipari és kulturális eredményeket ért el.

Nehéz ezt a hatalmas munkát kellően érzékeltetni, de anélkül, hogy teljességre törekednénk, néhány kiemelkedő eredményt mégis megemlítünk.

Sokat foglalkoztak az oldószeres finomítás és a propános bitumenmentesítés kérdéseivel, különös tekintettel az újonnan feltárt kőolajokra, majd később a Szovjetunióból érkező romaskinói kőolajra. Ezeknek az eredménye volt a fenolos, krezolos és furfurolos oldószeres finomító eljárás hazai bevezetésében való közreműködés, adatszolgáltatás. Hasonló volt a kenőolajpárlatok oldószeres paraffintalanításával kapcsolatos kutatás is.

Az adszorpciós finomítóeljárások lehetővé teszik a fehérolaj-féleségek gazdaságos előállítását. A jelentős exportot lebonyolító hazai bitumenipar születését is az Intézet kutatásai tették lehetővé.

A kenőzsírok területén fontos feladatokat oldottak meg a minőségjavítás, az új zsírfajták, főképpen a kalcium komplex zsírok kidolgozása és a korrózióvédő készítmények területén. A külföldi nyersanyagok pótlásaképpen megfelelő transzformátor- és kábelszigetelő olajokat sikerült kikísérletezni a romaskinói kőolajból. Emellett a legjobb külföldi kábelmasszákkal egyenértékű termékeket állítottak elő propános bitumenmentesítéssel.

A motorkenőolaj-adalékokra vonatkozó kutatások az ilyen típusú anyagok egész sorozatát eredményezték. *Freund Mihály* világviszonylatban is az elsők között volt, akik a kérdéssel foglalkoztak

(1935). A fejlődés ezen a területen mindig újabb és újabb adalékok és adalékolt olajok vizsgálatát tette szükségessé és mindig feltétlenül együtt járt a fékpadi kísérletek hazai viszonyokra történő alkalmazásával is.

Raffinált gázolajból sikerült olyan alapanyagot előállítani, melynek szulfoklórozásával merzolát-típusú mosószereket lehetett iparilag gyártani. Ez kiemelkedő eredmény, mert a német üzemek csak szintetikus normál szénhidrogéneket dolgoztak fel erre a célra. Ilyen termékek voltak a Mavepon és Nikepon. Ezekhez a gyártmányokhoz az Intézet által szerkesztett filmreaktorokat alkalmazták. Ehhez a területhez csatlakoznak a normál-szénhidrogének előállítására vonatkozó eljárások is, melyek mosószerek alapanyagául, vizes nedvesítésű kirstályos karbamiddal történő adduktképződésen alapulnak. Ezeket az eljárásokat a nemzetközi szabadalmak egész sora védi.

Acetilén előállítására a metán, ill. földgáz parciális oxidációján alapuló eljáráson és a méretnövelés körülményeinek tanulmányozásán kiemelkedő eredménnyel dolgoztak. Az acetiléntartalmú termékgázokból katalitikus hidratációval acetont állítottak elő. Magyar—román államközi szerződés során ezen eljárások alapján nagy teljesítményű próbagyár létesült Buciumeni-ban (Románia), melyet az RSZK később termelésre átvett. A termékgázok értékesítésére hiperszorpcióval tiszta acetilén előállítására alkalmas eljárást is kidolgoztak.

Az Intézet nagy jelentőségű munkája volt az oxo-szintézis kísérleti üzemi kidolgozása, melyben a szőnyi krakkbenzin olefinjeiből olyan nagymolekulájú alkoholelegyet állítottak elő egylépéses eljárással, mely a külföldiekkel azonos értékű műanyaglágyító gyártására jól bevált. Az egylépéses oxo-eljárás, mely az olefinekből közvetlenül vezet az alkoholvégtermékekhez, számos elméleti eredményt is szolgáltatott az oxo-szintézis reakciómechanizmusával, közbenső termékeinek izolásával kapcsolatban.

Az ismertetett eljárások mellett az Intézet kidolgozott nagyszámú különleges katalizátortípust is, mint pl. az etilénoxid előállításához jól alkalmazható ezüst katalizátor, vagy az oxo-szintézis homogén katalizátorának az alkalmazása.

A sikeresen megoldott kutatási témákon kívül jelentős az Intézet szakembernevelő tevékenysége is, amelyet az mutat, hogy korábban az Intézetben dolgozó kutató szakemberek közül sokan az oktatásban, a kutatásban, az iparban tevékenykednek és töltenek be vezető posztokat.

A fenti eredmények természetesen a megfelelő, korszerű analitikai módszerek kialakítása nélkül nem valósulhattak volna meg, mint pl. a gázkromatográfia, a preparatív kromatográfia vagy a molekulaspektroszkópia, tömegspektroszkópia stb.

Mindezek az eredmények nagymértékben *Freund Mihály* munkásságának köszönhetők és ezt államunk elismerésekkel és kitüntetésekkel is jutalmazta, mint a Kossuth-díj, három alkalommal Munka Érdemrend arany fokozata, Szocialista Munkáért Érdemérem, Kiváló Feltaláló arany jelvény, Nehézipar Kiváló Dolgozója és nem utolsósorban a Magyar Kémikusok Egyesülete Wartha Wincze emlékérme.

Freund Mihály aktívan részt vett a Magyar Kémikusok Egyesületének munkájában is. Veszprém megyei csoportunk, Kőolaj és Petrolkémiai Szakosztályunk alapítója, elnöke volt.

Alkotói munkássága nyugdíjba vonulásával sem csökkent. Mint a MÁFKI tudományos-műszaki tanácsadója működik tovább, s főleg a motorkenőolajok és adalékanyagok területén fejt ki értékes munkát. Tovább folytatja szakirodalmi tevékenységét is, és életművét közel 400 tudományos dolgozata kvantifikálja.

Nyugdíjasként is számottevő közéleti tevékenységet fejt ki, amelyből kiemelkedik a Petróleum Világkongresszus Magyar Nemzeti Bizottsága elnöki tisztségének betöltése.

A fiatalos kondícióban megért ritka jubileum alkalmából szívből kívánunk *Freund Mihály* akadémikusnak jó egészséget és további sikeres tevékenységet.

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1978. évi tevékenysége és 1979. évi programja*

JAKABOS ÁRON

Tisztelt Közgyűlés!
Kedves Kollégák!

A Közgyűlés megnyitójában *Mezey Barna* elnök megemlékezett a Tanácsköztársaságról és köszöntötte a megjelent *Haskó Lajost*, aki először dolgozta ki a magyar vegyipar fejlesztési elképzelését. Ő tárta fel először az összefüggést az ipar elmaradottsága és a vegyipar fejletlensége között. Ő volt az, aki kifogásolta, hogy a vegyipar — idézem — „általában nem megfelelő berendezéssel, rossz erő- és anyagkihasználással" működik. (Vegyipari Munkás 1919. március 1-i szám.)

Úgy látszik, e probléma azóta is kísért bennünket. Ma is a munka hatékonyságának emelése a központi feladat.

Beszámolómban bizonyítani szeretném, hogy munkánk döntő része — a népgazdasági feladatokhoz csatlakozva — a hatékonyság növelésének társadalmi elősegítését célozza.

Önök mint Egyesületünk legfőbb testületének, a Közgyűlésnek résztvevői, ezek után — gondolom — azt várják tőlem, hogy az elmúlt év eredményeivel, ez év programjával bizonyítsam állításomat, mely szerint egyesületi tevékenységünk jelentős része a hatékonyság elősegítését célozza.

Ennek megfelelően most szeretnék visszatekinteni az elmúlt évre, a jövőről és abban elvégzendő dolgainkról is szólni itt a Közgyűlés színe előtt. Annál is inkább, mert ugyan köztudott, de szeretném már elöljáróban kihangsúlyozni, hogy Elnökségünk mindig őrködik az elfogadott program betartása, szellemének megvalósítása fölött. Így a beszámolóra való reagálás egyúttal az Elnökség ilyenirányú tevékenységének elismerését, bírálatát jelenti, melynek megfelelően a megkezdett úton haladunk majd tovább, vagy azt módosítani szükséges.

Az elmúlt évben munkánk egyik fő területe volt az V. ötéves terv megvalósításának elősegítése. A szakosztályok és területi csoportok szerteágazó és igen eredményes munkájának jelentős részét képezték. Így többek között a Borsod, Szolnok és Veszprém megyei területi csoportjaink, az Egyesült Gyógyszerárugyár, a Borsodi Vegyikombinát, a Dunai Kőolajipari Vállalat üzemi csoportjai tartottak a témában igen mozgalmas és eredményes megbeszéléseket. A megbeszélések talán ott voltak a legeredményesebbek, ahol az üzemi csoportok, a szakszervezet mérnökközgazdász klubjaival közösen elemezték a problémákat.

A megbeszéléseken felmerült tendenciajellegű problémákat munkabizottságok, illetve ankétok napirendjére tűztük, hogy csak néhány címszót említsek ebből a gazdag anyagból:

- hatékonyság a kőolaj-feldolgozó és petrolkémiai iparban,
- a vegyipari termék-szerkezet korszerűsítésére vonatkozó javaslatok,
- konvertibilis exportálható árualapok biztosítását célzó fejlesztések megvalósítását előmozdító hitelek igénybevétele,
- anyag- és készletgazdálkodási problémák és azok megoldására vonatkozó elképzelések a vegyiparban,
- közgazdasági szabályozók korszerűsítésére vonatkozó javaslatok,
- vegyipari üzemek megbízhatóságának növelése és hatása a vállalati eredményre,
- beruházások szervezete és szervezése,
- nemzetközi együttműködés fejlesztése.

A vegyipar jelenlegi problémáinak tárgyalása mellett megszerveztük a VI. ötéves terv néhány fejlesztési koncepciójának társadalmi vitáját.

Így az
- olefinkémiai ipar és
- a műanyagipar

fejlesztését már megvitattuk. A fejlesztési vitában elhangzott javaslatokat továbbítjuk a Nehézipari Minisztérium és az Országos Tervhivatal felé. Úgy gondoljuk, sok olyan új szempont merült fel, melyek figyelembevételével gazdagíthatók, eredményesebbé tehetők a fejlesztések.

Úgy érzem, magyarázatra szorul, hogy egy-egy program társadalmi vitája hogyan adhat értékelést egy olyan fejlesztési elképzelésre, melyet esetleg több száz fő hónapokon keresztül készített. Az elképzelések szerint a vitákra megfontoltan meghívott, az érintett szakma ismert művelői, a tervezés és végrehajtás alkotó résztvevőinek észrevételei alapján azokat kiegészítve más egyesületi fórumok javaslataival komplex társadalmi értékelés adható. Véleményünk szerint csak ilyen véleményezés után lehetséges a rétegek sajátos helyzetével és érdekeivel az országos érdekeket egyeztetni, valamint azért, mert szerintünk ez hozzá tartozik a közösségi élet sokrétű kibontakozásának biztosításához, mely Egyesületünk fő feladata.

Nagy aktivitás volt tapasztalható a rendezvényeinken is. Két nagy területet említenék: a környezetvédelmi kérdéseket és a biológiailag aktív anyagokkal foglalkozó témákat. A két területet a megrendezett konferenciák több mint fele érintette. Jelentős volt múlt évben is a Vegyészkonferencia, melynek témaköre a termelőberendezések megbízható működésének hatása a vállalati eredményre. A siker és a nagy érdeklődésre való tekintettel a jövőben is tervezzük e téma részletes elemzését.

* Az 1979. március 9-i Közgyűlésen elhangzott beszámoló.

Tisztelt Közgyűlés!

Az elmúlt év kimagasló nemzetközi eseménye volt a XIV. FATIPEC Lakk- és Festékipari Kongresszus megrendezése. A rendezők igen jelentős munkát végeztek, amellyel öregbítették az egyesület nemzetközi hírét.

Csak tájékoztatásul: 900 külföldi és 200 hazai szakember vett részt a 6 napos rendezvényen, amelyről a nemzetközi szaksajtóban több felsőfokon szóló elismerés jelent meg. Az elismerések mind a tudományos-szakmai részre, mind pedig a rendezésre vonatkoznak. Ezen az egy rendezvényen annyian vettek részt, mint néhány előző évben az összes nemzetközi részvételi rendezvényeinken. A FATIPEC Kongresszus mellett még több nemzetközi részvételi rendezvény megtartására került sor, melyek a részvételt tekintve kisebbek voltak ugyan, de a zeolitok (mint katalizátorok) és a ródium tárgyú szimpóziumok olyan jelentős nemzetközi megmozdulások voltak, melyek szintén megemlítendők.

Egyébként a beszámoló időszakának tevékenységéről néhány számszerű adatot az 1. táblázat (statisztikai jelentés) tartalmaz.

Külön szeretnék szólni a nemzetközi szervezetekben kifejtett tevékenységünkről. Most elsősorban az Európai Kémikus Egyesületek Szövetségében (FECS) kifejtett sokirányú munkánkat emelném ki. Itt és e helyen szeretném megköszönni *dr. Preisich Miklósnak*, Egyesületünk főtitkárának, a FECS egyik titkársága vezetőjének közel 10 éves igen körültekintő, nagy diplomáciát igénylő tevékenységét, mellyel a magyar vegyésztársadalom hírnevének öregbítése mellett sikerült a szocialista országok vegyészeinek nemzetközi szinten is a megfelelő elismerést biztosítani. A FECS több bizottságában is igen aktív — sőt megkockáztathatom azt a kijelentést, hogy — meghatározó szerepet töltünk be.

Aktív szerepünk a nemzetközi tudományos és ipari életben elfoglalt helyünk erősödését jelzi. Ez igen fontos, mert a betöltött helyünk segítségével az európai vegyésztársadalom vezetőivel kialakult személyes kapcsolatainkon keresztül megfelelő időben olyan információkhoz jutunk, mely biztosítja tudósainknak, kutatóinknak és vegyiparunknak az összeurópai vérkeringésbe való tevékeny bekapcsolódást. Ugyancsak szeretnék kitérni az ún. Working Party of Professional Affairs munkájára, mert ahogyan összeurópai vonatkozásban már nagy problémát jelent — a vegyipar, a vegésztársadalom elismerése és tárgyilagos megítélése — az nálunk is egyre aktuálisabb. Arról van szó, hogy amit a vegyipar, a vegyipari kutatás adott a világnak, anélkül ma már elképzelhetetlen az élet. Nem elképzelhető a harminc vagy ötven évvel ezelőtti megoldásokhoz, életszínvonalhoz visszatérni. És ha így nézzük, akkor a vegyipar komplex környezetbefolyásolási, -átalakítási munkája pozitív, előrevivő, következésképpen az ezzel foglalkozó tudósok, kutatók, mérnökök, technikusok, munkások munkája is. E szemlélet érvényre juttatására megfelelő, széles körű felviágosító munkára van szükség mind a szak-, mind a napilapokban és az egyéb hírközlő szerveken keresztül.

1. táblázat

Időpont 1978	Megnevezés	Belföldi résztv.	Külföldi résztv.	Külföldi kísérő
III. 6—8	IV. Fermentációs kollekvium	150		
V. 3—4	STABINFORM kollokvium	90		
V. 4—6	Enzimes analízis, kollokvium	250	17	
V. 5—7	„Irinyi János" középiskolai kémiai verseny országos döntője			
VI. 4—9	XIV. FATIPEC Kongresszus	184	649	273
VI. 7—8	Műanyag csövek alkalmazása, ankét	141		
VI. 12—14	XIII. Komplexkémiai kollokvium	92		
VII. 3—5	VIII. Kémiatanári konferencia	480		
VII. 5—7	XIV. Dunántúli Analitikai konferencia	174		
VIII. 22—25	XVIII. Biokémiai Vándorgyűlés	201		
VIII. 28—IX. 2	Ifjúsági Nyári Iskola	50		
IX. 4—7	1978. évi Vegészkonferencia	354		
IX. 11—13	Ródium a homogén katalízisben	23	49	12
IX. 11—14	Zeolitok, mint a petrolkémiai és a szerveskémiai ipar katalizátorai, szimpozium	31	134	30
IX. 28—X. 1	Környezetvédelem analitikája, konferencia	100	20	
X. 4—6	Kőolajfinomítók környezetvédelmi kérdései, kollokvium	96	2	
X. 20—12	V. Kenőzsír Ankét	85	34	
X. 17—20	VI. Kromatográfiás Vándorgyűlés és kerekasztal-konferencia	258	16	2
X. 31—XI. 3	XV. Kolorisztikai szimpózium	178	9	6
XI. 9—11	Közelítő módszerek a kvantumkémiában és alkalmazások	66	18	4
		3003	948	327

Egyéb rendezvények összesítése

Kisebb rendezvények	201 alkalommal	20 645 résztvevő
Egyéb megmozdulások	248 alkalommal	4 087 résztvevő
Tanfolyam	1 alkalommal	20 résztvevő

Tisztelt Közgyűlés!

Engedtessék meg nekem, hogy Egyesületünk gazdag, 1979. évi munkatervéből csak néhány részletet, elsősorban a vegyipar, a kutatás hatékonyságának növelésével foglalkozókat emelhessem ki, s még azt sem részletes elemzés, hanem csak aláhúzás szempontjából.

A Magyar Szocialista Munkáspárt Központi Bizottsága az 1979. évi gazdasági feladatok végrehajtásában többek között meghatározta a társadalmi szervezetek feladatait is, melyet a végrehajtás javításában, a hatékony munka elősegítésében lehetne röviden megfogalmazni. A hatékony munka elsődleges feltétele a helyzet megértése és megértetése. Ennek megfelelően a területi szervezetek, üzemi csoportok, szakosztályok, központi bizottságok munkájának középpontjában a

— termékszerkezet korszerűsítésének,

— a korszerű technológiák kialakításának,

— az ésszerű anyag-, energia- és munkaerő-takarékosságnak,

— a kutatás jobb megszervezésének

elősegítése áll.

Beszámolóm elején már érintettem a VI. ötéves tervbeni fejlesztések társadalmi vitáját. Idén a gyógyszeripar, a növényvédőszer-ipar fejlesztési, valamint a kutatás fejlesztése a vegyiparban tárgyú koncepciók megbeszélését tervezzük előzetes írásos témavázlat alapján.

A rendezvények, konferenciák számát és nagyságát tekintve — a közgyűlési meghívóhoz csatolt rendezvénynaptár* alapján — azt hiszem, idén sem sikerül eleget tenni annak a korábbi határozatnak, mely előírta, hogy csökkentsük ezek számát.

A konferenciák témaköre a következő főbb területekhez kapcsolódik:

— biológiailag aktív vegyületek kutatási főirány elért eredményei és problémái. A témakörrel a XIX. Biokémiai vándorgyűlés, valamint a vegyészkonferencia foglalkoznak.

— a hatékonyság és a minőség emelésének elősegítése. Ezzel foglalkoznak — sok előadás és vitaülés mellett — többek között az alábbi rendezvények:

Petromass 79 4. Nemzetközi szimpózium (tömegsprktroméria),
Dunántúli Analitikai Napok,
Kromatográfiás vándorgyűlés,
Petrolkémia-rendszerek,
Analitikai napok,
Kolorisztikai Szimpózium,
XIV. Komplexkémiai Kollokvium,
Műanyag Kollokvium 79,
Borsodi Vegyésznapok,
Kőolajfinomítók Energiagazdálkodási Kollokviuma.

Mindezeken túl idén is foglalkozunk az oktatással, a tanárokkal és a fiatalokkal a Kémiatanárok kapcsolata a vegyiparral, valamint az Irányi János középiskolai kémiaverseny rendezvényével és az ifjúsági nívódíjak kiírásának keretében.

Az 1979. év rendezvényeiből — az idő rövidsége miatt — csak néhány önkényesen kiragadott példát említettem. A rendezvények részletes listáját a már korábban megjelent és előzetesen hivatkozott rendezvénynaptár tartalmazza.

Egyesületi életünk jelentős eseménye lesz ez évben a Tisztújító Közgyűlés előkészítése. Szakosztályok, területi csoportok, üzemi szervezetek az alapszabálynak megfelelően választják meg az új vezetőséget és a közgyűlés küldötteit.

Büszkén vallhatjuk, hogy az új alapszabály biztosítja a demokratizmust, a folyamatosságot és az egészséges cserét. Hiszen minden szavazásnál a szavazólapon 33%-kal több névnek kell szerepelnie a választhatónál és 33%-nak olyannak kell lennie, aki még nem viselt választott funkciót.

Nem lenne teljes a beszámolóm, ha nem tennék említést a végrehajtást elősegítő együttműködési szerződésekre, melyet a Vegyipari Dolgozók Szakszervezetével és az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszttel kötöttünk. A szerződés alapján kialakult munka, pályázatok eredményei gazdagították az egyesületi munkát.

Úgy gondoljuk, hogy a vegyipari feladatok végrehajtásának jobb elősegítését szolgálná, ha a Nehézipari Minisztériummal szintén együttműködési szerződést kötnénk. A szerződésben egyesületünk a tárcaelképzelések, fejlesztési tervek társadalmi vitáját, szimpóziumok megszervezését vállalná, míg a minisztériumtól azt kérnénk, hogy a jövőben jobban igényelje a társadalmi kritikát, valamint biztosítsa a közösen kiírandó pályázatok feltételeit. Az együttműködési szerződés megfogalmazása még csak most van folyamatban, ezért részletes ismertetésére a Tisztújító Közgyűlésen kerül sor.

Az egyesület pénzügyi helyzetével kapcsolatban megemlítem, hogy az idén is elkészült az Ellenőrző Bizottság jelentése. Az Ellenőrző Bizottság jelentése pozitív, azaz az Egyesület munkája pénzügyi szempontból is rendben találtatott. Ami az 1979. évi költségvetést illeti, annak felépítése ugyan el fog térni a korábbi évekétől, de tartalmilag megegyezik vele. Az eltérés azért válik szükségessé, mert a MTESZ új egységes költségvetési rendszert vezet be. A rendszer bevezetése most van folyamatban, ezért nem került sokszorosításra a költségvetés.

Tájékoztatásul az 1979. évi költségvetés 4,5 MFt. Úgy gondolom, hogy e rövid ismertetés elegendő a pénzügyekkel kapcsolatban.

* Megjelent: Magy. Kém. Lapja *34*, 106 (1979).

Tisztelt Közgyűlés!

A beszámolómban röviden vázolt, az Önök előtt fekvő tájékoztató és program bizonyította, hogy munkánk a népgazdasági feladatok, a hatékonyság növelésének társadalmi elősegítését célozza, következésképpen ezért a program véleményünk szerint jó és elismerés illeti mindazokat, akik dolgoztak az 1978. évi elképzelések végrehajtásában és az 1979-es program kidolgozásában. Kérem Önöket, hogy a beszámolót fogadják el és javaslom, hogy a programot és a költségvetést hagyják jóvá. Köszönöm figyelmüket!

A kézirat beérkezett: 1979. ápr. 17.

РЕЗЮМЕ

В статье дан полный текст отчета зам. главного секретаря, прочитанного на общем собрании 1979. г. Общества Венгерских Химиков. В ответе проанализировано выполнение заданий Общества за 1978. г., оценено это выполнение в отношение актуахьных промышленнополитических и обществоплитических тенденций, и нарисована программа на 1979. г. Оценена ролц Общества Венгерских Химиков, и показаны главные моменты развития последнего года.

SUMMARY

The paper contains the whole text of the report delivered by the Secretary General of the Society on the 1979 general meeting. The report proclaims the performance of the tasks of the year 1978 and valuates it from the view point of the actual industry and society political programmes. The report indicates the programme for the year 1979 as well. The role of the Hungarian Chemical Society and the main features of the last years development is presented.

Felületek (vékonyrétegek) kémiai analitikája

OPAUSZKY ISTVÁN*

Bevezetés

Mindenki, aki a fémek (általában szilárd testek) kutatásában — legyen az alap- vagy alkalmazott kutatás — többé vagy kevésbé részt vesz, szemtanúja lehet annak a változásnak, amely a szilárdtestek analitikájában az utóbbi egy-két évtizedben lejátszódott, illetve lejátszódik napjainkban is. Elsősorban az elektronikai iparban bekövetkezett gyorsütemű fejlődés ma a kémiai analitikával szemben új igényeket is támaszt. Többnyire kis térfogatokban, vékony rétegekben (sokszor csupán néhány atomi rétegben) kell meghatározni a kémiai összetételt, illetve annak térbeli vagy/és mélység szerinti eloszlását. Nyilvánvalóan ennek a következménynek a klasszikus kémiai analitikai módszerek nem, vagy csak igen korlátozott mértékben tudnak eleget tenni; új, korszerű vizsgálati módszerek bevezetésére van szükség.

Az e témakörben érdekelt hazai szakemberek örömmel üdvözölték a Szilárdtestkutatásokat Koordináló Tanács és az MTA Szilárdtestfizikai Komplex Bizottság közös elhatározását egy kétnapos ülésszak megrendezéséről, amelyen a hazai szakemberek beszámoltak az e területen már meglevő hazai lehetőségeinkről, illetve a várható fejlődésről. Az ülésszakra 1976. november 2—4-án Dobogókőn került sor.

Az ülésszak méltatása

Az ülésszakon a következő témakörökben hangzottak el előadások: elektronspektroszkópia (ESCA), elektronmikropróba (EMP), elektronmikroszkópia, szekunder-ion tömegspektroszkópia (SIMS), α-visszaszórás (BS), valamint atomspektroszkópiai módszerek. Az előadások után következő korreferátumok közül a neutronaktivációs analitikát (NAA) és az Auger-spektroszkópiát (AES) emelném ki. (Ez utóbbinak az előadások sorában kellett volna szerepelnie!)

Az előadások és korreferátumok kivétel nélkül magas színvonalúak voltak és egy-egy metodika minél alaposabb bemutatására, teljesítőképességének minél részletesebb körvonalazására törekedtek. Az ülésszakról a Magyar Tudományban *Pólos László* tollából kitűnő ismertető látott napvilágot [1], amelyet néhány gondolattal szeretnék kiegészíteni.

Az ülésszakon keveset hallottunk a módszerek korlátairól; nem történt próbálkozás a módszerek egybevetésére. Ennek következtében a hallgatóságban nem alakult ki kellő mértékben az a kritikai ismeret, melynek alapján egy adott probléma megoldásához a legmegfelelőbb módszer kiválasztható. Eddig egyetlen ilyen kísérletről tudok, amelyre a KFKI Szilárdtest Kutató Intézete Tudományos Tanácsa 1976. januári kibővített ülésén került sor. A Tanács ülését szeminárium-sorozat előzte meg a Kémiai Főosztályon, ahol a módszerek hazai művelői mutatták be az egyes módszereket. A módszerek egybevetése természetesen itt sem hozott „látványos" eredményt, márcsak azért sem, mert viszonylag szűk szakmai körben került rá sor. Mind a KFKI rendezvényen, mind a dobogókői ülésszakon azonban egy s más jelenség elég jól szembetűnt: nevezetesen a nagyérzékenységű „mikroanalitika" bizonyos fokú háttérbe szorulása (mikroanalitikán jelen esetben egy bizonyos fizikai és/vagy geometriai paraméterekkel meghatározható kicsiny térfogat kémiai elem összetételének meghatározását értem *pontos mérőszámokkal*) és az *egyéb információt* is nyújtó vizsgálatok előtérbe kerülése. Valamennyi bemutatott módszer ui. — egyébként helyesen — [s ez alól részben talán csak az elektronmikropróba (EMP) és a neutronaktivációs analízis (NAA) képezett kivételt) a nyerhető információgazdagságra helyezte a hangsúlyt. Nyilvánvalóan örvendetes dolog, hogy a kémiai analízisen kívül más információ (esetenként talán fontosabb) birtokába is juthatunk, de a kémiai analízisről sem szabad megfeledkeznünk. Nem sok hangzott el arról sem, hogyan lehet mérési eredményeket hitelesíteni, normálni stb.

A kémiai analitika szempontjából ez fontos kérdés. Hiszen a magvisszaszórásos (BS) és a neutronaktivációs (NAA) metodikán kívül — ahol a koncentráció magfizikai paraméterekből számítható — valamennyi módszernél relatív érzékenységi faktorokat kell ismernünk, vagy bizonyos, többnyire közelítő számítási eljárásokat kell alkalmaznunk ahhoz, hogy a koncentrációt meghatározhassuk.

Az itt bemutatott módszerek kapcsán felmerül a kérdés, hogy voltaképpen érvényesnek, vagy talán még pontosabban szükségesnek tekintjük-e az analitikai kémia definícióját változatlan formában a szóban forgó dimenziókban. Szükséges-e pontosan ismernünk pl. egy-molekula rétegvastagságban („monolayer") a koncentrációt? Ezekben a dimenziókban nem elégedhetünk-e meg „ab ovo" félkvantitatív eredményekkel? Az ESCA rövidítés (*E*lectron *S*pectroscopy for *C*hemical *A*nylysis) arra utal, hogy kémiai analitikáról van szó. Közben kiderült, hogy a módszer elsősorban nem a kémiai analitikai feladatok megoldására alkalmas — bár arra is! —, hanem a vegyértékállapot és az elektronsűrűség meghatározására. Úgy is feltehetjük a kérdést, hogy a kémiai összetétel egyedül jellemezheti-e a vékonyréteg „monoréteg" valamely tulajdonságát (magán az összetételen kívül)? Ilyen gondolatok jegyében e sorok szerzője hajlik arra, hogy a szóban forgó metodikákat *felület* (vagy vékonyréteg) *vizsgálati módszer*eknek nevezzük. Ez bizonyos vonatkozásban kevesebb, más vonatkozásban több, mint az analitikai módszerek kategóriája. E nómenklaturán túlmutató kérdésben az érdemi döntés természetesen az illetékeseké.

* MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest

S e helyen még egy megjegyzést. Az ülésszak a felületek kémiai analízisével kívánt foglalkozni. Senki sem vállalkozott azonban arra, hogy a felület fogalmát általában, vagy ebben a vonatkozásban meghatározza. S ez nem volt véletlen. A módszerek döntő többsége ugyanis felület és/vagy vékonyréteg analízisre alkalmas. Magyarán: a módszerek szempontjából nézve a fizikai értelemben vett felület és a vékonyréteg merev szétválasztása nem indokolt és nem is célszerű, annál is inkább, mert sok esetben éppen e mérésekből derülhet ki, hogy hány atomi réteget kell — vagy szabad még felületnek tekintenünk.

A dobogókői ülésszak kapcsán az alábbiakban — csupán vázlatosan — igyekszem összefoglalni a legfontosabb felület- ill. vékonyréteg vizsgálati módszereket. Írásomat inkább „gondolatébresztő" olvasmánynak, mintsem tudományos értékű munkának szánom, s egyben szeretném hozzásegíteni az olvasót a módszerek közötti tájékozódásban.

A szilárd test felületek vizsgálatára alkalmas módszerek összehasonlító áttekintése

Valamennyi módszer közös jellemzője, hogy a kémiai analízishez fizikai módszereket használ. Az angolszász irodalomban elterjedőben levő „fizikai" analitikai elnevezés is erre utal. Az alapjelenségek általában régóta ismertek, az effektus mérése azonban csak napjainkban a nagyérzékenységű elektronikus detektáló rendszerek megjelenése és a nagy [$\sim 10^{-4} - 10^{-6}$ Pa, ($10^{-6} - 10^{-8}$ Torr)], illetve ultra nagy vákuumok [$\sim 10^{-6} - 10^{-8}$ Pa, ($10^{-8} - 10^{-11}$ Torr)] előállítása révén vált lehetővé. A vizsgálandó mintát (felületet) valamilyen elektromágneses- vagy részecske sugárzással gerjesztjük és a „válasz-jel" analíziséből következtetünk a jelenlevő atomok kémiai természetére és fizikai ill. kémiai állapotára.

1. táblázat

Fontosabb módszerek táblázatos összefoglalása, angol megnevezésekkel és rövidítésekkel

Gerjesztés (primer részecske)	Detektálás szekunder részecske)	A módszer angol nyelvű megnevezése és rövidítése
Elektron	Elektron	Low Energy Electron Diffraction (LEED)
		High Energy Electron Diffraction (HEED)
		Reflected High Energy Electron Diffraction (RHEED)
		Inelastic Low Energy Electron Diffraction (ILEED)
		Auger-spektroszkópia (AES)
		Elektronmikroszkópia
	Ion	Electron Induced Ion Desorption (EIID)
	Semleges	Electron Induced Neutral Desorption (EID)
	Foton	Electron Microprobe (EMP)
Ion	Ion	Ion Scattering Spectroscopy (ISS),
		Low Energy Ion Scattering (LEIS)
		Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)
		Ratherford Backscattering (BS),
		High Energy Ion Scattering (HEIS)
	Electron	Ion Neutralization Spectroscopy (INS)
	Foton	Ion Microporbe X-ray Analysis (IMXA)
		Proton-induced X-ray Analysis (PIX)
	Semleges	Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation (SCANIIR), Bombardement Light Emission (BLE)
Foton (γ-kvantum)	Electron	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (UPS)
		Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)
Elektromos	Ion	Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS)
		Field Ion Microscopy (FIM)
		Field Ion Mass Spectroscopy (FIMS)
	Foton	Glow Discharge Optical Spectroscopy (GDOS)
	Electron	Field Emission Microscopy (FEM)
Proton és különböző más könnyű részecske		Magreakciók

(*Megjegyzés:* az aláhúzás szélesebb körben való alkalmazást jelent.)

Az 1. táblázatban vázlatosan megtalálhatók a fontosabb módszerek angol nyelvű megnevezéseikkel, ill. rövidítéseikkel.

Az irodalomban található módszerek rendszerezése akár a primer (gerjesztő), akár a szekunder részecskék (sugárzás), akár a nyerhető információ szempontjából csak bizonyos önkényességgel végezhető el. Vitatható például, hogy az elektromos kisüléseket, ahol a vizsgálandó felület az egyik (vagy mindkét) elektród, az elektromos erőtér vagy az elektrongerjesztéshez soroljuk-e. Nem található meg egyértelműen a magreakciók helye sem. A primer részecskék ez esetben általában könnyű ionok, a szekunder részecskék azonban a legkülönbözőbbek lehetnek (α, β, γ stb.).

A táblázatban aláhúzással emeltem ki azokat a módszereket, amelyeket már szélesebb körben alkalmaznak, illetve amelyek mérőműszerei komplett berendezések formájában a kereskedelemben beszerezhetők.

Az irodalom a táblázatban felsoroltaknál lényegesen több módszert (számszerint több mint fél-

százat!) tart számon. Sok esetben azonban az új elnevezés mögött nehezen fedezhető fel az elvi újdonság, inkább csupán a szerző „eredetiségre" való törekvése. Ezért a módszerek „árnyaltabb felosztása" nem járult volna hozzá a kitűzött célhoz, nevezetesen a modern vékonyréteg vizsgálati módszerek általános elveinek és felhasználási lehetőségeinek bemutatásához.

Gerjesztés elektronokkal

A módszer alapelve

Általánosságban megállapíthatjuk, hogy a felület-, illetve vékonyréteg-analitikai (és egyéb) vizsgálatok céljára az elektrongerjesztést használják a leggyakrabban. Ennek oka elsősorban az, hogy az elektronok előállítása, energiájuk változtatása, az elektronsugár fókuszálása (defókuszálása), futtatása (scanningelés) a tv-kép előállításához hasonló raszterolás megvalósítása a vizsgálandó felületen, nem jelent technikai problémát.

Az elektrongerjesztésnek ezen túlmenően van néhány, a felületvizsgálat szempontjából lényeges tulajdonsága. Megfelelően megválasztott energiánál kicsi a behatolási mélysége (5—10 Å). Kis tömege révén nem ad át jelentős energiát a felületnek, s ezáltal a felület a vizsgálat során gyakorlatilag változatlan marad. Kis elektronenergiáknál (20—200 eV) ez elektronsugár hullámhossza a kristályos felületen várható periodikus atomi elrendeződés dimenziójával összemérhető, s így diffrakciós mérések végezhetők.

Elektronmikroszkópia

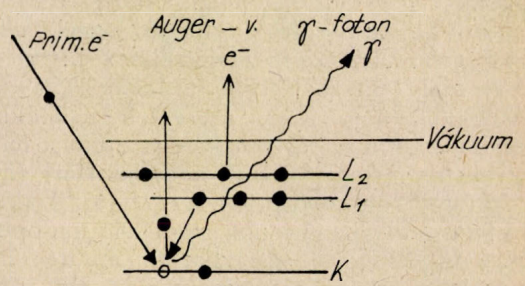
Az elektronsugaras gerjesztésen alapuló vizsgálati módszerek száma a legtöbb; azok sorából is a szekunder (vagy szórt illetve áteresztett) elektronok detektálásán alapuló technikák a legelterjedtebbek. Ide sorolhatjuk az *elektronmikroszkópiát* is [2], amely viszonylag régóta művelt, és hazánkban is hagyományokkal rendelkező vizsgálati módszer. A természettudományok művelésében számtalan esetben szolgáltatott — és szolgáltat ma is — más metodikákkal nem elérhető információkat. Kiválóan alkalmas a felület szerkezetének (struktúra, textúra, zárvány diszlokáció stb.), illetve az abban bekövetkező változások — akár időben történő — követésére, s ennek megfelelően kinetikai vizsgálatok végzésére. Sok esetben a felületen megjelenő különböző képződmények (atomok, atomcsoportok) azonosíthatók bizonyos elemekkel ill. vegyületekkel, elsősorban akkor, ha a tömb mag összetétele ismert, kémiai analitikai felhasználása így csupán közvetett, ezért a későbbiekben a többi módszerrel történő összehasonlítás során nem foglalkozunk vele.

Kémiai elem koncentrációk mérésére közvetlenül is alkalmas azonban akkor, ha az elektronmikroszkópot *röntgen fluoreszcencia* mérésére alkalmas analizátorral egészítjük ki [2*a*]. Ebben az esetben nem a visszavert, szórt vagy áteresztett primer elektronok intenzitását mérjük, hanem a gerjesztett röntgensugárzást, amelynek energiája, illetve spektruma rendszámfüggő (kémiai elem-analízis). Különösen hatékony a módszer, ha a röntgen fluoreszcens analizátort pásztázó elektronmikroszkóphoz alkalmazzák (Scanning Electron Microscope *(SEM)*] [3]. Az analizátoron az egyes elemekre jellemző karakterisztikus röntgen energiákat beállítva, a pásztázott terület elem-eloszlás „térképei" állíthatók elő. Kimutatási érzékenysége rendszámfüggő ugyan (alacsony rendszámoknál kicsi), de jól számításba vehető, ezért kvantitatív mérések végzésére alkalmas. Napjainkban terjedőben van.

Auger-spektroszkópia

A felületek vizsgálata és kémiai analitikája szempontjából egyik legfontosabb módszer az *Auger-elektron spektroszkópia* (AES) [4]. Az Auger-elektron keletkezésének folyamatát az 1. ábra szemlélteti.

A primer elektron valamely belső héjból, pl. a K héjból, kiüt egy elektront, amelynek helyére az L héjról egy elektron lép be. A két héj közötti energiakülönbség ($E_K - E_L$) vagy γ-kvantum formájában távozik, (ekkor beszélünk röntgen fluoreszcenciáról, X-ray fluorescence), vagy átadódhat egy másik elektronnak, amely rendszerint ugyanazon a héjon (jelen esetben az L héjon) helyezkedik el és ún. *Auger-elektron* formájában elhagyja az atomot. A jelenséget *Auger* 1925-ben fedezte fel, de csupán 1953-ban javasolta *Lander* [5] felületi szennyezők kimutatására. Amint az ábrából látható, az Auger-elektronok diszkrét energiát képviselnek, melyet az energianívók — azaz az atom kémiai természete ill. állapota — egyértelműen megszab: $E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - A_m$ (A_m = a minta felületének kilépési munkája). Természetesen egy atomon belül többféle átmenet lehetséges (számuk a rendszám növekedtével nő) ezek azonban tiszta anyagokon kísérletileg megállapíthatók és katalogizálhatók. Lényeges és a felületanalitikai vizsgálatok szempontjából igen előnyös, hogy az átmenetek energiaértékei függetlenek a primer elektron energiájától; melynek természetesen nagyobbnak kell lennie a K-héjon levő elektron kötési energiájánál (max. ~2000 eV). A kimutatási érzékenység változása a rendszám függvényében, más módszerekkel összehasonlítva, nem számottevő. Az információ a legfelső néhány atomi rétegből származik (5—20 Å). Ez annyira igaz, hogy rendszerint gondot jelent a ténylegesen vizsgálni kívánt minta felületi rétegének analízise a folytonosan újra képződő adszorbeált réteg miatt. Ezért a mintatérben minimálisan 10^{-6} Pa (~10^{-6} Torr), vagy annál jobb vákuumot kell biztosítani.



1. ábra. Az Auger-elektron és karakterisztikus γ-foton keletkezésének elvi vázlata

Az egyes atomok energianívói kissé változnak annak megfelelően, hogy a kérdéses atom milyen konfigurációban (kémiai kötésben) vesz részt (kémiai eltolódás „chemical shift"). Egy adott átmenetre vonatkozó E_{kin} változásából a kötés természetére vonható le következtetés. Minthogy az Auger-átmenetben mindig három nívó (pl. KL_1L_2; LM_1M_2 stb.) vesz részt, a kémiai állapotváltozás okozta energiacsúcs eltolódás ill. felhasadás ezért nehezebben ismerhető fel mint az ASCA-nál (lásd később).

Elektron-diffrakció, reflexió

Régóta (mintegy 50 éve) művelt metodika a kis energiájú (10—500 eV) elektronok diffrakciójának vizsgálata (*L*ow *E*nergy *E*lectron *D*iffraction, LEED) [6]. Csak kristályos (egykristály) felületeken alkalmazható. Kémiai analitikai információ tartalma csekély, hiszen a visszaszórt elektronsugár a szóró centrumok kémiai természetére vonatkozó közvetlen információt nem hordoz.

Nagy energiájú elektronokkal (15—25 keV) is végezhetünk diffrakciós vizsgálatokat. Ilyenkor az elektronsugár beesési szöge a felülethez képest hegyes szög (*H*igh *E*nergy *E*lectron *D*iffraction, *HEED*). 90°-os beesésnél pedig az áteresztett elektronok diffrakciója vizsgálható. Szintén csak periódikus rendet mutató struktúrák esetén alkalmazható, akárcsak az elektronsugár reflexiós vizsgálatok (*R*eflected *H*igh *E*nergy *E*lectron *D*iffraction, *RHEED*) [7].

Más jellegűek az információk akkor, ha a rugalmatlanul szóródó elektronok energiaveszteségét, illetve az egy bizonyos energiát vesztett elektronok térbeli eloszlását, diffrakciós képet, határozzuk meg (*I*nelastic *L*ow *E*nergy *E*lectron *D*iffraction, *ILEED*) [8]. A módszer kísérletileg nehézkes, kevés alkalmazási példa ismeretes.

Az elektron-diffrakción és -reflexión alapuló módszerek felület-, ill. *vékonyréteg-szerkezet* vizsgálati eljárások, kémiai analitikai célokra voltaképpen nem használhatók, s közülük is a *LEED* — más módszerekhez hasonlítva is — a legjelentősebb. A teljesség kedvéért említettük őket továbbá azért is, mert az irodalom a felületvizsgálati módszereket rendszerint együtt tárgyalja, függetlenül attól, hogy fizikai (szerkezeti) vagy kémiai-analitikai vizsgálatokról van-e szó.

Elektron indukált ion (atom) deszorpció

Kis energiájú elektronok (100—300 eV) különbözőképpen gerjeszthetik a felületen levő atomokat, molekulákat. Kis valószínűséggel ugyan ($\sim 10^{-5}$ atom/elektron), de létrejöhet olyan gerjesztés, mely disszociatív ionizációhoz vezet és ezzel egyidőben az ionok szert tehetnek akkora kinetikus energiára is, amely elegendő a felület elhagyásához ($\sim 10^{-6}$—10^{-9} ion/elektron) (*E*lectron *I*nduced *I*on *D*esorption, *EIID*) [9]. A vizsgálandó felületről kilépő ionok megfelelő ion-optikai rendszer segítségével kiszívhatók, majd tömegspektrometrálhatók. A módszert a 2. ábra szemlélteti.

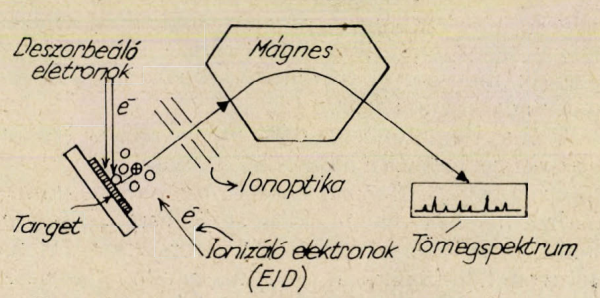
A kíméletes gerjesztés csupán az adszorbeált réteg analízisére alkalmas, és az iondeszorpció meglehetősen szelektív mind a szubsztrátum, mind az adszorptívum tekintetében. Megnövelve a primer elektronok energiáját (2—5 keV), az adszorbeált réteg leporlasztása után a ténylegesen vizsgálni kívánt minta tömegspektruma jelenik meg, mégpedig a tényleges koncentráció-viszonyokat tükrözve. Ezáltal a módszer vékonyréteg-analízisre, illetve mélységeloszlás (profil-) meghatározásra is alkalmas [10]. Sok vonatkozásban emlékeztet porlasztásos Auger-ra (AES), ill. az elektron mikropróbára *(EMP)* a nyerhető információkat illetően, talán éppen ez az oka, hogy az irodalomban ritkábban találkozunk vele. A módszer kvantitatív jellege mindenesetre figyelmet érdemel.

Az ionok mellett semleges részek is távoznak a felületről, amelyek utólag ionizálhatók és tömegspektrometrálhatók (*E*lectron *I*nduced Neutral *D*esorption, *EID*, vagy *E*lectron *S*timulated *D*esorption, *ESD*). Ez esetben az *EIID*-hez képest még további $\sim 10^{-2}$—10^{-4}-szer érzékenyebb detektálásra van szükség. Az analitikai felhasználási lehetőség az *EIID*-el lényegében azonos, a fizikai-kémiai információ nyilvánvalóan több. A detektálási nehézségek, valamint a szelektivitás miatt nem terjedt el.

Elektron indukált fotonemisszió

Az elektrongerjesztés hatására kilépő fotonok detektálásán alapuló módszerek sorából legjelentősebb az *elektron-mikropróba* (*E*lectron-*M*icro*p*robe, *EMP*) [11]. 5—40 keV elektronokkal bombázva a felületet a periódusos rendszer valamennyi — a H és He kivételével — eleme karakterisztikus röntgensugárzás kibocsátására késztethető. A folyamat elvi vázlata az 1. ábrán látható (karakt. γ-foton). A sugárzás intenzitása arányos a koncentrációval, az arányossági tényezőt, amely elemfüggő, ismert összetételű minták felhasználásával kísérletileg kell meghatározni. Nem követünk el túl nagy hibát, ha megfelelő összehasonlító minták hiányában tiszta anyagokat használunk fel a vizsgálni kívánt mintával azonos körülmények között.

A módszer, amint elnevezése is mutatja, elsősorban kis térfogatok (lokális elemzés) analízisére szolgál. A kimutatási érzékenység 10—100 ppm között van. Térbeli- és mélység felbontása a μm tartományba esik. Nem kifejezetten felület analitikai eljárás; megfelelő hitelesítéssel kvantitatív



2. ábra. Az elektron-indukált deszorpció (EID) *és az elektron-indikált ion deszorpció jelenségén alapuló mérőberendezés elvi felépítése*

kémiai adatokat szolgáltat, az elektronsugár pásztázható, s így vonalmenti-, ill. két dimenziós elemeloszlás „térképek" állíthatók elő. Többnyire megfelelően előkészített felületeket igényel. Gyakran használják más módszerek hitelesítésére.

A primer elektronok energiájának csökkentésével a behatolási mélység és ezzel a vizsgálat alá vont rétegvastagság csökkenthető ugyan, ez esetben azonban elmarad a kvalitatív és kvantitatív méréseket egyaránt lehetővé tevő karakterisztikus röntgensugárzás és helyette UV vagy közeli UV energiatartományba eső fotonokat kell detektálnunk, ami egy sor gyakorlati problémát vet fel (háttér stb.). E miatt ez utóbbi módszer jelentősége az *EMP*-hoz képest alárendelt.

Gerjesztés ionokkal

A módszer alapelve

Akárcsak az elektronokkal történő gerjesztés során, ez esetben is valamennyi lehetséges szekunder részecske megjelenésére számíthatunk. Míg az elektrongerjesztésnél a momentumátadás törvénye miatt szekunder ionok csak kis mennyiségben jelennek meg, az ionokkal való gerjesztés során, ugyanezen okokból, a többségükben semleges részecskék mellett elsősorban szekunder ionok megjelenésére számíthatunk. Ezek lehetnek reflektált, vagy emittált ionok. A reflektált ionoknak mérhetjük a számát, valamint energia- és térbeli eloszlását, továbbá tömegét is. Tekintettel arra, hogy az ionokkal történő gerjesztésnél többféle szekunder ion (pozitív és negatív) és reflektált ionok együttes megjelenésére számíthatunk, pusztán mennyiségük meghatározása gyakorlatilag semmiféle hasznos információval nem szolgál; még legalább egy további paraméter (tömeg, energia stb.) meghatározására van szükség.

Ion-szóródásos spektrometria

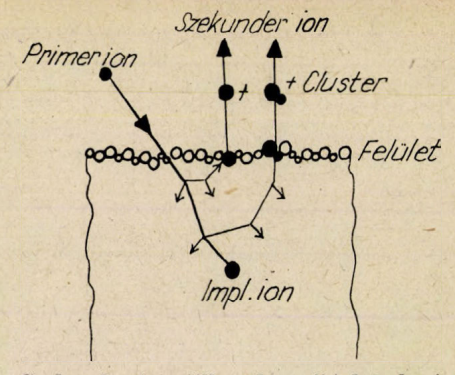
A visszavert ionok energiaeloszlásának mérésén alapuló módszer az *ion szóródásos spektrometria* (*I*on *S*cattering *S*pectrometry, *ISS*, vagy *L*ow *E*nergy *I*on *S*pectrometry, *LEIS*) [12]. Elemi ütközési dinamikai kép alapján ugyanis a reflektált ionok energiája (E_r) egyszerűen adódik az alábbi összefüggés alapján

$$E_r = \frac{E_p(m_t - m)}{(m_t + m)}, \qquad (1)$$

ahol az E_p a bombázó ion energiáját, m_t a target atomtömegét, m pedig a bombázó ion tömegét jelenti, 90° szórási szög mellett. A tapasztalat szerint az energiaspektrum csúcsai egyértelműen rendelhetők atomtömegekhez. Ez azt jelenti, hogy az információ a legfelső atomi rétegekből származik, hiszen az ion, járulékos energiaveszteség nélkül, mélyebb rétegekből nem szabadulhat ki. Az AES-hoz hasonlóan valóban felület analitikai módszer.

A szokásos primer ionenergiák 200—~3000 V tartományba esnek és az (1) képletnek megfelelően célszerű kis tömegszámú ionokat használni (He^+, Ne^+, Ar^+).

A primer ionok energiaszórása miatt ezzel a módszerrel viszonylag egyszerű rendszerek, kisebb



3. ábra. Szekunder ion (ill. „cluster") keletkezésének elvi vázlata

rendszámú elemek vizsgálhatók eredményesen. Hengertükrös energia-analizátorral a teljesítőképesség nagymértékben fokozható [13]. Általában nem nyerhető információ az atom kémiai állapotáról. Az ún. reaktív szóródás esetén azonban, amikor a kölcsönhatás inelasztikus, a felület kémiai állapotára nézve fontos információk nyerhetők [14].

Intenzív primer ionáramoknál a felület számottevően megváltozhat (porlasztás). Ez azonban előnyösen is felhasználható. Váltogatva a primer ionsugár intenzitását — intenzív ionsugárral porlasztva, kis intenzitással analizálva — mélységeloszlás határozható meg.

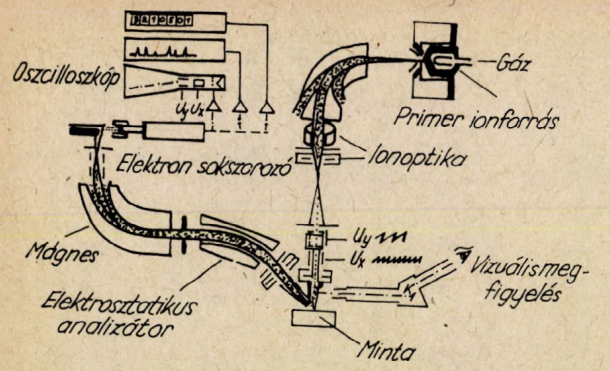
Szekunder ion-emisszió

Lényegesen gazdagabb (árnyaltabb) információt nyerhetünk a szekunder ionok tömeganalízisével. Ezt nevezzük *szekunder ion tömegspektrometriának* (*S*econdary *I*on *M*ass *S*pectrometry, *SIMS*) [15], amely voltaképpen gyűjtőnév és magában foglalja az egymástól egy s más vonatkozásban eltérő megoldásokat tartalmazó metodikákat, Ion-Microprobe, *IMP*, Ionszonda, *I*on *M*icro *M*ass *A*nalyser, *IMMA*, CAMECA ion mikroszkóp stb.

Az *AES* és az *ESCA* mellett a legelterjedtebb. A jelenség elvi vázlata a 3. ábrán látható. A 4. ábra az Applied Research Laboratories (Sunland, California) meglehetősen sok célú *IMMA* berendezésének felépítését mutatja be vázlatosan. Az *AES* és *ISS* mellett a harmadik valóban felületanalitikai (vizsgálati) módszernek tekinthető eljárás. Egy atomi réteg tört része elegendő a spektrum felvételéhez. Ez az egyetlen módszer, amellyel *izotóp-analízis* is végezhető. A periódusos rendszer *valamennyi eleme* mérhető.

Többféle változata ismeretes. A *sztatikus SIMS*-nél viszonylag kis intenzitású primer ion áramot alkalmaznak; a mérés alatt a felület gyakorlatilag változatlan marad. Ehhez ultra nagy vákuumra van szükség (10^{-6}—10^{-8} Pa).

A dinamikus *SIMS*-nél intenzívebb primer ionáram porlasztja a felületet és közben felvehető a tömegspektrum. (Profilmérés, tetszőleges elemre ill. elemekre). Ez esetben a vákuum-igény szerényebb. A primer ionsugár futtatásával térbeli- és mélység-eloszlás (profil) egyszerre határozható meg (háromdimenziós analízis, ld. 4. ábra). Az analizátort a kérdéses elemre hangolva a térbeli



4. ábra. Kettős fókuszállású szekunder-ion tömegspektrométer elvi felépítése (IMMA) *ARL, Sunland, California*

eloszlás oszcilloszkóp ernyőn megjeleníthető (hasonlóság a Scanning *AES*-hoz, ill. az *EMP*-hoz). A primer ionsugár fókuszálásával ($\Phi = 1-3$. μm) mikro-térfogatok teljes kémiai analízise végezhető el egyetlen spektrumból.

Nagyfelbontású tömegspektrométert alkalmazva (pl. 4. ábra) az azonos tömegszámú szekunder ionok (pl. $^{16}O^+ - CH_4^+$) ,,dublettek'', ,,triplettek'' felbonthatók és egyértelműen azonosíthatók. Az elemanalízisen kívül az ún. poliatomos ionokból (,,cluster'') $(M_xN_y)^+$, ahol M és N vagy azonos vagy egymástól eltérő rendszámot jelent, x és y tetszőleges, de általában 2—3-nál nem nagyobb egész szám, a felületi atomok kémiai állapotára is nyerhető információ, mivel a clusterek közvetlenül felületből lépnek ki (ld. 3. ábra) és nem szekunder folyamatok (ion-molekula reakciók) eredményei.

A CAMECA-cég optikai mikroszkóphoz hasonló elven alapuló SIMS-et fejlesztett ki. A primer ionsugár futtatása nélkül, statikus módszerrel kapjuk az elemek két-dimenziós eloszlását primer sugár által ,,megvilágított'' felületről [16].

A szekunder ion tömegspektrumból a kérdéses elem koncentrációját a következő összefüggésből számíthatjuk:

$$C_x = \frac{I_s h}{I_p \eta_{ion} Tr}, \qquad (2)$$

ahol I_p, ill. I_s a primer ill. szekunder ion-intenzitás, h az izotópgyakoriság, Tr a transzmisszió (a teljes berendezésre vonatkozóan) és végül η_{ion} az ionizáció hatásfoka. η_{ion} alatt az egy beeső primer ion hatására keletkező szekunder ionok számát értjük. A kvantitatív SIMS kulcskérdése ez az utóbbi mennyiség, mivel a tapasztalat szerint értéke rendszám és mátrix függő, s noha értéke különböző modellek alapján jól számítható, mégis azt kell mondanunk, hogy az *AES*-hoz és az EMP-hez képest kevésbé kvantitatív. Ez a módszer *egyetlen*, sajnos nem figyelmen kívül hagyható hátránya.

Az ún. reaktív SIMS bevezetésével (a primer ionok kémiai reakcióba lépnek a felületen, pl. O^+) a módszer kvantitatív jellege javult [17].

Primer ionok hatására nemcsak szekunder ionok, hanem semleges részek, elektronok és fotonok is távoznak a vizsgált felületről és alkalmasak lehetnek felületi analitikai vizsgálatokra. Az így kapott részecskék vizsgálatán alapuló módszerek jelentősége elmarad a szekunder ionok energia-, ill. tömeganalízisén alapuló eljárásoktól, ezért csak röviden foglalkozom velük.

Szekunder atom, foton emisszió

Kis energiájú ionokkal bombázva a felületet, az ionok a felületen ill. annak közelében semlegesítődhetnek és a felszabaduló energia hatására elektronok léphetnek ki a felületből, melyek energiaanalízise értékes infomációkat szolgáltathat a felület elektronállapotáról, az *AES*- és *ESCA*-hoz hasonlóan. Éppen e hasonlósága miatt ez a módszer, amit az irodalom *ionsemlegesítési spektroszkópiának* nevez (*I*on *N*eutralization *S*pectroscopy, *INS*), nem terjedt el számottevően: az említett két módszerrel ugyanis az elem analízis mellett lényegében ugyanazok az információk jobb hatásfokkal elérhetők.

Az ionbombázással gerjeszthető karakterisztikus röntgensugárzás is felhasználható vékonyréteg analízisre (*I*on *M*icroprobe *X*-ray *A*nalysis, *IMXA*) [18]. Általában az ion-indukált röntgen fluoreszcencia jelentősége elmarad a SIMS mögött. Kivételt képez ez alól a proton ill. α-részecske indukált *röntgen fluoreszcencia* (*P*roton *I*nduced *X*-ray *A*nalysis, *PIXA*) [19]. A γ-foton emissziójának mechanizmusa analóg az *EMP*-nél mondottakkal. Előnye az elektron-gerjesztéshez képest a lényegesen kisebb háttérsugárzás (fékezési sugárzás) ugyanakkor viszont a foton-hatásfok is kisebb, amit nagyobb primer ionenergiával (szükség szerint részecske gyorsítás alkalmazásával) ellensúlyozhatunk. A kiválasztási szabályok miatt az energiaátmenetek száma nem túl nagy ugyan (a spektrum nem vonalgazdag) több komponensű rendszerek esetén azonban, különösen ha közeli rendszámú elemekről van szó, a vonalak energiafelbontása nehézségbe ütközhet. A protonok, ill. α-részek behatolási mélysége — azaz az analizálható rétegvastagság — a target anyagi minőségétől, ill. a primer részek energiájától függ; többnyire a 10^2—10^3 nm tartományba esik.

Kisebb energiájú (5—30 keV) ionokkal vagy semleges részecskékkel bombázva valamely szilárd felületet a felületből kilépő atomok és ionok (ionporlasztás) gerjesztett állapotba kerülhetnek és fény kibocsátásával stabilizálódnak. A fény hullámhossza, ill. spektruma a rendszám függvénye, s így lehetőségünk van elem-analízis végzésére (*S*urface *C*omposition by *A*nalysis of *N*eutral and *I*on *I*mpact *R*adiation, *SCANIIR*, vagy *B*ombardment *L*ight *E*mission, *BLE*) [20, 21]. Viszonylag új eljárás, alkalmazhatósága, ill. más módszerek sorában elfoglalt helye még kellően nem ítélhető meg. A szekunder atomok, ill. ionok *atom-abszorpcióval* is vizsgálhatók. A *SIMS*-hez hasonlóan felületvizsgálati módszer, tekintve, hogy a közepes energiájú ionok behatolási mélysége nem túl nagy. Kimutatási érzékenysége jobb az *AES*, *BS*, *ISS* és *ESCA*-nál, rosszabb a *SIMS*-nél.

Rutherford visszaszórás (BS)

Nagy energiájú (~MeV) primer ionokkal (általában α-részecskékkel) bombázva a felületet a visz-

szaszórt ionok energia-spektrumából következtethetünk a visszaszóró atomok (centrumok) rendszámára (Rutherford *B*ack-*S*cattering, *BS*, vagy *H*igh *E*nergy *I*on *S*cattering, *HEIS*). A módszer hasonló a már tárgyalt *ISS*-hez, de míg ott kis energiájú primer ionok szóródását vizsgáltuk és ezáltal a felületről kaptuk az információt, addig itt a primer ionok behatolási mélysége 100 nm-es nagyságrendbe esik; tehát inkább vékonyréteg-vizsgálatnak tekinthető. A visszaszórt ionok energiája a beeső ion (m) és a visszaszóró ion (M) tömegéből viszonylag egyszerűen és magfizikai paraméterekből számítható, tehát „*abszolút*" módszer; nincsen szükség összehasonlító mintákra, standardokra.

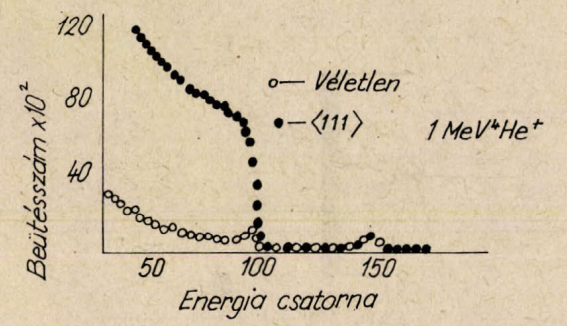
Az egyes elemek relatív kimutatási érzékenysége a rendszám növekedésével erősen nő, az egyes elemekre vonatkozó visszaszórási energiaértékek közötti különbség egyre kisebb lesz, tehát növekvő energiafelbontásra van szükség. A relatív érzékenységi tényezők, akárcsak az egyes elemek (mátrix) fékezési együtthatója (stopping power) az adott primer ionra nézve táblázatok, grafikonok formájában rendelkezésre állnak, a visszaszórt energiaspektrum tehát viszonylag könnyen értékelhető.

A módszer igen jól alkalmazható implantált rétegek koncentráció-profil meghatározására, ahol voltaképpen többnyire a mátrixon kívül csupán egy — vagy legfeljebb néhány —, elem koncentrációja, ill. mélység szerinti eloszlásának meghatározása a cél.

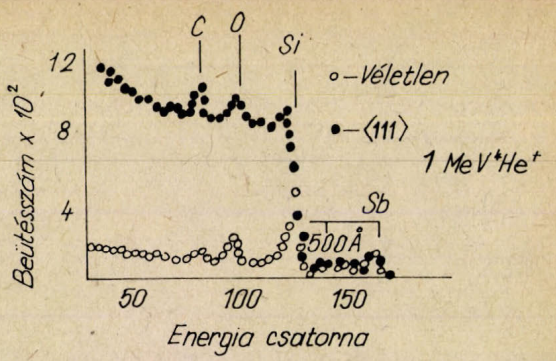
A *BS* módszer érdekes alkalmazására szolgáljon a következő két ábra, amely a KFKI Ionimplantációs Osztályán készült [22].

Az 5. ábrán Si-ba 80 keV energiával implantált Sb meghatározása látható. (Implantált dózis = 2×10^{15} cm^{-2}, 900 °C-on, N_2 atmoszférában 30'-ig hőkezelve.) A visszaszórás szöge 165°.

A 6. ábra ugyanezt a mintát mutatja más, nevezetesen 97°-os detektor szögállás mellett. Ennél a detektorszögnél pontosabb részletek tárulnak fel. Megfigyelhető a Sb „felületi" és bediffundált mennyisége, a diffúzió mélysége, továbbá más atomok is megfigyelhetővé válnak (C, O). A detektor különböző szögállások mellett más és más atomokat „lát". Ugyancsak mást „lát" a primer He^+ sugár akkor is, ha a kristály target elhelyezése véletlenszerű (○) és ha ⟨111⟩ irányítottságú (●). Ilymódon az intersticiálisan elhelyezkedő implant atomok detektálhatók („chanelling").



5. ábra. Szilíciumban implantált antimon atomok BS-*felvétele 165° szögállásnál*



6. ábra. Szilíciumban implantált antimon atomok BS-*felvétele 97° szögállásnál*

Gerjesztés fotonokkal

A módszer alapelve

A felület-, ill. vékonyréteg-analitikai eljárások harmadik nagy csoportját képezik azok a módszerek, melyeknél a gerjesztést fotonokkal végezzük. Ezeknek az eljárásoknak külön előnyük, hogy a foton momentuma elhanyagolható, ezért a módszer roncsolásmentesnek tekinthető, másrészről a fotonnak nincs elektromos töltése, s így azok az elektromos és mágneses terek, amelyekre a töltött részekkel való gerjesztésnél, illetve ezek detektálásánál szükség van, elmaradnak, akárcsak a target elektrosztatikus feltöltődésével járó nehézségek is.

Többnyire problematikus viszont a megfelelő intenzitású monoenergetikus fotonnyaláb előállítása, illetve a fotonokkal kiváltható reakciók alacsony hatáskeresztmetszete. Laserek alkalmazása új lendületet adott a fejlesztő munkának.

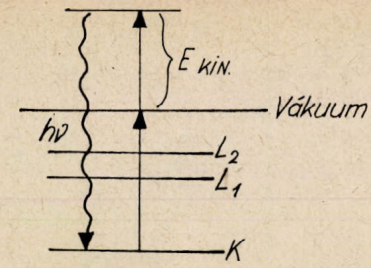
A gerjesztés történhet infravörös, látható, UV és röntgen-fotonokkal. Mind a négy esetben a reflektált vagy áteresztett fotonok intenzitásának hullámhossz-függéséből (abszorbciós sávok megállapításából) más-más információt nyerünk.

Az infravörös fény a felületen megkötött atomok vibrációját gerjeszti (lásd később). A látható tartományban az *ellipszometriát* és Raman szórást említhetjük. Az utóbbi esetben a laserek alkalmazása jelentett előrelépést *(Laser—Raman-szórás)*. Ezek a módszerek, akárcsak az UV fénnyel történő gerjesztés, elsősorban nem kémiai analitikai módszerek, illetve e célra csak korlátozottan alkalmazhatók, ezért részletesebben nem foglalkozunk velük.

Fotoelektron-spektroszkópia (ESCA)

Sokkal jelentősebbek azok az eljárások, amelyek során fotongerjesztés hatására kilépő elektronok energiaanalízisét használják fel a felület vizsgálatára, kémiai összetételének megállapítására. Ezek sorából is kiemelkedik az *ultraibolya fénnyel* (*U*ltraviolet *P*hotoelectron *S*pectrometry, *UPS*) és a *röntgen-fotonok*kal történő gerjesztés (*X*-ray *P*hotoelectron *Spectroscopy*, *XPS*).

Az előbbivel a szilárd target felületi rétegének vezetési elektron sávszerkezete, az utóbbival inkább kémiai összetétele állapítható meg. Ez utóbbit *Siegbahnnak*, a módszer „felfedezőjének" javaslatára nevezzük *ESCA*-nak [23, 24] (*E*lectron *S*pectroscopy for *C*hemical *A*nalysis). Megjegyez-



7. ábra. A foto-elektron létrejöttének elvi vázlata

zük, hogy akárcsak a *SIMS* esetében az *ESCA* kifejezés is ma már inkább gyűjtőnév és csupán arra utal — egyéb információ hiányában —, hogy olyan eljárással állunk szemben, melynek során fotonnal gerjesztünk és a szekunder elektronok energiáját analizáljuk.

A fotoelektron létrejöttének mechanizmusát a 7. ábra szemlélteti. A kilépő elektron energiája $h\nu - E_K + \Delta E$, ahol ΔE a minta, ill. az elektronspektrométer kilépési munka különbségéből adódó korrekciós tényező. Az ionizált atom alacsonyabb gerjesztési állapotra törekszik γ-sugárzás ill. Auger-folyamat révén (lásd Auger-spektroszkópia, *AES*). Ebből következik, hogy a fotoelektronok mellett Auger-elektronok is felléphetnek.

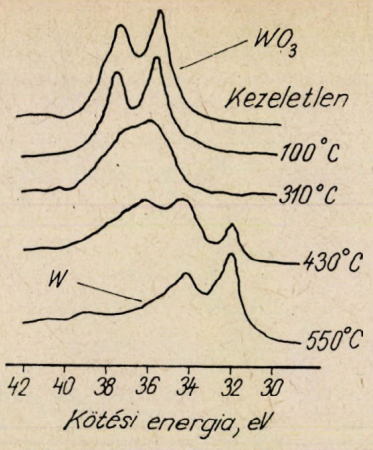
Amennyiben az ionizáló γ-foton energiája állandó, a fotoelektron energiáját csupán E_K értéke szabja meg, ami szintén állandó (adott kémiai elemre, adott konfiguráció esetén), akárcsak ΔE értéke. A fotoelektron energia sávszélessége tehát körülbelül akkora lesz mint a γ-fotoné. Ebből következik, hogy a kémiai állapot különbözőségéből adódó energia különbség, „chemical shift" a fotoelektron spektrumban könnyebben ismerhető fel mint az Auger-spektrumban (lásd *AES*-nél mondottakat is).

A volfrám különböző oxidált állapotaira kapott *ESCA* spektrum látható a 8. ábrán [24]. A „chemical shift" jól felismerhető. (Hidrogénben történő hőkezelés — W(VI)→W(O).

Hátránya az *AES*-val szemben, hogy rendszerint hosszabb mérési időre van szükség, és a lokális elemzés és a kétdimenziós elemeloszlás meghatározása (scanningelés), ami az *AES*-nál nem jelent különösebb nehézséget, csak körülményesen oldható meg.

Erre például olyan áthidaló megoldás alkalmazható, hogy a vizsgálandó vékonyréteget Al-fóliára helyezzük és az Al-fóliában hozzuk létre a karakterisztikus röntgen sugárzást ($AlK\alpha$) megfelelő elektron sugárral, amely viszont már pontszerű és futtatható [25] (ld. 9. ábra). Ezáltal lényegében Scanning ESCA valósítható meg. Az AlK_α mellett még a MgK_α sugárzást szokás gerjesztő γ-fotonként felhasználni.

Mint a leírtakból kitűnt, az *ESCA* sok tekintetben rokon az *AES*-val. Újabban a két metodikát egy mérőrendszerbe is összeépítik. A két módszer egymást hasznosan kiegészíti, különösen akkor hatásos, ha még ionporlasztásra is lehetőség nyílik. Az *AES* inkább kémiai analitikai módszer néhány atomi rétegből (5—10 Å), az *ESCA* inkább a kémiai jelleg megállapítására alkalmas (vegyérték,



8. ábra. A wolfrám különböző oxidált állapotainak foto-elektron spektruma

kötés-típus) valamivel vastagabb rétegből (10—20 atomi réteg) a röntgen-foton nagyobb behatolási mélysége miatt.

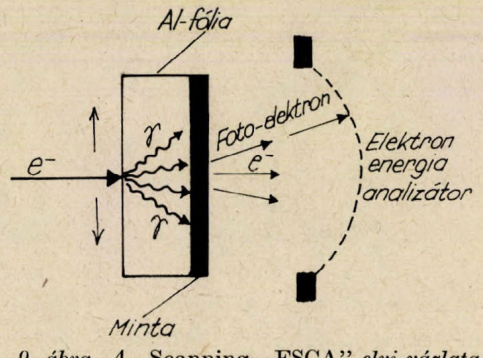
Ellipszometria

E helyen kell megemlítenünk az egyéb foton gerjesztési módszereket, noha a „gerjesztés" minősége más mint az eddig tárgyaltaknál.

Az *ellipszometria*, az elliptikusan poláris monokromatikus fény és a felület kölcsönhatásának vizsgálatán alapul. A fény polarizációja (ellipticitása) megváltozik a beeső fényéhez képest. A változás mértékéből megállapítható a réteg vastagsága és kémiai minősége. A számítás viszonylag bonyolult, ezért a kiértékeléshez rendszerint számítógépet használnak. Jelentősége az *AES*, *ESCA*, *SIMS* mellett elmarad, inkább rétegvastagság mérésére alkalmas, ezért részletesebben nem foglalkozunk vele. A módszerről bővebben lásd pl. a [26] irodalmat.

Infravörös reflexiós-abszorpciós spektroszkópia

Infravörös fénnyel megvilágítva egy fém felületét a fény csupán az adszorbeált molekulák rezgési nívóit gerjeszti (kíméletes gerjesztés). A reflektált fényben abszorpciós sávok jelennek meg, melyek alapján az abszorbeált molekulák kémiai összetételére következtethetünk (*R*eflextion-*A*bsorption Spectroscopy, *RA*). A módszer a felületi réteg vizsgálatára alkalmas. A kedvezőbb jel/zaj viszony érdekében általában többszörös reflexiót szokás al-



9. ábra. A „Scanning—ESCA" elvi vázlata

kalmazni. Nem elem-analitikai módszer, *AES*-, *ESCA*-, *SIMS*-, *ISS*-hez képest kevésbé jelentős. Bővebben lásd pl. [27].

Egyéb módszerek

Gerjesztés semleges részecskékkel

Gerjeszthetünk semleges részecskékkel is. A semleges részek a felületen (az ionokhoz hasonlóan) szóródhatnak, azonkívül a rugalmatlan szóródás eredményeként fotonok távozhatnak a felületről. Ezek a módszerek is alkalmasak lehetnek mind kémiai analitikai, mind szerkezetvizsgálatokra. A semleges részecske-sugár (különösen pedig a monoenergetikus részecske-sugár) előállítása nem egyszerű, ezért ezek a módszerek ez ideig még nem terjedtek el, s inkább csak mint lehetőségekről beszélhetünk. Részben szó volt erről az ionokkal történő gerjesztésnél *(SCANIIR)*.

Gerjesztés elektromos térerősséggel

Nagy elektromos térerősség hatására (néhány millió volt/cm) az elektronok a felületen levő potenciálgátat, amit a kilépési munka jelent, alagúthatás révén legyőzhetik és eltávozhatnak a felületről. Tekintve, hogy az alaguthatás valószínűsége egy adott helyen a felület mindenkori állapotától függ, a kilépő elektronok száma helyről-helyre változni fog. Megfelelő ionoptikai rendszerrel a kilépő elektronok térbeli eloszlása képernyőn megjeleníthető s a felületi potenciál változás (a különböző atomok elhelyezkedése a felületen) — kellő nagyítás esetén — az atomi méreteket megközelítő felbontással tanulmányozható. Ezt nevezik *téremissziós mikroszkópiának* (*F*ield *E*mission *M*icroscopy, *FEM*) [28].

Az előzőhöz képest fordított polaritásnál elérhető, hogy a gáztér atomjaiból lépnek át alagúthatás révén elektronok a szilárd felületre és az így keletkezett ionokat a térerő a vizsgálandó felülettel szemben elhelyezett fluoreszkáló ernyő felé gyorsítja (negatív elektród), ahol azok fényfelvillanások alakjában leképezik a felületet (térionizációs mikroszkópia, *F*ield *I*on *M*icroscopy, *FIM*) [28]. A vizsgálandó felület görbületi sugara 5—100 nm, a leképező gáz rendszerint hélium, neon vagy hidrogén. A görbületi sugártól, az anyagi minőségtől függően a szükséges térerő 10—80 V/nm.

A nagy görbületi sugár miatt a leképezés eleve nagyítással megy végbe, mégpedig akkorával, hogy a kristályrácsban ülő egyes atomok is felismerhetők. Elegendően nagy térerősség mellett az egyes leképező atomok maguk is eltávozhatnak a felületről (Field evaporation) miközben újabbak veszik át a leképezés szerepét. Ezáltal a mélyebben fekvő rétegek is analizátorokká válnak.

Mind a térionizáció mint a tér-deszorpció és evaporáció bonyolult, mind a mai napig kellően nem tisztázott folyamat. Elsősorban magas olvadáspontú anyagok felületi szerkezetének vizsgálatára használják.

A térionizáció során eltávozó ionok tömegspektrálhatók és ezáltal a felület kémiai analízise végezhető el (*F*ield *I*on *M*ass *S*pectroscopy, *FIMS*) [29].

A *FEM*, *FIM*, *FIMS* nagy teljesítőképességű módszerek ugyan, az a körülmény azonban, hogy az elektron ill. ion emisszióhoz szükséges nagy elektromos térerősség csak speciálisan kiképzett tűalakú elektróddal hozható létre, melynek egyben mechanikusan is ellenállónak kell lennie — erősen korlátozza mindkét módszer alkalmazási körét. Ezen túlmenően még azt is figyelembe kell vennünk, hogy a nagy térerősség egy sor folyamatot indukál. A térerősség hatására adszorpció, polimerizáció stb. játszódik le a felületen. Éppen ezért e módszerek elsősorban speciális vizsgálatokra alkalmasak és általános használhatóságukat illetően szintén nem mérhetők össze az *AES*, *SIMS*, *ESCA* módszerekkel.

Vizsgálható adott felület azáltal is, hogy elektromos kisülést hozunk létre úgy, hogy az egyik, vagy mindkét elektród maga a vizsgálandó felület. S kisülés hatására a felületről atomok jutnak a gáztérbe, amelyek vagy *optikai spektroszkópiai* (*G*low *D*ischarge *O*ptical *S*pectroscopy, *GDOS*), vagy atomabszorpciós (*A*tomic *A*bsorption, *AA*), vagy akár tömegspektrometriai úton (*G*low *D*ischarge *M*ass *S*pectrometry, *GDMS*) analizálhatók.

Az elektromos kisülés, jellegénél fogva általánosan nem alkalmazható. Különösen a *GDOS* metodika azonban — viszonylagos egyszerűségénél fogva — figyelemre érdemes.

Magreakción alapuló módszerek

Különösen a könnyű elemek (Li, B, C, O, N, F, Al, P) meghatározására alkalmasak a magreakciókon alapuló módszerek. A gerjesztő részecske rendszerint proton vagy α-részecske. A reakció többnyire szelektív. A módszernél, akárcsak az α-visszaszórásnál *(BS)* nincs szükség hitelesítésre, a mért jelből a koncentráció magfizikai számítással megállapítható. További előnye, hogy nem destruktív, gyors, jól reprodukálható. Hátránya, hogy általánosan nem használható, továbbá, hogy rendszerint költséges berendezésekre, gyorsítókra van szükség. Alkalmazására példaként lásd [30]. Magyarországon, megítélésem szerint, a lehetőségek nincsenek kihasználva.

Határterületi módszerek és összehasonlítás

A módszerek sora ezzel nem teljes. Nem volt szó pl. a neutron aktivációs analízisről (*NAA*), amelyet eredményesen alkalmaznak a KFKI-ban, pl. implantált rétegek profil mérésére, kémiai rétegmaratással kombinálva. Ugyancsak nem esett szó a szikraforrásos tömegspektroszkópia (*SSMS*) alkalmazásáról sem. Az előbbiről azért nem, mert úgy érzem, nem tartozik szorosan a tipikus felületi-vékonyréteg vizsgálati módszerek sorába — bár kétségtelenül igaz, hogy a KFKI Kémiai Főosztályán kidolgozott eljárás az adott rendszerre nézve megbízható *kémiai analitikai* eredményeket szolgáltat —, akárcsak a tömegspektroszkópia is, amelynél viszont a rétegvastagság sokkal nagyobb mint a klasszikus vékonyréteg analitikai módszereknél (*AES*, *SIMS*, *ESCA* stb.). Hasonló képpen speciálisnak tekinthető a felületi vezetőképességi mérésen alapuló eljárás is. Ezért ezeket a módszere-

2. táblázat

Néhány módszer összehasonlító áttekintése

Módszer	Tartomány	Elemspecifikusság	Érzékenységváltozás	Kimutatási határ (atomtört)	Viszonylagos előnye	Viszonylagos hátránya	Vizsgált felület (átmérő)	Vizsgált réteg (vastagság)
Auger (AES)	Li—U	jó	<10	10^{-3}	minimális mátrixhatás, mikroanalízis	félkvantitatív 0,1% kimut. határ	1—500 μm	3—20 Å
Ionvisszaszórás (BS)	C—U	kis „Z" jó, nagy „Z" gyenge	„Z"-vel nő Bi/O ≈ 100	10^{-1}—10^{-3}	gyors, kvantitatív, mélységeloszlás	gyenge érzék. (kis „Z"-re) gyenge later. felb.	1—3 μm	10—3000 Å
Elektronspektr. (ESCA)	Li—U	jó	<10	10^{-2}—10^{-3}	kémiai információ	0,1% kimut. határ, gyenge later. felb., lassú mélységeloszlás	>20 μm	10—25 Å
Ionvisszaszóródásos spektr. (ISS)	Li—U	kis M/m jó, nagy M/m gyenge	„Z"-vel nő Bi/O ≈ 5	$\sim 10^{-3}$	legkülső atomi rétegek vizsgálata	kis érzékenység, gyenge laterális felb., lassú mélységeloszlás	min. 100 μm	3 Å
Szekunder ion tömegspektr. (SIMS, ION-MIKROSZKÓP stb.	H—U	jó, izotópanalízis is végezhető	az ionizáció hatásfokától függ max. 10^4—10^5	10^{4}—10^{-8}	kimut. határ ppm, izotópvizsgálat, gyors mikroanal., kémiai inform.	standard igény, mátrixhatás	1—3 μm—25—300 μm-ig	1—20 Å-tól néhány 1000 Å-ig
Elektronmikropróba (EMP)	Na—U	kis „Z"-re gyenge, nagy „Z"-re jó	<10	10^{-2}—10^{-4}	kvantitatív	kis kimutatási határ kis „Z"-re gyenge	~ 1 μm	>1000 Å
SCANIIR	Li—	közepes		—10^{-6}			3 Å	≥ 3 Å

ket nem éreztem általánosan e tárgykörbe tartozóknak. A határ megvonását természetesen joggal lehet önkényesnek tekinteni.

Ezekután, főleg a [20], [32], [21], [33] és [34] irodalmakra támaszkodva, táblázat formájában vetem egybe a legfontosabb módszerek néhány jellemző tulajdonságát a felület-, illetve vékonyréteg vizsgálatok szempontjait szem előtt tartva (2. táblázat).

Legújabb irányzatok

Amint az a 2. táblázatból és az egyes módszereknél leírtakból kiderült, nincs egyetlen igazán „üdvözítő" módszer, amellyel minden kérdésre válaszolni lehetne. Vannak már „befutott" eljárások mint az *AES*, *ESCA*, *SIMS*, *ISS*, *BS*, és vannak kevésbé elterjedtek. Az előbbieket ma már igen széles körben alkalmazzák. Az utóbbi időben egyre világosabban kirajzolódik az a kép, hogy még a már bevált módszerek sem elegendők egymagukban egy-egy felületi vagy vékonyréteg analitikai (vizsgálati) probléma megoldásához.

Az irodalmi hivatkozások sorában többször idézett „Proceedins of the Seventh International Vacuum Congress and the Third International Conference on Solid Surfaces" (amelyet 1977-ben Bécsben tartottak) konferencia előadásai is azt bizonyítják, hogy a fejlődés a több módszer együttes alkalmazása felé mutat. Ez általános tendencia. Szaporodik a világon azoknak a laboratóriumoknak a száma, mint pl. Philips laboratórium, ahol az *AES*, *ESCA*, *SIMS* és a klasszikus módszerek is természetesen (emissziós spektroszkópia, tömegspektroszkópia stb.) együtt vannak, mert eredményre csak a módszerek együttes alkalmazásával számíthatunk.

A műszergyártó cégek is felismerték ezt. A „Vacuum Generators" cég eladásra kínál olyan berendezést, amellyel a minta egyszeri behelyezésével *AES*, *ESCA*, *SIMS*, *ISS* vizsgálatok végezhetők el. *G. Kaus* és *J. Kempt* pedig olyan berendezést ír le, amellyel szimultán AES-SIMS (tehát az elektron- és ionsugár egyidőben bombázza a felületet), továbbá ion indukált szimultán *AES-SIMS*, valamint elektron indukált *AES-EIID* mérések végezhetők [31].

Az ilyen nagybonyolultságú mérőberendezésnek természetesen általában van egy sor hátránya is. Rendszerint a csak egy metodikát tartalmazó berendezéssel jobban mérhetünk mint ha más módszerekkel van egybeépítve. A vékonyréteg ill. felület vizsgálatoknál viszont nagy előny, ha két mérés közben a minta vákuum térben marad. Ez utóbbi mégis a több metodikát magukban foglaló mérőrendszerek mellett szól.

A kézirat beérkezett: 1978. júl. 28.

IRODALOM

[1] *Pólos L.:* Magy. Tudomány, *22*, 388–389 (1977).

[2] *Mulvey, T.:* Principles of Electron Microscopy; *Mulvey, T.—Webster, R. K.:* Modern Physical Techniques in Materials Technology, Oxford Univ. Press, 1974, 79—93.
Hudson, B.: High Voltage Electron Microscopy, u. ott 116—128. old.
Hale, K. F.: Quantitativ Electron Microscopy, u. ott 129—146. old.

[2a] *Pozsgai—Iljin, N. P.:* Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1977, 2625. old. (Ed.: *Dobrozemsky, R.—Rüdenauer, F.—Viehböck, F. P.—Barth, A.). Wilson, J. D.:* X-ray Spectrometry, u. ott. 206—220. old.

[3] *Booker, G. R.:* Scanning Electron Microscopy; *Mulvey, T.—Webster, R. K.:* Modern Physical Techniques in Materials Technology, Oxford Univ. Press, 1974, 148—171. old.

[4] *Riviere, J. C.:* Auger Spectroscopy; *Mulvey, T.—Webster, R. K.:* Modern Physical Techniques in Materials Technology, Oxford Univ. Press, 1974. 187—204. old.
Joshi, A.—Davis, L. E.—Palmberg, P. W.: Auger Electron Spectroscopy; A. W. Czanderna Methods of Surface Analysis, Elsevier Sci. Publ. Co. 1975, 159—187. old.

[5] *Lander, J. J.:* Phys. Rev. *91*, 1382 (1953).

[6] *MacRae, A. U.:* Science *139*, 379 (1963).
Germer, L. H.—MacRae, A. U.: J. Appl. Phys. *33*, 2923 (1962).

[7] *Ueda, K.—Frostman, F.:* Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna 1977, 2423. old. (Ed.: *Dobrozemsky, R.—Rüdenauer, F.—Viehböck, F. P.—Berth, A.*).
Frost, D. C.—Michell, K. A. R.—Moore, W. T.—Streater, R. W.—Watson, P. R.: u. ott 2403. old.
Edelman, D. L.—Olshanetzky, B. Z.—Rzhanov, A. V.—Shklyajev, A. A.: u. ott. 2411. old.
Kreutz, E. W.—Rickus, E.—Sotnik, N.: u. ott. 2431. old.

[8] *Sheibner, E. J.—Tharp, L. N.:* Surf. Sci. *8*, 247 (1967).

[9] *Madey, T. E.—Yates, J. T. Jr.:* J. Vac. Sci. Technol. *8*, 525 (1971).
Leck, J. H.—Stimpson, B. P.: J. Vac. Sci. Technol. *9*, 293 (1972).

[10] *Brümmer, O.—Dworzak, G.:* XX. Coll. Spectr. Int. und 7. ICAS, Prag, 1977, 255. számú előadás.

[11] *Poole, D. M.:* Electron-Probe Microanalysis: *Mulvey, T.—Webster, R. K.:* Modern Physical Techniques in Materials Technology, Oxford Univ. Press, 1974, 172—186.

[12] *Buck, T. M.:* Low-energy ion scattering spectrometry: A. W. CZANDERNA: Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam 1975, 75—100. old.

[13] *Sparrow, G. R.:* Industr. Res., 1976. szept., 81–85.

[14] *Adamson, A. W.:* Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley, New York, 1976, 291. old.

[15] *McHugh, J. A.:* Secondary Ion Mass Spectroscopy; *Czanderna, A. W.:* Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1975, 223—273. old.
Riedel Miklós: Magyar Fizikai Folyóirat *23*, 539—558 (1975).

[16] CAMECA-SMI-300, Prospektus (CAMECA, 103, bd. st-denis 92-courbevoie, France).

[17] *Giber, J.—Josepovits, V. K.:* Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1977, 2585. old.
(Ed.: *Dobrozemsky, R.—Rüdenauer, F.—Vichböck, F. P.—Berth, A.*)

[18] *White, C. W.—Simms, D. L.—Talk, N. H.:* Science, *177*, 481 (1972).

[19] *Musket, R. G.—Bauer, W.:* Appl. Phys. Lett. *20*, 411 (1972).
Cairns, I. A.—Marwick, A. D.: Thin Solid Films *19*, 91 (1973).
Gray, T. J.—Lear, R.: Thin Solid Films *19*, 103 (1973).

[20] *Evans, Jr. A. Ch.:* Anal. Chem. *47*, 818A–829A ('76).

[21] *Werner, H. W.:* Proc. 7th Int. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1977, 2135. old.
(Ed.: *Dobrozemsky, R.—Rüdenauer, F.—Vichböck, F. P.—Berth, A.*)

[22] *Mezei, G.—Kótai, E.—Lohner, T.—Nagy, T.—Gyulai, J.—Manvaba, A.:* Nucl. Inst. and Meth. *149*, 235 (1978).

[23] *Riggs, W. M.—Parker, M. J.:* Surface Analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: A. W. Czanderna: Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1975, 103—157. old.

[24] *Nordling, C.—Sokolowski, E.—Siegbahn, K.:* Ark. Fys. *13*, 483 (1958).

[25] *Riggs, W. M.—Muilenberg, G. E.—Hovland, C. T.—Hedtke, R. C.:* Industr. Research, 1977. szept., 84—87. old.

[26] *Spanier, R. F.:* Industrial Research, 1975. szept., 73—76. old.

[27] *Tomkins, H. G.:* Infrared Reflection — Absorption Spectroscopy, *Czanderna, A. W.:* Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1975, 447—472. old.

[28] *Müller, E. W.:* The Atom Probe Field Ion Microscope, *Czanderna, A. W.:* Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam 1975, 329—375. old.

[29] *Bloch, J. H.—Czanderna, A. W.:* Field Ion Mass Spectrometry Applied to Surface Investigations: Czanderna: Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam, 1975, 379—443. old.

[30] *Weber, G.—Quaglia, L.:* J. of Radional. Chem. *12*, 323 (1972).
Ligeon, E.—Bontemps, A.: J. of Radional. Chem. *12*, 335 (1972).
Mezei, G.—Szőkefalvi Nagy, Z.—Badinka, Cs.: Thin Solid Films *19*, 173 (1973).

[31] *Kaus, G.—Kempf, J.:* Proc. 7th Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, 1977, 2277. old. (Ed.: *Dobrozemsky, R.—Rüdenauer, F.—Vichböck, F. P.—Berth, A.*).

[32] *Evans, Jr. Ch. A.:* Anal. Chem. *47*, 855A—866A (1975).

[33] *Lichtman, D.:* A Comparison of the Methods of Surface Analysis and their Applications.
Czanderna, A. W.: Methods of Surface Analysis, Elsevier, Amsterdam 1975, 39—70. old.

[34] *Benninghoven, A.:* Appl. Phys. *1*, 3—16 (1973).

РЕЗЮМЕ

При исследовании и технологии твердых тел появились новые требования, предъявляемые к аналитической химии, такие как определение атомных концентраций в малых объемах, в тонких пленках или на поверхности. Эти задачи не могут быть решены методами только классической аналитической химии.

За последние 10—15 лет появилось много новых методов, основанных на известных физических принципах („физическая аналитика"). Возбуждая атомы в исследуемых образцах первичными частицами, фотонами или полями, анализируются образующиеся вторичные частицы или фотоны.

В этой статье автор собрал самые важные методы, как AES, SIMS, SECA и др., и дал их оценку с точки зрения аналитической химии.

SUMMARY

Contemporary analytical chemistry must comply with new demands raised by materials science and technology. Atomic concentrations must be determined in extremely small regions, in thin layers or right on the surfaces (i.e. in monolayers). Conventional methods are inadaquate to meet these requirements.

The last 10—15 years witnessed the development of numerous new methods all of them stemming from well-known physical principles, known as "physical analysis". These are based on an energy transfer to the sample as the effect of particles, photons or fields and on a subsequent measurement of the response signal (again particles or photons).

In the present paper the most important methods viz. AES, SIMS, ESCA etc. are described from the viewpoint of their application in analytical chemistry.

A kenésgazdálkodás, üzemfenntartás és a termelés alapvető összefüggései

VALASEK ISTVÁN*
SIMOR LÁSZLÓ**
KÓRÓDI MIHÁLY**

Bevezetés

Az üzemek termelésének biztonságát, egyenletességét, mennyiségét, minőségét és gazdaságosságát döntően befolyásolja a gyártó és kiszolgáló berendezések üzembiztonsága. Ez csak a gépek rendszeres és szakszerű karbantartásával oldható meg. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a karbantartás színvonalának javítása nem válhat öncéllá mert az üzemfenntartás feladata a gépek termelésre alkalmas állapotának fenntartása. Az üzemfenntartási rendszert úgy kell megtervezni, hogy a gépek lehető legrövidebb időre essenek ki a termelésből, továbbá, hogy a rendszer kiküszöbölje a véletlenszerű meghibásodásokat, biztosítsa az optimális élettartamot, végül, hogy a karbantartási élőmunkaigény minimális legyen.

A gépek üzemeltetőinek elsődleges érdeke, hogy a technológiai berendezések állásideje csökkenjen. Ebből a szempontból látszólag közömbös, hogy a gépek meghibásodás vagy karbantartás miatt állnak-e. Az üzemzavarok általában váratlanul és rendszerint a csúcsterhelés időszakában következnek be — tehát akkor, amikor a gépre leginkább szükség lenne —, ezért célszerű a karbantartás miatti leállások időpontját előre tervezni. Az ipar számos területén az üzemfenntartás rendszeres műveleteit úgy lehet szervezni, hogy azok a termelőmunkát csak kevéssé zavarják (délutáni vagy éjszakai műszakban végrehajthatók).

A termelőüzemekben a karbantartás nem lehet cél és gazdaságtalan lenne célul kitűzni a gépek 100%-os üzembiztonság melletti indulási állapotának fenntartását, hiszen így a karbantartás lenne az üzemek fő tevékenysége. Ezért az üzemfenntartási rendszereket mindig az adott üzem egyedi viszonyaiból kiindulva, az optimális arányokra törekedve kell kialakítani.

Az üzemfenntartás a gép konstrukciójának, a termelés színvonalának és a gépek üzemeltetéséhez használt, egyéb iparágakból származó termékek minőségének függvénye.

Ez azt jelenti, hogy nem szabad merev, fejlesztésre nem alkalmas karbantartási rendszereket alkalmazni — mint ahogy ez ma még Magyarországon általános — hanem rugalmas, fejleszthető, az adott termelési folyamatra épített, a termelés színvonalának megfelelő karbantartási rendszert kell kidolgozni, amelyben gyorsan realizálhatók a műszaki tudományos fejlődés legújabb eredményei.

A korszerű üzemfenntartási rendszerek megteremtésének feltételei

A mai gazdasági és műszaki követelményeknek megfelelően fejleszthető, a korszerű tudományos ismeretekkel megalapozott komplex és rugalmas üzemfenntartási rendszerek kialakulásának főbb előfeltételei:

- a karbantartásra alkalmas konstrukció,
- az állóeszköz-beszerzés műszaki előkészítése,
- a gépparkhoz alkalmazandó diagnosztikai rendszerek és módszerek,
- a termelési folyamatra épített kenésgazdálkodási rendszerek létrehozása,
- a karbantartás személyi feltételeinek megteremtése.

Amint az a korántsem teljes felsorolásból kitűnik, a korszerű karbantartás egyik alapeleme a kenésgazdálkodás, amelyet a későbbiekben részletesen tárgyalunk. A többi feltételt, amellyel a karbantartás szakirodalma kimerítően foglalkozik, nem ismertetjük. Elemezve tárgyaljuk azonban a kenésgazdálkodás és az üzemfenntartás összefüggéseit és azokat a korszerű módszereket, amelyek a gazdaságos üzemfenntartás megvalósításához eredményesen használhatók.

A kenésgazdálkodás jelentősége az üzemfenntartásban

Az üzemfenntartás elengedhetetlenül fontos kérdése a kenéstechnika, amit ma már empirikus alapon nem lehet, de nem is szabad művelni. A kenéstechnikában felgyülemlett tapasztalatok alapján alakult ki a tribológia tudománya, amely a kölcsönösen egymásra ható és egymáshoz viszonyítva elmozduló felületek tudománya és technológiája, és egyben felöleli az ezzel kapcsolatos gyakorlati intézkedéseket is. Ezt a definíciót fogadta el az Institution of Mechanical Engineers (IME) és ezt tekintjük Magyarországon is a tribológia definíciójának.

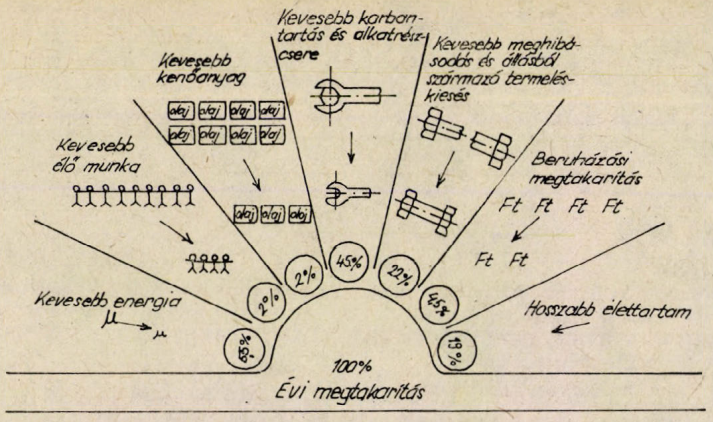
A tribológia tudománya módszerében kísérletező és kiterjed minden súrlódó elem súrlódással összefüggő problematikájára.

Azt az üzemi tevékenységet, amely a kenőanyagoknak a felhasználói helyen való alkalmazásával, azok útjával az üzemben a beérkezéstől a teljes elhasználódásig foglalkozik, és a racionális kenőanyag-felhasználást tűzi ki célul, és ennek érdekében felhasználja a tribológiai kutatások legújabb eredményeit, kenésgazdálkodásnak nevezzük.

Az így kialakított rendszer megteremti a gépek gazdaságos üzemeltetésének és kihasználhatóságának alapjait. A kenésből — felméréseink szerint — származó károk, illetve az elérhető költségmegtakarítások, költségfajtánként az 1. ábrán látható megosztásban jelentkeznek. Ezek az adatok egybevágnak a nemzetközi szakirodalomban közölt elemzések eredményeivel [1,4].

A gyakorlati intézkedések sorrendjét és a tevékenység hatékonyságát a megtakarítható költségek nagyságának sorrendjében kell meghatározni. Ma Magyarországon még az a téves szemlélet uralkodik, hogy a gépek szakszerű kenése csak energia- és kenőanyag-, illetve kenőanyagköltség-megtakarítást jelent. Míg a két költségfajtából elérhető megtakarítás az összvolumenre vetítve nem haladja

* Nagynyomású Kísérleti Intézet, Százhalombatta
** Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalat, Szolnok



1. ábra A helyes kenésből származó megtakarítások

meg a 7—8%-ot, addig a kevesebb karbantartásból és az alkatrészcseréből, továbbá a meghibásodás miatti termeléskiesés elmaradásából és a hosszabb élettartamból származó együttes megtakarítás több mint 80%. A 80%-ban az élőmunka-megtakarítási lehetőség is jelentős. Ezek a tényezők határozzák meg az üzemfenntartás és kenésgazdálkodás területén a fejlesztés jellegét, szükségességét és népgazdasági hasznát.

A továbbiakban röviden bemutatjuk a korszerű üzemfenntartás és kenésgazdálkodás elvi alapjait a hazai kőolaj és földgázipar egyik fontos üzemében.

A kőolaj- és gázipar kenésgazdálkodási kérdései [2, 3]

A helyes kenésgazdálkodás és üzemfenntartás jelentősége a népgazdaság minden ágában nagy, de a kőolaj- és gázipar területén kiemelten fontos, mivel

— a berendezések általában nem tömeggyártmányok,
— az időegység alatt feldolgozott, illetve termelt anyagok értéke nagy,
— a technológia veszélyes,
— szigorúak a biztonsági követelmények,
— a karbantartó létszám aránya az üzemeltetőkéhez képest nagyobb, mint a népgazdaság más ágazataiban.

A felsoroltakból következik, hogy a helytelen kenésből származó károk a kőolaj- és gáziparban elsősorban közvetettek és ezért nagyságuk szinte felmérhetetlen.

A közvetett kár két legfontosabb megjelenési formája:

— a műszaki baleset és
— az elmaradt haszon.

Az elhanyagolt rendszertelenül kent gép (pl. kompresszor, vagy szivattyú) tönkremenetelekor keletkező közvetlen kár — a javítás vagy az új gép beszerzése — kisebb az esetleges tűz, vagy robbanás következményeihez képest, amelyeknek nemegyszer már emberélet is áldozatul esett. Az iparág gépeinek nagy része importból származik, vagy speciális egyedi gyártmány. Pótlásuk, vagy a szükséges alkatrészek beszerzése hónapokat vesz igénybe. Ezalatt az üzem munkája részben vagy egészben megbénul, és a kieső termelési érték nagysága több millió forint lehet.

Az elmúlt években felmértük a Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalat (NKFV) kenésgazdálkodási helyzetét, és javaslatot tettünk annak korszerűsítésére. A munka során szerzett gyakorlati tapasztalatok alátámasztották a korábbi, elvi alapokon nyugvó, általános megállapításokat.

A Nagyalföldi Kőolaj- és Földgáztermelő Vállalatnál a kenésgazdálkodási rendszer kidolgozásának munkamódszere és az *ott szerzett tapasztalatok véleményünk szerint jól általánosíthatók a kőolaj- és gáziparra, de sok tekintetben az egész vegyiparra is.* Mint ismeretes, a vegyiparban a kenés elsősorban az anyagmozgatás területén jut döntő szerephez. A vegyipari belső anyagmozgatás legfontosabb gépei — a szivattyúk és kompresszorok — szinte változatlan formában (sokszor még a típusok is azonosak) minden vegyipari üzemben megtalálhatók. Mivel az üzembiztonságra, az élet- és vagyonbiztonságra, a karbantartó létszámra, egyszóval az üzemfenntartás színvonalára vonatkozó követelmények is egyformán nagyok, következtetéseink nagy részét a vegyiparban általános érvényűnek tekinthetjük.

Az NKFV hat bázisüzemmel szinte az Alföld egész területén dolgozik Egertől Szegedig, illetve Szanktól Hajduszoboszlóig. Az olajkutak mélyszivattyúi ezen az óriási területen szétszórtan, szinte mindenütt megtalálhatók. A géppark karbantartása ilyen feltételek mellett a hagyományos módon szinte megoldhatatlan. Az országos méreteket öltő karbantartói létszámhiány az ésszerűsítést sürgetően szükségessé tette.

A kenésgazdálkodási rendszer kialakításának legfontosabb lépései a következők voltak:

— a technológia részletes megismerése;
— a géppark felmérése, a gépkönyvek tanulmányozása;
— a karbantartási rendszer és a kenési gyakorlat felülvizsgálata;
— az üzemenkénti kenőanyag-felhasználás felmérése és elemzése;
— a leggyakoribb, és a bár ritkán előforduló, de nagy kárt okozó, kenési elégtelenségre visszavezethető gépkárosodások elemzése;
— A tisztázatlan kenési kérdések felderítése (pl. nagy mennyiségű import kenőanyag kiváltása, vagy a megszűnő, korszerűtlen hazai termék helyett a korszerűbb kenőanyag alkalmazása);
— a csak üzemi kísérlettel tisztázható kenési problémák kiválasztása;

— a szükséges üzemi kísérletek megtervezése és megindítása;
— a géppark csoportosítása típus és területi eloszlás szerint;
— egyedi kenési táblázatok kidolgozása;
— az ellenőrzési, karbantartási és az évi rendszeres nagyjavítási rendszernek legjobban megfelelő kenőanyag kiválasztása (a kívánatos utánkenési és csereciklusnak megfelelő teljesítményszintű kenőanyagok);
— a kenéssel összefüggő járulékos tényezők felderítése (a géppark műszaki állapota, a légszűrők, az olajszűrők, a tömítések, a kenés eszközeinek állapota, korszerűsége, a kenési utasítások betartásának fegyelme, a kenőanyag-raktározás stb.);
— a kenőanyag-szállítás, -kezelés színvonala, a fáradtolaj-felhasználás, illetve -megsemmisítés és a környezetvédelem összefüggései;
— javaslat kidolgozása a kenési szervezet felépítésére, feladataira és tevékenységére vonatkozóan.

A munka végeredményeként javasolt kenésgazdálkodási rendszert az NKFV 1977. január 31-től kezdve fokozatosan bevezette. Az azóta eltelt rövid idő még nem teszi lehetővé a gazdasági eredmény értékelését. Néhány részintézkedés született azonban már az elmúlt években az együttműködés során is, amely tekintélyes megtakarítást eredményezett. Kiragadott példák:

— Egységesítették a munkagépek és járművek kenőanyagát és olajcsere-ciklusait. Az igénybevételnek megfelelő teljesítményszintű kenőanyag szükségtelenné tette a drága utánadalékolást. Megnövelhették az olajcsereidőket, és ezáltal karbantartó létszámot takaríthattak meg.
— A stabil gázmotorok és kompresszorok külföldi kenőolaját hazaival helyettesítve közel kétmillió forinttal csökkent az évi kenőanyag-költség.
— Több visszatérő hibajelenséget, illetve műszaki balesetet elemeztünk és javaslatot tettünk megelőzésükre. Tudomásunk szerint a javasolt intézkedések óta a káresetek nem ismétlődtek meg.

A nagyrészt azonnal bevezetett műszaki intézkedéseken kívül döntő jelentőséget tulajdonítunk a kenésgazdálkodás szervezeti kialakításának. A helyi tapasztalatok alapján javasoltuk, hogy az egyes üzemek kenésgazdálkodását függetlenített kenéstechnikai előadó vagy csoportvezető irányítsa (az üzem nagyságától függően), akinek feladata:

— a kenőanyag-raktározás szakszerűségének rendszeres ellenőrzése;
— a kenőanyag-készletek és a felhasználás rendszeres ellenőrzése;
— a kenőanyag beszerzésének kezdeményezése, a beszerzési és szállítási műveletek szakszerűségének ellenőrzése (göngyölegek tisztasága, zárhatósága épsége, a keveredések megakadályozása);
— a beérkezett szállítmányok érzékszervi ellenőrzése, gyanús és szükséges esetekben a laboratóriumi vizsgálat kezdeményezése;
— a kenéshez szükséges eszközök kiválasztása, beszerzésüknek kezdeményezése, állaguk megóvása, javíttatásuk, pótlásuk;
— váratlan kenési problémák megoldása;
— az összes gép kenési törzslapjának elkészítése és folyamatos karbantartása, kiadása a kenést és ellenőrzést végző dolgozóknak;
— a váratlan kenési problémák megoldása;
— az összes gép kenési törzslapjának elkészítése és folyamatos karbantartása, kiadása a kenést és ellenőrzést végző dolgozóknak;
— a rendszeres (naponkénti, műszakonkénti stb.) ellenőrzés, és a kisebb javítások megszervezése és ellenőrzése;
— az üzemi karbantartási tervvel egyeztetve és a gépek által teljesített effektív üzemidő alapján a kenőanyagcserék kezdeményezése;
— az elhasznált kenőanyagok hasznosításának vagy megsemmisítésének biztosítása;
— a kenési szervezetben tevékenykedő szakemberek továbbképzésének megszervezése.

Az üzemi kenéstechnikai előadó szakmai irányítást a központi üzemfenntartási főosztálytól kap, az irányítása alá tartozó szervezet tagjai azok, akik teljes munkaidejüket vagy annak egy részét, az üzemrészek vagy a TMK kötelékében kenéssel vagy a kenéstechnikai károk elhárításával töltötték. Hasonló szervezetekkel külföldi (pl. NDK) tapasztalatok szerint jelentős létszám és gépállásidő takatítható meg.

Az ismertetett rendszert a jelenlegi helyzet alapján terveztük meg. Az NKFV és a NAKI együttműködésének legfontosabb célja a jövőben, hogy megelőzze az utólagos beavatkozásokat a termelőüzemek életébe. El kívánjuk érni, hogy már a gépek garanciális kenőanyaga is (külföldieké is) hazai gyártmányú legyen és illeszkedjék a kialakult kenésgazdálkodási rendszerbe. Ehhez az szükséges, hogy már az üzemtervezés stádiumában megismerjük azokat a gépeket, amelyek majd az üzemben működnek. Ebben az esetben nagyobb eséllyel lehet törekedni arra, hogy a gép gyártója elfogadja kenőanyagainkat a garanciális időszakra.

További fontos célunk, hogy a kőolajipar új termékeit a lehető leggyorsabban bevezessük. A jobb minőségű kenőanyag alkalmazásának haszna elsősorban a felhasználónál jelentkezik. Minél előbb érvényesül ez a haszon, annál nagyobb a közös munkánk gazdasági eredménye.

Következtetések

Közleményünkben megkíséreltük elvi síkon bemutatni az üzemfenntartás szükségességét és jelentőségét, továbbá foglalkoztunk azokkal a szervezési és szemléleti kérdésekkel, amelyek továbbfejlesztésre vagy megváltoztatásra szorulnak. Kitértünk a kenésgazdálkodás szerepére, az üzemfenntartás és kenésgazdálkodás kapcsolatára. A korszerű üzemfenntartás rugalmasan kapcsolódik a termelési folyamathoz, és a szervezett kenésgazdálkodásra épül. Ennek legfontosabb alapfeltételei:

— a karbantartás szempontjából igénytelen gépek megjelenése, és a karbantartásra alkalmas konstrukciós megoldások elterjedése, a tribológiai szempontból is egyenértékű és felmért gépi berendezések kialakítása,
— a műszaki követelményeknek megfelelő, nagy teljesítményszintű, hosszú élettartamú, a felhasználói igényekhez jól igazodó kenőanyagválaszték megteremtése, és a kenőanyagok szakszerű üzemi felhasználásának elterjesztése a gazdaságos üzemvitel céljából.

Ezen alapfeltételek nélkül korszerű, gazdaságos üzemfenntartás nem lehetséges, de ezek önmaguk-

ban még nem oldják meg az üzemeltetés problémáját. Ahhoz még további olyan feltételek teljesítése szükséges, mint:

— a tipizált üzemek, iparágak kialakítása;
— a termelési folyamatot figyelembe vevő és a rugalmas üzemfenntartást biztosító, racionális üzemi kenésgazdálkodás megszervezése;
— a termelés folyamatára épülő és a kenésgazdálkodást magában foglaló üzemfenntartás kialakítása, és munkájához minden feltétel megteremtése;
— a korszerű módszerekkel ellenőrzött üzemeltetés megvalósítása, amellyel a minimálisra csökkenthető az önmagában hibaforrást jelentő, nagy élőmunka-ráfordítást igénylő szerelési munka. Az ilyen módszerek alkalmazása lehetővé teszi a korrekciós beavatkozást a teljes tönkremenetel előtti időben.

Az üzemen belül nem elég a termelési folyamatra épülő a kenésgazdálkodást magába foglaló üzemfenntartást kialakítani, hanem azt a mindennapi munkában meg is kell valósítani. Ehhez az üzem nagyságától függő kenéstechnikai szervezet létrehozása szükséges, amely kialakítja és fejleszti az üzemi kenésgazdálkodási rendszert és végrehajtja a vele kapcsolatos gyakorlati teendőket. A kenéstechnikai szervezet üzemen belül kapcsolatot tart a termelési technológia kidolgozóival és fejlesztőivel, a termelés irányítóival és végrehajtóival, a TMK-val, anyagbeszerzéssel stb. Üzemen kívül különböző fejlesztő intézetekkel és a munkák zavartalan menetének biztosítása érdekében különböző vállalatokkal, de mindenekelőtt az üzemeltetett gépek szállítóival, konstruktőreivel. A gépszállítókkal való kapcsolat tartásának kettős célja van:

— Az üzemeltetők a gépek kialakításával és üzemeltetésével kapcsolatos legpontosabb, leghitelesebb információkhoz juthatnak.
— A konstruktőrökhöz eljutnak azok az üzemeltetési tapasztalatok, amelyeknek feldolgozása után üzemeltetési szempontból is korszerűbb, megfelelőbb gépeket tudnak létrehozni.

Az üzemeltetők és gépkonstruktőrök közös munkája akkor jár igazán nagy haszonnal — elsősorban a gépüzemeltetők számára — ha a felhasználók az elhasznált gépek helyett ugyanattól a gépgyártól vásárolják az új berendezéseket. Ezért nagy a felelőssége a beruházó vállalatoknak a gépszállítók kiválasztásakor. Célszerű, hogy a gépek üzemeltetése során, az együttműködés alapján jöjjenek létre azok az új konstrukciók is, amelyek majd felváltják az előző korszerűtlen típusokat. Így kialakulhat a folyamatos rendelő-szállító kapcsolat és egyidejűleg az üzemeltető, géptervező és gépgyártó vállalatok közös munkája is, amelynek eredményeként létrejönnek a korszerű gazdaságos termelőberendezések. Az iparilag fejlett országokban a termelés alapját képező gépállomány gazdaságos üzemeltetése csak ilyen üzemeltetési és fejlesztési szemlélet megvalósításával biztosítható, különben az egész karbantartás, gépüzemeltetés következésképpen a termelés anarchikussá válik, ami pedig a gazdaság számára nagy többletköltséggel jár. Ezt különösen most kell meggondolni vállalati és népgazdasági szinten is, amikor egy új, országos gépesítési program megvalósítása előtt áll a népgazdaság.

A felvetett problémák nagyobb része az üzemeken belül jelentéktelen beruházással, létszám-megtakarítás mellett oldható meg, mint ahogy ezt többek között a Nagyalföldi Kőolajipari és Földgáztermelő Vállalat a Nagynyomású Kísérleti Intézet támogatásával és egyéb intézmények közreműködésével közel három év alatt túlnyomórészt meg is oldotta. A fennmaradó problémák csak népgazdasági szinten oldhatók meg, a különböző iparágakban és szakterületeken dolgozó szakemberek közös munkájával és központi támogatással.

IRODALOM

[1] *Scott, D.:* A megbízhatóság fokozása a kopási részecskékkel foglalkozó tribológia révén. Tribológiai Konferencia, Budapest, pp. 17—23. (1976).

[2] *Valasek I.—Simor L.:* A kenésgazdálkodás, üzemfenntartás és a termelés alapvető összefüggései. Nagynyomású Kísérleti Intézet közleményei 66. pp. 87—97. Százhalombatta, (1977).

[3] *Szabó B.:* Karbantartási kézikönyv. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, p 903 (1973).

[4] *Dowson, D.:* Mechanical Engineering 95, 4. 12 (1973).

[5] *Hurd, W. L.:* Acoustic signature analysis as a quality tool 18. EOQC konferencia, Helsinki (1974).

[6] *Hentschel, G.:* Karbantartásmentes szárazon üzemelő csúszócsapágyak kiválasztásának irányelvei. Tribológiai Konferencia, Budapest, (1976) szept.

[7] *Horváth, I.—Valasek, I.:* Gépjárművek bejáratási és kenéstechnikai problémái FT kiadványa, Budapest, 1966.

[8] *Ember, M.—Szijjártó, O.—Jánosi Gy.:* A kopásra méretezés géptervezési problematikája. Kőolajtermékek felhasználása a mezőgazdaságban Szimpozion Gödöllő (1974).

РЕЗЮМЕ

Смазочное хозяйство является органической частью современного общезаводского хозяйства. Условия создания системы смазочного хозяйства — это развиваемое, гибкое общезаводское хозяйство, приспосабливающееся к технологии, и смазочная система, соответствующая потребностям машинного парка. Целью смазочного хозяйства является надежная эксплуатация машинного парка, избежание неожидаемых повреждений, организация рациональной смазки оборудования. В результате этого, смазочные материалы можно использовать в течение более длительного времени, можно уменьшить ассортимент эксплуатационных смазочных материалов и импорт этих продуктов, а также живой труд, необходимый для профилактического ремонта машин. Однако, наиболее важный результат возросшей надежности — это снижение косвенного ущерба (в первую очередь, простоя оборудования) и более долгий срок службы машин. Опыт организации системы смазочного хозяйства представлен на примере Надьальфельдского Предприятия по добыче нефти и природного газа.

SUMMARY

The lubrication economy is a substantial constituent of the present day maintenance. To develop a lubrication economy system a technology-orientated, flexible and expandable maintenance and a lubrication organization regulated to the demands of the machine stock is needed. The lubrication economy is aimed to guarantee the reliable operation of the machine stock, to prevent the unexpected outages, to provide for the rational lubrication of the machines. As a result, the lubricants can be used for a longer time, the assortment of the applied lubricants and the lubricant import, further the maintenance man-hours may be reduced. However, the main result of the increased operational safety is the diminution of the indirect losses (chiefly production loss) and the longer endurance of the machines.

The experiences of the organization of a lubrication economy system are demonstrated in the case of the Nagyalföld Oil and Gas Enterprise.

A biológiai N-metilezés—demetilezés és a kóros sejtszaporodás*

TYIHÁK ERNŐ**

Bevezetés

Az emberi szervezetben lejátszódó kóros biokémiai folyamatokat a vizelet összetevőiben bekövetkező minőségi és mennyiségi változások észlelésével nagyon sok esetben jól fel lehet ismerni. Ilyen jellegű vizsgálatokat végeztek már a rosszindulatú daganatos betegek vizeletével is, melynek során a legkülönbözőbb vegyületek (szteroidok, aminok, lipidek stb.) felhalmozódását, ill. csökkent mennyiségét állapították meg [1,2].

A szerteágazó, olykor ellentmondó eredmények között különös figyelmet érdemelnek azok, amelyek szerint a rosszindulatú daganatos betegek vizeletében mindig jelentősen nagyobb mennyiségű N-metilezett nukleinbázis [3—5], valamint N-metilezett bázikus aminosav van [6,7], mint az egészséges emberek vizeletében. Ez arra utal, hogy az élővilágra általánosan jellemző biológiai N-metilezés — e két alapvető vegyületcsoport esetében — a kóros sejtszaporodásban szenvedő emberi szervezetben ill. feltételezhetően az érintett szövetekben különösen intenzív. A daganatos betegek vizeletében észlelhető nagy N-metilezett nukleinbázis, ill. aminosav szint az érintett szövetek csökkent N-demetiláz aktivitásával is kapcsolatban lehet.

A sok részeredmény alapján mindenesetre ma már az is feltételezhető, hogy a rosszindulatú daganatos betegek szervezetében bekövetkező biológiai (enzimatikus és/vagy kémiai úton végbemenő) *túlmetilezés*, ill. csökkent N-demetilezés okának megismerése közelebb vihet az ún. *„rákprobléma"* megoldásához. Ehhez az élővilágra (mikrobiális, növényi, állati és emberi szervezetekre) általánosan jellemző biológiai N-metilezés és N-demetilezés, mint egymással dinamikus kapcsolatban levő két biokémiai folyamat területén elért újabb, lényeges eredmények elemző összefoglalása különösen indokolt.

A nukleinsavak N-metilezése

A módosított nukleinbázisokról általában

A nukleinsavak négy közönséges bázist (adenin, guanin, citozin és uracil) tartalmaznak, mint fő összetevőt, amelyek mint D-ribozidok (adenozin, guanozin, citidin és uridin) a ribonukleinsavakban, vagy a három előbbi bázis és az uracil metil-származéka a timin, mint D-dezoxi-ribozidok (dezoxi-adenozin, dezoxi-guanozin, dezoxi-citidin és timidin) a dezoxi-ribonukleinsavakban fordulnak elő.

Az utóbbi 15 év alatt sok más bázist is találtak a nukleinsavakban. Ezeket „minor komponenseknek", ill. „módosított bázisok"-nak nevezik [5]. A módosított bázisok között különösen jelentősek az N-metilezett bázisok, amelyek általában a nukleinsav bioszintézise után, vagy alatt nukleinsav N-metilázok hatására keletkeznek [5].

Metilezett bázisok a ribonuleinsavakban

Az 1. táblázat a metilezett nukleinbázisok relatív mennyiségi viszonyait mutatja ribonukleinsavakban. Az emberi eredetű HeLa daganatsejtek transzfer(t)RNS-ében (4S RNS) általában a metilezett bázisok nagyobb mennyiségben vannak jelen, mint a riboszomális (r)RNS-ben (18S és 28S RNS). Figyelemre méltó az is, hogy három minor bázis, N^6-metil-adenin, N^6-dimetil-adenin és N^4-metil-citozin, nem található tRNS-ben, míg a rRNS-ben 1-metil-hipoxantin, 5-metil-citozin és 5-metil-uracil (timin) hiányzik. Érdekes az is, hogy növekvő molekulatömeggel a metilezés sebessége (mértéke) csökken a három RNS fajta esetén [8,9].

A messenger (m)RNS-ben szintén találtak metilezett bázisokat. Úgy látszik, hogy az N-metilezés kapcsolatban van a mRNS szintézis iniciálásával [10].

Az S-adenozil-L-metionin szolgál metil-donorként — az eddigi ismeretek szerint — az enzimatikus metilezési reakciókban, mégpedig a nitrogén, oxigén, szén és esetleg a kén atomok esetén egyaránt [11,12]

Borek [13] harminc különböző állati daganat esetén a tRNS-metiláz aktivitását különösen nagynak találta. Nagyon érdekes az is, hogy a metilezett nukleinbázisok mennyisége az ún. *kémiai karcinogenezis* (rákkeltés) következtében (metilező ágensek hatására) is megnövekedhet [14]. (Később szó lesz róla, de már itt szükséges megemlíteni, hogy a normálistól eltérő csökkent és emelkedett N-demetiláz szint egyaránt okozhat megnövekedett metilezett bázis-szintet.)

Legújabban pedig azt is sikerült bizonyítani, hogy az RNS-ak katabolizmusa gyorsabb a daganatos szövetekben, mint az egészséges szövetekben [15]. Az Ehrlich aszcites daganatból és a Novikoff hepatomából izolált daganat-specifikus fenil-alanin tRNS-ben kimutatott l-metil-guanin pedig az egészséges és daganatos szövetekben végbemenő N-metilezés közötti minőségi különbségre utal [16].

1. táblázat

Metilezett nukleinbázisok relatív mennyisége HeLa sejtek tRNS- és rRNS-ában [5]

Metilezett vegyület	Izolált vegyület radioaktivitása, %		
	4S RNS	18S RNS	28S RNS
1-Metil-adenin	13,9	3,5	1,5
N^6-Metil-adenin	0	5,2	3,9
N^6-Dimetil-adenin	0	7,3	3,7
1-Metil-guanin	6,6	2,1	0,5
N^2-Metil-guanin	12,1	1,9	0,3
N^2-Dimetil-guanin	12,3	2,8	0,5
7-Metil-guanin	5,3	4,0	1,6
1-Metil-hipoxantin	1,8	0	0
3-Metil-citozin	3,3	1,2	2,9
N^4-Metil-citozin	0	18,0	18,6
5-Metil-citozin	21,5	0	0
3-Metil-uracil	1,4	7,3	8,7
5-Metil-uracil (timin)	7,3	0	0
Ismeretlen metil-uracil	—	1,5	6,0
2-0-Metil-ribóz	7,2	42,8	50,0
Közelítőleg 1 metilezett bázis (nukleotidok száma)	1/12	1/48	1/71

* Készült a 17. Biokémiai Vándorgyűlésen (Kecskemét, 1977. július 11—14.) elhangzott referátum és az újabb eredmények alapján

** Gyógynövény Kutató Intézet, Budakalász

Metilezett bázisok
a dezoxi-ribonukleinsavakban

Az 5-metil-citozint a legkülönbözőbb DNS-akban kimutatták. Az N^6-metil-adenin a baktériumok és fágok DNS-aiban fordul elő. Az állati DNS-ban pedig 3-metil-citozin és az N-metilezett guaninok előfordulásáról számoltak be [17]. Az emberi eredetű HeLa négy vonalából és az embrionális tüdőből származó DNS-akban a 3-metil-citozin mellett az 5-metil-citozin is kimutatható.

Metilezett nukleinbázisok az egészséges és rákos emberek vizeletében

A nukleinsav-metilázok hatására a különböző nukleinsavakban keletkező módosított (metilezett) nukleinbázisok az anyagcsere során felszabadulnak, s így kimutathatók pl. az egészséges emberek vizeletében is. Általánosan bizonyítottnak nevezhető, hogy a rákos betegek vizeletében mindig nagyobb mennyiségű metilezett nukleinbázis van, mint az egészséges emberek vizeletében [18,19]. A 2. táblázat adatai ezt szemléletesen mutatják. A legkülönbözőbb daganatos betegek vizeletének analízise során azonban a metilezett nukleinbázisokat illetően eddig csak mennyiségi eltéréseket sikerült kimutatni az egészséges emberek vizeletével szemben.

További vizsgálatok dönthetik el, hogy a metilezett nukleinbázisok mennyiségi változása az emberi vizeletben használható faktor-e diagnosztikai vizsgálatokhoz.

A fehérjék N-metilezése

A módosított bázikus aminosavakról

Az utóbbi időben bebizonyosodott, hogy egyes fehérjék szerkezete a genetikai transzláció után tovább módosulhat az egyes aminosavak oldalláncainak specifikus enzimekkel való átalakításával. A többféle fehérje-módosító reakció közül a metilezés különösen jelentős, melynek során a különböző fehérjékben, elsősorban a lizin ε-NH_2 csoportján, az arginin guanidin-csoportján, valamint a hisztidin imidazol gyűrűjén következik be az átalakítás. E fehérjék katabolizmusa során az N-metilezett aminosavak is felszabadulnak, s így szabadon kimutathatók [20,21].

Az N-metilezett, bázikus aminosavak előfordulása az élővilágban

Ma már az N^{ε}-metilezett lizineket (N^{ε}-monometil-L-lizin, MML; $N\varepsilon$, N^{ε}-dimetil-L-lizin, DML; $N\varepsilon$, $N\varepsilon$, $N\varepsilon$-trimetil-L-lizin, TML), az N^G-metilezett arginineket (N^G-monometil-L-arginin; MMA; N^G,N^G-dimetil-L-arginin, (aszimetrikus dimetil-arginin), DMA; N,^{G}N^G-dimetil-L-arginin, (szimmetrikus dimetilarginin), ,DMA', valamint az imidazol-N-metilezett hisztidineket (1-metil-L-hisztidin, 1-MeHis; 3-metil-hisztidin, 3-MeHis) szabad és kötött formában az élővilágban általánosan (vérben, agyban, izomban stb.) kimutatták [20,21], s ez az izolálási folyamat ma is tart.

Az 1. ábrán a fehérje-metilázok aktivitásának változását láthatjuk a patkány agyban a születéstől mintegy 40 napon át [22]. Figyelemre méltó, hogy a lizin ε-NH_2 csoportjának metilezéséért felelős fehérje-metiláz III [S-adenozil-metionin: fehérje-lizin metil-transzferáz (EC 2.1.1.25)] aktivitása a születés pillanatában különösen nagy, amely azután fokozatosan csökken.

2. táblázat

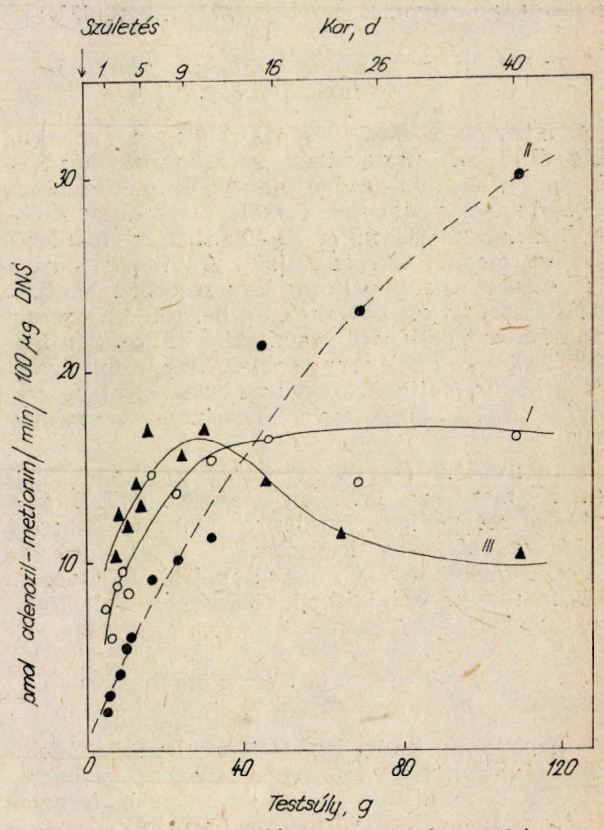
Egészséges és rákos emberek vizeletében található metilezett nukleinbázisok mennyiségének összehasonlítása [18]

Vegyület	Metilezett nukleinbázis mennyisége 24 óra alatt gyűjtött vizeletben, átlagban és sorozatban, mg	
	Rákos betegek*	Egészséges emberek**
N^6,N^6-DiMeAdenin	3,1 (nyom—9,6)	2,3 (nyom—4,4)
N^6MeAdenin	9,7 (nyom—31,4)	5,8 (2,8—10,6)
N^2,N^2DiMeGuianin	4,7 (nyom—23,3)	1,2 (0,5—2,0)
N^2-MeGuanin	1,2 (nyom—5,2)	1,1 (nyom—3,5)
7-MeGuanin	7,4 (nyom—18,6)	5,2 (1,4—7,7)
Átlag	5,2	3,1

* 14 különböző rákos beteg vizeletének átlaga
** 10 egészséges ember vizeletének átlaga

Legutóbb a patkány agy kromatinból különösen specifikus hiszton-lizin metil-transzferáz enzimet izoláltak, mely mindhárom N -metilezett lizin keletkezéséért felelős a hisztonokban [23]. A 3. táblázatban látható a 3H-metil *in vitro* beépülése a patkány agy sejtmagjaiból izolált H3 hisztonba. Az adatok meggyőzően mutatják a metil-csoportok fokozatos beépülését és az arányeltolódást a TML irányába.

Külön kell szólni az N-metilezett bázikus aminosavak előfordulási viszonyairól az egészséges és rákos emberek vizeletében. Az eddigi vizsgálatok szerint az N-metilezett bázikus aminosavak mennyisége megnő a rákos betegek vizeletében. Az



1. ábra. A fehérje-metilázok mennyisége patkány agysejtenként, a kor, ill. a testsúly függvényében [22]
—○— fehérje-metiláz I; - -●- - fehérje-metiláz II; —▲— fehérje-metiláz III

3. táblázat

A 3H-metilcsoport in vitro beépülése a patkány agy sejtmagjaiból izolált H3 hisztonba [23]

Inkubálási idő min	MML	DML	TML	Össz	Arány (MML:DML:TML)
	μmol[metil^{3}H]metil-lizin/mol H3 hiszton				
5	68	35	3	106	1,95:1,0:0,08
10	141	80	7	228	1,76:1,0:0,09
15	167	129	17	313	1,29:1,0:0,13
25	249	203	36	488	1,23:1,0:0,18
40	210	227	31	468	0,93:1,0:0,14
80	220	237	39	496	0,93:1,0:0,17

MML = Nε-monometil-L-lizin
DML = Nε, Nε-dimetil-L-lizin
TML = Nε, Nε, Nε-trimetil-L-lizin

egészséges emberek vizeletében gyakorlatilag nem mutatható ki a MML, vagy egészen kis mennyiségben fordul elő [24,25]. Viszont rákos betegek vizeletében minden esetben jelentős MML-szint emelkedés észlelhető, sőt előfordul az is, hogy a három Nε-metilezett lizin közül az MML a fő összetevő [26]. E mellett az 1-metil-hisztidin mennyiségének növekedése a jellemző a rákos betegek vizeletére, viszont az N^G-metilezett argininek esetében lényeges mennyiségi eltérés nem észlelhető. Ezek az adatok arra utalnak, hogy a fehérjemetilezésnél (túlmetilezésnél) a lizin és a hisztidin a labilis pont.

A legutóbbi időben a sejtszaporodást tekintve egyik legstatikusabb szövet, a fog fehérjéiben is mutattak ki N-metilezett bázikus aminosavakat (MML, DMA, DMA'). Jellemzőnek nevezhető, hogy TML-t nem sikerült kimutatni [27]. Az is tény, hogy az emberi szervezet szövetei között a fog a leggazdagabb nyomelemekben (pl. Zn-ben) [28].

Az N-metilezett bázikus aminosavak biológiai funkciója

A fehérjék N-metilezésének biológiai funkciója még általában tisztázatlan. A hisztonok közül a H_3 és H_4 arginin-gazdag hisztonok metileződnek elsősorban és viszonylag csekély a metilezés a G_1- és S-fázisban, viszont a G_2-fázisban a metilezés hirtelen megkétszereződik [20]. A mitózis alatt a metilezésből eredő változások elsősorban a lizin ε -NH_2 csoportján következnek be, míg az arginin guanidin csoportjának a metilezése változatlan marad. Ezek az adatok arra utalnak, hogy a hisztonok specifikus N-metilezése lehet az egyik olyan faktor, amely a DNS derepressziójához vezet a mitózis előtt.

A mikrobiális és növényi citokrom C-ben a három N^ε-metilezett lizin közül csupán a TML fordul elő, mégpedig a búzacsíra citokrom C-ben 2 molekula TML-t, a *Neurospora crassa* citokrom C-ben 1 molekula TML-t találtak [29]. A citokrom C N-metilezése elősegítheti kötődését a mitokondriumhoz [30].

Az N-metilezett, bázikus aminosavak biológiai hatása

A nagyszámú, eddig ismert N-metilezett nukleinbázis biológiai hatásáról nincs adat az irodalomban. Az N-metilezett aminosavak biológiai hatásáról már néhány adat ismeretes. Közülük először a TML vérnyomáscsökkentő hatását sikerült bizonyítani [31]. Ennél jelentősebb az a megfigyelés, ami szerint a TML jelentős daganatnövekedést serkentő hatással rendelkezik [32,33]. Már 5—10 mg/kg TML egyszeri, ill. több alkalommal történt adagolása után emelkedett az NK/Ly aszcitesz daganatot hordozó egerek daganatsejt-száma, fokozódott az osztódó sejtek aránya.

A TML-nel kezelt daganatok sejtjeinek morfológiai képe tükrözi a kezelés hatására végbement változásokat: a citológiai kép fokozott polimorfiáját, egy- és többmagvú óriássejtek gyakoribb megjelenését [33].

Általános biológiai szempontból jelentősnek nevezhető az, hogy az egészséges Swiss és C_{57}Bl egerek TML-nel való kezelésre súlygyarapodással, fokozott sejtosztódási tevékenységgel reagáltak [33].

Különösen jelentősnek nevezhető, hogy a TML nemcsak a proliferáló daganatsejt-populációk, hanem „nyugvó" sejtrendszer, mint a humán limfociták esetében is képes a sejteket ciklusba kényszeríteni [34].

Az L-lizin és az L-arginin antagonisztikus funkcióját figyelembe véve érthető az N^G-metilezett argininek jelentős sejtszaporodást gátló hatása [35].

A túlmetilezés okai

Metilázok szerepe

Egészséges állati és emberi szervezetben a nukleinsavak és fehérjék enzimatikus metilezése ismert biokémiai folyamat. Az N-metilázok fokozott aktivitását endogén és exogén tényezők egyaránt kiválthatják. Mivel azonban egyrészt az N-metilezés mindig a már kialakult makromolekulákban következik be, másrészt pedig az N-metilázok aktivitását az ürülő N-metilezett bázisok mennyiségével mérik, ill. az egészséges és kóros szövetekben talált metilezett bázisok mennyiségét hasonlítják össze, ezért jogosnak látszik az a feltételezés is, hogy a daganatos szövetekben, ill. szervezetben (vizeletben) észlelt nagyobb metilezett bázis szint a gyorsabb nukleinsav és fehérje bomlással áll összefüggésben.

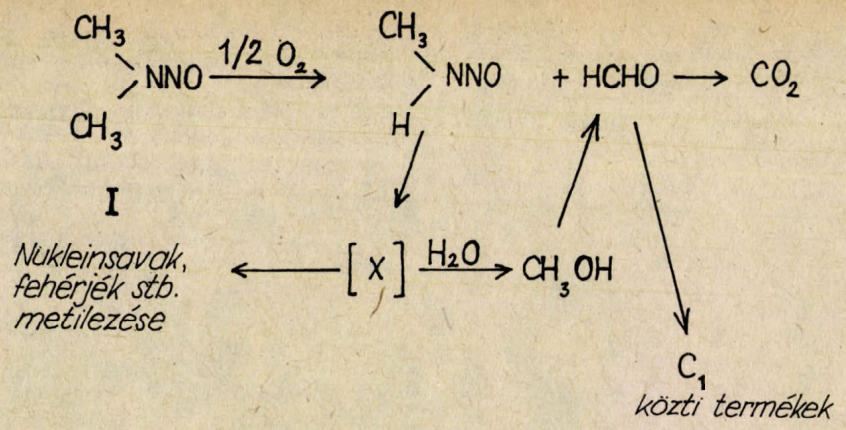
A biológiai túlmetilezés, mint jól definiálható változás azonban, a rákkeltés kémiai nézőpontjait állítja egyértelműen előtérbe.

Nitrózaminok

A dimetil-nitróz-amin (**I**) az egyik jól definiált anyag, amelynek adagolásával különböző állatok szerveiben daganatokat lehet kelteni. Tény, hogy adagolásának hatására mind a nukleinsavak, mind a fehérjék (pl. hisztonok) megmetileződnek (1. séma), [36], túlmetilezés következik be:

A jelenlegi ismeretek szerint a metilezés egy [X] vegyületen keresztül megy végbe. Viszont az (**I**) anyag anyagcseréje során sztöchiometriai arányban formaldehid képződik. Nem ismert tehát a rákkeltés pontos kémiai mechanizmusa ezen „egyszerű" szerkezetű vegyület esetén sem.

Az 2. ábra a dimetil-nitróz-aminnal kezelt patkányok hisztonjainak sósavas hidrolizátumával kapott aminosav-analizátoros vizsgálat eredményét mutatja. Látható az ábrán a keletkezett MML különösen nagy mennyisége, mely — mint előbb már említettük — a rákos betegek vizeletének egyik jellemző aminosava. Az MML mellett papírkromatográfiásan a TML-t is sikerült kimutatni a hidrolizátumban, mely aminosav szabadon adagolva jelentős sejtszaporodást serkentő hatással rendelkezik, mint arról előbb is szó esett.



Az egyéb dialkil-nitrózaminok alkil-láncainak in vivo oxidatív hasítása pl. „N-nitrozó-szarkozin homológok"-hoz vezet, melyek karcinogén hatása ugyancsak az egyes sejt-összetevők metilezése útján érvényesül [37,38].

Aromás szénhidrogének

Egyes aromás szénhidrogének rákkeltő hatása már régóta jól ismert [1].

Különböző policiklikus aromás szénhidrogének patkányoknak való adagolásával sikerült bizonyítani, hogy néhány máj mikroszomális enzim aktivitása az adagolás hatására jelentősen megnő. Például a zoxazolamin gyógyszer hidroxilezését, a 3-metil-4-monometil-azobenzol N-demetilezését végző enzim szintézisét a 85—150 Å (10^{-20}m) molekulaméretű policiklikus aromás szénhidrogének adagolása (pl. 20-metil-kolantrén, naftacen) indukálta (3. ábra). Figyelemre méltó az is, hogy a nevezett enzimek szintézisét indukáló aromás szénhidrogének serkentik a máj növekedését és az össz máj fehérje szintézisét is [39].

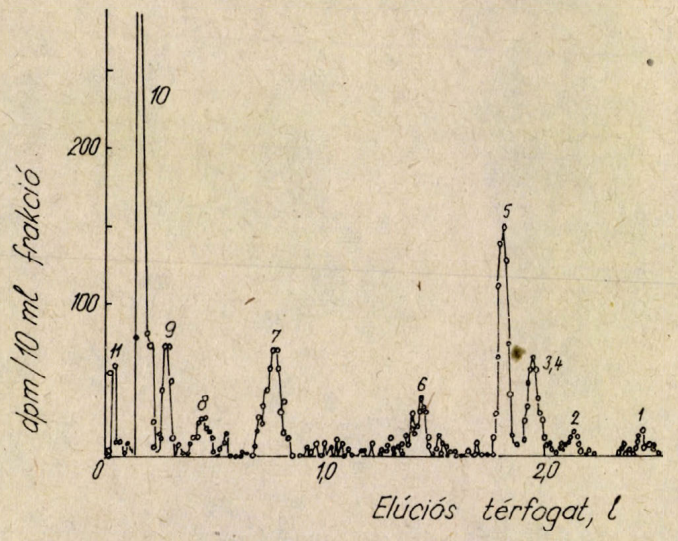
Az aromás szénhidrogének „sokirányú" hatása közül különösen jelentősnek nevezhető az N-demetilázok szintézisének indukálása, amely 200—600%-ot is elérhet [40]. Az N-demetilezés terméke formaldehid lesz, s ezen a ponton lehet közös nevezőt találni a nitrózaminokkal. Logikus ugyanis a nitrózaminok és aromás szénhidrogének rákkeltő hatását azonos vegyületre visszavezetni, s ez a formaldehid lehet, amely a nitrózaminokból közvetlenül N-demetilezéssel, míg a rákkeltő aromás szénhidrogének esetén az indukált N-demetilázok hatására egyéb N-metilezett vegyületekből keletkezik.

Vírusok

Felvetődik a kérdés, hogy az előbb vázolt kémiai rákkeltéstől alapvetően eltér-e a vírusok indukálta daganatnövekedés mechanizmusa, vagy lehet-e valami azonosságot találni?

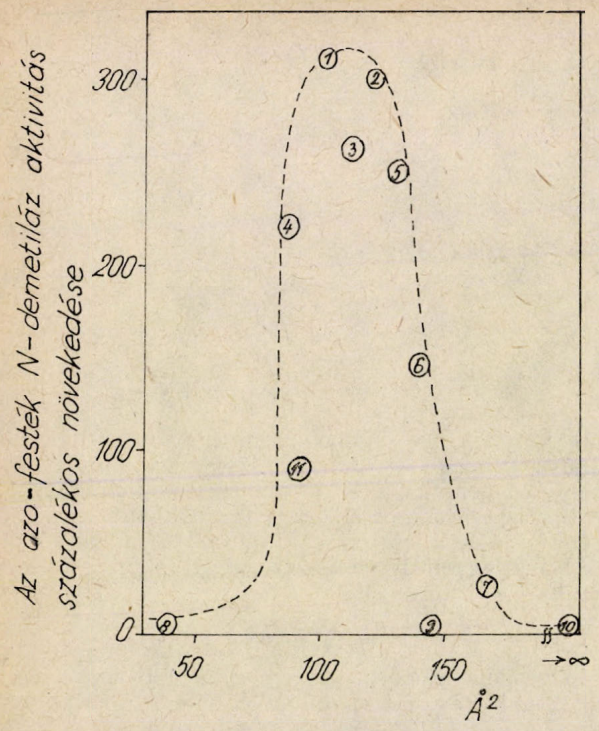
Az onkogén polioma vírus esetén a sejtszaporodás folyamatos gátlását észlelték a fertőződés után [41]. Megállapították, hogy a DNS-szintézis gátlás és mitózis ráta csökkenés szoros korrelációban van. Nagyon jelentős megfigyelésnek nevezhető, hogy onkogén polioma vírussal fertőzött sejtpopulációkban ott fejlődik ki több hét után szarkoma, ahol a legnagyobb mértékű a sejtszaporodás (DNS-szintézis) gátlás. Feltételezik, hogy vírus antigén szintézisnek tulajdonítható a gátló hatás. Az onkogén vírusok okozta sejtszaporodást gátló hatást mások is észlelték [42,43].

A vírusok és a kóros sejtszaporodás kapcsolatában fordulatot eredményezhet az a megfigyelés, hogy dohány mozaikvírussal fertőzött dohánylevél-



2. ábra. ^{14}C dimetil-nitróz-amin [30 mg/kg, specifikus aktivitás: 11,7 μCi/mg] adagolása után 2 órával nyert 15 mg májhiszton hidrolizátumának ioncserélő kromatogramja [36]

1 N^G-metilezett argininek; *2* 3—MeHis; *3,4* 1—MeHis+*DML*; *5* MML; *6* Cys; *7* Met; *8* MeCys; *9* Ala; *10* Ser



3. ábra. Az azo-festék N-demetiláz enzim szintézisének indukálása patkányokban különböző molekulaméretű policiklikus szénhidrogénekkel [39]

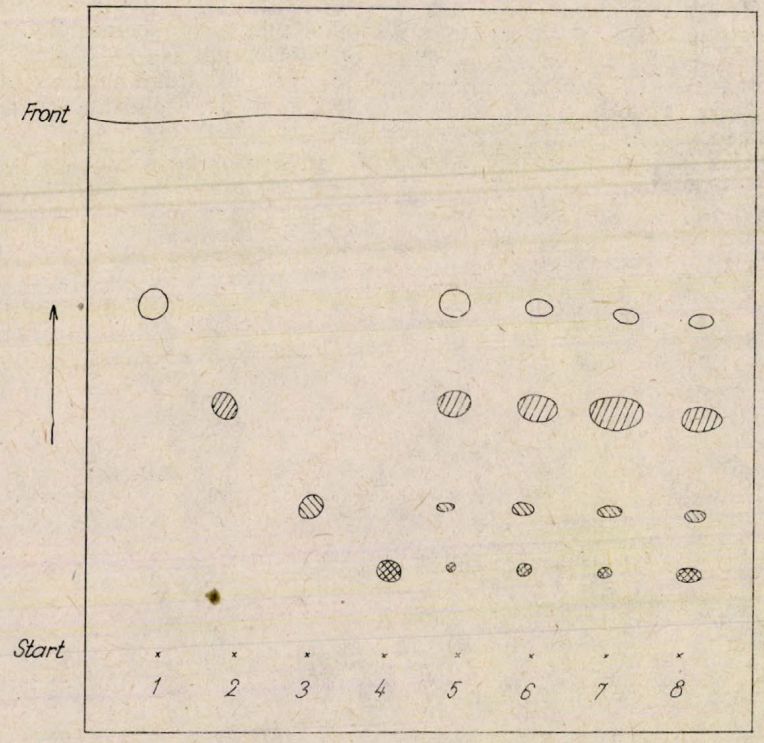
1 8-metil-1,2-benzantracén; *2* 4-metil-1,2-benzantracén; *3* 10-metil-1,2-benzantracén; *4* naftacén; *5* 1,2,3,4-dibenzantracén; *6* 6'-metil-nafto-(2',3':3,4)pirén; *7* violantrén; *8* benzol; *9* 4-aza-fluorén; *10* grafit

szövetekben jelentősen megnő az N-demetiláz aktivitás, ami a szétzúzott levélszövetekből izolálható formaldehid mennyiségével mérhető [44]. Ennek az előzetes megfigyelésnek a kiterjesztése más vírusokra és objektumokra, elvezethet a kémiai rákkeltés és a vírusok indukálta, ezek szerint ugyancsak kémiai rákkeltés azonos kémiai alapjához, az endogén keletkező formaldehiddel végbemenő spontán N-metilezési és esetleg egyéb (pl. O-metilezési vagy S-metilezési) reakciókhoz.

A spontán N-metilezési reakciókról

A legkülönbözőbb daganatos emberek vizeletében jelentkező egyértelműen nagyobb N-metilezett bázikus aminosav és nukleinbázis szint, valamint a rákkeltő anyagok és objektumok hatására lokálisan megnövekedő formaldehid szintetizáló, ill. termelő képesség arra utal, hogy a két folyamat között kapcsolat lehetséges. Mivel pl. a dimetil-nitróz-amin egyik N-metil csoportjából gyakorlatilag sztöchiometriai arányban formaldehid képződik, kérdés, hogy mi lesz a sorsa a sejten belül e reaktív vegyületnek? Feltételezik, hogy a formaldehid a C_1 csoportok szintézisében vesz részt. Viszont bizonyított, hogy a dimetil-nitróz-amin adagolás — az onkogén vírussal való fertőződéshez gyakorlatilag hasonlóan — gátolja a DNS-szintézist [45]. E gátló hatásért maga a folyamatosan keletkező formaldehid is felelős lehet, de a fő kérdés, hogy a nukleinsavak és fehérjék (főleg hisztonok) túlmetilezése hogyan következik be?

Turberville és *Craddock* [36] szisztematikus vizsgálatai szerint a hisztonok dimetil-nitróz-amin ada-



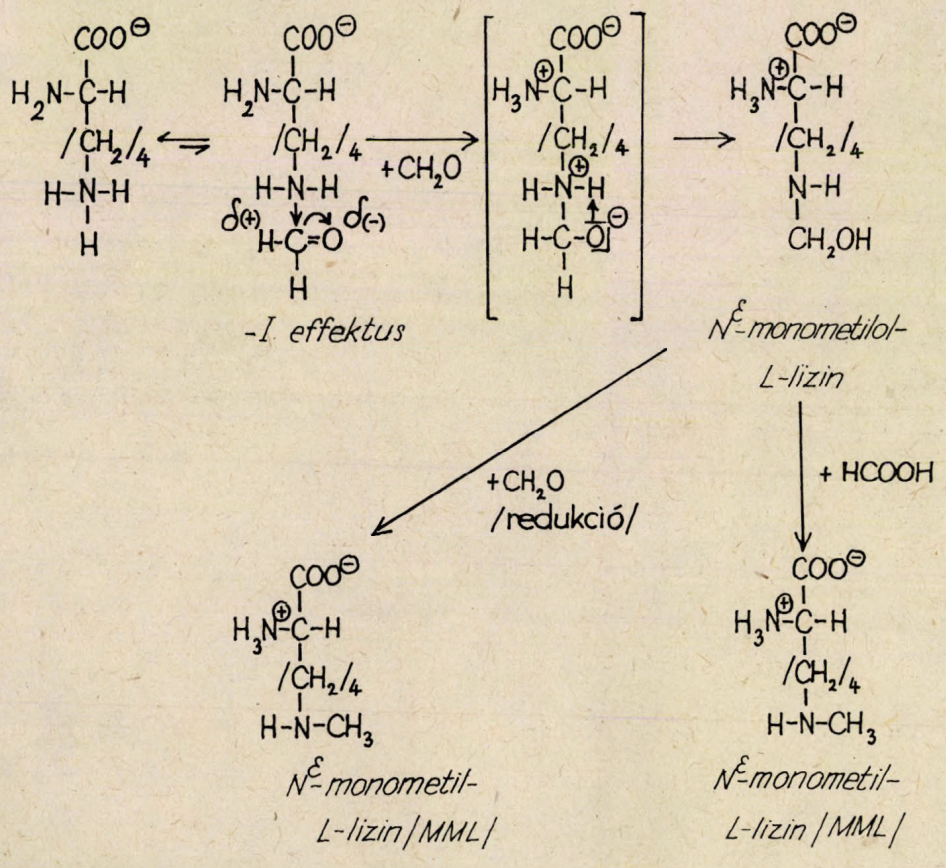
4. ábra. Az L-lizin és a formaldehid közötti spontán metilezési reakció követése rétegkromatográfiával [46]

1 Lys; *2* MML; *3* DML; *4* TML; *5* L-lizin és a formaldehid közötti reakció elegye 1 óra után (50 mg L—Lys + 4 ml 35%-os formaldehid oldat, 0,5 ml); *6 5* 24 óra után; *7 6* + MML (5 Mg); *8 6* + TML (5 Mg) Réteg: Fixion 50X8 kész, ioncserélőt tartalmazó réteglap (ekvilibrált, Na+ciklus); eluens: citrát puffer (pH = 6,0; 10 g citromsav + 6 g NaOH + 1,4 ml 37%-os HCl 100 ml deszt. vízben); reagens: ninhidrin

golására bekövetkező túlmetilezése a lizin, hisztidin, cisztein és metionin esetében következik be. Különösen a lizin N^{ε}-metilezése a kifejezett, a MML esetében észleltek nagy aktivitást, de sikerült a TML-t is kimutatni.

A legutóbbi időben az L-lizin és a formaldehid közötti kémiai reakciók tanulmányozása során bebizonyosodott, hogy a két vegyület közötti reakcióban az MML a fő reakciótermék [46,47], de mint a 4. ábrán látható a reakciótermékek között TML is van, mely aminosav jelentős sejtszaporodást serkentő hatással rendelkezik [48].

A monometilezési reakció mechanizmusa a következő [46,47]:



Az L-lizin monometilezési reakciójának mechanizmusa az 1905-ben *Eschweiler* [49] által leírt reakció speciális esetének fogható fel, melynél analóg módon az egyik formaldehid molekula az alkilezésben, míg a másik molekula a redukcióban vesz részt.

Joggal feltételezhető, hogy a reakció hasonló mechanizmus szerint megy el a TML-ig, a reakció körülményektől (pH stb.) függő mértékben. Természetesen a spontán metilezési reakció biológiai rendszerekben való előfordulása más, amino-csoportot tartalmazó vegyületek (pl. nukleinbázisok, aminok) esetében is lehetséges. Erre vonatkozó adat az etanol-amin→kolin átalakulásra van [50].

Az a tény, hogy a rákos betegek vizeletében emelkedett MML szint mutatható ki, s a dimetil-nitróz-amin adagolására a hisztonokban a MML-nél jelentkezik a legnagyobb aktivitás, továbbá az L-lizin és a formaldehid közötti reakcióban a fő reakciótermék ugyancsak az MML, arra utal, hogy a különböző rákkeltő ágensek hatására endogén keletkező formaldehid spontán N-metilezési reakcióban vehet részt. A rákkeltés szempontjából ez azonban csak „árulójel", fontosabbnak tűnik a TML és más még nem azonosított N-metilezett és más anyag képződése.

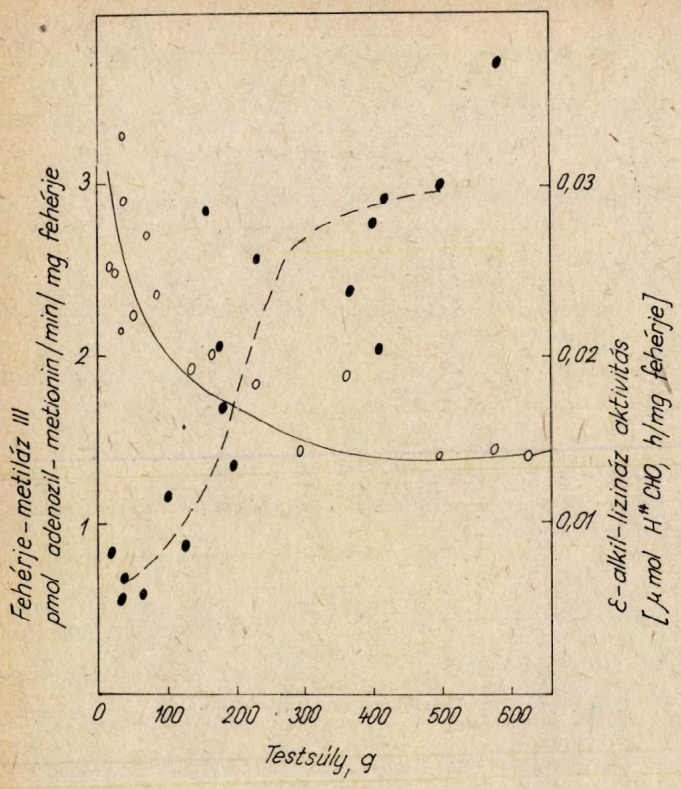
A biológiai N-demetilezés

Az előző fejezetekben röviden szó esett a biológiai N-demetilezésről is, mint a biológiai N-metilezés fordított útjáról. Az eddigi vizsgálatok szerint az N-demetilezést mindig enzimek végzik, azaz az endogén keletkező formaldehid mindig enzimatikus reakciótermék.

Az N-demetilezésben szerepet játszó enzimekről általában kevés ismeretünk van. Ez a helyzet a nukleinsavak és fehérjék esetében is.

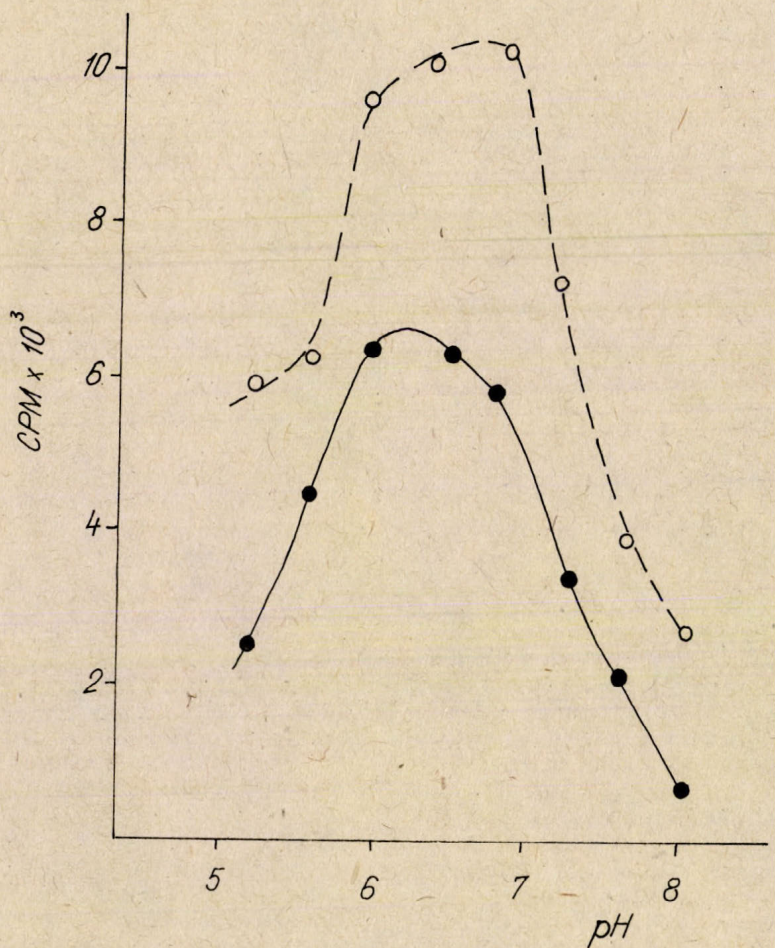
Az 5. ábrán a lizin molekulák ε-NH_2 csoportjait metilező fehérje-metiláz III és a MML és DML demetilezésben szerepet játszó ε-alkil-lizináz enzim aktivitás változását láthatjuk a patkányok testsúlyának függvényében. A 6. ábra pedig az ε-alkil-lizináz enzim aktivitásának pH-tól való függését mutatja.

Kérdés, hogy a MML és DML N-demetilezésekor keletkező formaldehidnek mi lesz a sorsa a sejten belül? A 7. ábra azt demonstrálja, hogy a demetilázok aktivitását nyomelemek adagolásával befolyásolni lehet. A csökkent N-demetiláz szint valamilyen szövetben emelkedett N-metilezett aminosav stb. szinthez vezet. Exogén eredetű N-metilezett vegyületekből fokozott formaldehid képződéssel kell számolni, mely különböző spontán metilezési reakciókban vehet részt, s így vezet emelkedett N-metilezett aminosav, nukleinbázis stb. szinthez.

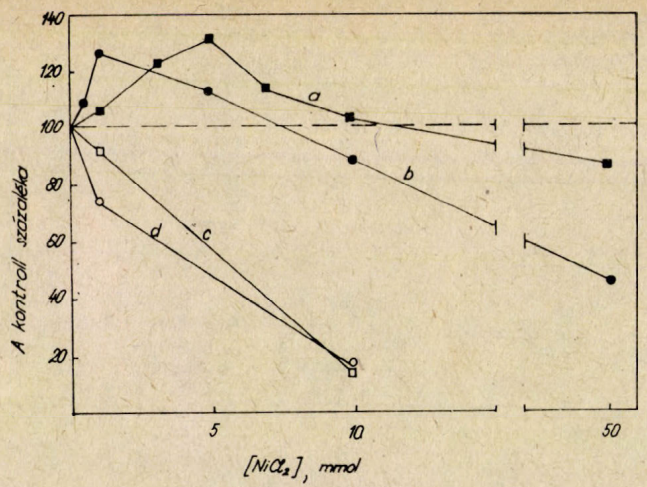


5. ábra. A fehérje-metiláz III és az ε-alkil-lizináz enzim aktivitásának változása a patkányok testsúlyának függvényében [51]

—○— fehérje-metiláz III; - -●- - ε-alkil-lizináz



6. ábra. Az ε-alkil-lizináz enzim aktivitásának függése a pH-tól [51]



7. ábra. A $NiCl_2$ hatása az N,N-dimetil-anilin N-demetilezésére és N-oxidációjára nyúl máj és tüdő mikroszomákban [52]

a —■— tüdő noxidláz (kontroll = 0,071 A_{420}) mg fehérje (15 min): **a** —□— tüdő N-demetiláz (kontroll = 6,5 nmol)/mg fehérje (min); **d** —○— máj N-demetiláz (kontroll = 10,2 nmol) mg fehérje (min)

A nagyobb N-demetiláz enzim aktivitás hatására endogén vegyületekből felszabaduló formaldehid az N-metilezett vegyületeken belül átrendeződéshez vezethet. Az a tény például, hogy az arginin nem vesz részt a spontán N-metilezési reakcióban, mint a lizin, oda vezethet, hogy eltolódás következik be az N^G-metilezett argininek és N^ε-metilezett lizinek között minőségi és mennyiségi szinten egyaránt. Egyébként a dimetil-nitróz-aminnal kezelt patkányok hiszton-frakcióiban is plusz N^G-metilezett arginin nem keletkezett [36].

A biológiai túlmetilezés gátlásának lehetőségei

Az eddig összegyűjtött (főleg azonban a legutóbbi) információk alapján egyre több okunk van feltételezni, hogy a biológiai túlmetilezés és a rosszindulatú daganatok kialakulása között szoros kapcsolat van. Minden olyan (elsősorban endogén) anyag, amely az N-túlmetilezést gátolja, a rosszindulatú daganatok képződésének megelőzését segítheti elő.

Több mint tíz évvel ezelőtt néhány közleményben utalás történt már a sztereoizomér farnezolok feltételezett tumorgátló hatására [53,54]. Legújabban pedig a transz-transz- és cisz-transz-farnezil-aceton N-metilezést gátló hatásáról jelentek meg közlemények [55,56]. Bár ez utóbbi esetekben tumorgátló hatásról nincs még említés, de e vegyületek potenciálisan a biológiai N-túlmetilezés gátlásán keresztül szerepet játszhatnak a rosszindulatú daganatok megelőzésében.

A rosszindulatú daganatok megelőzésében eddig még a retinonsav, szelén és L-aszkorbinsav adagolásával értek el figyelemre méltó eredményeket [57].

Különösen jelentős az L-aszkorbinsav és a rosszindulatú daganatok kapcsolata. Az L-aszkorbinsav nagy adagjainak adagolásával klinikumban is jelentős eredményeket értek el inoperábilis betegek esetében is. [58] Ennél jelentősebb lehet azonban az L-aszkorbinsav adagolása megelőzés céljából.

Legújabban azt sikerült bizonyítani, hogy az L-aszkorbinsav fölöslegben való adagolása gátolja az L-lizin és a formaldehid közötti spontán metilezési reakciót [59], tehát feltételezhető, hogy az L-aszkorbinsav, mint redukáló anyag, a biológiai túlmetilezés gátlásával fejti ki kedvező hatását. Az L-aszkorbinsav részt vehet az N-metilezett anyagok (többek között a prominnal [60] azonosnak talált $N^\varepsilon, N^\varepsilon, N^\varepsilon$-trimetil-L-lizin [61]) képződésének gátlásában.

Rövid következtetések

A karcinogenezisben (rákkeltésben) alapvető szerepet játszó endogén anyagnak a következő feltételeket kell kielégíteni:

1. helyi képződés lehetősége;
2. az önmagában sejtszaporodást gátló hatás;
3. képes részt venni a különböző N-metilezési és egyéb reakciókban.

Ezeknek a feltételeknek a formaldehid tesz eleget. Fokozott endogén keletkezésének, s reakcióinak gátlása a rosszindulatú daganatok kialakulásának megelőzésében jelentős lehet.

IRODALOM

[1] *Bauer, K.—H.:* Das Krebsproblem, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg (1963).
[2] *Jänne, J.—Pösö, H.—Raina, A.:* Biochem. Biophys. Acta *473* 241 (1978).
[3] *Adams, W. S.—Davis, F.—Nakatani, M.:* Amer. J. Med. *28*, 726 (1960)
[4] *Park, R. W.—Holland, J. F.—Jenkins, A.:* Cancer Res. *22*, 469 (1962).
[5] *Korte, F.—Goto, M.* (szerkesztők): Nucleic acids, proteins and carbohydrates, Georg Thieme Publ., Stuttgart (1976).
[6] *Akazawa, S.:* Osaka Daigaku Igaku Zasshi *22*, 471 (1970).
[7] *Tyihák E.—Patthy A.—Ferenczi S.—Eckhardt S.—Kralovánszky J.—Lapis K.—Szende B.:* Kísérl. Orvostud. *27*, 532 (1975).
[8] *Iwanami, Y.—Brown, G. M.:* Arch. Biochem. Biophys *124*, 472 (1968).
[9] *Iwanami, Y.—Brown, G. M.:* Arch. Biochem. Biophys. *126*, 8 (1968).
[10] *Furnichi, Y.—Miura, K.:* Nature *253*, 374 (1975).
[11] *Borek, E.—Srinivasan, P. R.:* Ann. Rev. Biochem. *35*, 275 (1966).
[12] *Michelot, R.—Legraverend, M.—Farrugia, G.—Lederer, E.:* Biochemie *58*, 201 (1976).
[13] *Borek, E.:* Cancer Res. *31*, 596 (1971).
[14] *Whittle, E. D.:* Biochim. Biophys. Acta *195*, 381 (1969).
[15] *Kuchino, Y.—Borek, E.:* Nature *271*, 126 (1978).
[16] *Culp, L.—Dore, E.—Brown, G. M.:* Arch. Biochem. Biophys. *136*, 73 (1970).
[17] *Kleihues, P.—Margison, G. P.:* Nature *259*, 153 (1976).
[18] *Lakings, D. B.—Gehrke, C. W.—Waalkes, T. Ph.:* J. Chromatogr. *116*, 69 (1976).
[19] *Lakings, D. B.—Waalkes, T. Ph.—Mrochek, J. E.:* J. Chromatogr. *116*, 83 (1976).
[20] *Paik, W. K.—Kim, S.:* Science *174*, 114 (1971).
[21] *Tyihák E.—Szende B.—Lapis K.:* Life Sci. *20*, 385 (1977).
[22] *Paik, W. K.—Kim, S.:* Biochim. Biophys. Acta *313*, 181 (1973).
[23] *Duerre, J. A.—Wallwork, J. C.—Quick, D. P.—Ford, K. M.:* J. Biol. Chem. *252*, 5981 (1977).
[24] *Löwer, R.—Lange, H. W.—Hempel, K.:* Clin. Chim. Acta. *58*, 155 (1975).
[25] *Patthy A.—Tyihák E.—Ferenczi S.—Eckhardt S.—Kralovánszky J.—Lapis K.—Szende B.:* Proc. Hung. Annu. Meet. Biochem. *15*, 57 (1975); C. A. *88*, 48766y (1978).
[26] *Kakimoto, Y.—Akazawa, S.:* J. Biol. Chem. *245*, 5751 (1970).

mkl

[27] *Kalász H.—Kovács G. H.—Nagy J.—Tyihák E.—Barnes, T. W.:* J. Dent. Res. *57*, 128 (1978).
[28] *Nixon, G. S.—Liwingston, H. D.—Smith, H.:* Arch. oral Biol. *12*, 411 (1967).
[29] *DeLange, P. J.—Glazer, A. N.—Smith, E. L.:* J. Biol. Chem. *244*, 1385 (1969).
[30] *Scott, W. A.—Mitchell, H. K.:* Biochemistry *8*, 4282 (1969).
[31] *Takemoto, T.—Daigo, K.—Takagi, N.:* Yakugaku Zasshi *85*, 843 (1965).
[32] *Szende B.—Tyihák E.—Kopper L.—Lapis K.:* Neoplasma *17*, 433 (1970).
[33] *Szende B.—Benedeczky I.—Jeney A.—Lapis K.:* Proc. Sixth Internat. Symp. on the Biol. Characterisation of Human Tumours. Exp. Medica, Amsterdam, (1976).
[34] *Stotz, J.—Szende B.—Lapis K.—Tyihák E.:* Exp Path. *9*, 317 (1974).
[35] *Tyihák E.—Maróti M.—Vágújfalvi D.—Bajusz S.—Patthy A.:* Experientia *31*, 818 (1975).
[36] *Turberville, C.—Craddock, V. M.:* Biochem. J. *124*, 725 (1971).
[37] *Blattmann, L.—Preussmann, R.:* Z. Krebsforschg. *88*, 311 (1977).
[38] *Blattmann, L.:* Krebsforschg. *88*, 315 (1977).
[39] *Arcos, I. C.—Conney, A. H.—Buu-Hoi Ng. Ph.:* J. Biol. Chem. *236*, 1291 (1961).
[40] *Conney, A. H.—Gillette, J. R.—Inscoe, J. K.—Trams, E. R.—Posner, H. S.:* Science *130*, 1478 (1959).
[41] *Zobl, H.—Siegismund, G.—Georgii, H.—Lang, W.—Stoyvesandt, D.:* Virchows Arch. B. Cell Path. *16*, 281 (1974).
[42] *Guir, J.—Braunwald, J.—Kirn, A.:* J gen. Virol. *12*, 293 (1971).
[43] *Yamashita, T.—Moritsugu, Y.—Shimojo, H.:* Virology *45*, 687 (1971).
[44] *Tyihák E.—Balla J.—Gáborjányi R.—Balázs E.:* Acta Phytopath. Acad. Sci. Hung. *13*, 29 (1978).
[45] *Craddock, V. M.:* 12th FEBS Meeting, Dresden, July 2—8, 1978.
[46] *Tyihák E.—Rusznák I.—Trézl L.* Proc. Hung. Annu. Meet. Biochem., Miskolc (1975); C. A. *85:* 118 182 (1976).
[47] *Trézl L.—Heiszman J.—Tyihák E.:* Proc. 5th Inter. Wool Text. Res. Conf. Aachen (1975); C. A. *87*, 7372 (1977).
[48] *Kopper L.—Szende B.—Lapis K.—Tyihák E.:* Neoplasma *18*, 251 (1971).
[49] *Eschweiler, W.:* Berichte *38*, 880 (1905).
[50] *Venkataraman, R.—Greenberg, D. M.:* J. Am Chem. Soc. *80*, 2025 (1958).
[51] *Paik, W. K.—Kim, S.:* Biochem. Biophys. Res. Commun. *51*, 781 (1973).
[52] *Devereux, Th. R.—Fouts, J. R.:* Chem.—Biol. Interactions *8*, 91 (1974).
[53] *Tyihák E.:* Sci. Pharm. *30*, 185 (1962).
[54] *Tyihák E.—Molnár G.:* Z. Mikrobiol. *4*, 161 (1964).
[55] *Tekitek, A.—Berreur—Bonnefant, J.—Rojas, M.—Ferezeu, J.—P.—Barbier, M.—Lederer, E.:* FEBS Letters *80*, 348 (1977).
[56] *Tekitek, A.—Rojas, M.—Berreur—Bonnenfant, J.—Pham, G.—Nau, F.—Férezeu, J.—P.—Barbier, M.—Lederer, E.:* C. R. Acad. Sc. Paris, t. 285 Ser. D. 825 (1977).
[57] *Sporn, M. B.:* Nature *272*, 402 (1978).
[58] *Cameron, E.—Pauling, L.:* Oncology *27*, 181 (1973).
[59] *Trézl, L.—Rusznák I.—Tyihák E.—Balla J.—Müller T.:* Proc. Hung. Annu. Meet. Biochem. Salgótarján (1978) p. 137.
[60] *Szent-Györgyi A.—Hegyeli A.—McLaughlin, J. A.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. *48*, 1459 (1962).
[61] *Tyihák E.—Patthy A.:* Acta Agronom. Acad. Sci. Hung. 22, 445 (1973).

РЕЗЮМЕ

В последние годы стало ясным, что тесная связь имеется между переметилированием происходящим в организме человека и патологическим размножением клеток. Переметилирование белков и нуклеиновых кислот может быть следствием, с одной стороны, повышенного энзиматического переметилирования, и с другой стороны, химического спонтанного метилирования. В последней реакции участвовал в первую очередь формальдегид, образовавшийся например из нитрозаминов, или же в результате повышенного N-деметилирования введенного ароматическими углеводородами или инфекцией вирами. Задержка повышенного образования формальдегида или его реакций с помощью разных восстановительных материалов (напр. L-аскорбиновая кислота) может играть значительную роль в предупреждении патологического размножения клеток.

SUMMARY

In the past years it has become more evident that there is a correlation between hypermethylation in human organism and malignant cell proliferation. The hypermethylation may be the consequence of an increased enzymatic transmethylation or spontaneous chemical methylation. In the latter reaction the most suspected agent is formaldehyde which can be formed e.g. from nitrosamines, or as a result of the increase io demethylase activity in the presence of aromatfc hydrocarbons and of virus in different tissues. The retardation of the formaldehyde level by different reducing agents (e.g. L-ascorbic acid) can play an important role in prevention of malignant cell proliferation.

Állóágyas adiabatikus reaktor periodikus optimalizálása

JURIJ S. MATROSZ*
VALKÓ PÉTER**

Bevezetés

Napjainkban a legjelentősebb vegyipari technológiák folyamatos üzeműek. Külső zavarások (pl. a nyersanyag minőségének változása), tartós belső elváltozások (pl. a katalizátor aktivitásának csökkenése), vagy éppen a folyamatban rejlő belső instabilitás következtében azonban mindig tapasztalható a folyamatosság valamiféle ingadozása, amelyet az üzemi gyakorlatban — a lehetőségekhez képest — igyekeznek megszüntetni. Douglas és mtsai [1] mutattak rá, hogy egyes esetekben az ingadozásokat célszerű lehet meghagyni, mert ezzel *időátlagban* növelhető a folyamat intenzitása a folyamatos üzemmenethez képest. Ezt követően több szerző [2—4] jutott arra a gondolatra, hogy *mesterségesen* előidézett, periodikusan változó körülmények között lehetne megvalósítani bizonyos műveleteket. Közleményünkben azt vizsgáljuk, milyen előnyökkel járhat a fenti módszer állóágyas, adiabatikus reaktorban lejátszódó, erősen exoterm egyensúlyi reakció esetén. Ehhez röviden összefoglaljuk azokat az eredményeket és módszereket, amelyeket az időközben kialakult periodikus optimalizálás elmélete nyújt. Részletesebb ismertetés *Bailey* [5] vegyészmérnöki szempontokat, *Guardabassi* és mtsai [6] rendszerelméleti és algoritmikus aspektusokat kiemelő összefoglalójában illetve *Cirlin* és mtsai [7] könyvében található. Az optimális irányítás matematikai elméletében jártas olvasónak *Tonkov* [8] nehezebben hozzáférhető munkájára hívjuk fel a figyelmét.

A periodikus optimalizálás elmélete

Matematikai szempontból két szélsőérték keresési feladat megoldásának összevetéséről van szó. A *periodikus irányítási* feladatban:

$$\dot{x} = f(x, u) \tag{1}$$

$$J = \max_{u(\cdot),\tau} (1/\tau) \int_0^\tau g(x, u)\, \mathrm{d}t \tag{2}$$

$$x(0) = x(\tau) \tag{3}$$

$$u(t) \in U \tag{4}$$

$$(1/\tau) \int_0^\tau v(x, u)\, \mathrm{d}t = 0 \tag{5}$$

olyan τ periodusidőt és olyan r dimenziós, szakaszonként folytonos $u(\cdot)$ irányítást keresünk, hogy az időátlagként megfogalmazott célfüggvény (2) maximumot érjen el, miközben teljesülnek az n dimenziós $x(\cdot)$ állapothatározókra kirótt periodicitási feltételek (3), és az irányítási feladatokban általában meglevő (4) típusú megszorításokon kívül még m egyenlőségi korlát időátlagban vett teljesülését is megkívánjuk (5). A megfeleltethető *stacioner irányítási feladatban:*

$$0 = f(x, u) \tag{6}$$

$$J_s = \max_u g(x, u) \tag{7}$$

$$u \in U \tag{8}$$

$$v(x, u) = 0 \tag{9}$$

x és u természetesen időtől független vektorok. Mivel a témakör amúgy is sok érdekességet kínál, érdemes megszabadulni a patologikus esetektől. Így általában felteszik, hogy U konvex és zárt halmaz, és minden $u \in U$ konstans irányításra a (6) egyenlet egyetlen, globálisan stabil állapotot határoz meg, amelyet $x_s(u)$-val jelölünk.

Nyilvánvaló, hogy minden stacioner irányítás, amelyet a (8) és (9) feltételek megengednek, egyben megengedett periodikus folyamat is, következésképpen $J \geqq J_s$. A kérdés éppen az, mikor lesz ténylegesen előnyösebb a periodikus üzemmód?

Az irodalomban eleinte felbukkanó feladatokban az optimális periodusidőre „végtelen nagy" vagy „végtelen kis" érték adódott, ami a *kvázistacioner* és *relaxált stacioner* működés részletes vizsgálatához vezetett. Ezekben a határesetekben nemcsak a felvetett kérdés ($J > J_s$?) válaszolható meg, hanem hatékony algoritmus is adható az optimális irányítás megkeresésére.

Kvázistacioner üzemmód

A periódusidőt elég nagyra választva az adott alakú bemenet szakadási helyeit kivéve $\dot{x}$ tetszőlegesen kicsivé tehető, tehát az (1) differenciálegyenletet elhagyhatjuk és a (2), (3) illetve (5) összefüggésekben x helyére $x_s(u)$-t írva nyerjük a *kvázistacioner optimalizálási feladatot*, amelyről kimutatható, hogy optimális megoldásai között mindig van legfeljebb $m+1$ szakaszból álló lépcsős függvény. Más szóval a kvázistacioner optimális ciklus $m+1$ stacioner szakaszból áll össze, amelyek külön-külön általában nem lennének megengedettek a (9) feltétel értelmében, de időátlagban kielégítik azt.

Az optimum értéke az egyes stacioner szakaszokhoz tartozó célfüggvényértékek *időarányosan súlyozott átlaga*. Következésképpen az (5) és ennek megfelelően (9) típusú feltételek hiányában a periodikus és stacioner optimum értéke egybeesik. Mivel az (5) típusú feltételek általában ritkán merülnek fel a gyakorlatban, e működési mód számunkra nem túl érdekes.

* SZU Tudományos Akadémiája Katalízis Intézete, Novoszibirszk

** ELTE TTK Kémiai Kibernetikai Laboratórium, Budapest

Relaxált stacioner üzemmód

Ha az $f(\ldots)$ függvényre további „normalitási" feltételek teljesülnek, akkor a periódusidőt elég kicsire választva adott alakú irányítás mellett az állapothatározók periodikus változásának amplitudója tetszőlegesen kicsivé tehető. Következésképp feltehetjük, hogy a rendszer állapota időben nem változik. Az x_r ún. relaxált stacioner állapotot az

$$(1/\tau)\int_0^{\tau} f(x_r, u(t))\,\mathrm{d}t = 0 \qquad (10)$$

összefüggésből határozhatjuk meg, amely az x_r ismeretlen vektorra nézve egy egyenletrendszer. A megoldás nem függ a τ periódusidőtől, ha az $u(\cdot)$ függvény alakját rögzítjük. Ahhoz, hogy egyáltalán relaxált stacioner állapotról beszélhessünk, fel kell tenni, hogy minden lehetséges $u(\cdot)$ bemenet alak esetén a (10) egyenletrendszernek egyetlen megoldása van. A stabilitás fogalmát a relaxált folyamatos állapotokra is ki lehet terjeszteni, és megint csak olyan rendszerekkel foglalkozunk, amelyekre minden relaxált stacioner állapot globálisan stabil. Ezzel már meg is adtuk azokat a bizonyos „normalitási" feltételeket. A *relaxált stacioner optimalizálási feladatot* pedig úgy kapjuk, hogy (2)-ben x-et x_r-rel helyettesítjük és ehhez a (4) és (10) összefüggéseket csatoljuk. Az (5) típusú feltételeket a továbbiakban nem vesszük figyelembe, mivel most már az érdekel bennünket, hogy vajon ezek hiányában is lehet-e nyerni a periodikus üzemeltetéssel? A válasz pozitív. A helyzet szemléltetésére a relaxált stacioner állapotok S_r halmazát használjuk fel. Ezt úgy konstruálhatjuk meg, hogy minden x_r állapotot kijelölünk, amely mellett az összes lehetséges $u \in U$ irányításnál adódó sebességvektorokból a nullvektor valamilyen konvex kombinációval előállítható:

$$S_r = \{x_r,\ 0 \in f(x_r, U)\} \qquad (11)$$

A S_r halmaz tartalmazza az összes stacioner állapotot, de általában ennél sokkal bővebb. Hogy voltaképpen lesz-e nyereség a stacioner optimumhoz képest, az az $f(\cdot,\cdot)$ függvényen kívül a $g(\cdot,\cdot)$ függvényen is múlik. Az optimális relaxált stacioner irányítás is lépcsős függvény formájában kereshető és legfeljebb $n+2$ szakaszból áll. A javíthatóság szempontjából itt is létezik egyszerű kizáró feltétel: amennyiben mind f mind g u-nak lineáris függvénye, akkor a relaxált stacioner üzemmód nem lehet jobb a stacioner optimálisnál.

A fenti két határesetben az optimális irányítás megkeresése matematikai programozási feladatra vezet, amelynek megoldása általában nem okoz túlzott nehézséget.

Javíthatósági tesztek

Ha a periódusidőt eleve nem határozzuk meg, hanem általában kérdezzük, hogy az (1)—(4) feladatnak van-e a (6)—(8) feladat optimumánál jobb megoldása, akkor különböző javíthatósági teszteket alkalmazhatunk. Ezekre akkor van szükség, ha a határesetek vizsgálata nem vezetett pozitív eredményre.

A *maximum elv* teszt lényege, hogy a periodikus optimalizálási feladatra levezethető maximum elvet, amely az optimalitás egy szükséges feltétele, a stacioner feladat optimális megoldására írjuk fel. Amennyiben ez utóbbi nem teljesíti a maximum elvet, akkor nyilván javítható. A maximum elv teszt jelenleg ismert formájában [6] csak akkor mutatja ki az optimális stacioner folyamat javíthatóságát, ha a relaxált stacioner optimalizálási feladatoknak is van a stacioner optimumnál jobb megoldása. Ez utóbbi vizsgálatára viszont egyszerűbb módszer áll rendelkezésre.

Az ún. *Π-teszt* segítségével kimutatható, hogy létezik-e az optimális stacioner folyamatnak olyan gyenge szinuszos perturbációja, amely célfüggvény növekedéssel jár. Ez — az eddig ismert leghatékonyabb módszer — akkor alkalmazható, ha az optimális stacioner irányítás U belső pontja. A fenti, valamint a hasonló újabb tesztek pl. *szinguláris irányítás teszt* [9], elsősorban elméleti szempontból jelentősek. Lokális jellegüknél fogva egy esetleges negatív eredmény esetén még nem biztos, hogy valóban nincs a stacioner optimumnál jobb periodikus irányítás. Pozitív eredmény esetén pedig nem mutatnak utat az optimális periodikus irányítás megkeresésére.

Az optimális irányítás megkeresése

Az optimális irányítás elméletében kidolgozott numerikus módszerek bizonyos módosításokkal alkalmassá tehetők az (1)—(4) feladat megoldására. Az ilyen módszerekkel kapcsolatos ismert nehézségeket azonban tovább tetézi, hogy a kezdeti és egyben végső állapot, valamint a folyamat időtartama *egyszerre* ismeretlen. Lehetséges a folyamat időtartamát a számítás során olyan nagyra választani, amely már kellő pontossággal tekinthető a szóbajöhető periódusidők egész számú többszörösének. Például ha 1%-os pontossággal akarjuk megkapni az optimális periódusidőt, akkor a számítás során a várható optimális periódusidő százszorosát tekintjük rögzített befejezési időnek. A számítási igény ilyen mértékű növekedése a nem periodikus optimális irányítási feladatok amúgy sem csekély számításigényéhez képest ritkán engedhető meg. Bonyolultabb rendszerek esetén ezért az optimális periodikus irányítást egy célszerűen kiválasztott és kevés számú paraméterrel leírható függvényosztályban szokás keresni. A keresés során akár valamilyen általános módszert alkalmazhatunk, akár heurisztikusan, a folyamatról alkotott fizikai képet felhasználva változtatjuk a beállítandó paramétereket, miközben újra és újra végigszámoljuk az (1) differenciálegyenlet-rendszert, megvárva a periodikus állapot beálltát. Ez utóbbi utat követtük az alábbi, elosztott paraméterű feladat esetében.

Állóágyas adiabatikus reaktor periodikus üzemmódban

Ismeretes, hogy erősen exoterm, egyensúlyi reakció elméletileg optimális lejátszódása a konverzió növekedtével csökkenő hőmérsékletet kíván meg [10]. Ha az állóágyas reaktor adiabatikusan

működik, akkor megadható egy optimális betáplálási hőmérséklet, amely maximális konverziót eredményez stacioner üzemmódban. A kialakuló emelkedő hőmérsékletprofil nyilvánvalóan távol esik az elméletileg optimálistól, ami azt sugallja, hogy nemstacioner üzemmódban esetleg növelni lehet az átlagkonverziót.

Intuitíve két módszer kínálkozik a nemstacioner üzemeltetésére: periodikusan váltakozó irányban vezetni keresztül a reakcióelegyet a katalizátorágyon [11], vagy periodikusan változtatni a betáplálás hőmérsékletét. Célunk ez utóbbi vizsgálata.

Matematikai modell

Mivel a katalizátorágy hőkapacitása rendkívül nagy, ezért a katalizátor hőmérsékletének változásához képest az egyéb folyamatok pillanatszerűen játszódnak le, ezekre kvázistacioneritást tételezünk fel [12]. Dimenziómentes formában a következő modellt nyerjük a $t \geqq 0$, $0 \leqq \xi \leqq 1$ tartományon:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - \alpha(\Theta - T) + \Delta T_{ad} w(\Theta, y) \quad (12)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \xi} = \alpha(\Theta - T) \quad (13)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = \beta(y - x) \quad (14)$$

$$\beta(y - x) = w(\Theta, y) \quad (15)$$

ahol az elsőrendű, egyensúlyi kinetikát a számítástechnikailag előnyös

$$w(\Theta, y) = Da \exp\left(\frac{\Theta}{1 + b\Theta}\right) \cdot \left\{1 - y - y \frac{1}{K_p} \exp\left[\frac{(\eta - 1)\Theta}{1 + b\Theta}\right]\right\} \quad (16)$$

alakban adjuk meg, a peremfeltételek pedig:

$$\xi = 0\text{-nál} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \; x = 0, \; T = u(t) \quad (17)$$

$$\xi = 1\text{-nél} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0 \quad (18)$$

Itt $\Theta(\xi, t)$, $T(\xi, t)$ a katalizátor és a reakcióelegy dimenziómentes hőmérséklete; $y(\xi, t)$, $x(\xi, t)$ pedig a konverzió a katalizátoron illetve a reakcióelegyben. A dimenizómentes α, β, Pe, Da, ΔT_{ad}, K_p, b, modellparaméterek származtatását a cikk végén adjuk meg. Felmerülhet a kérdés, hogy a szembetűnően „puritán" modell kiválasztásakor (nem hierarchikus, a paraméterek kontansok, a peremfeltételek a lehető legegyszerűbbek stb.) miért nem mentünk még egy lépéssel tovább az egyszerűsítésekben és miért nem alkalmaztunk kvázihomogén modellt? Ennek oka, hogy a reakcióelegy bemenő hőmérsékletét ($u(t)$) széles intervallumban, ugrásszerűen akarjuk változtatni. Vannak pillanatok, amikor a reakcióelegy hőmérséklete és a reakciósebességet meghatározó katalizátor hőmérséklete a reaktor elején több száz fokkal eltér, hiba lenne tehát ezeket azonosnak venni.

Az irányításra vonatkozó megfontolások

Az $u(t)$ periodikusan változó betáplálási hőmérsékletet az egy átkapcsolással rendelkező szakaszonként konstans függvények alakjában keressük, amelyek négy független paraméterrel adhatók meg: τ — periódusidő, Δu — kétszeres amplitúdó, $\bar{u}$ — átlagérték és γ — a maximum időtartamának aránya a periódusidőhöz (1. ábra)

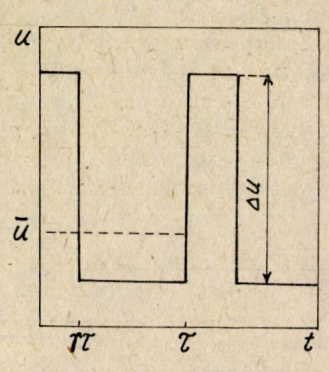
Olyan paramétertartományban vizsgálódunk, ahol bármelyik rögzített bemenő hőmérséklethez egyetlen folyamatos állapot tartozik. Feltesszük, hogy adott periodusos irányítás esetén globálisan stabil, szintén τ periódusú, állandósult periodikus üzemmód alakul ki. Számunkra az így elérhető maximális átlagkonverzió

$$\bar{x}^{\circ} = \max_{u(\cdot),\tau} (1/\tau) \int_0^{\tau} x(1, t)\, dt \quad (19)$$

viszonya érdekes a stacioner optimális x_s° konverzióhoz képest. Bár szigorúan véve az elmélet csak koncentrált paraméterű rendszerekre vonatkozik, nyilvánvaló, hogy a kvázistacioner üzemmód az (5) típusú feltételek hiányában nem vezet eredményre. Szintén nem jár előnnyel a relaxált stacioner üzemmód sem, mert a feladat az irányításban lineáris. Szemléletesen: a nagyfrekvenciájú és $\bar{u}$ átlagértékű betáplálási hőmérséklethez olyan hőmérsékletprofil alakul ki, amely stacioner esetben az $\bar{u}$-nak megfelelő konstans irányítás esetén jönne létre, amiből — egy pillantást véve a (14) és (15) egyenletekre — látható, hogy a létrejövő relaxált stacioner konverzió eloszlások sem különböznek a megfelelő stacionertől.

Közepes periódusidőknél azonban fizikai megfontolásokból arra következtethetünk, hogy az átlagkonverzió megnövelhető. Tegyük fel ugyanis, hogy megfelelő irányítási paraméterek beállításával sikerül kielégíteni az alábbi négy „önkényesen" megfogalmazott feltételt:

1. a reakcióelegy belépési hőmérséklete átlagban lényegesen kisebb a stacioner optimálisnál,
2. a reaktor elején a katalizátor hőmérséklete széles intervallumban ingadozik, ezzel szemben
3. a reaktor végén a lengések amplitúdója minimálisra csökken
4. a reaktor végén gyakorlatilag a pillanatnyi hőmérsékletnek megfelelő egyensúlyi konverzió alakul ki.



1. ábra. A betáplálási hőmérséklet változása az idő függvényében

E feltételek teljesülése a következő gondolatmenetet engedi meg. A reaktor elején, kis konverzióknál, a reakciósebesség hőmérsékletfüggése lényegében a célirányú reakció sebességének hőmérsékletfüggésével egyezik meg. Erre az Arrhenius típusú hőmérsékletfüggésre a szóbajövő tartományban az jellemző, hogy magasabb hőmérsékleten lényegesen nagyobb mértékben nő meg a reakciósebesség, mint amennyivel lecsökken alacsony hőmérsékleten. A 2. feltétel tehát biztosítja, hogy a célirányú reakció időátlagban megfelelő mértékben lejátszódjon, noha az 1. feltételben előírt u mellett stacioner üzemben gyakorlatilag „befagyna". A 3. feltétel megakadályozza, hogy hasonló hatás érvényesüljön a reaktor végén domináns ellenirányú reakció vonatkozásában. Mivel pedig egy teljes periódusra felírható a következő hőmérleg:

$$\bar{u} + \Delta T_{ad} x = (1/\tau) \int_0^{\tau} T(1, t)\, dt \qquad (20)$$

ezért az 1. feltétel a reaktor véghőmérsékletének a stacioner optimálishoz képest jelentős csökkenését eredményezi, s itt már nem is kell hozzátennünk, hogy „átlagban", mivel a 3. feltétel miatt a reaktor végén a hőmérsékletingadozás mind a katalizátorban, mind a reakcióelegyben kicsi. Ha mindehhez még hozzávesszük a 4. feltételt, akkor konverziónövekedésre következtethetünk, hiszen az egyensúly kedvező irányba tolódik el. Ilyen típusú nemfolyamatos üzemmód kialakításának lehetőségéről számítógépes szimuláció segítségével győződhetünk meg.

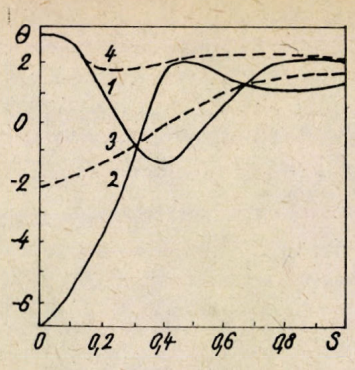
Számítási eredmények

A digitális számítógépi program magja a (12) egyenlet Crank-Nicolson sémával történő megoldása [13] változó felosztású hálón [14]. Az erős nemlinearitás okozta nehézségeket a Newton-féle iterációs módszer megfelelő módosításával (kvázilinearizáció) küszöböltük ki [13], a fennmaradó (13—15) egyenleteket „félanalitikusan" oldottuk meg. A számítások pontosságát a szokásos lépésköz finomításon kívül a (20) hőmérleg teljesülésével ellenőriztük.

Az 1. táblázatban összefoglalt modellparaméterek mellett az elméleti optimális konverzióra $x_T^{\circ} = 0{,}977$, míg a stacioner optimális konverzióra $x_S^{\circ} = 0{,}797$ érték adódott. A 2. ábrán olyan nemstacioner üzemmód fontosabb jellemzőit mutatjuk be, amely kielégíti az 1—4 feltételeket. A megfelelő átlagos konverziót, az $\bar{x} = 0{,}882$ értéket stacioner üzemmódban vagy *háromszor* annyi katalizátor alkalmazásával, vagy az adiabatikus reaktor részekre osztásával és közbenső *hőcserélők* beiktatásával érhetnénk el. Figyelemre érdemes, hogy a nemfolyamatos konverzió nemcsak időátlagban, hanem minden egyes időpillanatban felülmúlja a folyamatos optimális értéket, amint ez a 3. ábráról (1. trajektória és 4. pont) látható.

1. táblázat

$\alpha = 17{,}5$	$Da = 2$	$b = 0{,}08915$
$\beta = 17{,}5$	$K_p = 165$	$\eta = 3$
$Pe = 250$	$\Delta T_{ad} = 5$	



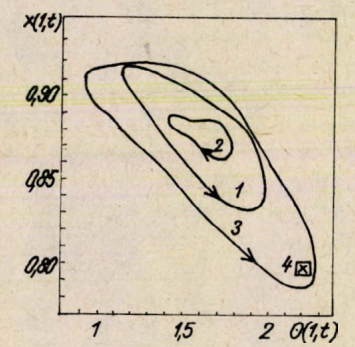
2. ábra. A katalizátorágyban kialakuló pillanatnyi átlagos és maximális hőmérsékletprofilok periódikus üzemmódban

$\bar{u} = -2{,}9$, $\tau = 0{,}8$, $\Delta u = 8$, $\gamma = 0{,}5$ ($\bar{x} = 0{,}882$
1 a $t = \gamma\tau$ időpontban; *2* a $t = \tau$ időpontban; *3* átlagos hőmérséklet; *4* maximális hőmérséklet

Az átlagkonverzió függése az irányítási paraméterektől

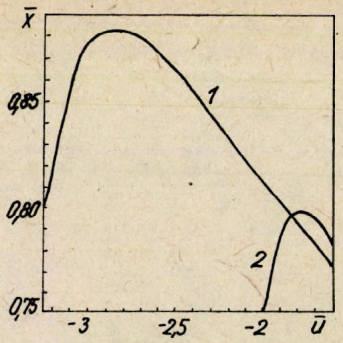
Adott esetben az optimális irányítási paraméterek megkeresését segíti, ha valamilyen általános képünk van a célfüggvénynek az irányítási paraméterektől való függésére vonatkozóan. Az alábbiakban összefoglaljuk az 1. táblázatban megadott értékekkel rendelkező modell esetében nyert tapasztalatokat, amelyek jól egyeznek a korábbiakban leírt fizikai képpel és ezért feltehető, hogy minőségileg igazak maradnak más modellparaméterekre is. Itt jegyezzük meg, hogy azért választottuk éppen az 1. ábrán feltüntetett négy független paramétert az irányítás jellemzésére, mert így kevesebbnek bizonyult a „kereszteffektus", mint a szokásosabb u_{max}, u_{min}, γ, τ paraméternégyes esetén.

1. A maximum idejének aránya a periodusidőhöz ($\bar{u}$, Δu és τ változatlan értéken tartása mellett) nem befolyásolja jelentősen az átlagkonverziót a $\gamma = 0{,}5$ érték elég széles környezetében. Egyhez vagy nullához közeli γ a konverzió erős csökkenésével jár.



3. ábra. Végkonverzió — katalizátor véghőmérséklet fázisdiagram

$\bar{u} = -2{,}9$, $\Delta u = 8$, $\gamma = 0{,}5$
1 $\tau = 0{,}8$; ($\bar{x} = 0{,}882$); *2* $\tau = 0{,}7$ ($\bar{x} = 0{,}874$);
3 $\tau = 0{,}9$ ($\bar{x} = 0{,}869$); *4* optimális stacioner üzemmód ($x_S^{\circ} = 0{,}797$)



4. ábra. Az (átlagos) konverzió függése a betáplálás (átlagos) hőmérsékletétől
1 periódikus üzemmódban, $\Delta u = 8$, $\tau = 0{,}8$, $\gamma = 0{,}5$; *2* stacioner üzemmódban

2. Minél nagyobb a Δu kétszeres amplitúdó, annál nagyobb az elérhető átlagkonverzió a további két paraméter megfelelő utánállításával.

3. Az optimális τ periódusidő a termikus tartózkodási idő (dimenzómentes formában t = 1) nagyságrendjébe esik és annál kisebbnek adódik, minél nagyobb az amplitúdó, (hogy a reaktor végén megfelelő mértékben lecsökkenjen a hőmérsékletingadozás). A 3. ábrán látható, hogy túl kicsi periódusidő viszont a maximális, és végső soron átlagos, konverzió csökkenését eredményezi (azaz már ott is lecsökkenti a hőmérsékletingadozást, ahol még az hasznos volna).

4. Meghatározó szerepet játszik az $\bar{u}$ átlagérték (4. ábra). A többi paraméter rögzítése mellett az a maximális bemenő átlaghőmérséklet lesz optimális, amely még éppen biztosítja, hogy a reaktor végén gyakorlatilag egyensúlyi konveziót kapjunk.

Összefoglaló értékelés

A mesterségesen létrehozott és fenntartott nemfolytonos üzemmód természetesen sok technikai problémát vet fel. A számítási eredmények alapján azt mondhatjuk, hogy ennek dacára érdemes fontolóra venni egy ilyen technológia kialakítását, mert a tárgyalt esetben a várható haszon a többlet nehézségeket bőségesen ellensúlyozza.

Jelölések

A_1 preexponenciális tényező a célirányú reakcióban, s^{-1}
A_2 preexponenciális tényező az ellenirányú reakcióban, s^{-1}
b $R\,T_0'/E_1$
c_p a reakcióelegy fajhője, $J \cdot m^{-3}K^{-1}$
c_k a katalizátorágy fajhője, $J \cdot m \cdot^{-3}K^{-1}$
Da $A_1 \exp(-E_1/RT_0')$
E_1 aktiválási energia a célirányú reakcióban, $J \cdot mol^{-1}$
E_2 aktivitási energia az ellenirányú reakcióban, $J \cdot mol^{-1}$
K_p $A_1 \exp(-E_1/R\,T_0')\; A_2 \exp(-E_2/R\,T_0')$
l hosszkoordináta, m
L reaktorhossz, m
Pe Lv c_p/λ_k
R univerzális gázállandó, $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$
t $t'c_p\,v/c_k(1-\varepsilon)L$
t' idő, s
T $(T_0'-T_0'/b\,T'$
T' a reakcióelegy hőmérséklete, K
T_0' vonatkoztatási hőmérséklet, K
ΔTad $\Delta Tad'/b\,T_0$
$\Delta Tad'$ adiabatikus hőmérsékletnövekedés teljes konverzióval
u a reakcióelegy dimenziómentes belépési hőmérséklete
Δu lásd az 1. ábrát
$\bar{u}$ lásd az 1. ábrát
v lineáris sebesség, $m \cdot s^{-1}$
x konverziófok a reakcióelegyben
y konverziófok a katalizátoron
α $\alpha' L/c_p v$
α' hőátadási tényező, $J \cdot m^{-3}K^{-1}s^{-1}$
β $\beta' L/v$
β' anyagátadási tényező, s^{-1}
γ lásd az 1. ábrát
k hővezetési tényező, $m^{-1}K^{-1}s^{-1}$
ε szabad térkitöltési tényező
η E_2/E_1
Θ $(\Theta'-T_0')/bT_0'$
Θ a katalizátorgyár hőmérséklete, K
ξ_T l/L

IRODALOM

[1] *Douglas, J. M.—Rippin, D. W. T.:* Chem. Eng. Sci. 21, 305 (1966).
[2] *Horn, F. J. M.—Lin, R. C.:* Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 6, 21 (1967).
[3] *Fjeld, M.:* Automatica, 5, 497 (1966).
[4] *Bailey, J. E.—Horn, F. J. M.:* Ber. Bunsenges Phys. Chem. 73, 274 (1969).
[5] *Bailey, J. E.:* Chem. Eng. Commun. 1, 111 (1973).
[6] *Guardabassi, G.—Locatelli, A.—Rinaldi, S.:* J. of Opt., Theory and Appl. 14, 1 (1974).
[7] *Цирлин, А. М.—Балакирев, В. С.—Дудников Е. Г.:* Вариационные методы оптимизации управляемых оиъектов. Энергия, Москва, 1976.
[8] *Тонков, Е. Л.:* Оптимальные периодические движения управляемой системы. Математическая физика вып. 21. Наукова думка, Киев, 1977, стр. 45.
[9] *Watanable, N.—Nishibury, Y.—Matsubaru, M.:* IEEE Trans. on Aut. and Contr. 21, 609 (1976).
[10] *Боресков, Г. К.:* Катализ в производстве серной кислоты. Госхимиздат, Москва, 1954.
[11] *Боресков, Г. К. и др.:* ДАН СССР, 237, 160 (1977).
[12] *Матрос, Ю. Ш.—Кириллов, В. А.—Слинько, М. Г.:* Моделирование химических процессов и реакторов. Новосибирск, 1972, Т. 3., стр. 62.
[13] *Самарский А. А.:* Теория разностных схем. Наука, Москва, 1977.
[14] *Eigenberger, G.—Butt, J. B.:* Chem. Eng. Sci. 31, 681 (1976),

РЕЗЮМЕ

После краткого обзора теории периодической оптимализации рассмотрена возможность повышения степени превращения в среднем при помощи периодического изменения температуры реакционной смеси на входе адиабатически работающего каталитического реактора, в котором протекает сильно экзотермическая обратимая реакция. Из физических соображений можно предсказать увеличение средней степени превращения по сравнению с оптимальной стационарной при средних временах цикла, что подтверждается численным анализом. Сформулированы достаточно общие выводы о влиянии параметров управления на целевую функцию.

SUMMARY

After a short review of periodic optimization theory, possibilities of increasing average conversion by periodically changing the inlet temperature of a packed-bed adiabatic reactor with highly exotermic reversible reaction are investigated. Average conversions higher then the optimal steady-state one are suggested by physical considerations and shown by numerical simulations, when intermediate cyclic time is applied. Sufficiently general conclusions are drawn concerning the effect of control parameters on the objective function.

Beszámoló a Magyar Kémikusok Egyesülete Közgyűléséről

A Magyar Kémikusok Egyesülete 1979. március 29-én tartotta ezévi Közgyűlését.

Mezey Barna elnök megnyitójában üdvözölte a megjelenteket, külön is az Elnökségben helyet foglaló

dr. Polinszky Károly oktatásügyi minisztert, elnökségünk tagját,

dr. Ajtay Miklóst a MTESZ elnökét,

dr. Osztrovszky Györgyöt, az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság elnökhelyettesét,
Zádor Györgyöt, a VDSZ alelnökét,

dr. Schay Géza akadémikust, az MKE tiszteletbeli elnökét,

dr. Szabadváry Ferenc egyetemi tanárt, ünnepi előadónkat, a Közgyűlésen megjelent vendégeket, Egyesületünk valamennyi jelenlevő tagját.

Mezey Barna kiemelte, hogy célkitűzés a Közgyűlés szervezésekor az volt, hogy az egyesületi tevékenység ismertetése mellett visszatekintést adjunk tudományos eredményünk és a nagyvilág kapcsolatára, valamint kedves hagyományokhoz híven ünnepélyes körülmények között a tiszteletbeli tagsági oklevelek, a kitüntetések és az egyesületi emlékéremek kiosztására kerítsünk sort.

A Közgyűlésre kiküldött meghívók számát alapul véve megállapítható volt, hogy a meghívottak szinte teljes számban megjelentek. Az aktivitás azt bizonyította, hogy a magyar kémikustársadalom fejlett közösségi érzékkel rendelkezik, és a hazai feladatok megoldásához társadalmi szervezetek útján is aktívan hozzájárulni kíván. A kémikusok aktivitása nem újkeletű, hiszen *dr. Szekér Gyula* egyik könyvében így ír:

„A vegyipari munkásság a Tanácsköztársaság alatt sok tekintetben élenjárt a szocialista forradalom problémáinak megoldásában."

Az aktivitás, a problémamegoldási készség és érzékenység nem csökkent a 60 év előttihez képest.

A Tanácsköztársaságra való emlékezés nagyszerű és felemelő érzés. Felemelő érzés látni, hogy hová jutottunk azon az úton, melyen elődeink el akartak indulni.

Mezey Barna köszöntötte *dr. Haskó Lajos* nyugdíjast, a Tanácsköztársaság Szocialista Termelés Népbiztosság Vegyipari Szakosztályának vezetőjét, aki elkezdte, majd az üldöztetést is vállalva folytatta a munkát. Ő dolgozta ki először a vegyipar fejlesztési elképzelését, már akkor látta többek között, hogy a földgáz jelentős vegyipari alapanyaggá válik. Aki összefüggést talált a vegyipar és az ipari fejlettség között.

A népgazdaság kemizálása általános jellegű, következésképpen a kémikusok, az Egyesület tagjai nemcsak vegyipari üzemekben és intézményekben dolgoznak, hanem átfogják az oktatás, kutatás és más népgazdasági ágazatoknak a kémia kérdésével foglalkozó területét. Aktivitásunk így kiterjedt a népgazdaság csaknem minden területére, ezért fontos, hogy a kémikusok fejlett közösségi érzékkel rendelkezzenek és ezt továbbra is fejlesszék.

Ezen gondolatok jegyében nyitotta meg az 1979. évi Közgyűlést.

Az elmúlt időszakra való visszatekintés teljesebbé tétele érdekében kértük fel *dr. Szabadváry Ferenc* egyetemi tanárt, hogy a

TUDOMÁNYUNK ÉS A NAGYVILÁG

címmel előadást tartson.*

Mezey Barna a Közgyűlés minden résztvevője nevében megköszönte az előadást. Az előadás után köszöntötte a megjelent *dr. Freund Mihály* akadémikust, aki ez év májusában ünnepli 90. születésnapját.

A kedves ünneplés és köszöntés után *dr. Jakabos Áron* főtitkárhelyettes tartotta meg beszámolóját az egyesület 1978. évi tevékenységéről és az 1979. évi feladatokról.

A főtitkárhelyettesi beszámolót teljes terjedelemben jelen számunk közli.**

A közgyűlés a beszámolót, az Ellenőrzési Bizottság jelentését, az 1979. évi költségvetési keretösszeget és munkatervét elfogadta.

A kiküldött meghívók és a megjelentek száma alapján az alapszabály 12. §-ának 6. pontja értelmében a közgyűlés határozatképes volt.

A beszámoló után a Magyar Kémikusok Egyesülete 1976. évi Közgyűlése által tiszteletbeli tagjául választott, a Tanácsköztársaság kikiáltásáig vegyészmérnöki doplomát szerzett

dr. Freund Mihály,
dr. Haskó Lajos,
Hollub János,
Obermayer Ernő,
Szanyi István

részére kiosztották a tiszteletbeli tagságról szóló oklevelet. Az oklevelek kiosztása után a kitüntetések és emlékérmek átadására került sor.

Mezey Barna elnök először megköszönte *dr. Simon Pál* nehézipari és *dr. Polinszky Károly* oktatási miniszter elvtársaknak, hogy lehetővé tették néhány, az egyesületi társadalmi munkában kiváló aktívának a *„Kiváló Munkáért"* kitüntetés adományozását.

A Nehézipari Miniszter Elnökségünk javaslata alapján a *„Kiváló Munkáért"* kitüntetést adományozta a következő kartársaknak:

* Az előadás szövegét később közöljük (A szerk.).

** Magy. Kém. Lapja *34*, 171 (1979).

dr. Kovács Klárának,
az Erőterv műszaki tanácsadójának, aki hosszú éveken át a Korróziós Szakosztály titkára volt és a szakosztályban 25 éven át kifejtett munkájával nagyban hozzájárult az ipar egészét átfogó korróziós problémák társadalmi szinten történő feltárásához, megvitatásához.

dr. Nagypataki Gyulának,
a Dunai Kőolajipari Vállalat főosztályvezetőjének, az egyesület üzemi csoportja elnökének. Az üzemi csoporton belüli ülések és szimpóziumok rendszeres szervezésével nagyban hozzájárult a műszakiak mozgósításához, a vállalati tervek és koncepciók társadalmi megvitatásához.

Tóthfalusi Lászlónénak,
a Budapesti Vegyiművek vegyészének, üzemi összekötőnek, aki több mint húsz éve aktív tag és munkájával nagymértékben hozzájárult az egyesület és a vállalat közötti kapcsolat eredményes kialakításához.

A kitüntetéseket *dr. Simon Pál* nehézipari miniszter kérésére *dr. Polinszky Károly* oktatási miniszter adta át.

Dr. Polinszky Károly oktatási miniszter elvtárs a *„Kiváló Munkáért"* kitüntetést adományozza

dr. Maleczki Emilné dr. Szenes Márta
adjunktusnak, a Veszprémi Vegyipari Egyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék oktatójának az Irinyi János Középiskolai Kémiai Verseny, valamint a Kémiai Diák Olimpia szervezéséért, és a Kémiai Versenyzők Híradója szerkesztésében való aktív közreműködéséért.

Mihalovszky Csabáné
tanárnak, a Tankönyvkiadó szerkesztőjének, a kémiatanításban a korszerű kémiai szemlélet elindításáért, akinek segítségével elsőként valósult meg az 1972-es Párthatározatban megfogalmazott kétvariánsú, ún. párhuzamos tankönyv.

Mezey Barna ismételten megköszönte a miniszter elvtársaknak, hogy lehetővé tették a kitüntetések adományozását.

A kitüntetések után az Egyesületi Emlékérmek átadására került sor.

A Közgyűlés 1955-ben alapította a Wartha Vince emlékérmet, olyan kiemelkedő vegyészmérnöki alkotásért, amely legalább 1 éve, de legfeljebb 3 éve nyert eredményes üzemi megvalósítást. Az Egyesület Elnöksége

Vince György
okleveles vegyészmérnököt, a Dunai Kőolajipari Vállalat dolgozóját az 1978. évi Wartha Vince emlékéremmel tüntette ki a 112 jelű benzinreformáló üzem átalakításáért. *Vince György* szinte beruházás nélküli műszeres megoldást dolgozott ki, melynek lényege, hogy a reaktor belépő nyomását megnövelve, egy szigorúbb körülmények közötti pirolízis lefolytatásának feltételei teremtődnek meg. A szigorúbb feltételek mellett a benzin oktánszámát 3 egységgel, az aromás tartalmat 1%-kal növelni lehetett. A változtatás hatására 1000 t/nap feldolgozás esetén 300 kg regenerált katalizátor felhasználása vált lehetségessé. A gazdasági eredmény 40 millió Ft évente, melynek egy része tőkés relációban kerül értékesítésre.

Az Egyesület Elnöksége

dr. Zöllner Gyulát,
a Szervesvegyipari Kutató Intézet tudományos tanácsadóját szintén az 1978. évi Wartha Vince Emlékéremmel tüntette ki a különleges anyarozsalkaloida-származékok gyártásának kidolgozásában és ipari termelésbe való átvitelében az utóbbi három évben kifejtett munkásságáért.

A vegyiparban hosszú ideig kifejtett példamutató és eredményekben gazdag műszaki-gazdasági munka elismerésére alapította Egyesületünk Közgyűlése a Pfeiffer Ignác emlékérmet.

Az Egyesület Elnöksége

dr. Somló Györgyöt,
a Vegyiműveket Tervező Vállalat igazgatóját az 1978. évi Pfeiffer Ignác emlékéremmel tüntette ki, a hazai vegyipar fejlesztése és a magyar műszaki tervezés színvonalának emelése terén elért átlagon felüli fejlesztéséért és műszaki-gazdasági eredményt biztosító tevékenységéért.

Az egyesületi élet fejlesztése terén kifejtett kiemelkedő társadalmi tevékenység elismerésére alapította egyesületünk 1955-ben a Than Károly emlékérmet.

Egyesületünk Elnöksége

Szepesvári Györgynét,
egyesületünk titkárságának vezetőjét az 1978. évi Than Károly emlékéremmel tüntette ki hosszú éveken át végzett magas szintű munkájáért.

Ezután került sor az 1978. évi ifjúsági nívódíjak kiosztására.

Az egyesületi hagyományoknak megfelelően az idén is, mint minden évben, nívódíjfelhívással fordult azoknak az egyetemeknek végzős mérnök-, ill. üzemmérnök-hallgatóihoz, ahol a vegyipar jövő szakembereit képezik.

Nívódíjjal célunk egyetemenként olyan kiváló diplomamunkáknak, ill. szakdolgozatoknak jutalmazása, amelyek Műszaki Tudományos Bizottságunk véleménye szerint is az iparban hasznosítható, önálló műszaki megoldásokat tartalmaznak és feladatukat kiemelkedő szinten oldották meg.

A vegyészmérnöki kategóriában két I. és három II. díjat, az üzemmérnöki kategóriában egy első és egy második díjat osztottak ki.

A kitüntetések és az emlékérmek átadásával a Közgyűlés a napirend szerint előirányzott munkáját befejezte.

Jakabos Áron

Beszámoló a XIII. Komplexkémiai Kollokviumról

A Magyar Kémikusok Egyesülete Komplexkémiai Szakcsoportja 1978. június 12. és 14. között Pécsett rendezte meg a XIII. Komplexkémiai Kollokviumot. A Kollokviumon, amelyen elsősorban a különböző egyetemekről és kutatóintézetekből több, mint 70-en vettek részt 23 saját kutatásról beszámoló előadás hangzott el.

A Kollokviumot a Magyar Kémikusok Egyesülete helyi csoportjának nevében, annak vezetője *Szabó Dezső* egyetemi tanár köszöntötte, majd *Kőrös Endre* a szakcsoport vezetője értékelte az előző évi kollokviumot és megnyitotta a tudományos tanácskozást.

Az előadások a komplexkémia igen széles spektrumát fogták át.

Bán Miklós, Császár József és *Révész Márta* (JATE) beszámolt azokról az eredményekről, amelyeket néhány réz(II)-komplex molekula- és elektronszerkezeti vizsgálata során kaptak. A reflexiós- és egykristályszínképek a magnetokémiai és ESR-vizsgálatok adataival együtt lehetővé teszik, hogy a molekulageometriára, az elektron alapállapotra és az energiaszintek sorrendjére feltevéseket tegyünk. A kísérleti adatokból nyerhető ilyen jellegű információkat kvantumkémiai számításokból levont következtetésekkel egészítették ki és ilyen alapon valószínűsítették néhány réz(II)-kelátkomplex térszerkezetét.

Több előadás foglalkozott kinetikai kérdésekkel. *Záhonyiné Budó Éva, Németh Sándor* és *Simándi László* (KKKI) a propilén és a diperoxo-molibdén(VI) közötti reakciót vizsgálták. A mechanizmus felderítése céljából kinetikai méréseket végeztek oxigénfogyás alapján. Az autokatalitikus jelleget mutató kinetikai görbék, valamint a termékanalízis alapján valószínűsítették, hogy az oxidáció közti terméke a propilén-oxid. A réz (I)-dimetil-glioxim rendszer molekuláris oxigénnel való reakciójáról *Szeverényi Zoltán, Németh Sándor* és *Simándi László* (KKKI) számolt be. Megállapították, hogy réz(I)-ionokat és dimetil-glioximot tartalmazó metanolos oldat számottevő mennyiségű oxigéngázt jelez. A felvett oxigén mennyisége függ a réz(I)-dimetil-glioxim aránytól és az oldat lúgkoncentrációjától. Piridin gátlólag hat az exigénfelvételre. Feltételezik, hogy nemcsak a réz(I)-ion, hanem a dimetilglioxim is oxidálódik.

Jáky Miklós, Szeverényi Zoltán és *Simándi László* (KKKI) a maleátopentammin-kobalt(III) komplex permanganátos oxidációját tanulmányozva megállapították, hogy a redoxi reakció során a kobalt(III) indukált reakciója is lejátszódik. A reakció mechanizmusát összehasonlították a maleinsav hasonló körülmények között lejátszódó oxidációjának mechanizmusával.

Orbán Miklós és *Kőrös Endre* (ELTE) az oszcilláló kémiai reakciók egy új típusáról, a nem katalizált oszcilláló reakciókról számoltak be. Számos egyszerű aromás vegyület (elsősorban fenol és anilin, és ezek származékai) savas közegben brómáttal való oxidációja során kémiai oszcilláció lép fel, amely potenciál- és bromidion-koncentráció oszcillációban nyilvánul meg. Ismertették a reakciómechanizmusra vonatkozó elképzeléseiket is.

Néhány előadás a komplexegyensúlyok vizsgálata terén elért legújabb eredményekről adott tájékoztatást. „A polifunkciós bioligandumok egyensúlyi protonálódásának elméleti és gyakorlati kérdései" címmel *Noszál Béla* és *Burger Kálmán* (ELTE) összefoglalták az e téren végzett kutatásaik eredményeit. Eljárást dolgoztak ki, melynek felhasználásával ismeretlen másodlagos szerkezetű makromolekulájú polipeptidek esetén is, (ahol a mikrokonstansok meghatározására módszer nem ismeretes) a funkciós csoportokat és hidrogénkötéses csoportpárokat jellemző protonálódási állandók értéke és a hidrogénhidak száma egyidejűleg megkapható. *Debreceni Ferenc, Nagypál István, Farkas Etelka* és *Gergely Arthur* (KLTE), a réz(II)-glicin rendszerben lejátszódó ligandum és protoncsere folyamatokat tanulmányozták a víz protonok transzverz relaxációs idejének mérésével. A kapott ligandumcsere sebességi állandók és paramágneses relaxációs idők révén felvilágosítást nyertek a harmadik glicin axiális asszociációjának, valamint a CuG_3 komplex Jahn-Teller inverziójának sebességéről. — Ugyancsak a réz(II) komplexkémiájával volt kapcsolatos *Harman Béla, Sóvágó Imre* és *Gergely Arthur* (KLTE) előadása. Ismertették azokat a tényezőket, amelyek a réz(II)-ion és kéntartalmú aminosavak közötti komplexképződési reakciókat befolyásolják. — *Zékány László, Páka Imre* és *Nagypál István* (KLTE) az egyensúlyi kémiai számításokban alkalmazott differenciálhányadosok analitikus meghatározását ismertették. — *Paál Tamás* (Chinoin) beszámolt azokról az eredményekről, amelyeket a ciszvicinális glikol-halohidrinek bromátkomplexeinek egyensúlyi vizsgálata terén ért el. — *Márton Attila, Glück Á., Kőmives Tamás* és *Dutka Ferenc* (KKKI, KLTE) nitrogénmetánban, mint oldószerben lejátszódó sav-bázis kölcsönhatásokkal foglalkoztak előadásukban.

Brücher Ernő és munkatársai (KLTE) a ritkaföldfémek komplexkémiája terén elért legújabb eredményeikről számoltak be.

Országh István (KLTE) a megfelelő oldatok elvének általánosításáról tartott előadást. A megfelelő oldatok elvét kiterjesztette protonált komplexeket és vegyes ligandumú komplexeket tartalmazó rendszerekre is. *Cs. Porzsolt Éva* és *Somorai Tamás* (KLTE) beszámoltak azokról a kutatási eredményeikről, amelyek segítségével magyarázatot tudtak adni a Fe(II) $(bip)_2$ $(CN)_2$ látható spektruma maximumának a szokásosnál lényegesen nagyobb mértékű oldószerfüggésére.

A paramágneses ionasszociátumok ^1H—NMR és Mössbauer vizsgálatában elért eredményekről tartott előadást *Vincze László* és *Papp Sándor* (VVE). A mérési adatok alapján az ionasszociátumokra a viszonyokat megfelelően leíró modellt szerkesztettek.

A fémorganikus vegyületek kutatása terén jelentős tudományos tevékenységet kifejtő kutatógárda — a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén — számos új eredmény bemutatásával jelentkezett. *Markó László, Nagyné Magos Zsuzsanna, Kvintovics Pál* és *Heil Bálint* királis ródium karboxilátó komplexek előállításáról és homogén hidrogénező katalizátorként való alkalmazásukról számoltak be. — Dihalogén — acetilénék 2-butén-4-olid-4-ilidén ligandumot tartalmazó kobalt-karbonilokkal való reakcióját ismertette *Horváth István Tamás, Pályi Gyula* és *Markó László*. — *Galamb Vilmos, Werk T.* és *Pályi Gyula* a karbonsavészterek stabilis kobaltkarbonil származékainak szubsztitúciós reakcióival kapcsolatos kutatásaikról tartottak előadást. — *Dely J.* és *Speier Gábor* a foszfinok és dioxigén reakcióját vizsgálták ciszdioxo-trisz (L-etilciszteináto) molibdén (VI) katalizátor jelenlétében, továbbá tanulmányozták a különféle foszfinok szerkezete és reaktivitása közötti összefüggéseket. — Az o-fenilén-diamin és származékainak dioxigénnel való reakcióját rézkomplexek jelenlétében *Baloghné Hergovics Éva, Bodnár György* és *Speier Gábor* ismertette.

Szakács Sándor, Szammer János és *Göbölös Gábor* (KKKI) „Alkoholok félmikro-léptékű előállítása alkáli-karbonsavsó/makrociklusos poliéter komplex lítium-alumíniumhidrides redukciója" címmel tartottak előadást. Részletesen vizsgálták különböző koronaéter komplexképzők és a kísérleti paramétereknek a reakcióra való hatását.

Papp Erzsébet és *Inczédy János* (VVE) arról a kutatómunkáról számoltak be, amelyet a 4-(2-piridilazo)rezorcin víz-kloroform és víz-kloroformos kvaterner am-

mónium-klorid rendszerekben való megoszlásával kapcsolatban végeztek.

A XIII. Komplexkémiai Kollokvium eredményesen szolgálta azt a célt, hogy a különböző helyeken dolgozó és komplexkémiai kutatást végző kollégák megismerhessék egymás eredményeit és személyes viták, valamint megbeszélések kapcsán kicserélhessék gondolataikat. Igen örvendetes volt tapasztalni, hogy a komplexkémiai kutatásokba újabb kutatócsoportok kapcsolódtak be, valamint azt is, hogy nagy számban tartottak előadást fiatal kutatók.

Kőrös Endre

Beszámoló a Zeolitszimpóziumról

A Magyar Kémikusok Egyesületének Csongrád megyei Szervezete és a József Attila Tudományegyetem 1978. szeptember 11. és 14. között Szegeden, a MTESZ Székházában rendezte meg a „Zeolitok alkalmazása a heterogén katalízisben és rokon területeken" c. szimpóziumot, az International Zeolite Association-nak (IZA), a MKE Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztályának, valamint a MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottságának védnökségével.

A Szimpózium rendezőségének felhívására 80 előadás-bejelentés érkezett. Ezek közül a publikációs bizottság, előadásonként legalább két európai szakember lektori véleményére támaszkodva, összesen 43-at fogadott el. Ezen saját kutatási eredményeket ismertető előadásokon felül a rendezőség felkérésére öt neves kutató készített összefoglaló előadást a zeolitkatalízis aktuális problémaköreiből. Az előadások teljes szövege „PROCEEDINGS of the SYMPOSIUM on ZEOLITES" címmel még a konferencia előtt megjelent, mint az Acta Physica et Chemica Universitatis Szegediensis 24. kötetének 1—2. füzete.

A szimpóziumon 24 országból kb. 180-an vettek részt. A mintegy 140 külföldi résztvevő közül 30 érkezett szocialista országokból. A szimpózium hivatalos nyelve angol volt.

A konferenciát *Szabó G. Lászlónak*, a Csongrád megyei Tanács elnökhelyettesének üdvözlő szavai után *Fejes Pál* egyetemi tanár, a konferencia rendező bizottságának elnöke nyitotta meg, a MKE Csongrád megyei Szervezetének nevében. Ezt követően *Schay Géza* akadémikus, a konferencia tiszteletbeli elnöke mondott bevezetőt. Méltatta a zeolitok jelentőségét a heterogén katalízisben, és összefoglalta a konferencia előzményeit.

A szimpózium előadásai ülésszakonként egy-egy témakörbe csoportosítva, egyetlen szekcióban folytak. Az egyes tématerületeket a felkért előadók összefoglaló előadásai vezették be, és ezt követték a hasonló témájú, eredeti előadások. Így *Rabo, J. A.* (Tarrytown, USA) „Zeolites in industrial catalysis" c. összefoglalója után 6 előadás hangzott el különféle zeolitokon végbemenő, iparilag is jelentős szénhidrogén reakciókról. A következő ülésszakot *Minavocs, K. M.* akadémikus (Szovjetunió) „Reactions of isomerization, hydrogenation and dehydrogenation over zeolites containing no transition metals" c. előadása vezette be, és azt 6 referátum követte az alkáli fémionokkal helyettesített zeolitok katalitikus tulajdonságaira vonatkozó eredményekkel. *Bremer, H.* (Merseburg, NDK) „Shape selective cracking of hydrocarbons over zeolite catalyst" c. áttekintését követően 3 előadás szénhidrogének krakkáttekintést követően 3 előadás szénhidrogének krakkreakcióival foglalkozott. További 5 előadás az üzemlizátorokon végbemenő alkoholreakciókról (elsősorban dehidratálásról) hangzott el. *Naccache, C.* (Villeurbanne, Franciaország) „Sprectroscopy applied to zeolite catalysis" c. előadása után 6 referátum képviselte azokat a kutatásokat, amelyek során spektroszkópiai módszerek (IR, NMR stb.) alkalmazásával vizsgálják a szubsztrátumok, ill. a kationok mozgékonyságát különféle zeolitokban. *Uytterhoeven, J. B.* (Leuven, Belgium) „Metallic clusters in zeolites" címmel vezette be azt a témakört, amelyhez a zeolitok cserélhető átmeneti fémionjainak redox tulajdonságaival, valamint a fémtartalmú (bifunkciós) katalizátorok vizsgálatával foglalkozó, további 8 előadás rendelhető. A konferencia utolsó ülésszakán 7 előadás foglalkozott a zeolitokon található savas csoportok és egyéb katalitikusan aktív centrumok természetével.

Az előadásokat minden esetben élénk vita követte, ami valószínűleg annak volt köszönhető, hogy a viszonylag szűk tématerületről gyakorlatilag a világ összes érdekelt kutatóhelye képviselve volt. Az egyes ülésszakok előadásainak egyetlen, központi probléma köré való csoportosítása is gyümölcsözőnek bizonyult. Ezt *Whittam, T. V.* (Billingham, Anglia) is nagyra értékelte zárszavában. Összefoglalásul elmondta, hogy napjainkban már nemcsak az újabb zeolitféleségek felfedezésén ill. szintetizálásán van a hangsúly, hanem a meglévők alkalmazásán is; ez a szimpózium is megmutatta, hogy a gyakorlat igen érdekes elméleti problémákat vet fel, és éppen ezért a jövőben elsősorban a már nagy vonalakban ismert jelenségek részleteinek feltárására kell törekedni.

A tudományos program mellett a kulturális rendezvények is elősegítették a Szimpózium sikerét. A kötetlen beszélgetések lehetővé tették, hogy a különböző nemzetiségű résztvevők közelebbről megismerhessék egymást. A résztvevők kísérői a változatosan összeállított „hölgyprogram" keretében Szeged és környékének nevezetességeit tekintették meg. A szimpózium sikerességéhez nagymértékben hozzájárult az utolsó napon Kecskemétre és Bugacra rendezett kirándulás.

Beyer Hermann és Varga Károly

Biokémiai Vándorgyűlés Salgótarjánban

A Magyar Kémikusok Egyesülete Biokémiai Szakosztálya rendes évi Vándorgyűlésére, sorrendben a XVIII. Biokémiai Vándorgyűlésre, 1978. augusztus hó 22 és 25 között került sor Salgótarjánban. A szakosztály néhány éve a vándorgyűléseket úgy rendezi meg, hogy azokon valamely nagyobb fontosságú témából szimpoziont is tart, és az esetek többségében a rendezést és a tematikai előkészítést együttműködő más egyesületekkel, szakosztályokkal végzi.

A XVIII. Biokémiai Vándorgyűlés kiemelt témaköre a környezet és környezetvédelem biokémiai vonatkozásainak kérdéskomplexuma volt. Ehhez a témához kapcsolódott az elhangzott referátumok és rövid előadások fele, míg a többi anyag különböző, jórészt alkalmazott biokémiai területeket érintett, melyek rendszeresen szerephez jutnak a Vándorgyűléseken. Az utóbbiak közé tartoztak a biokémiai farmakológia, élelmiszer- és táplálkozásbiokémia, mikrobiológiai és fermentációs biokémia, biokémiai analitika, sejt- és szövettenyésztés biokémiája, valamint néhány funkcionális biokémia tárgykörbe sorolható anyag.

A rendezés során a Biokémiai Szakosztály együttműködött a MKE Környezetvédelmi Szakosztályával, a Magyar Mikrobiológiai Társaság Mezőgazdasági és Ipari Mikrobiológiai Szekciójával, a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesülettel, valamint az Országos Környezet- és Természetvédelmi Hivatallal. Az együttműködő szervek a szervezőbizottság ülésein képviseltették magukat, ily módon részt vettek a tematika kidolgozásában.

A Vándorgyűlés szakmai programjának bonyolításához a Nógrád Megyei Szakszervezeti Tanács adott otthont, a résztvevőket diákotthonokban szállásolták el. A Vándorgyűlésen 180 résztvevőt tartottak nyilván, emellett sok helyi szakember látogatta rendszeresen az üléseket. A rendezés során a szakosztály értékes segítséget kapott a Nógrád Megyei MTESZ szervezettől, valamint a megyei KÖJÁL és a Megyei Élelmiszervizsgáló Intézet vezetőitől.

A szakmai program során részint plenáris üléseken, részint pedig két párhuzamos szekcióban összesen 11 referátum és 82 rövid előadás hangzott el a fent említett szakmai területekről. A részletes szakmai értékelés folyamatban van.

A Vándorgyűlés alatt a Radelkisz KTSZ és a Reanal Finomvegyszergyár kiállítást rendeztek. Támogatta a Vándorgyűlés megrendezését a Kőbányai Gyógyszerárugyár.

A szakmai anyag a hagyományoknak megfelelően angol nyelven, bővített kivonatgyűjtemény formájában jelent meg, ezt a résztvevők már a Vándorgyűlés előtt kézhez kapták. A kiadványt a szakosztály tartalomjegyzékkel és szakmai csoportosítással bővítette a korábbiakhoz képest.

A korábbi évek hagyományainak megfelelően ezen a Vándorgyűlésen is szerepeltek fiatal biokémikusok pályamunkákkal. 16 pályamű érkezett, ezek közül hatot jutalmazott a bírálóbizottság, néhány pályamű dicséretben részesült.

A résztvevők kb. 40%-ának részvételével a záróülés előtt került sor a Biokémiai Fórum c. vitaülés rendezésére. Mintegy 20 kérdés hangzott el és került vitára, általános kutatáspolitikai, egyesületi és szakosztályi szervezési, valamint környezetvédelemmel kapcsolatos témák szerepeltek.

Anélkül, hogy a részletes szakmai értékelés elébe vágnánk, megállapíthatjuk, hogy a Biokémiai Szakosztály 1978. évi nagyrendezvénye tartalmas programot bonyolított le, jól szolgálta a tudományos tapasztalatcsere érdekeit, hozzájárult a fiatal kutatók egyesületi életbe való bevonásának célkitűzéséhez. Egyéb témák mellett a környezetvédelem biokémiai kérdéseinek felvetése olyan kezdeményezés volt, amely úttörőnek tekinthető. Felmérést is jelentett arról, hol és milyen szinten folyik hazánkban ilyen jellegű kutatás. Figyelembe véve a környezetvédelem igen nagy gyakorlati jelentőségét, a Vándorgyűlés jó szolgálatot tett azáltal, hogy a hazai kutatások gyakorlati alkalmazásának fontosságára felhívta a figyelmet.

Rosdy Béla

Lapunk példányonként megvásárolható

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 78. szám alatti

hírlapboltokban

Könyvismertetés

Deconninck, G.: **Introduction to Radioanalitical Physics** (Bevezetés a radioanalitika fizikájába), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978. 242 oldal, 13 táblázat, 74 ábra, 133 irodalmi hivatkozás (megjelent angol nyelven).

Az Akadémiai Kiadó és az Elsevier Seientific Publ. Co. (Amsterdam, Hollandia) „Nuclear Methods" (Nukleáris módszerek) című új sorozatának (Szerkeszti: *Braun T.* és *Bujdosó E.*) 1. kötete — a szokásos szóvirágon túlmenően, valóban — alapvető hiány pótlására vállalkozott. Míg ui. a radioanalitika nagy vadászmezején, a neutronaktivációs analitikán és a radioaktív izotópos nyomjelzésen alapuló módszerek terén a publikációk áradatában már-már alig bukkannak elő valóban nagy vadak (és ha igen, általában az alkalmazott biológiában), addig a kémiai analízis szempontjából fontos fizikai módszerek iránt csak most kezd a figyelem éledezni. Mivel pedig *Deconninck* éppen ezt célozta meg, egyértelműen üdvözölnünk kell a könyvet.

A munkára rányomja a bélyegét, hogy az a felsőoktatásban rutinos tudós tollából került ki: a célratörő, világos, áttekinthető, példákkal fűszerezett munka akár enciklopédiaként, akár pedig tankönyvként jól be fogja tölteni a szerepét.

Az első két fejezet a magfizikai reakciók, ill. a töltött részecskékből álló sugárzás és a szilárd anyag kölcsönhatása alapkérdéseivel foglalkozik. Több, a későbbiekben szükséges alapfogalmat (különféle típusú szóródások, befogáson alapuló folyamatok, röntgenfluoreszcencia stb.) ismertet, de említést tesz arról is, hogy míg a tárgyalt módszerek közép és nagy energiájú sugárzás, ill. nagy tömegszámú célanyagok esetén a rendszer fizikai összetételére adnak tájékoztatást, kis energiájú hidrogén-, hélium-, stb. ion-sugárzással mód van arra is, hogy pl. egyes gázfázisú szénhidrogének kémiai szerkezetét (pl. a kettős vagy hármas kötések számát) mutassuk ki.

A 3. fejezet a töltött részecskék (protonok, héliumionok, α-részek stb.) rugalmas szóródásán alapuló analitika elméletével foglalkozik. A sugárzás fajtájának és energiájának, a szórás hatáskeresztmetszetének, a beesés szögének, a szilárd minta geometriájának, stb. ismeretében a mért energiaspektrum alapján határozzák meg a minta összetételét. A bruttó stöchiometriai analízis mellett mód nyílik igen vékony, 30—500 nm-es) filmek vizsgálatára is, aminek a vákuum-technikában, egyes kémiai reakciók (pl. a korrózió), valamint a diffúzió követésében nagy a jelentősége. Ezeknek a filmeknek nemcsak az átlagos összetételét lehet mérni, hanem az összetételt a vastagság függvényében (tehát az ún. „profilt") is. Ez utóbbinak főként bizonyos, részint ionimplantáció céljával szándékosan bevitt nehézelemek (pl. As, Se, Zn) koncentráció-elosztásoknak ismerete szempontjából van jelentősége. Egyes „kiugrónak" tűnő jelenségeknek olyan fizikai okait is megismerjük, mint a rezonancia-szórás és egykristályokban az alagúthatás. A mérések nem túl eszközigényesek: 2 MeV energiájú van de Graaff generátort, mágneses analizátort és sokcsatornás analizátort, ill. kis számítógépet kell használnunk, a konkrét feladatoknak megfelelően kialakítandó mérési elrendezés mellett.

A 4. fejezet a γ-részek detektálásával mérhető analitika fizikai hátterét boncolgatja, külön-külön tárgyalva a promt és a késleltetett folyamatokat. Az azonnali (pl. megfluorencencia) sugárzás igen gyors magreakciók eredménye, és így már az impulzusszerű besugárzás során, tehát a besugárzással gyakorlatilag egyidejűleg fellép. Az értékelés során számos olyan fizikai jelenséget kell figyelembevennünk, mint a visszalökődés, a termikus mozgások, a Doppler-elv, a protonbefogás lehetősége stb. A mérési módszer némileg eltérő a vizsgált atom fajtájától és a réteg vastagságától függően. Bár hasonló összetétel-profil vehető fel, mint a 3. fejezetben tárgyalt rugalmas szóródás alapján, de figyelemmel kell lennünk olyan korlátozó tényezőkre, mint az interferencia, szennyezések, a minta roncsolása és feltöltődése a besugárzás révén stb. A mérésekhez szükséges γ-sugárzást radioaktív sugárforrásokkal, magreakciókkal, nagyenergiájú elektronok (fékezési) sugárzásával egyaránt létre lehet hozni. A késleltetett magfolyamatokat pl. nagyenergiájú (10—100 MeV) töltött részecskékkel vagy elektromágneses sugárzással keltik, és a spektrumot a besugárzást következően veszik fel. E módszer tehát analóg a neutronokkal végzett aktivációs analitikával, és a magfolyamattal előállított izotópok minőségi és mennyiségi meghatározására épül. Alkalmas körülményeket választva kis és nagy rendszámú elemek mérésére egyaránt alkalmas.

Az 5. fejezet olyan vizsgálatokkal foglalkozik, melyek során a besugárzást szintén töltött részekkel, vagy neutronokkal, az értékelést azonban — a 4. fejezetben tárgyalt γ-spektronkópia helyett — neutron-spektroszkópiával végzik. A fizikai alapok között szó esik az átrendeződési („rearragement") és a (d, p) részecskebefogási („stripping") reakciókról, valamint a folyamatok kinetikájáról is. A módszer lehetővé teszi 1 nm-nél kisebb rétegek bruttó összetételének, valamint az 1—10 nm közötti vastagságúak szennyezettség-profiljának a felvételét is.

A 6. fejezet általánosságában tárgyalja a magreakción alapuló analitika lehetőségeit, utalva pl. a mérések érzékenységére, a mintákkal szemben támasztott követelményekre stb. A könnyű elemek kimutatására különösen alkalmasak a töltött részecskékkel való vagy nagyenergiájú elektromágneses besugárzással végzett promt magreakciókon vagy az aktiválóson alapuló módszerek, mivel ilyen feladatokra sem a neutronaktivációs analitika, sem a röntgenfluorencencia nem vált be: 17 rendszám alatt, tehát hidrogén és klór között azonnali sugárzásdetektálással minden egyes elem mérhető. A nehéz elemek meghatározására — magfizikai okokból — már szűkebbek a lehetőségek, de a tárgyalt módok mindegyikének alkalmazására akad példa az Ag, Au, Cr, Fe, Mn, Pd, Pt, Rh, Se, Ti és V analitikája során. Mint általában a nagyérzékenységű analitikai módszereket, a tárgyaltakat is főként biológiai rendszerek, félvezetők (implantáció), nagytisztaságú fémek összetételvizsgálatára ajánlják. Speciálisabbnak tűnik a szennyezési profilok felvétele vékony rétegekben és az, a 20 nm minimális átmérőig alkalmazható legújabb módszer, mellyel felületek összetételváltozása követhető.

Összefoglalva megállapítható, hogy a könyv magas színvonalú, hasznos monográfia, mely azonban elsősorban nem vegyészek és vegyészmérnökök, hanem fizikusok számára készült, és így nem is lép fel a kémiai analitikában kézikönyvként történő használhatóság igényével, hiszen nem is foglalkozik olyan számunkra fontos kérdésekkel, mint a mérés pontossága vagy a minták előkészítésének módja.

Földiák Gábor

Holló János és munkatársai: **A korszerű fermentációs kutatás néhány problémája.** A kémia újabb eredményei 39. kötet. (Szerk.: *Csákvári Béla.*) (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978. 296 oldal, 10 táblázat, 66 ábra.)

A korszerű fermentációs kutatás néhány problémája összefoglaló címmel *Holló János* akadémikus és munkatársai új, kialakulóban levő határterületi tudományág, a biomérnöki műveletek és folyamatok terén elért eredményeikről számolnak be. A kötet két tanulmánya e területnek az utóbbi évtizedben leginkább dinamikusan fejlődő ágával, az ipari mikrobiológia problémáival foglalkozik. Az ipari mikrobiológia iránt tanúsított megkülönböztető figyelem annak is köszönhető, hogy interdiszciplináris jellegét az e területen dolgozó biológusok, kémikusok, fizkusok, matematikusok, valamint különböző képzettségű mérnökök és orvosok jó együttműködése fémjelzi. A Budapesti Műszaki Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszékén közel egy évtized alatt kialakított Fermentációs Kutatócsoport különböző alapképzettségű oktatói és kutatói *Holló* akadémikus vezetésével egységes munkacsoporttá (team) forrottak össze. Munkájukba e kötet két tanulmánya nyújt értékelő, összefoglaló jellegű betekintést:

1. A számítástechnika alkalmazási lehetőségeinek néhány elvi és gyakorlati kérdése a fermentációs kutatásban (134 oldal, 8 táblázat, 39 ábra).

2. Baktériumfermentációk matematikai modellezése (144 oldal, 2 táblázat, 27 ábra).

E két problémakör a mikroorganizmusokra leszűkített biomérnöki műveletek és folyamatok két kiragadott, de logikailag összefüggő részterületét érinti: az automatizált-műszerezett és számítógéphez kapcsolható fermentációs berendezést és annak irányítási-optimálási felhasználási lehetőségeit ismerteti, majd foglalkozik a fermentációs rendszerek matematikai modellezésének néhány kérdésével. Saját eredményeik összefoglalását alárendelik e két terület alapproblémái tárgyalásának és javaslatokat tesznek ezek laboratóriumi szintű megoldásaira. Ez a célkitűzés a világviszonylatban is jelentős hazai — elsősorban gyógyszeripari — mikrobiológiai eljárások intenzifikálási törekvéseit szolgálja, ösztönzi.

Az első tanulmány 7 fejezetre oszlik. A bevezető fejezet rövid áttekintést ad a már megvalósított számítógép-fermentor rendszerekről, az illesztés logikai lépéseiről. A következő két fejezetben a fermentációs folyamattal és annak folyamatváltozóival kapcsolatos ismereteket közlik, az alapvető mérési feltételek elemzésével. A 4. és 5. fejezet alkotja terjedelemben a tanulmány több, mint kétharmadát. Cím szerint ezek a következők: „Az automatizált fermentációs berendezés", valamint a „Folytonos fermentációs folyamatok off-line optimális irányítása". Részletesen ismertetik az általuk megépített fermentációs berendezést, a fizikai változók szabályozásának technikai megoldásait és az általuk kiválasztott, turbidosztát elvű (a mikroorganizmusok sejtkoncentráció változását az optikai denzitás mérésén alapuló és vezérlőjelként használó) tenyésztési módszert. A laboratóriumi méretekben tanulmányozott kísérleti eljárás a glükóz→glükonsav→5-ketoglükonsav átalakítás, mely az *Acetobacter suboxydans* ATCC 621 jelű ipari törzsének enzimjeivel katalizált folyamaton alapul. A modellként választott fermentációs folyamatot 27 °C, 30 °C és 33 °C hőmérsékleti értékek változtatásával vezérelték és összesen 100 órás kísérleti program végrehajtása során ismételten meghatározták a mikroorganizmus tenyészet biológiai állapotának reprodukálhatóságát, szaporodási sebességének stabilitását. A glükonsav-képződési sebesség mérését a semlegesítésre adagolt lúg fogyási sebességének mérésére vezették vissza. A folyamat kontrollváltozói közül a hőmérséklet, a pH és a sejtkoncentrációt változtatva vizsgálták az állapotváltozók közül a fajlagos növekedési sebességet, a fajlagos termékképződési sebességet és az aktuális glükonsavkoncentrációt. A kísérletekből megállapították a folyamat technológiai határait és az optimáló kísérletek kezdő munkapontjait. Az optimum megközelítése céljából kísérleti tervet készítettek és annak végrehajtásával meghatározták az állapotváltozók maximális értékét biztosító kontroll-változókat.

A tématerület még korántsem lezárt és ezért a szerzők a 6. és 7. fejezetben röviden vázolták a szakaszos tenyésztési technika fermentációs folyamatának off-line optimálásához lehetséges módszereket, illetve az on-line statikus optimáláshoz szükséges irányítási algoritmusokat.

A kötet második része a fermentációs rendszerek matematikai modellezésének elveit, a szakirodalomban található modelltípusokat ismerteti. A szerzők modellépítési tapasztalatait itt is az *Acetobacter suboxydans* glükóz-átalakító reakciójának példáján ismerhetjük meg, az általuk alkalmazott black-box szemlélet értelmében mindössze két eredő enzim-katalízis figyelembevételével (glükózdehidrogenáz, illetve glükonsavdehidrogenáz).

A második tanulmány főként a szakaszos fermentációs folyamatok modellezésével foglalkozik. A szerzők elsősorban a modellalkotás, az „egy fermentáció — egy modell" szemléltetésére törekszenek az általuk választott megoldás leírásával. A tanulmány olvasásakor érezhető, hogy a 83 irodalmi hivatkozás mögött komoly szintetizáló munka van. Nem világos, hogy miért szűkítették le a területet a „baktériumfermentációra", hiszen hazai kutatók bőségesen foglalkoznak élesztő- és penészgombák szaporodásának és termékképződésének törvényszerűségeivel. Ezek nagyrésze éppen az akadémiai folyóiratokban (Acta Chimica, Acta Alimentaria) jelent meg.

A kötet mindkét tanulmányát az a korszerű felfogás hatja át, hogy ezen a speciális kémiai-biológiai határterületi tudományágban a technológiai eljárások fejlettségi szintje megérlelte a rendszertechnikai tárgyalásmód, a modellalkotás és így a számítástechnikai módszerek alkalmazását. A szerzők érdeme, hogy hazánkban elsőnek dolgoztak ki és működtettek fermentor-számítógép egységet kísérleti célokra, melyben jelentős szerepe volt az időközben elhunyt egyik szerzőtársnak, *Veres Attila* főmunkatársnak.

Biacs Péter

A szerves kémia újabb eredményei

Szerkeszti: LEMPERT KÁROLY

Az utóbbi években mindannyian tanúi vagyunk a szerves kémia minden ágára kiterjedő, mind nehezebben követhető fejlődésének. Ez indította a Magyar Kémikusok Lapjának Szerkesztő Bizottságát arra az elhatározásra, hogy "**A szerves kémia újabb eredményeiből**" *címmel — a korábbi „Bevezetés a szerves kémiai szerkezetkutatásba" és „A szervetlen kémia legújabb eredményei" c. sorozatokhoz hasonló jellegű — alaptudományi összefoglaló sorozatot indítson.*

Mint már címéből is kiderül, új sorozatunknak nem célja, hogy a szerves kémia valamennyi területén elért akárcsak legfontosabb eredményeket ismertesse. Úgy gondoltuk, helyesebb, ha ezúttal a szerves kémiának csak olyan ágai kerülnek feldolgozásra, amelyekben magyar kutatók is intenzíven dolgoznak és jelentős eredményeket értek el. További fontos szempont volt az, hogy az új sorozatunkban feldolgozásra kerülő témák ne fedjék át sem lapunk korábbi hasonló sorozatainak, sem pedig a közelmúltban megjelent magyar nyelvű monográfiáknak témáit.

Sorozatunk közleményei három nagy kérdéscsoport részterületeivel fognak foglalkozni: 1. a szerves vegyületek szerkezetével és reakcióik mechanizmusával kapcsolatos újabb eredményekkel, tehát olyan kérdésekkel, amelyeket elméleti vagy fizikai szerves kémia címen szoktunk összefoglalni; 2. újabb szintézismódszerekkel és 3. a természetes szerves vegyületek kémiájában elért újabb eredményekkel. Valamennyi esetben a célkitűzés az, hogy a tárgyalt terület jelenlegi helyzetének, várható fejlődési irányainak ismertetésén túlmenően lehetőleg a már megvalósított vagy várható gyakorlati alkalmazások is bemutatásra kerüljenek.

A három nagy kérdéscsoport részterületeiről készülő összefoglalások kötetlen sorrendben fogják egymást lapunkban követni, olyan ütemben, ahogyan az egyes dolgozatok elkészülnek.

A sorozatot azzal a meggyőződéssel bocsátom útjára, hogy jelentős mértékben hozzá fog járulni valamennyi kollégánk szakmai tudásának, látókörének bővüléséhez és ezáltal munkája eredményességének növeléséhez.

Lempert Károly

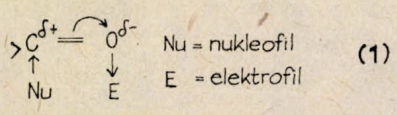
Karbonsavak és karbonsavszármazékok reakcióinak mechanizmusa

DUTKA FERENC*

A karbonsavak és származékaik a szerves vegyületek igen fontos osztályát alkotják nem csupán kémiai (ipari), hanem biológiai vonatkozásban is. Számos biológiailag fontos vegyület ugyanis karbonsav vagy karbonsavszármazék, köztük az élelmiszerek három fő csoportja közül kettő: a zsírok és fehérjék. Kémiai átalakulásaik életfolyamatok lényeges részét képezik. Éppen ezért reakcióik mechanizmusának felderítését nemcsak a kémia, hanem a biokémia-biológia oldaláról felmerülő kérdések megoldása is szükségessé teszi.

Az utóbbi másfél évtized kutatásai olyan reakciók mechanizmusának tisztázására összpontosultak, amelyek nem korlátozódnak egyik vagy másik származékra, hanem *reakciótípusként* a karbonsavszármazékok körén belül legáltalánosabban érvényesülnek.

A karbonsavszármazékok kémiai jellegét *karbonilcsoportjuk* szabja meg, amely közös reakcióik természetét, valamint reakciókészségüket is meghatározza. A polarizált karbonilcsoport szénatomja — parciális pozitív töltése következtében — nukleofilokkal támadható, oxigénatomja pedig elektrofil akceptorként hat (**1**):



(1)

A molekulaszerkezeti tényezők a reakciókészséget a karbonilcsoport polaritásának változtatásán (esetenként sztérikus effektusokon) keresztül befolyásolják.

* MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest

Nukleofil szubsztitució a karbonil szénatomon

A karbonil szénatomon bekövetkező nukleofil szubsztitució mechanizmusa iránt a nemzetközi kutatásban megnyilvánuló különleges érdeklődésnek három oka van: a reakció *elméleti* fontossága, *ipari-szintetikus* háttere és *biológiai* jelentősége.

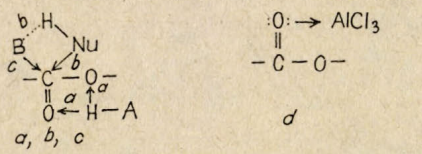
Ez a magyarázata annak, hogy a szerveskémiai reakciók közül minden valószínűség szerint erre a folyamatra áll rendelkezésre a legnagyobb számú, standard körülmények között meghatározott kísérleti adat. Az óriási adathalmaz szinte egyedülálló alkalmat ad mindazoknak az *elméleti* összefüggéseknek kísérleti eredmények alapján történő ellenőrzésére, amelyek a szerkezeti tényezők reakciókészségre gyakorolt hatásával kapcsolatban születtek. A kémiai kutatások egyik fő célkitűzése pedig éppen a reakciókészség és a különböző reakció paraméterek, elsősorban a reaktáns szerkezete és a közeg minősége közötti összefüggések, továbbá a kémiai reakciók irányát és sebességét befolyásoló katalízis mechanizmusának felderítése.

A mechanizmusvizsgálatok szükségességét *gyakorlati-ipari* szempontból a reakciótípusnak (hidrolízis, alkoholízis, aminolízis) a szintetikus szerves kémiában betöltött szerepe, továbbá a karbonsavszármazékok, mint intermedierek sokrétű felhasználhatósága indokolja.

Specifitásuk és hatékonyságuk következtében az enzimek a homogén katalizátorok leghatékonyabb képviselői. Az enzimhatás mechanizmusának ismerete nemcsak az enzimek *biológiai* jelentősége, hanem általában a *katalízis kémiai* természetének közelebbi megismerése, a katalízis hatékonyságát meghatározó tényezők szerepének tisz-

tázása szempontjából rendkívül fontos. Mivel az enzimek bonyolult molekulák, olyan egyszerű reakciók tanulmányozása látszott célszerűnek, amelyek az enzim-szubsztrátum kötés kialakulása után bekövetkező enzimreakciókhoz hasonló mechanizmusú folyamatok, de a változók száma korlátozott. Acilvegyületeknek szerin típusú proteolitikus enzimek által katalizált hidrolízise során észter jellegű acilenzim keletkezik [1]:

$$\text{Enzim}-\text{OH}+\text{X}-\text{COR} \xrightarrow{-\text{HX}} \text{Enzim}-\text{O}-\text{COR},$$



(2)

s így a karbonsavészterek katalizált reakciói az enzimkatalizált acilátviteli folyamatok egyszerű változatai.

Karbonsavszármazékok nukleofil szubsztitúciós reakcióit Brönsted-, illetve Lewis-savak és -bázisok katalizálják [2]. A katalitikus folyamatban a (H—A) Brönsted-savak protondonorként hatnak, amikor is *általános savkatalízisről* (2a) van szó [2a]. Lewis-savak elektronhiányos centruma a karbonil oxigénatommal [3] koordinál (2d). A (B) bázisok protont köthetnek meg és akkor *általános bázis-katalízis* (2b) történik [2a], vagy nukleofilként hatnak az elektrofil karbonil szénatomra (2c), amikor *nukleofil katalízis* révén igen reakcióképes intermedier képződik [2b]. Míg az általános bázis/sav-katalízis nem jelent feltétlenül teljes protonátvitelt a donorról az akceptorra (ionpárképzés), hanem csak a proton lazítása (H-hídkötés) növeli a nukleofil reagens reakciókészségét, addig a nukleofil katalízis során kovalens kötés alakul ki. Az említett katalízis típusoknak ez a leghatékonyabb formája, mivel a nem katalizált reakció aktiválási energiája megoszlik intermedier(ek) képződésével járó kisebb energiájú lépések között. Amennyiben a katalitikus hatásért felelős funkciók (karboxil, karboxilát, hidroxil, *terc*-nitrogén) nem külső molekulába, hanem — megfelelő geometriában és rögzített helyzetben — magába a reaktánsba vannak beépítve, a katalízis különösen hatékony. Ezt a jelenséget, amelyet a fizikai-szerves kémiában „intramolekulás katalízis"-nek neveznek [2c] — mivel a legszorosabb kapcsolatot mutatja az enzimkatalízissel, annak modelljeként — igen részletesen vizsgálták karbonsavszármazékok reakcióiban.

Az intramolekulás reakciók rendszerint gyorsabbak, mint a hasonló bimolekulás folyamatok. A nagyobb reakciósebesség jellemzésére az intramolekulás reakció elsőrendű és a bimolekulás folyamat másodrendű sebességi állandójának hányadosaként ($k_1 s^{-1}/k_2 M^{-1} s^{-1}$) képzett molaritás dimenziójú, ún. „effektív koncentráció" szolgál. Ez tulajdonképpen az intermolekulás katalizátor ahhoz szükséges koncentrációja, amely az intramolekulás reakcióban megfigyelttel megegyező elsőrendű sebességi állandót eredményezne. Az effektív molaritás tartománya igen széles: néhány móltól több ezer mólig terjed, sőt egyes szerzők szerint a 10^{15} mólt is elérheti [4].

A mechanizmusvizsgálatok korábbi eredménye túlnyomórészt vizes oldatokban lejátszódó reakciókra vonatkoznak, főleg azért, mert a sebesség pH-függése, az oldószer deutérium izotópeffektusa, a sebességi állandóknak a kilépő csoportok (főként vizes oldatokra ismeretes) pK_a értékeivel való korrelációja (Brönsted-összefüggés) [2d] a mechanizmus, illetve katalízistípus felderítésének értékes eszköze.

Számos acilezéses reakció (ipari méretben is) azonban nem vizes közegben, hanem más (prótikus vagy aprótikus) oldószerben megy végbe. Milyen következményekkel jár, ha egy acilátviteli reakció közege *prótikusról aprótikusra* változik? Elsősorban a reakciósebesség módosul, mert megváltoznak a reaktánsok és az átmeneti állapot szolvatációs viszonyai. Előtérbe kerülnek a hidrogénhidas komplexek, ami főként a protonátvitellel kapcsolt általános sav-, ill. általános báziskatalízis esetében fontos, mivel a katalitikus funkció hatékonyságát már nem a bázicitás, hanem a hidrogénhídképzési készség határozza meg [5]. Reakció előtt a támadó reagensnek deszolvatálódnia kell, ami energiaemésztő folyamat. Ha a katalitikus csoport elektromosan töltött (pl. karboxilátion), a szolvátburok hiánya nagymértékben megnöveli reakciókészségét: az oldószert protikusról aprotikusra változtatva, pl. az acetátion nukleofil reakciókészsége (észter karbonil szénatommal szemben) öt nagyságrenddel növekszik meg [6]. Ez viszont a nukleofil típusú katalízis szempontjából fontos. A közeg protikusról aprotikusra történő felcserélése megváltoztathatja a katalízis jellegét és ezzel hatékonyságát, sőt a végtermék minőségét is (lásd **10a**).

A felsorolt okoknál fogva a vizes oldatokra már ismert mechanizmusú reakciókat az utóbbi időben aprotikus közegben újravizsgálták. A kutatás során megkülönböztetett figyelmet fordítottak a következő kérdésekre:

1. A szubsztitúció S_N2-szerű, szinkron folyamat-e vagy intermedier képződésével járó reakció?
2. Az utóbbi esetben milyen tényezők befolyásolják az intermedier felépülését és bomlását?
3. Milyen a katalízis mechanizmusa és hogyan függ ez a körülményektől?

Az intermedier képződése és bomlása

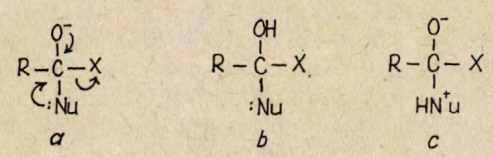
Kémiai reakciók direkt mechanizmus szerint vagy intermedieren át haladhatnak és rendszerint felmerülő probléma, hogy egy adott folyamatban a két lehetőség közül ténylegesen melyik érvényesül. Különösen éles vita alakult ki észterek aprotikus közegű aminolízisének mechanizmusával kapcsolatosan: direkt (S_N2-szerű), ciklikus átmeneti állapoton, valamint tetraéderes intermedier reverzibilis képződésén áthaladó reakcióutakat tételeztek fel [7].

Annak ellenére, hogy eddig közvetlenül bizonyítani nem sikerült, közvetett bizonyítékok alapján — mind aprotikus oldószerben [7], mind vízben [8] — legvalószínűbbnek az intermedier reverzibilis képződése látszik,

$$R-CO-X+Nu \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_2} \text{Termékek}$$

$$X = OR,\ OAr,\ Hal,\ OAc,\ NR_1R_2$$

amelyben a központi szénatom sp^3 hibridizált (**3**), mint az orto-észterekben. Sebesség meghatározó lehet az intermedier képződése vagy bomlása. A reverzibilis képződés folytán a bomlás kétirányú: kiindulási anyagokhoz (k_{-1}) és termékekhez (k_2) vezető reakció. Az intermedier a támadó nukleofil jellegétől függően negatív töltésű, töltés nélküli vagy ikerionos (**3a—c**):



(3)

a b c

X = OR, OAr, Hal, OAc, NR_1R_2

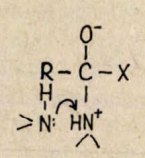
Legstabilisabb a töltés nélküli (**3b**), termékirányú bomlásra leghajlamosabb a negatív töltésű (**3a**) intermedier. Az utóbbiban ugyanis mind a negatív töltésű oxigén, mind a karbonil szénatomhoz kapcsolódó nukleofil kötetlen elektronpárja előmozdítja a távozó (X) csoport anionként való kilépését.

Észteraminolízis során az ikerionos forma (**3c**) keletkezik, amely sebesség meghatározó lépésben szolgáltat termékeket. Ilyen szerkezet esetén a fordított reakció sebessége (k_{-1}) mindig nagyobb, mint a termékirányú bomlásé (k_2), mivel stabilis aminmolekula kilépésével jár. Az ammóniumion protonvesztése a termékirányú bomlásnak kedvez, egyrészt mivel a fordított reakciót akadályozza (negatív töltésű amin kilépése energetikailag kedvezőtlen), másrészt mivel (**3a**)-hoz hasonló szerkezet alakul ki, amelynek termékirányú bomlása — a fenti okok miatt — kedvezményezett.

A sebességmeghatározó lépést gyorsíthatja minden olyan tényező, amely az intermedier (**3c**) ammóniumprotonját eltávolítja, vagy legalább lazítja.

Intermolekulásan deprotonálhat

a) egy második *amin*-molekula; az első nukleofilként, a második általános bázisként hat (**4**):



(4)

Ebben az esetben a reakció kinetikai egyenletében az aminra másodrendű tag is megjelenik [7]:

$$-\frac{d[\text{észter}]}{dt} = k[\text{észter}] =$$

$$= (k_2[\text{amin}] + k_3[\text{amin}]^2)[\text{észter}].$$

A másodrendű tag nem lehet amindimerizáció következménye, mivel ugyanazon oldószerben rossz kilépőcsoportot (*p*-toliloxi) tartalmazó észterek kinetikusan harmadrendűek, jó távozókészségű csoportot (*p*-nitro-fenoxi) tartalmazó észterek — amelyek aminolízise nem igényel aminkatalízist — pedig másodrend szerint reagálnak (a harmadrendű tag nem mutatható ki). Az alkalmazott koncentráció viszonyok (10^{-5}M észter) mellett tel jesen valószínűtlen, hogy az észter jellege olyan mérvű oldatpolaritás-változást eredményezne, amelyik akár az amin monomerjének asszociációját, akár dimerjének disszociációját kiváltaná;

b) katalizátor szerepet betöltő, a reagenstől minőségileg különböző protonakceptor (pl. *terc*-amin, karboxilátion). Ebben az esetben a katalizátor koncentrációja is megjelenik az aminolízis kinetikai egyenletében [7]:

$$-\frac{d[\text{észter}]}{dt} = k[\text{észter}] =$$

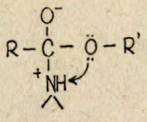
$$= (k_1[\text{amin}] + k_2[\text{amin}]^2 + k_{\text{kat}}[\text{kat.}][\text{amin}])[\text{észter}].$$

c) az oldószer, amennyiben protonakceptor tulajdonságú. Ha ez a helyzet, a kinetikai egyenletben az aminra másodrendű tag nem jelenik meg (a deprotonáláshoz nincs szükség második aminmolekulára). Valóban, a *p*-nitro- és a *p*-ciano-fenil-acetát aminolízise klórbenzolban pirrolidinnel kinetikusan harmadrendű, míg a protonakceptor jellegű acetonitrilben másodrendű reakció [7]. Az oldószer deprotonáló készsége azonban függ az észterből távozó csoport jellegétől: az erősen bázikus kilépő csoportot tartalmazó fenil- és *p*-tolil-acetát pirrolidinnel kinetikusan harmadrend szerint reagál mindkét oldószerben [7]. Viszont az acetonitrilben harmadrendű kinetika szerint aminolizálódó aril-acetátok (benzoátok) tioanalógjai — kilépő csoportjuk kisebb bázicitása miatt — kinetikailag másodrend szerint reagálnak ugyanazon aminokkal [9]. A *p*-klór-fenil-acetát reakciójában — a távozó csoport közepes bázicitása miatt — mind a másod- mind a harmadrendű sebességi állandó észlelhető az előbbi két oldószerben [7].

Szomszédcsoport részvétele az intermedier bomlásában

Intramolekulásan deprotonálhat (aprotikus apoláris közegben)

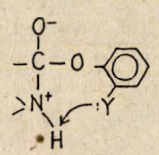
a) a távozó csoport kötetlen elektronpárral rendelkező atomja (**5**):



(5)

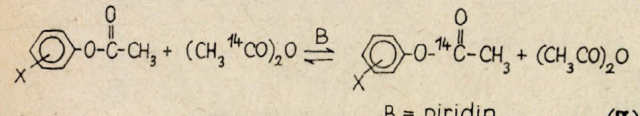
ez azonban az eddig vizsgált aminolízisek alapján nem valószínű. Ilyen mechanizmus esetén ugyanis elsősorban a protonmegkötésre hajlamosabb (erősen bázikus) kilépő csoportot tartalmazó észterek aminolízisének kellene másodrendű kinetikát követnie aprotikus apoláris közegben; a valóságban viszont ezek az észterek kinetikai harmadrend szerint aminolizálnak klórbenzolban;

b) az acil- vagy a kilépő csoportban *megfelelő (orto) helyzetben* rögzített protonakceptor jellegű (:Y) szubsztituens (**6**):

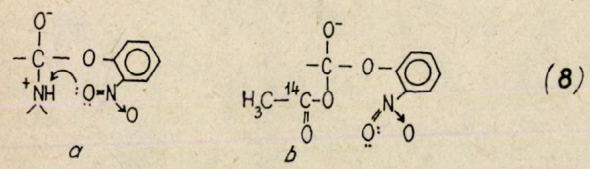


(6)

Az ilyen csoportot molekulán belüli helyzete különösen alkalmassá teszi arra, hogy általános bázisként hasson, még akkor is, ha intermolekulásan ilyen képességgel alig rendelkezik. Minthogy molekulán belüli csoport hatásáról van szó, a katalizált reakció kinetikai egyenlete másodrendű. Intramolekulás protonátvitelhez a 7- és 8-tagú gyűrűk kialakulása igen előnyös [10].



(7)

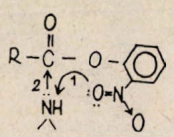


(8)

a b

^{14}C-Izotóppal jelzett ecetsavanhidriddel történő (7) acilcsere során az *o*- és *p*-nitrofenil-acetát reakciókészsége megegyezik [11], aminolíziskor (piperidinnel) az *orto*-izomer 15-ször gyorsabban reagál a *para*-izomernél [12]. Az utóbbi reakcióban ugyanis disszociációképes hidrogént tartalmazó intermedier képződik (8a), amelynek térszerkezete lehetővé teszi, hogy az *o*-nitrocsoport az ammóniumion protonjára lazítólag hasson, elősegítve ezzel a termékirányú bomlást. Téralkatában ez az intermedier megegyezik azzal, amely acilcsere során képződik (8b) [11], ez utóbbinál azonban nincs lehetőség belső hidrogénhíd révén kialakuló intramolekulás báziskatalízisre, ezért az *orto*- és *para*-izomer egyforma sebességgel reagál.

A katalízis elvileg elképzelhető, de a valóságban mégsem értelmezhető a *nukleofil támadás előtti* amin-proton eltávolítással (9),



(9)

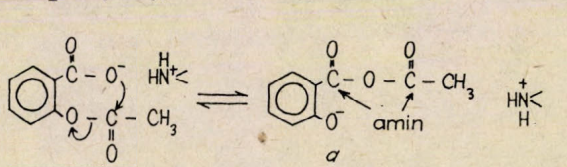
mivel ebben az esetben igen gyenge bázisnak (*o*-nitrocsoport) kellene protont lazítania, illetve leszakítania erősen bázikus aminról. Ez azonban ellentétben van azzal a szabállyal, amely szerint általános báziskatalízis létrejöttéhez a katalitikus funkció bázicitásának a deprotonálandó (ammónium) és a protonálandó (fenoxi) csoporté között kell lennie [13]. A gyenge protonakceptor nitrocsoport az ammóniumion protonját képes leszakítani vagy legalább lazítani, de az erősen bázikus reagens aminét nem. Éppen ezért katalitikus hatását a *nukleofil támadás után* fejti ki (6, 8a).

A másik példa az intramolekulás katalízisre az alkoxicsoport hatása a reakciókészségre az előbbi két reakcióban. Acilcsere (7) során a (*p*-etoxi-karbonil-fenil)-acetát háromszor gyorsabban reagál az *orto*-izomernél [11], míg aminolízisben ismét megfordul a helyzet: az (*o*-metoxi-karbonil-fenil)-acetát 50-szer reakcióképesebb a *para*-izomernél [14]. A tényleges sebességnövekedés azonban még ennél is nagyobb. Az *orto*-szubsztitució ugyanis — mint az acilcseréből világosan kitűnik — harmadrészére csökkenti a reakciókészséget (térgátlás) s ennek figyelembevételével az *o*-metoxi-karbonil-csoport hatása aminolízisnél tulajdonképpen nem 50- hanem 150-szeres sebességnövekedést eredményez. Tekintve, hogy a karbonil-oxigén bázicitása vizes oldatban csekély, a jelentős gyorsító hatás az aprotikus oldószerben jelentkező hidrogénhídképző készség következménye [5]. Az *o*-nitro- és az (*o*-metoxi-karbonil)-csoport eltérő katalitikus hatásának magyarázata pedig különböző hidrogénhídképző hajlamukban keresendő.

Hasonló okoknál fogva az (*o*-piperidino-karbonil-fenil)-acetát piperidinolízise klórbenzolban mintegy 80-szor gyorsabb, mint a *p*-szubsztituált vegyületé. Az *o*-szubsztituens sztérikus hatásának figyelembevételével a tényleges gyorsító hatás ennek többszöröse [15].

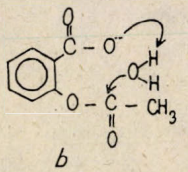
Azon túlmenően, hogy ezek az eredmények a tetraéderes intermedier képződésének újabb bizonyítékai, az intermolekulás katalízisnek a peptidszintézisben közvetlen gyakorlati jelentősége is van. Egyrészt magyarázatát adja a védett aminosavak (*o*-nitro-fenil)-észtereinek a *p*-izomerekét peptidszintézisekben felülmúló reakciókészségének, amelynek értelmezését eddig más módon kísérelték meg [16]. Másrészt elvi megoldást kínál a peptidképzéssel párhuzamos racemizáció csökkentésére, ill. kiküszöbölésére. Az „aktivált" aminosavészterek peptidszintézisekben való használatának fő problémája ui. az amidképzéssel versenyző racemizáció: ha egy észter jó kilépő csoporttal aktivált, nemcsak az amidképzés, hanem a racemizáció sebessége is megnövekszik [17]. A kérdés megoldása olyan szerkezetű észterekkel kísérelhető meg, amelyek mérsékelt távozókészségű csoportja kedvezőtlen a racemizációhoz (oxazolonképzés), de intramolekulás általános báziskatalízis lehetősége miatt az amidképzést gyorsítja.

Az O-acetil-szalicilsav-molekulában a karboxilcsoport van megfelelő térhelyzetben ahhoz, hogy intramolekulásan katalizálja a karbonil szénatomon lejátszódó reakciókat. Érdekes módon azt figyelték meg, hogy vizes oldatban a karboxilcsoport valóban katalizálja az O-acetil-szalicilsav hidrolízisét [18], aminolízisét azonban nem [19]. Újabb vizsgálatok eredménye szerint viszont, aprotikus közegben a karboxilát az aminolízis sebességét kb. tízezerszeresére növeli [20]. A karboxilátcsoport molekulán belüli nukleofil reakcióval valószínűleg igen reakcióképes vegyes anhidridet képez (10a),



a

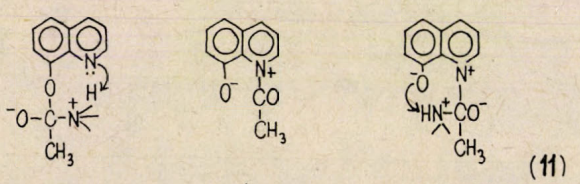
(10)



b

amely gyors folyamatban reagál az aminnal. A mechanizmus egyik döntő bizonyítéka, hogy N-acetil-amin, mint főtermék mellett N-szalicoil--amint is sikerült kimutatni, ami csak vegyes anhidrid (**10a**) képződésével magyarázható. Az amin támadása a vegyes anhidrid két karbonilszénatomján nem egyforma valószínűséggel következik be, ezért nem is várható, hogy a két lehetséges acil-amin összemérhető mennyiségben képződjék. Polarizációs és sztérikus okoknál fogva túlnyomórészt acetil-amin keletkezik. Vizes oldatban (pH > >7) a karboxilátcsoport hidratált és valószínű, hogy a hidrátburok akadályozza a vegyes anhidrid képződését, ezért az aminolízisnél katalízis nem lép fel. Hidrolíziskor a karboxilátcsoportot körülvevő hidrátburok egyúttal reagens is, s a karboxilát általános báziskatalízis révén gyorsítja a reakciót (**10b**) [14].

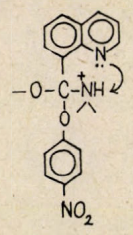
A 8-acetoxi-kinolin gyűrűs *terc*-nitrogénatomja elvileg szintén általános bázisként (**11a**), vagy nukleofilként (**11b**) hat [21]:



a *b* *c* (11)

Az intramolekulás katalízist jelzi, hogy az aminolízis klórbenzolban is kinetikailag másodrendű (a naftalin-analóg reakciója harmadrendű). Mivel a *terc*-nitrogénatom a C-2 helyzetbe történő metilcsoport beépítés után is megőrzi katalitikus aktivitását az aminolízis reakcióban, a katalízis csak általános bázis jellegű lehet [22]. A nukleofil katalízishez szükséges O→N acilvándorlást (acilátvitelt) a 2-metilcsoportnak gátolnia kell, ami a nitrogénatom katalitikus aktivitásának elvesztését jelentené. Emellett nukleofil katalízis esetén a megfigyeltnél sokkal nagyobb katalitikus hatásnak kellene mutatkoznia, mert az igen reakcióképes N-acilammóniumvegyület aminolízise a fenoxid-oxigén hatására intramolekulásan általános báziskatalizált lenne („szériakatalízis") (**11c**).

További, bár közvetett bizonyíték a katalízis típusára, hogy a 8-kinolinkarbonsav-(*p*-nitro-fenil)-észter aminolízise is katalizált. A szerkezetből adódóan ennél a vegyületnél csak általános báziskatalízis léphet fel (**12**),



(12)

nukleofil katalízis nem (nincs lehetőség O→N acilvándorlásra).

Az aprótikus dipoláris acetonitrilben a 8-acetoxi-kinolin *n*-butilaminolízise [14] 80-szor lassúbb, mint vízben [21]. Viszont a 8-kinolinkarbonsav--(*p*-nitro-fenil)-észter összemérhető sebességgel aminolizálódik a két oldószerben. A 8-acetoxi--kinolin gyorsabb reakciója vízben azzal magyarázható, hogy a víz közvetíti a proton átvitelét [17] („proton relay") az ammóniumionról a *terc*-nitrogénatomra (**11a**). Molekula modellekből *(Fischer—Hershfelder)* arra következtetnek, hogy a 8-kinolinkarbonsav-(*p*-nitro-fenil)-észterből az amin támadására kialakult tetraéderes intermedier (**12**) kedvező konformációjában a kinolinnitrogén kötetlen elektronpárjának pályája az ammóniumion és a negatív töltésű oxigénatom közé zárt s így a protont át tudja „vezetni" az ammóniumnitrogénről a negatív töltésű oxigénre [17]. Az intermedier rotációja a katalízishez, azaz a proton átvezetéséhez kedvező helyzetbe kinetikusan szignifikáns lehet. Érdekes úgy okoskodni, hogy a protonátviteli folyamatban résztvevő csoportok között, szoros térközelségük miatt, oldószer-molekulák már nem férnek el („sztérikus deszolvatáció"). A protonátvitelt tehát vízmolekulák nem közvetíthetik s így a reakciósebesség vízben és aprotikus oldószerben összemérhetővé válik.

A 8-acetoxi-kinolin molekulageometriája ilyen „proton slide" katalízist [17] nem enged meg, ezért a víz résztvesz a protonátvitelben: a reakció vízben gyorsabb, mint acetonitrilben.

A tetraéderes intermedier képződését általánosan elfogadják észterek, amidok, anhidridek és savhalogenidek nukleofil reakcióira, abból azonban, hogy közvetlen kimutatása fizikai módszerekkel sem sikerült, következik, hogy koncentrációja a reakció folyamán végig rendkívül kicsi. Képződésének feltételezése sztereokémiai konkluziókhoz is vezetett: elméletileg lehetséges kilenc különböző „gauche" konformerjének mindegyike rendkívül szelektív módon bomlik, meghatározva a végtermék térszerkezetét. A szelektív bomlást az oxigénatomok magányos párjainak pályái irányítják [23].

Észter—oxigénatom részvételével bekövetkező reakciók

Ellentétben a nukleofil reakciók nagy változatosságával, a feltehetően *karboniloxigén részvételével* lejátszódó folyamatoknak csak néhány klaszszikus példáját említi a szakirodalom [24].

Acilhalogenidek reakciója karbonsavszármazékokkal általában acilcsoportcsere (**13**):

$$\mathrm{R-CO-Hal + R'-CO-Y} \rightleftharpoons \mathrm{R'-CO-Hal + R-CO-Y.} \qquad (13)$$
$$\mathrm{Y = OH,\ OR,\ OAc,\ NR_1R_2}$$

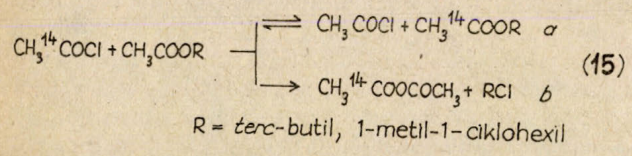
Az ilyen folyamatok mechanizmusára rendkívül kevés adat áll rendelkezésre. Valószínűnek látszott, hogy a savhalogenid által az Y csoporton történő direkt acilezésnél kedvezőbb a karboniloxigén támadása a savhalogenid elektrofil szénatomján [24].

Ha savhalogenid és észter reagál, az acilcserén kívül anhidrid és alkil-klorid képződésével járó reakció is bekövetkezhet (**14**):

$$\mathrm{R-COHal + R'-CO-OR'' \rightarrow R-COOCOR' + R''Hal} \qquad (14)$$

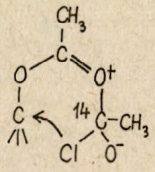
Általános volt az a nézet, hogy amennyiben az észter *alkilhasadásra* képes, *nem* (13) *acilezés*, hanem (14) *anhidridképződés* következik be [24]. Izotópos módszerrel végzett vizsgálatok e felfogás módosítását tették szükségessé.

Acetil = 1 = ^{14}C = klorid és *terc*-észterek kölcsönhatása során ugyanis a (13) és (14) reakció egyaránt lejátszódik [25] nitrometánban (15):



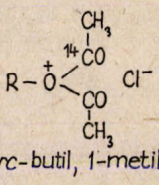
Apoláris oldószerben (benzol) sem a (**15a**), sem a (**15b**) reakció nem következik be, acilcsere (**15a**) nitrometánban is csak addig, amíg acetil-klorid és észter van a rendszerben; ti. a (**15b**) folyamat megfordíthatatlan (az anhidrid szimmetriája miatt a fordított reakció jelzett észterhez vezetne), az anhidrid és az észter között pedig acilcsere nem figyelhető meg.

Ha a (**15b**) reakció valóban az észter karbonil-oxigén atomjának a támadásával indul a savhalogenid karbonil szénatomján, mint azt korábban feltételezték [24], akkor


(16)

a (**15b**), ill. (**15a**) reakció következhet be attól függően, hogy a (**16**) ütközési komplexben a klóratom vagy a negatív töltésű oxigén kerül kedvező helyzetbe a *terc*-szénatom támadásához. Ennek a mechanizmusnak az a gyengesége, hogy egy sztérikusan gátolt szénatomon történő támadást tételez fel, továbbá, hogy a (**15a**) acilcsere csak többszörös kötéshasadással jöhetne létre. Emellett az ütközési komplexben a két acilcsoport még átmenetileg sem kerülhet egyenértékű helyzetbe, ami pedig az izotópos cserereakció bekövetkezésének feltétele [26].

Ha azonban az észter alkiloxigén atomja vesz részt a reakcióban,


(17)
R = terc-butil, 1-metil-1-ciklohexil

akkor a (**15a**) és (**15b**) reakció a (**17**) közös intermedieren át játszódhat le: alkilhasadáskor a (**15b**), acilhasadáskor a (**15a**) folyamat következik be. Nincs szükség a gátolt *terc*-szénatomon történő „intrakomplex" nukleofil támadás feltételezésére, mint a (**16**) ütközési komplex esetében, sőt az izotópcsere feltétele is adott: a jelzett és nem jelzett acilcsoportok teljesen egyenértékű helyzetben vannak.

A párhuzamosan végbemenő (**15a**) és (**15b**) reakció egyrészt érdekes példája a *terc*-észter alkiloxigén atomja nukleofil reakcióképességének, másrészt a fent említett általános felfogással szemben azt bizonyítja, hogy *acilcsoportcsere* észterek és savhalogenidek közötti reakcióban akkor is bekövetkezik, ha az észter *alkilhasadásra* hajlamos.

A kézirat beérkezett: 1978. szept. 11.

IRODALOM

[1] *Bruice, T. C.—Benkovic, S. J.:* Bioorganic Mechanism. New York, Benjamin, W. A., 1966. I. kötet, 2 old.
[2] *Bender, M. L.:* Mechanism of Homogenous Catalysis from Protons to Proteins. New York, Wiley, J. and Sons, 1971. a) 95 old., b) 147 old., c) 281 old., d) 74 old.
[3] *Lappert, M. F.:* J. Chem. Soc., *1962*, 542.
[4] *Milstien, S.—Cohen, L.:* J. Am. Chem. Soc., *94*, 9158 (1972).
[5] *Su, C.—Watson, J. W.:* J. Am. Chem. Soc., *96*, 1854 (1974).
[6] *Bruice, T. C.—Turner, A.:* J. Am. Chem. Soc., *92*, 3422 (1970).
[7] *Menger, F. M.—Smith, J. H.:* J. Am. Chem. Soc., *94*, 3824 (1972).
[8] *Shatterthwaite, A. C.—Jencks, W. P.:* J. Am. Chem. Soc., *96*, 7018 (1974).
[9] *Kőmives—Márton—Dutka:* J. Prakt. Chem., *318*, 248 (1976).
[10] *Gandour, R. M.:* Tetrahedron Letters, *1974*, 295.
[11] *Dutka—Márton—Kőmives:* Radiochem. Radional. Letters, *1977*, 197.
[12] *Kőmives—Márton—Dutka:* Z. Naturforsch., *32b*, 1359 (1977).
[13] *Jencks, E. P.:* J. Am. Chem. Soc., *94*, 4731 (1972).
[14] *Kőmives—Márton—Dutka:* (közlés alatt).
[15] *Kőmives—Márton—Dutka:* React. Kinet. Catal. Lett., *4*, 43 (1976).
[16] *Bodanszky—Fink—Funk—Kondo—Lin—Bodanszky:* J. Am. Chem. Soc., *96*, 2234 (1974).
[17] *Bruice, P. Y.—Bruice, T. C.:* J. Am. Chem. Soc., *96*, 5533 (1974).
[18] *Fersht, A. R.—Kirby, A. J.:* J. Am. Chem. Soc., *90*, 5826 (1968).
[19] *St. Pierre, T.—Jencks, W. P.:* J. Am. Chem. Soc., *90*, 3817 (1968).
[20] *Kőmives—Márton—Dutka:* Chem. Ind., *1975*, 567.
[21] *Maugh II., T.—Bruice, T. C.:* J. Am. Chem. Soc., *93*, 6584 (1971).
[22] *Kőmives—Márton—Dutka:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *88*, 183 (1976).
[23] *Deslongchamps—Atlani—Fréhel—Malaval:* Can. J. Chem., *50*, 3405 (1972).
[24] *Satchell, D. P. N.:* Quart. Rev., *17*, 160 (1963).
[25] *Márton A. F.—Dutka F.:* Radiochem. Radional. Letters, *1971*, 185.
[26] *Márton A. F.—Dutka F.:* Radiochem. Radioanal. Letters, *1971*, 129.

РЕЗЮМЕ

На основе новейших результатов исследований проведена дискуссия характерных свойств тетраэдрических промежуточных продуктов, образующихся обратимо в реакциях нуклеофильного замещения производных карбоновых кислот, а также в зависимости от этих свойств дискуссия типов и механизмов катализа реакций и действия растворителя на механизм реакций и реакционноспособность.

SUMMARY

The characteristic features of the tetrahedral intermediate formed reversibly in the nucleophilic substitution reactions of carboxylic acid derivatives, the mechanism of catalysis of the reactions as the function of structure of the intermediate, as well as the effect of the solvent on the reactivity and reaction mechanism are discussed on the basis of the recent research in this field.

A sztereokémia újabb eredményei

NÓGRÁDI MIHÁLY*

Összefoglalónkban a legutóbbi 15—20 év legfontosabb eredményeiről és irányzatairól kísérelünk meg áttekintést adni. Ismertnek tételezzük fel a klasszikus sztereokémiát és a konformáció analízis alapjait. Az első részben vázoljuk a sztereokémia modern fogalomrendszerét és a sztereoizomérek néhány újabban felfedezett típusát. A második részben a molekulák konformációs mozgékonysága terén szerzett újabb ismeretekről számolunk be és végül a harmadikban, igen röviden a sztereoszelektivitással foglalkozunk.

Fogalmak, nómenklatúrák

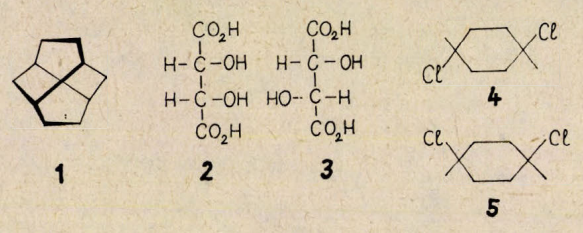
Alapfogalmak

Az újabb, de sajnos még nem teljesen elterjedt szóhasználat szerint a *szerkezet (struktúra)* megjelölés egy adott molekula teljes jellemzését jelenti, beleértve a térszerkezetet is. Az atomok egymásutániságát, a térbeli elrendezkedés nélkül, a *konstitúció* adja meg. A sztereokémia a konstitúción túlmenő meghatározásokkal (pl. sztereoizoméria) és jelenségekkel (pl. sztereoszelektivitás) foglalkozik.

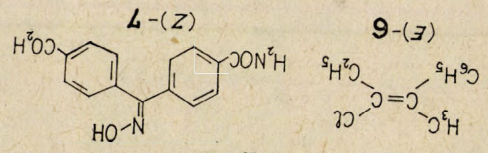
Egy korábbi javaslatot felelevenítve a sztereoizoméria fogalomkörén belül, *Kahn, Ingold* és *Prelog* [1] nyomán azokat a molekulákat, amelyek tükörképe nem hozható fedésbe az eredetivel *királisaknak* nevezzük. A legtöbb királis molekula minden molekuláris szimmetriaelemet nélkülöz, de szép számmal akadnak közöttük szimmetrikusak is (pl. 1. ábra, **1**, melyben három egymásra merőleges kétfogású szimmetriatengelyt is találunk). Utóbbiakat azelőtt diszimmetrikus molekuláknak neveztük.

Mislow nyomán [2] a diasztereoizoméria a hagyományosnál tágabb értelmet kapott: diasztereomerek azok az azonos konstitúciójú nem-azonos vegyületek, amelyek viszonya nem tükörképi. Régebben csak a több kiralitáselemet (pl. aszimmetriacentrumot) tartalmazó vegyületek nem-tükörképi viszonyú sztereoizomér párjait (pl. **2** és **3**) nevezték diasztereomereknek, míg újabban nem-királis (akirális) vegyületpárokat is ide sorolunk (pl. **4** és **5**). Többek között a geometriai izomérpárok (pl. a maleinsav és a fumársav) viszonya is diasztereomer.

Kahn, Ingold és *Prelog* [1] 1956-ban új és egyértelmű jelölésrendszert javasolt ismert abszolút konfigurációjú sztereoizomérek kiralitáselemeinek minősítésére. Egy-egy elemet (pl. centrumot) meghatározott szabályok szerint megvizsgálva azokhoz egyértelműen vagy az *(S)*, vagy az *(R)* betű rendelhető. Ezzel elavulttá váltak az összes régebbi konvenciók (D, L, d, l) kivéve az optikai forgatás irányát jelző (+) vagy (—) jelölést, amelyet továbbra is alkalmazhatunk, ha



1. ábra



2. ábra

a) kérdéses vegyület abszolút konfigurációja ismeretlen, vagy

b) több kiralitás-elemet tartalmazó jól ismert vegyülettípusok (pl. a borkősav, terpének stb.) esetében, amikor felesleges a részletes jellemzés.

Az új rendszer azt is lehetővé tette, hogy egyértelműen jelölhessük meg a geometriai izomérpárokat mégpedig a *(Z)* és *(E)* betűkkel. A volt *cisz*-olefinek, *szün*-oximok, hidrazonok és hasonlók legtöbbször (de nem szükségszerűen) a *(Z)* jelet kapják, míg izomérpárjaik az *(E)* jelet. Az elnevezési szabályok (bár itt nem írjuk le őket) egyszerűek és megszüntetik a régi nevezéktan kétértelműségét. Így pl. zavarba kerülhetünk, hogy a **6** ill. **7** vegyület (2. ábra) a *cisz*, vagy a *transz*, ill. a *szün*, vagy az *anti* izomer-e, míg *(E)*—*(Z)* besorolásuk egyértelmű.

Az új nomenklatúra részleteiről az irodalom [1,4] és a megfelelő IUPAC-szabályzat tájékoztat [3].

Topicitás

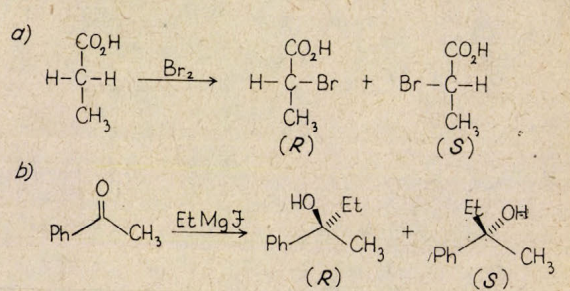
Kémiai átalakítások során fontos, hogy előre lássuk, vajon keletkezhetnek-e sztereoizomérek és ha igen, milyenek. Belátható, hogy sztereoizomérek:

a) azonos konstitúciójú csoportpárok egyikének új csoporttal való helyettesítésekor, vagy

b) akkor állhatnak elő, ha egy centrumhoz fűződő ligandumok számát növeljük (3. ábra).

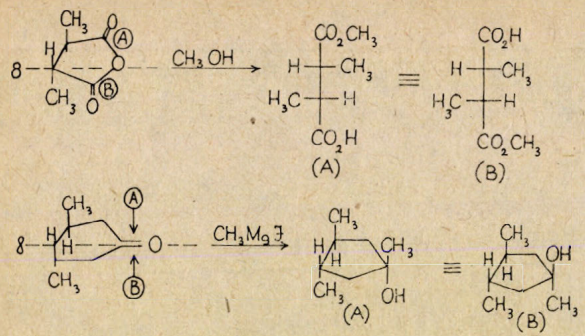
Az említett csoportok, ill. a b) esetben a centrumhoz kötődő ligandumok alkotta molekuláris sík szimmetriáját megvizsgálva levezethető a keletkező izomérek jellege.

Ha egy csoportpár vagy egy molekuláris felület oldala kétfogású forgási szimmetriatengely segítségével felcserélhető egymással, akkor ezeket a *homotóp* jelzővel jellemezhetjük. Ha egy homotóp csoportpár bármely tagját cseréljük ki új csoportra, mindig azonos molekulát kapunk, azaz nem keletkezhet több sztereoizomer. Ugyanerre az ered-



3. ábra. Sztereoizomérek keletkezésének két módja.

* MTA Alkaloidkémiai Kutatócsoport, Budapest



4. ábra. Homotóp csoportok és felületek

ményre vezet a homotóp felületekre történő addíció is: az addíció mindkét irányból (A vagy B) azonos terméket ad (4. ábra. A szaggatott vonal a szimmetriatengelyt jelzi, A és B az egyes csoportokat és oldalakat, ill. a reakciójuk során képződött termékeket).

Ha a csoportpár, ill. felület szimmetria-eleme csak egy szimmetria-sík, akkor előbbieket *enantiotóp* csoportoknak, ill. felületnek nevezzük. Átalakulásaikból (amennyiben a belépő egység nem tartalmaz kiralitáselemet) enantiomer párok erednek (5. ábra. A szaggatott vonal a szimmetriasíkot jelzi. A ciklopentanon-származék szimmetriasíkja maga a gyűrű).

Ha végül a csoportokat, ill. felületeket nem kapcsolja össze semmilyen szimmetria-elem, akkor *diasztereotóp* csoportokról, ill. felületekről beszélünk. Reakcióik során diasztereomer párok állnak elő (6. ábra).

A topicitás fogalmának az NMR spektrumok értékelésénél is jelentős szerepe van [4].

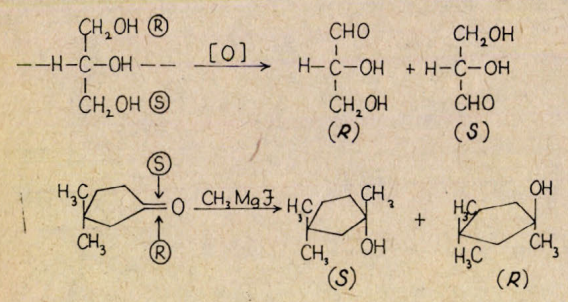
Újfajta sztereoizomérek

A már jól ismert, főként kiralitáscentrumokból felépített sztereoizomérek mellett sok új típust fedeztek fel, ezekből néhány a 7. ábrán látható. Legtöbbjük valamilyen módon a molekulák gátolt mozgékonyságával kapcsolatos. Ilyenek az ún. „kint-bent" izomérek. Ha $n > 8$, ezek már egymásba alakulhatnak. A királis *(E)*-cikloalkének közül csak az *(E)*-ciklooktén rezolválható.

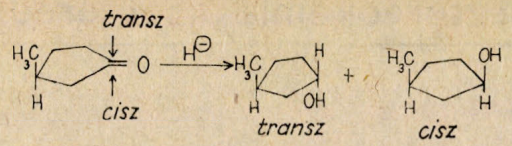
A 8 és 9 tripticén-kinon származékok dimetil-**-benzil csoportjának rotációja, valamint a 10 és 11** oxaziridinek nitrogén-inverziója olyannyira gátolt, hogy elválaszthatók.

Dinamikus jelenségek

A *Barton* által az 50-es években kezdeményezett konformáció-analízis hívta fel a figyelmet az egyszeres kötések körüli elfordulás során keletkező alakzatok, azaz konformerek jelentőségére. Megis-



5. ábra. Enantiotóp csoportok és felületek



6. ábra. Diasztereotóp csoportok és felületek

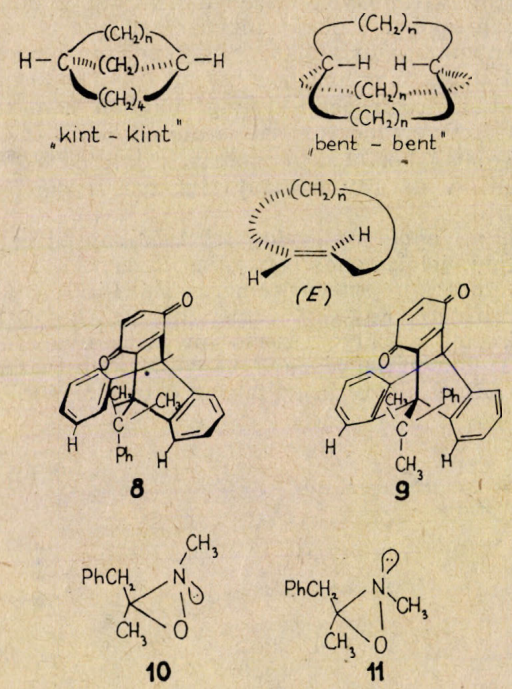
mertük a legfontosabb vegyület-típusok energetikailag legkedvezőbb konformációit, és azt is, hogy nagy vonalakban hogyan függ össze a vegyületek reaktivitása és konformációja. E korszak kezdetén bár tisztában voltak azzal, hogy az egyes konformerek egymásba alakulása aktiválási energiát vesz igénybe, azaz közöttük energia-gát van, igen ritkán ismerték e gát nagyságát. Utóbbiak meghatározására az NMR-spektrumok hőmérsékletfüggésének tanulmányozása adott a kezünkbe igen hatékony eszközt [5]. Ezáltal lehetővé vált a legkülönbözőbb közepes sebességű intramolekuláris mozgások (rotációk, inverziók, gyűrűátfordulások) kinetikai vizsgálata és ma már ezek legfontosabb típusaira nézve ismerjük az aktiválási szabad entalpiákat ($\triangle G$).

A 8. és 9. ábrán néhány jellegzetes mozgásformát és a hozzájuk tartozó $\triangle G$ értékeket foglaltuk összsze (kJ · mol^{-1} egységekben).

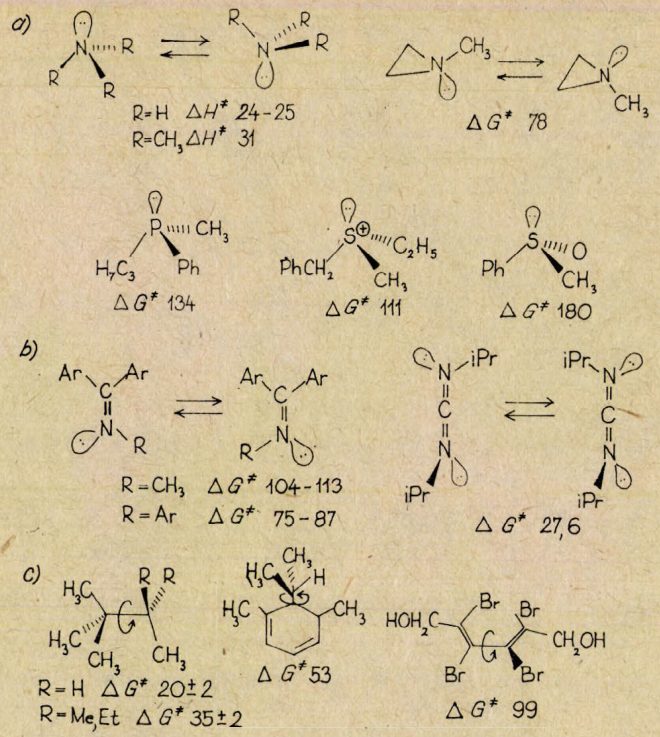
Látható, hogy a nitrogén ún. *konfigurációs* (vagy piramidális) *inverziója* (*8a* ábra) rendkívül gyors folyamat, de jelentősen lelassulhat, ha a síkbeli átmeneti állapot felvételét két kötés szögének rögzítése gátolja, vagy a nitrogénhez elektronvonzó csoport, pl. klór vagy oxigén (ld. **4** és **5**) csatlakozik.

A hasonló geometriai elrendezésű foszfinok, szulfóniumsók és szulfoxidok konfigurációja szobahőmérsékleten stabil, a felírt vegyületek enantiomerjei elválaszthatók.

Közismert, hogy az sp^2 hibridállapotú nitrogént tartalmazó geometriai *(E—Z)* izomériát mutató vegyületek konfigurációja általában stabil. Kellő erősségű elektronvonzást biztosító szubsztituensek



7. ábra. A sztereoizoméria néhány újabb fajtája



8. ábra. Intramolekuláris mozgások (1)
a) konfigurációs inverzió, *b)* C-N kötések körüli rotáció, *c)* C-C kötés körüli gátolt rotáció

esetén e vegyületek is mozgékonnyá válhatnak (8*b* ábra). Nemrégiben sikerült kimutatni, hogy a karbodiimidek gyorsan egymásbaalakuló enantiomer alakok keverékei.

Kivéve a ma már régen ismert atrop-izomer bifenilek esetét, a szén—szén egyes kötések körüli rotáció igen gyors és ezért megfontolásainkban ezt figyelmen kívül szoktuk hagyni. A 8*c* ábrán bemutatott példákból kitűnik, hogy erősebb térbeli gátlás esetén a forgás jelentősen lelassul. Külön említendők azok az esetek, ahol a rotációt a mezoméria következtében kialakuló parciális kettős-kötés akadályozza (9*a* ábra). Emiatt pl. az amid-csoporthoz csatlakozó kötések gyakorlatilag egy síkban helyezkednek el, s e tény jelentős a polipeptidek konformációjának értelmezésekor.

Sachse már a múlt században feltételezte, hogy a monoszubsztituált ciklohexán származékok két különböző, a szubsztituenst mai elnevezés szerint axiális és ekvatoriális állásban tartalmazó alakban fordulhatnak elő. Szétválasztani nem sikerült őket és az újabb időkben a gyűrűátfordulásra meghatározott energia-gátak értékéből következtetünk, hogy ez nem is lehetséges.

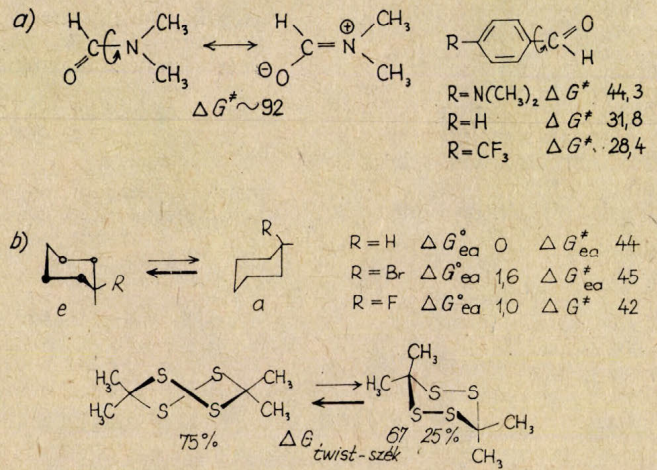
A konformációs analízis régebbi eredményeiből már tudjuk, hogy a szubsztituensek ekvatoriális helyzete kedvezőbb, mint az axiális, de a 9*b* ábrán feltüntetett $\triangle G^\circ$ értékből kitűnik, hogy a különbség sokszor nem túl nagy. Ugyancsak elfogadott, hogy a kád-alak jóval (a ciklohexán esetében pl. mintegy 23 kJ·mol^{-1}-el instabilabb, mint a székforma, de vannak kivételek is (ld. 9*b* ábra).

Újabban nagy figyelmet fordítanak a konformációs átalakulások részleteinek megismerésére. A 10. ábrán a ciklohexán szék—szék átfordulásának (C⇌C) elméleti számítások útján meghatározott módját vázoltuk. A nyilak a jelzett (o, ill. •) szénatomok elmozdulási irányát mutatják. A TB (twist boat, azaz csavart kád) forma metastabilis konformer, százalékos aránya szobahőfokon $<0{,}01\%$.

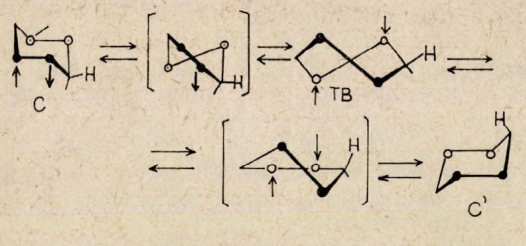
Ma már nemcsak a ciklohexán, hanem a közepes tagszámú gyűrűk konformációja és mozgékonysága is jól ismert [4,6].

Megjegyezzük, hogy a dinamikus NMR-spektroszkópia olyan folyamatok tanulmányozására alkalmas, melyek aktiválási szabad entalpiája ($\triangle G$) legalább 25—30, de legfeljebb 95—110 kJ·mol^{-1}. E határ alatt egyszerű molekulák esetén az infravörös és a rövidhullámú spektroszkópia, felette pedig a hagyományos kinetikus módszerek (pl. forgatóképesség mérés) jöhetnek szóba. Sztereoizomérek preparatív elválasztása általában csak akkor sikerül, ha azok egymásba alakulásának energia-gátja több mint 110—130 kJ·mol^{-1}.

A konformációs változások energia-gátjának nagysága nemcsak elméleti érdekességű, hanem igen hasznos akkor, ha egy-egy reakció kimenetelét térbeli hatásokkal kívánjuk magyarázni. Ennek csak akkor van kellő súlya, ha az összehasonlításra kerülő konformációk alapállapotú szabadentalpia különbsége ($\triangle G^\circ$) és/vagy az őket elválasztó energia-gát ($\triangle G$) összemérhető a vizsgált reakció aktiválási szabadentalpiájával.



9. ábra. Intramolekuláris mozgások (2)
a) részleges kettős kötések körüli rotáció, *b)* gyűrűinverzió



10. ábra. A ciklohexán gyűrűinverziójának mechanizmusa

Sztereoszelektivitás

Adott reakcióban keletkezhető sztereoizomérek száma és minősége egyszerűen levezethető és a topicitás fogalomkörének alkalmazásával elméletileg is könnyen rendszerezhető. A konformációs analízis tapasztalatainak felhasználásával legtöbbször azt is megjósolhatjuk, hogy melyik sztereoizomér képződik túlsúlyban. A kvantitatív viszonyok elméleti előrejelzése sajnos még csak gyerekcipőben jár és a kívánt sztereoizomér maximális kitermelésének biztosítása egyelőre még inkább támaszkodik az intuícióra, mint tudományos megfontolásokra.

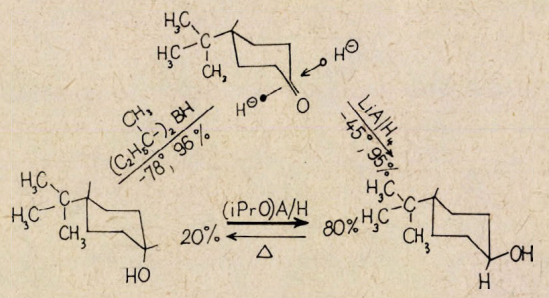
Aránylag könnyebb feladat több keletkezhető δ-diasztereomer közül az egyik túlsúlyának, azaz a *diasztereoszelektivitásnak* a biztosítása. Általános elv, hogy a reaktivitás és a szelektivitás ellentétesen mozgó sajátságok, azaz kevésbé reaktív (pl. nagy térkitöltésű) reagensekkel, ill. alacsonyabb hőfokon dolgozva jobb szelektivitás érhető el. Ezt példázza a 8. ábra. A lítium-alumínium hidriddel szemben az alulról jövő támadás a kevésbé gátolt, mivel nincs szomszédos axiális hidrogén. A távolabbi t-butil-csoport jelenlétét csak a nagy térkitöltésű reagens (di-sec-butil-bórhidrid) érzi meg, s így a felülről jövő támadás válik kevésbé gátoltá. Egyensúly beállítással (alsó nyíl) az axiális alkoholt ekvatoriálissá alakíthatjuk át (11. ábra).

Már a századforduló óta ismertek az *enantioszelektív* reakciók, azaz olyanok, amelyeknél:

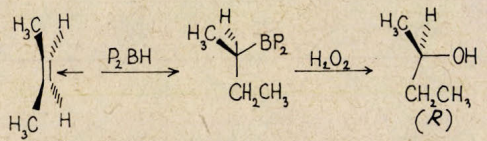
a) egy racém elegy egyik enantiomerje gyorsabban alakul át, mint a másik, vagy amikor

b) valamilyen enantióp molekularészt tartalmazó molekula átalakítása során az egyik enantiomert feleslegben nyerjük.

A szelektivitás biztosítására mindkét esetben elengedhetetlen valamilyen királis-eszköz [reagens, oldószer, katalizátor (pl. enzim)] alkalmazása. Az enzimek közreműködésével végrehajtott átalakítások teljes, vagy igen nagyfokú enantioszelektivitása közismert, de csak újabban sikerült nem enzimatikus rendszerekben az enantioszelektivitást gyakorlatilag is jelentős szintre emelni. Példa erre a *(Z)*-olefineknek (+)-α-pinén és diborán egyesítésével készített reagenssel (P_2BH) való hidroborálása, mely (peroxidos hasítás után) 9:1 arányt meghaladó enantioszelektivitással szolgáltatja az (R)-alkoholt (12. ábra).



11. ábra. Példa diasztereoszelektív reakcióra



12. ábra. Példa enantioszelektív reakcióra

Várható, hogy ezen a területen a közeljövőben olyan eredmények születnek, amelyeket már az iparban [pl. *(S)*-aminosavak szintézise] is alkalmazni fognak.

Még érintőlegesen sem említettük a reakciómechanizmusok térkémiai vonatkozásait, köztük az utóbbi évtized legjelentősebb eredményét a pályaszimmetria megmaradásának elvét [4,7].

IRODALOM

[1] *Cahn, R. S.—Ingold, C. K.—Prelog, V.:* Angew. Chem. 1966, *78*, 413.
[2] *Mislow, K.:* Introduction to Stereochemistry, New York, Benjamin, 1966.
[3] J. Org. Chem. 1970, *35*, 3849.
[4] *Nógrádi M.:* Bevezetés a sztereokémiába, Budapest, Műszaki Kiadó, 1975.
[5] *Sohár Pál:* Mágneses magrezonancia-spektroszkópia, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1977.
[6] *Sutherland, I. O.:* An. Reports on NMR Spectroscopy, 1971, *4*, 71.
[7] *Szántay Csaba:* Elméleti szerves kémia, 2. kiadás Budapest, Műszaki Kiadó, 1975.

РЕЗЮМЕ

Новые понятия стереохимии (локальность). Новые типы стереоизомеров. Барьеры энергии конформационных движений. Стереоизбирательные реакции.

SUMMARY

New concepts and notation systems (topicity). New types of stereoisomers. Energy barriers in conformational motions. Stereoselective reactions.

Szerkeszti: PÁLFALVI ALADÁRNÉ

Átgondoltabb, kísérletekkel is alátámasztott tananyagtervezésre van szükség

*Hozzászólás R. J. Gillespie: Kémia — tény vagy fikció? c. cikkéhez**

DR MOJZES JÁNOS**

R. J. Gillespie közleménye az elméleti és leíró kémiának az egyetemi előkészítő, illetve első év tananyagában tapasztalható aránytalanságával foglalkozik, amelyből következik, hogy ezek a kurzusok „nem adnak valós képet a kémiáról" a leendő szakemberek számára. Véleményének kifejtése, a vitatható példák felsorakoztatása és a szerző őszinte és elfogulatlan érvelése az, ami a cikk továbbgondolására, a hazai kémiaoktatás néhány kérdésének hasonló hangnemben való felvetésére serkenti az olvasót — korántsem a teljesség szándékával és igényével.

Napjainkban a tudomány az anyag átalakulásának nagy pontosságú műszerekkel érzékelhető finom részleteit kutatja. E kicsiny effektusok okait az elektronburok szerkezetére, energiatartalmának megváltozására vezetik vissza, s értelmezéséhez a társtudományok egész apparátusát — modell- és számítási rendszerét — igénylik a tudomány művelői. Ma a lombikok és kémcsövek mellett egyre nagyobb szerephez jutnak a szerkezetkutatással összefüggő nagy teljesítményű műszerek. Vegyületek azonosítása pl. a fáradtságos analitikai eljárások — elementár-, illetve csoportanalízis — helyett percek alatt megvalósítható ilyen műszerekkel. E fejlődés természetes velejárója, hogy a *kémia mint tudomány tartalma is változott* az idők folyamán. *Gillespie* szerint a „kémia az anyag különböző formáinak, valamint azok átalakulásának tudománya, más szavakkal az anyagok tulajdonságainak és egymásrahatásának tudománya" [1]. Ez lényegében megfelel az American Chemical Society által 1963-ban elfogadott definíciónak [2]. Egyik definíció sem utal viszont a kémiai átalakulások mélyebb, anyagszerkezeti okokra való visszavezetésére, értelmezésére. Az ún. modern meghatározás szerint a kémia „az atomok vagy molekulák közötti elektronleadás, -felvétel vagy -eloszlás fokaival és hatásaival, valamint az ilyen elektronok energianívóinak az atomokon vagy molekulákon belüli kapcsolatával foglalkozik" [2]. A tisztán elméleti jellegű értelmezés az empirikus, szemmel is látható változásokról, átalakulásokról nem vesz tudomást. Egyetemesebb érvényű, ezért a kémia tudomány mai tartalmához is közelebb áll az a meghatározás, amely szerint a kémia „az atomok molekulákká vagy nagyobb atomcsoportokká (pl. makromolekulákká) egyesülésével és ezek bomlásával, valamint belső átalakulásaival, vagyis az anyag kémiai mozgásformájával foglalkozó természettudomány" [3]. Reálisabb ez a definíció, mert a kémiai átalakulásokat kiváltó, azokkal együtt járó „belső átalakulást" is magáénak vallja, ugyanakkor az objektív anyagi világra jellemző és abban fellelhető mozgásformák egyikeként írja le a kémiai változásokat. E meghatározásnak nem mond ellent az a tény sem, hogy ma a kémia tudománya több olyan — részben a fizika és matematika segítségével alkotott — hipotézissel (feltételezéssel, „kitalálással") is dolgozik, amelyek igazát és valóságtartalmát a következő évek, évtizedek kutatásai döntik el. A fejlődés elengedhetetlen feltétele a megalapozott feltételezések és azok igazolásának sorozata, amelyre a tudománytörténet eddig is számtalan példát szolgáltatott. A kémiatudomány alig jutna előre a világ megismerésében, ha csupán az egyértelmű és bizonyított tényekkel, fogalmakkal dolgozna.

Ami a kémiai ismeretek átadását illeti, csak közelítésben beszélhetünk a tudomány oktatásáról, mivel annak több-kevesebb eredményét tartalmazza a „szaktárgy" mint a tantárgyak egyike. Az *egyetemi kémiai szaktárgyak* — rendszerint a differenciálódott tudományterületeknek megfelelő keretek között — *kell, hogy tartalmazzák a tudomány kiforratlan eredményeit, feltételezéseit is.* Ez részben az egyetem képző funkciójából ered, ti. az ismeretek nyitott rendszerét adva, permanens továbbképzésre, az önképzésre és a tudomány művelésére készíti fel hallgatóit. Az ilyen szellemben történő ismeretközvetítés önmagában is érzékelteti a tudományos fejlődést és előrehaladást. *Az egyetemi oktatás kritikus pontja abban van, hogy ma még megelégszünk az ismeretek passziv — a hallgatók részéről történő — befogadásával.* A jelenlegi oktatási struktúrában ugyanis a hallgatónak ritkán van lehetősége arra, hogy kérdezzen, hogy elmondja ellenérveit, vagy érzéseit a tananyag kritikus részeivel kapcsolatban. Tehát *Gillespie* megállapításán túlmenően nemcsak a hipotetikus elméleteket, hanem a tananyag nagy részét is „el kell fogadni kétség nélkül és valódi megértés nélkül" [1]. *Az előadások számának csökkentése, s a tananyagnak önálló tevékenységen alapuló szemináriumi (kiscsoportos) feldolgozása vezethet csak minőségileg is érzékelhető eredményre ezen a téren. Gillespie*vel ellentétben a módszernek, az *ismeretátadás hogyanjának is fontos szerepet tulajdonítunk.*

A *középiskolai kémia* mint szaktárgy anyagát a tanterv hivatott meghatározni a témánként adott órakerettel együtt. A tananyag-kiválasztás nagy felelősséget és körültekintést igénylő tervező munka. Az 1972-ben megkezdett tantárgyi korszerűsítés az új kémia tanterv gimnáziumi bevezetésével jórészt befejeződött. Az 1976-ig végzett előkészítő munkát tovább kell folytatni, felhasználva ehhez a társadalmi viták során elhangzott véleményeket,

* Magyar Kémikusok Lapja *34*, 51. (1979)

** KLTE, Kémiai Szakmódszertan, Debrecen

s a — mind nagyobb számban rendelkezésre álló — friss és közvetlen középiskolai tapasztalatokat. *Korrigálni kell a tanterv véglegesítése során azokat a hibákat, túlkapásokat, amelyek főleg az életkori sajátságok szinte teljes figyelmen kívül hagyásával születtek.*

Az 1972-es Oktatáspolitikai határozattal és a természettudomány alapvető jellegével szemben áll az induktív megismerési logikai út mellőzése, amely a jelenlegi tananyagot jellemzi. *A kísérleti tényanyag háttérbe szorult, helyette az elvont elmélet került túlsúlyba.* Erre az anyagra valóban igaz *Gillespie* megállapítása, amely szerint a „tények megértés nélküli tanulását — egyszerűen felváltotta az elméletek megértés nélküli tanulása" [1]. Kérdéses persze, hogy a társadalmi vita tapasztalatainak birtokában nem lett volna célszerűbb megelőzni a jelenlegi helyzetet? Csupán a tervezetek birtokában megfogalmazást nyert, sőt publikált vélemények már felhívták a figyelmet a tanterv túlzásaira.

Például: „az egyetemi vélemények (ELTE, KLTE, JATE) általában túlságosan elméleti jellegűnek és nehéznek tartják a tanterv által körülhatárolt ismeretanyagot. — *A tantervi tematika maximálisnak látszik,* különösen két évre tömörítve, mint az 1979-től várható. — A tananyag struktúrája nem felel meg a természettudományos tantárgyak felépítésének. Különösen szembetűnő a természeti törvényeknek, a tényleges kémiai elemek és vegyületek megismerése előtt való tanítása. Az egyetemi oktatás rendszerének szolgai módon való alkalmazása a gimnáziumra káros. Az atomszerkezet és más elvont fogalmak tanításához hiányoznak a megfelelő fizikai és matematikai ismeretek... Úgy tűnik, hogy *az anyag elszakad a környező világtól éppen a tudományosságra való törekvés miatt...* Az a véleményünk, hogy a gimnázium első osztályába járó tanuló nem tudja ténylegesen befogadni ezeket az ismereteket" [4].

Az ilyen és hasonló kérdések társadalmi vitájának csak akkor van haszna és értelme, ha a főszerep az érveké és ellenérveké, és nem a vitában résztvevő személyeké attól függően, hogy az oktatásügy mely lépcsőfokán foglalnak helyet. Hasonló módon *a tanítási kísérletek is csak akkor hoznak* az oktatásügy — s ezen belül egy szaktárgy — számára *általánosan hasznosítható eredményt, ha azok az országos átlag körülményei között folynak, s nem hallgatják el a negatív tapasztalatokat sem.*

Az új kémiatantervvel és megvalósításával összefüggő számos más kérdés is felvetődik. Ilyenek pl.: a tanárok megfelelő felkészítése az igényesebb anyag tanítására; a kémiatanítás módszertani kultúrájának fokozottabb fejlesztése, a hatékonyabb módszerek iránti igény; a megfelelő taneszközök — köztük elemző, értelmező, magyarázó, s nem közlő stílusú tankönyvek —, modellek stb. biztosítása; a gyakorlásra fordítható órák számának növelése; a közvetlenül felhasználható módszerek számának növelése a módszertani folyóiratban; stb. Mindezeknek azonban csak másodlagos szerepük van a tananyag megfelelő kiválasztása mellett.

Összefoglalva: *a középiskolai tananyagban nagyobb hangsúlyt kell kapnia a tudomány tényanyagának, míg az egyetemi oktatásban az elméleti képzés kerülhet fölénybe.*

A reform és hatása a kémiára

A kémia tantervet közvetve, megvalósítását azonban közvetlenül is befolyásoló tényezőkről is szólni kell, mint pl. a gimnáziumokban 1979-ben bevezetésre kerülő *új tantervről* és a *fakultatív oktatási rendszerről.* A gimnázium alapvető célkitűzéseivel senki sem vitatkozik, ezek helyesek. Általános műveltséget adjon, alapvető készségeket fejlesszen ki, s a nyújtott ismeretekre építhessen a felsőfokú intézmény. A minket közelebbről érintő kémiának csupán az I—II. osztályban való tanítását a természettudományok egymásra épülésével indokolja a tanterv. Ez azonban egyoldalúan valósul meg: hiszen a kémiához szükséges fizikai előismereteket nem biztosítja. Érdekes, hogy északi határainkon túl — többek között Csehszlovákiában — ezt úgy oldották meg, hogy az első három évben heti három órában tanítják a kémiát.

A tagozatos osztályok megszüntetését a korai specializációra, illetve választásra való hivatkozással indokolják az illetékesek. A helyette belépő fakultatív rendszer igaz, hogy két évvel később készteti döntésre a tanulót, de ugyancsak specializált oktatást biztosít. A korábbi egy tárgy helyett most két tárgyból kap az átlagot meghaladó ismereteket a tanuló, mégpedig a két felvételi tárgyból. Most tehát második osztályban már *arról is döntenie kell,* hogy *melyik egyetemen kíván továbbtanulni,* hiszen III—IV. osztályban gyakorlatilag a felvételire készül. Egyre világosabb, hogy a fakultatív rendszer az egyetemi felvételi rendszernek alárendelt, speciális képzés, amely csupán a felvételi tárgyak súlyát és rangját emeli, s *ellene hat a tágabb értelemben vett általános műveltség megszerzésének.* (A továbbtanulni nem szándékozó tanulók minden bizonnyal értékes — köztük gyakorlati — ismereteket is szerezhetnek.) Így már a korábban felsorolt érvek is sántítanak. Joggal vetődik fel sok pedagógusban a kérdés: *ha az egyetemi felvételi vizsga anyaga valóban csak a törzsanyagra szorítkozik, miért kell e tárgyakból külön speciális ismereteket is nyújtani?*

A közvélemény helyett a neveléstudomány szakembereit idézzük, akik a fakultáció bevezetéséről a következő módon nyilatkoztak: „... ebben a témában is túl hamar döntöttünk az országos bevezetést illetően. Sok olyan kollégával konzultáltunk, akik a fakultációt kipróbáló iskolákban dolgoznak, és bizony nem egyértelműek a megállapításaik... Pontos helyzetkép kialakítása és az alapvető feltételek megteremtése nélkül felelősséggel nem lehet dönteni ebben a kérdésben" [5].

Úgy látszik lehet! Ma legalábbis úgy tudjuk, hogy 1979 szeptemberében életbe lép az új oktatási rendszer a gimnáziumokban. Ez a tény csak megerősíti a társadalmi és szakmai vitákról, a kémia tantervvel kapcsolatban korábban mondottakat. *Számunkra — a kémia számára — a fakultatív rendszer további vérveszteséget jelent!* A tárgy alapozó, „másokat segítő" szerepe kifejezésre jut abban, hogy I—II. osztályokban kerül sorra. *Heti négy órában viszont — ami a második osztályban rendelkezésre áll — nem lehet ugyanazt az eredményt elérni, mint két éven át heti két órában.* Ahhoz, hogy ezt belássa az ember, nem kell kémikusnak lennie, csupán a pedagógia gyakorlatát kell ismernie.

Az előzőekhez szorosan kapcsolódik a *kémia iránti érdeklődés, a tárgy népszerűségének kérdése.* A kémiatudomány és vegyipar hazai közismert képviselőinek is feltette ezt a kérdést a Természet Világa szerkesztősége néhány évvel ezelőtt. Azon túlmenően, hogy a csökkenő érdeklődést mint világjelenséget elismerték, többen az okokra is utaltak. Összefüggésbe hozták ezt a tényt a természet-

tudományok iránti érdeklődés csökkenésével, a környezetszennyezéssel, a „divatosabb" társadalomtudományokkal stb. A *Gillespie* által is felvetett problémakörhöz közel áll az a vélemény, amely az okokat a középiskolára vezeti vissza, ugyanis „... a középiskolai kémiaoktatás nem nyújt élményt a tanulónak, nem él eléggé a kísérletek bemutatásának és elvégzésének lehetőségével" [6].

Kiegészítésül meg kell említenünk, hogy nemcsak a kémia, hanem más természettudományok vonatkozásában is kevés az eredendően, tisztán a tárgyért rajongó, érdeklődő tanuló. A külső, befolyásoló tényezők hatására ez a kép látszólag változik. *Az a tény ui., hogy az illető tárgy szükséges-e az egyetemi felvételhez, meghatározza a tanuló pillanatnyi viszonyát a tárgyhoz, alárendeli azt további érdekeinek.* Ha az orvosi karokra bejutott hallgatóktól megkérdeznénk, hogy szeretik-e a fizikát, valószínű nagy számban azt a meglepő választ kapnánk: tanulták, mert csak így juthattak be az egyetemre. Aki a fizikát önmagáért szereti, az nem az orvosi pályát választja, hanem elmegy fizikusnak. Ezért is veszített népszerűségéből a kémia: kevésbé tanulják, mert nem szükséges a felvételi vizsgákhoz. *A felvételi rendszer befolyásoló, torzító hatása érvényesül ezúttal is.*

Végezetül megelégedéssel kell nyugtázni azt a tényt, hogy a Magyar Kémikusok Lapja fórumot biztosít a kémiaoktatás időszerű kérdéseinek megvitatására. Nagy hiányt pótol ezzel, mivel a kémikus és kémiatanár társadalmunk számára eddig ilyen lehetőség nem volt. A gondolatok felvetése, vélemények cseréje az oktatásügy egészének, s ezen belül a kémiatanításnak is a javára válhat.

A kézirat érkezett: 1979. I. 8.

IRODALOM

[1] *Gillespie, R. J.:* Kémia — tény vagy fikció? Kémikusok Lapja, *34,* 51. (1979)

[2] Römpp Kémiai Kislexikon (szerkesztő: Ühlein Erhardt). Budapest, Műszaki Kiadó 1973. 473.

[3] Természettudományi Lexikon (főszerkesztő: *Erdey-Grúz Tibor*). Budapest, Akadémiai Kiadó 1966. 3. kötet 596.

[4] A kémia tanterv-tervezetek társadalmi vitájáról. A kémia tanítása *15. 2,* 41. (1976)

[5] Az iskolai nevelőmunka továbbfejlesztésének kérdései. Pedagógiai Szemle *28. 6,* 509 (1978)

[6] Kémia és társadalom (körkérdés). Természet Világa *107. 8,* 367. (1976)

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, LENIN KÖRÚT 9—11.

Szerkeszti: BANAI ENDRÉNÉ

Vegyipari üzem dinamikus szimulációja I.*

HARSÁNYI LÁSZLÓ**
IRINYI GYÖRGY***
VARGA LÁSZLÓ****

Bevezetés

A szimuláció a köznyelvben valamilyen betegség tettetését jelenti. A szimuláns a betegség tüneteit, külső jegyeit igyekszik minél tökéletesebben utánozni. Tudatos absztrakciót végez: csak a tüneteket igyekszik magán megjeleníteni, anélkül, hogy a betegséggel járó fájdalmakat érezné.

Általános értelemben a szimuláció a valóság jelenségeinek utánzása, amelynek során a jelenségeknek csak meghatározott szempontok szerint fontosnak ítélt jegyeivel foglalkozunk. Makettjével szimulál az építész, hajómodelljével a tervező. A hajómodell elkészítése (a modellezés) még csak előfeltétele a szimulációnak. A tulajdonképpeni szimuláció (az igazi hajó működésének utánzása) akkor kezdődik, amikor a modellt „vízre bocsátják", s terhelhetőségi stb. vizsgálatokat végeznek rajta. E vizsgálatok célja, hogy az építendő hajó műszaki jellemzőiről előzetes képet kapjanak. Ennek megfelelően mi szimulációnak a létező vagy hipotetikus rendszerekre felállított modellek vizsgálatát, azaz az olyan modellkísérleteket nevezzük, amelyek során kapcsolatot létesítünk az absztrahált modell és a jelenség vizsgálandó tulajdonságai között. A szimuláció során a modell szimulátorként működik.

A modellek speciális csoportját alkotják a matematikai modellek. Itt az absztrakció eredménye kvantitatív összefüggésekben (algebrai egyenletrendszerek, differenciálegyenlet-rendszerek vagy parciális differenciálegyenlet-rendszerek) jelentkezik.

Ezek esetében két lépésben lehet a jelenségtől a szimulátorig eljutni:

a) a modell felállítása (pl. egyenletrendszer felírása);

b) megoldás.

Utóbbi gyakran számítógépes algoritmus kidolgozását jelenti.

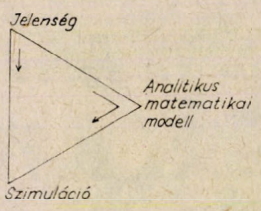
A kémiai kibernetika vegyipari rendszerekre és jelenségekre állít fel matematikai modelleket, amelyek legtöbbször numerikus úton, számítógéppel oldhatók meg. Ha a modell a vegyi üzem állandósult állapotát tükrözi, stacioner — amennyiben időbeli változások leírására is alkalmas, dinamikus szimulációról beszélünk.

Célunk tipikus műveleti egységekből álló recirkulációs vegyi üzem dinamikus szimulátorának elkészítése volt. A vegyi üzemet rendszernek tekintettük, amelynek inputját a rendszerbe bemenő áramok jellemzői (pl. a kiindulási anyagok térfogatárama, hőmérséklete), outputját a kimenő áramok hasonló adatai alkotják.

A dinamikus szimuláció segítségével képet kaphatunk az üzem indításra, leállásra, vészleállásra, zavarásra adott válaszreakciójáról, azokról a határokról, amelyek között biztonságos a termelés, a termelés során bekövetkezett ingadozások üzembiztonsági és gazdasági kihatásairól, a paraméterek gyors változásának következményeiről — termeléscsökkenés nélkül.

Fentiekben a jelenségtől a szimulációig vezető hagyományos utat ismertettük (jelenség→matematikai modell→szimulációs programcsomag), azt, amelyet jelen közleményünkben is követünk. Gyakran azonban oly bonyolult a rendszer, hogy csupán igen durva közelítéssel készíthető róla matematikai modell. Ekkor a szimulátort a valósággal közvetlen kapcsolatba hozva, a rendelkezésre álló adatok ismeretében közvetlenül a szimulációs algoritmust módosítják, s a kezdeti lépéshez szükséges matematikai modellt figyelmen kívül hagyják. A szimulációnak ezt az útját nevezi az irodalom [1] direkt, empírikus útnak. (1. ábra.)

Ez utóbbira közleményünk II. részében található példa.



1. ábra

A korábban megjelent, stacioner üzemmódot szimuláló programcsomagok [2—7] után felmerült az igény az üzemindítás, leállás, vészleállás vagy tetszőleges zavarás hatása, azaz általában a dinamikus viselkedés tanulmányozására. Ezek a programcsomagok

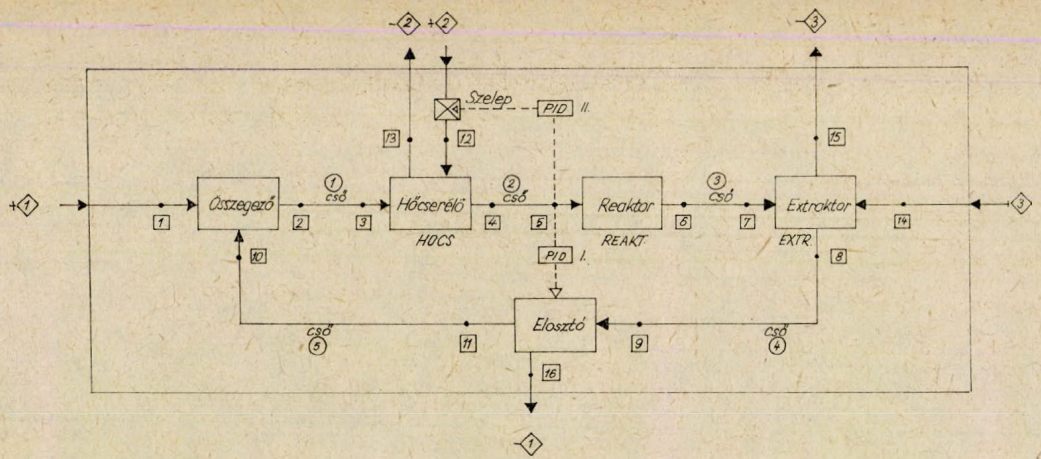
1. egyenlet-orientáltak [8, 9] vagy
2. blokk-orientáltak [10, 11].

Bővebb összefoglaló olvasható a [12] dolgozatban.

Mi a 2. utat követve az egyes készülékmodulok modelljét készítettük el, s ezeket egységgé szer-

* A közleményben ismertetett programcsomag az ELTE TTK Kémiai Kibernetika Laboratóriumában készült. Tudományos diákköri dolgozatunk a XIII. OTDK konferenciáján fődíjat kapott

** MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium, Budapest
*** ELTE TTK Kolloidkémiai Tanszék, Budapest
****Kőolaj- és Gázipari Tervező Vállalat, Budapest



1. ábra

2. ábra. Technológiai blokkséma

→ anyagáram; —▷ információáram;
□ kapcsolódási pont száma; ○ cső száma;
⫛ anyagáram száma

vezve létrehoztuk a DYSIM-nek nevezett programrendszert.

A DYSIM programrendszer

Technológiai blokkséma

Olyan recirkulációs vegyi üzemet szimuláltunk, amely tipikus műveleti egységeket (csöveket, hőcserélőt, reaktort, extraktort, elosztót, összegzőt és szabályozókat) tartalmaz (2. ábra).

A matematikai modell felállítása

Általánosan elmondható, hogy intenzív mennyiségek homogén eloszlása esetén egy zárt rendszer egyensúlyban van. Ha ez az eloszlás nem homogén, anyag-, energia- és impulzustranszport következik be, amely a következő álatalános összefüggéssel írható le.

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho_i w + j_i) = q_i \qquad (1)$$

(A kereszteffektusokat [13] elhanyagoltuk.)

Az (1) egyenlet a vizsgált rendszer bármely pontjára érvényes.

Az egyes készülékekben az anyag- és energiatranszportot leíró parciális differenciálegyenletek (az ún. Damköhler-egyenletek) az (1) egyenletből levezethetők. Néhány egyszerűsítő feltételt vezettünk be:

Általánosan:

— a készülékek modellje egydimenziós, minden mennyiség csak a hossz mentén változik (3. ábra).

— a készülékek állandó keresztmetszetűek,

— a készülékek fala a környezettel szemben hőszigetelő,

— az áramlás dugattyúszerű (tökéletes a kiszorítás),

— a fluidum összenyomhatatlan.

A reaktorban:

— elsőrendű A→B-típusú exoterm reakció játszódik le.

A kétfázisú műveleti egységekben:

— a fajlagos átadási felület konstans a hossz mentén és időben,

— a két fázis (főáram és fűtőfolyadék/extraháló folyadék) ellenáramban áramlik, térkitöltési hányaduk időben állandó. A fent bevezetett egyszerűsítések miatt az impulzustranszporttal nem kell foglalkoznunk, egyenleteink a komponensek koncentrációira (tömegsűrűség) és az entalpiasűrűségre vonatkoznak. Ez utóbbiból eljuthatunk a hőmérsékleteloszlást leíró egyenletekig [14]. Az egyenletek azt mutatják meg, hogy a 3. ábrán bemutatott $\Delta x \cdot S$ kicsiny térfogatelem egyik fázisában a Δt idő alatti felhalmozódás az ez idő alatt a térfogatelembe konvekcióval beáramló, a G és L fázis közti fázishatáron keresztül átadódó és a térfogatelemben a kémiai reakció, azaz forrás által termelődő hő-, ill. anyagmennyiséggel egyenlő, azaz:

— konvektív tag + felhalmozódás = átadási tag + forrás.

$$Q_G \frac{\partial c_{G,j}}{\partial x} + SH_G \frac{\partial c_{G,j}}{\partial t} =$$
$$= K_j A_S S(c_{G,j} - m_j c_{L,j}) - r_{G,j} SH_G. \quad j = 1, \ldots, m \qquad (2)$$

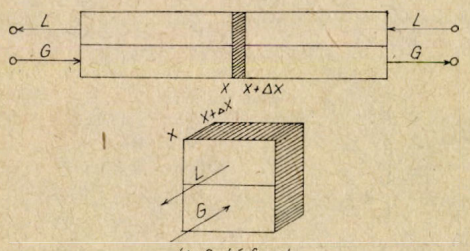
$$-\frac{\partial c_{L,j}}{\partial x} + SH_L \frac{\partial c_{L,j}}{\partial t} =$$
$$= K_j A_S S(c_{L,j} - m_j c_{L,j}) - r_{L,j} SH_L \qquad (3)$$

$$Q_G \frac{\partial T_G}{\partial x} + SH_G \frac{\partial T_G}{\partial t} =$$
$$= \frac{1}{\varrho_G c_{pG}} (T_L - T_G) \cdot \alpha \cdot A_S + \sum_{j=1}^{n} r_{G,j} SH_G \bar{h}_{G,j}. \qquad (4)$$

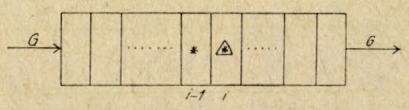
$$-Q_L \frac{\partial T_L}{\partial x} + SH_L \frac{\partial T_L}{\partial t} =$$
$$= \frac{1}{\varrho_L c_{p_L}} (T_G - T_L) \cdot \alpha \cdot A_S + \sum_{j=1}^{m} r_{L,j} SH_L \bar{h}_{L,j}. \qquad (5)$$

A parciális differenciálegyenlet-rendszer megoldásfüggvényei hőmérséklet- és koncentráció-eloszlások. E függvények mindkét változót tekintve folytonosak. Analitikus megoldás híján a véges

differenciák explicit módszerét [15] használtuk. Ennek során a parciális differenciálegyenleteket differenciaegyenletekké alakítjuk, és a megoldásokat csak diszkrét pontokban számítjuk ki. Ezek egy kétdimenziós (x, t) rácshálón szemléltethetők.



3. ábra. Egy általános, kétfázisú műveleti egység és egy térfogateleme



4. ábra. Az új eloszlás számítása

A kétdimenziós rácshálón szemléltetett numerikus megoldás azt fejezi ki, mintha a valóságos készüléket Δx hosszúságú rekeszekre osztottuk volna fel, s ezekben a rekeszekben egymást Δt idővel követő időpillanatokban figyelnénk az eloszlást (4. ábra).

Egy-egy ilyen Δx hosszúságú rekeszben a paraméterek átlagos értéke ismert, s ezek összessége adja az eloszlást. Az „új" (Δt idő múlva előálló) eloszlás számításához, a rekeszek „új" értékeit kell kiszámolni. Egy adott rekeszben az „új" koncentrációértéket például [$c(x, t+\Delta t)$-t, az ábrán Δ-val jelölve] az illető és az azt térben megelőző rekesz „régi" értéke [azaz az ábrán *-gal jelölt $c(x, t)$ és $c(x-\Delta x, t)$] határozza meg.

A differenciálegyenletek:

$$c_{G,j}(x, t+\Delta t) = \frac{K_j A_S \Delta t}{H_G}[m_j c_{L,j}(x, t) - c_{G,j}(x, t)] -$$

$$- r_{G,j}\Delta t - \frac{Q_G \Delta t}{S H_G \Delta x}[c_{G,j}(x, t) - c_{G,j}(x-\Delta x, t)] +$$

$$+ c_{G,j}(x, t). \qquad (6)$$

$$c_{L,j}(x, t+\Delta t) =$$

$$= \frac{-K_j A_S \Delta t}{H_L}[m_j c_{L,j}(x, t) - c_{G,j}(x, t)] -$$

$$- r_{L,j}\Delta t +$$

$$+ \frac{Q_L}{S H_L}\frac{\Delta t}{\Delta x}[c_{L,j}(x+\Delta x, t) - c_{L,j}(x, t)] +$$

$$+ c_{L,j}(x, t). \qquad (7)$$

$$T_G(x, t+\Delta t) =$$

$$= \frac{1}{\varrho_G c_{p_G}}[(T_L(x, t) - T_G(x, t)\frac{\alpha A_S \Delta t}{H_G} +$$

$$+ \sum_{j=1}^{m}(\bar{h}_{j,G} r_{G,j}\Delta t) -$$

$$- \frac{Q_G}{H_G S}\frac{\Delta t}{\Delta x}[T_G(x, t) - T_G(x-\Delta x, t)] + T_G(x, t). \qquad (8)$$

$$T_L(x, t+\Delta t) =$$

$$= \frac{-1}{\varrho_L c_{p_L}}[(T_L(x, t) - T_G(x, t)]\frac{\alpha A_S \Delta t}{H_L} -$$

$$- \sum_{j=1}^{m}(\bar{h}_{L,j} r_{L,j}\Delta t) +$$

$$+ \frac{Q_L}{H_L S}\frac{\Delta t}{\Delta x}[T_L(x+\Delta x, t) - T_L(x, t)] + T_L(x, t). \qquad (9)$$

A megoldás konvergenciája érdekében betartandó stabilitási feltétel [15]:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \geqq w.$$

Számításunk annál pontosabb, minél több pontban számítjuk ki a megoldásfüggvény értékét, vagyis minél több rekeszre osztjuk fel a készüléket. Fizikai képünkkel pedig akkor egyezik a modell, ha a tört értéke a lineáris haladási sebességgel (w) egyenlő. Adott lineáris áramlási sebesség mellett a felosztást az időlépés Δt megválasztásával szabályozzuk. A numerikus stabilitás viszont elméletileg nő, ha a tört értéke nagyobb, mint w.

A számítógépes megvalósítás

Az egyes készülékmodulokra a fenti (6), (7), (8), (9) egyenletrendszert alkalmaztuk. A cső esetén sem átadás, sem forrás nincs, a reaktorban az átadási tagot, a kétfázisú műveleti egységekben a forrástagot hagyjuk el az általános egyenletekből. Tekintettel arra, hogy a programozási munkát különböző személyek végezték, a team munkáját koordinálandó, megállapodásokat kellett tennünk. Az alábbi modellezési megállapodásokat rögzítettük:

a) a rendszer legyen független a szimulált rendszerben áramló kémiai anyagok minőségétől;

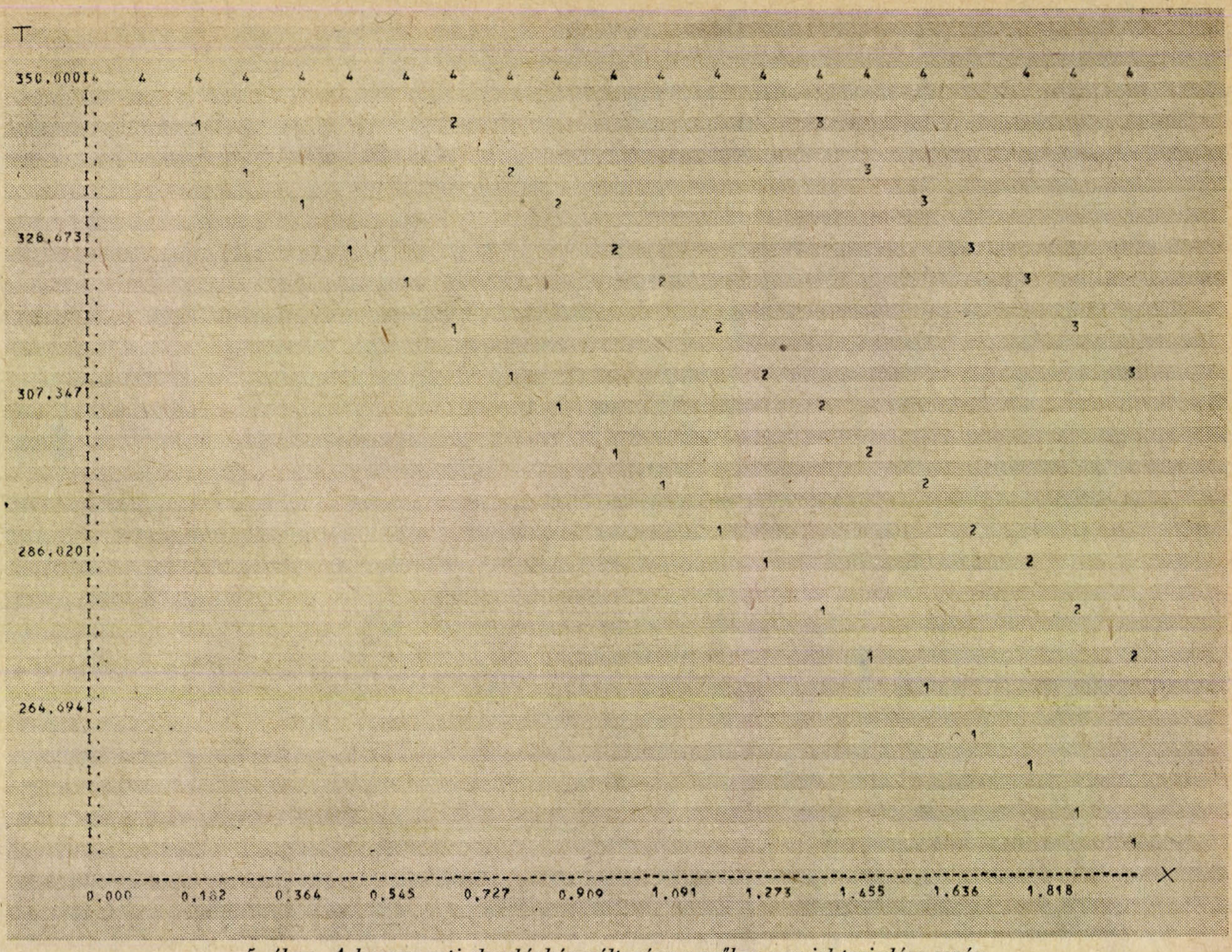
b) a készülékek konstrukciós paraméterei legyenek tetszőlegesen megadhatóak.

Munkánkban a következő számítástechnikai megállapodásokat vettük figyelembe:

a) A technológiai blokkséma alapján az egyes készülékek csatlakozásánál úgynevezett „kapcsolódási pontokat" (vö. 2. ábra) alakítottunk ki. Ezeken az áramokat közös megállapodás szerint jellemezve, a készülékek modelljei külön-külön is elkészíthetők voltak.

b) Az áramló anyag jellemzésére áramvektorokat vezettünk be. Ezeknek elemei célszerűségi szempontok szerint az áramtípus-kód (amely az áram azonosítására szolgál), az áramösszetételkód (megmutatja, hány komponens alkotja az illető áramot), a hőmérséklet és a komponensek koncentrációi.

c) A program három hierarchia-szinten egyszerre készült, alul a fizikai tulajdonságok, felette az azt már felhasználó műveleti egységek, míg legfölül a valamennyit fölhasználó szervezőprogram.



5. ábra. A hosszmenti eloszláskép változása a csőben egy jel terjedése során
1, 2, 3, 4 egymást követő időpillanatok

Ezért volt szükség az előzetes megállapodásokra s a paraméterek előzetes definíciójára.

d) FORTRAN IV. nyelven programoztunk.

e) A programrendszer szegmentálására törekedtünk: a 27 szegmensből 7 műveleti egységet, 8 fizikai tulajdonságot szimulál, illetve számol, míg a többi a számoláshoz, a perifériákkal való kapcsolattartáshoz szükséges.

A DYSIM feladata, működése

Fentiek figyelembevételével készítettük el az egyes műveleti egységek szubrutinjait s szerveztük egységes programcsomaggá. A programcsomag a 2. ábrán látható üzem dinamikus működését szimulálja.

A matematikai modellt alkotó parciális differenciálegyenlet-rendszer megoldásának kezdeti feltételeit a hőmérséklet- és koncentrációértékek kezdeti eloszlása szabja meg. A peremfeltételeket pedig a bemenő áramok időben változó jellemzőinek értékei alkotják. A programrendszer úgy működik, hogy a kezdeti eloszlásból az egymást követő diszkrét időpontokhoz tartozó új hőmérséklet- és koncentráció-eloszlásokat számolja ki. A kezdeti állapotban a kapcsolódási pontokon az áramvektorok értékeit specifikáltuk — az egyes készülékekben pedig a „rekeszeket" lineáris interpoláló eljárással töltöttük fel.

Azt a célkitűzést, hogy idővel a folyamat szempontjából kívánatos stacioner állapot eloszlásképe alakuljon ki, két PID (proporcionális-integrális-differenciális) típusú szabályozóval biztosítjuk: az egyik a hőcserélő fűtőközegáramába beavatkozva a hőmérsékletet, a másik az elosztó recirkulációs áramán keresztül a koncentrációt szabályozza.

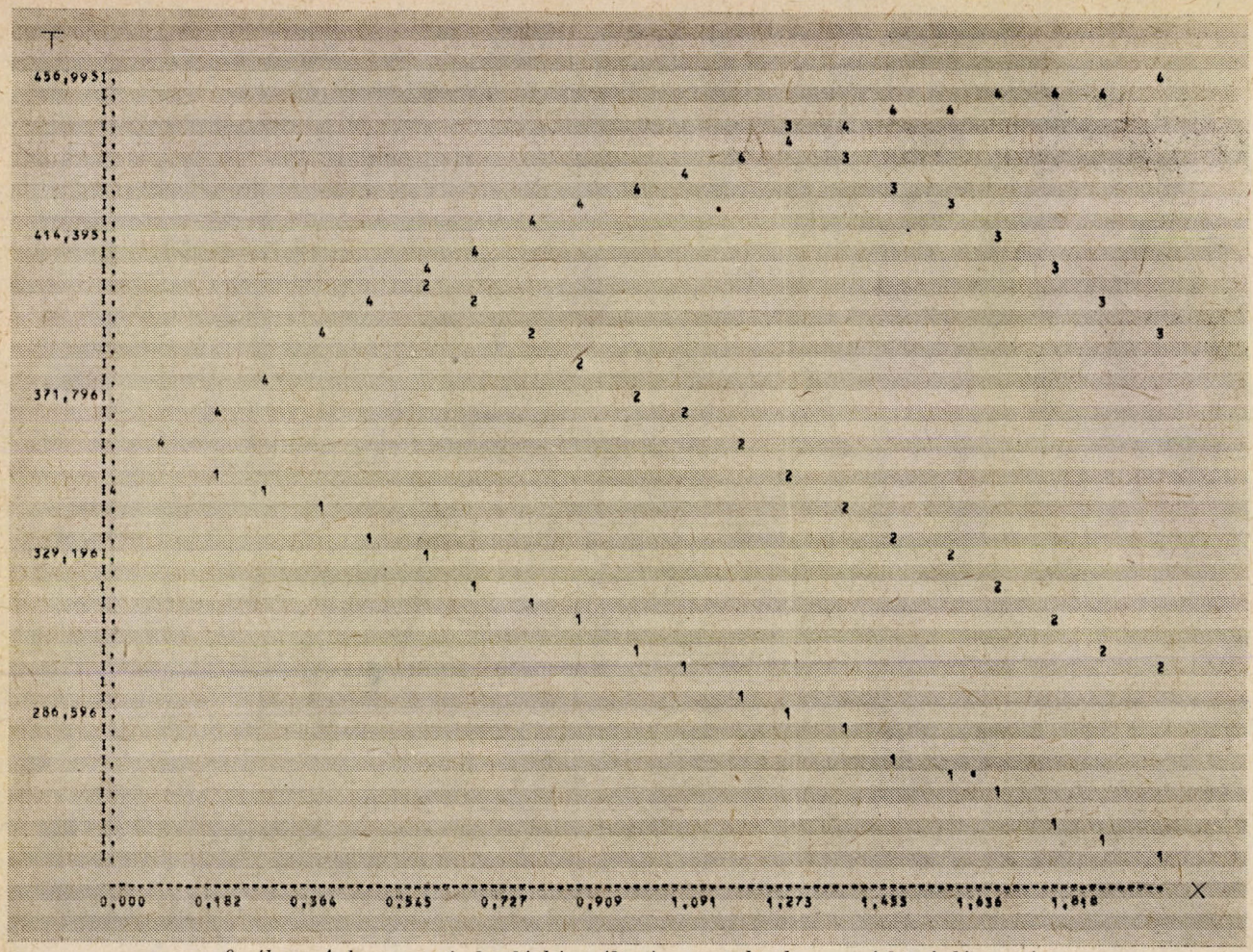
A rendszer és a szubrutinok leírása, a használatukhoz szükséges tudnivalók a [14] dolgozatban és a belőle készült [16] tanszéki kiadványban megtalálhatók.

Futási eredmények

Alrendszerek vizsgálata

Az egyes műveleti egységeket leíró algoritmusokat külön keretprogrammal próbáltuk ki, mielőtt a főprogramba beépítettük volna. A kipróbálás nem csupán programhelyességi ellenőrzés volt, hanem egyben annak próbája is, mennyire egyezik fizikai képünkkel a modell. Az 5. és 6. ábra a csőre és a reaktorra kapott eredményünket mutatja.

A növekvő számok az egymásutáni időpillanatokat jelzik, ezért azonos helyen a rajzon a nagyobb szám felülírja a kisebbet. Látható, hogy a csőben



6. ábra. A hosszmenti eloszláskép változása a reaktorban egy jel terjedése során
1, 2, 3, 4 ugyanaz, mint az 5. ábránál

1. táblázat

Az áramvektorok értéke a kapcsolódási pontokon az üzem indításakor*

Kapcsolódási pont	Hőmérséklet, K	Konc. 1.	Konc. 2.	Konc. 3.	Konc. 4.	Térfogatáram, m^3/s
		kmól/m^3				
1.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
2.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
3.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
4.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
5.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
6.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
7.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
8.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
9.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
10.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
11.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5
12.	400	0,000	0,000	55,500	0,000	2,5
13.	400	0,000	0,000	55,500	0,000	2,5
14.	273	0,000	0,000	0,000	10,000	2,5
15.	273	0,000	0,000	0,000	10,000	2,5
16.	273	1,000	0,000	55,500	0,000	3,5

*Konc 1.; kiindulási anyag koncentrációja. Konc 2.; termék koncentrációja. Konc. 3.; oldószer koncentrációja. Konc 4.; extrahálószer koncentrációja.

egy, a hossz mentén csökkenő hőmérsékletprofil (1-es) idővel továbbhalad (2-es, 3-as görbe). Végül teljesen „kimegy a csőből" (4-es). A reaktorban

2. táblázat

A futáshoz szükséges „technikai„ paraméterek

A paraméter funkciója	neve	értéke
Hányszor számoljuk végig az üzemet?	IDELTAT	100
Maximális felosztásszám	LIMMAX	15
A reagáló anyagfajtát megmutató kód	KONCKOD	1
Az időlépés nagysága, s	DELTAT	0,55
Tűrés	TURES	0,05
Hőmérséklet-alapjel, K	AT	0,75
Koncentráció-alapjel, kmol/m^3	AC	310
A hőcserélő keresztmetszete, m^2	SH	2,0
és extraktor keresztmetszete, m^2	SE	1,0
A reaktor keresztmetszete, m^2	SR	1,0
A térkitöltési hányad a hőcserélőben	ASH	115
A térkitöltési hányad az extraktorban	ASE	150
Az aktiválási energia/R értéke	EPR	−250

2. táblázat folytatása

A hőátadási koefficiens	a hőcserélőben	ALFAH	41,6
	az extraktorban	ALFAE	6,2
A preexponenciális faktor értéke		RKONST	0,1
Az elosztó és a szelep	maximális térfogatárama	QMAXEL	6,0
		QMAXSZEL	6,0
A Henry-állandók értéke		XM2	0,01
		XM1 = XM3 = XM4 = XM5	0,00
Az anyagátadási tényező értéke (csak az extraktorban van értéke) (a vektor többi komponense zérus)		BETA 12	0,006
A maximális és minimális hőmérsékletek és koncentrációk mátrixa		AMAMI	370 1,3 270 0,3
Hossz		HOSZ	16
Átmérő		ATM	0,5
A szabályozókonstansok értéke (ekkor még nem határoztuk meg őket)		SZABK	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0
A komponensek száma		NCOMP	4

kialakuló hőmérsékletprofilt a 6. ábra mutatja. Ez a profil növekvő, mert a reakció exoterm. A kiindulási anyag koncentrációváltozása hasonló alakú, csak nem növekvő, hanem csökkenő profilt ad stacioner esetben.

A rendszer vizsgálata

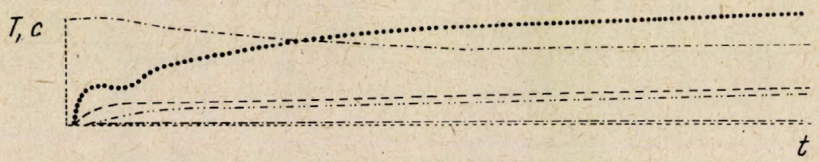
Az üzemet egy bizonyos kiindulási állapotból indítottuk, ezt mutatja az 1. táblázat. A futáshoz szükséges technikai paraméterek a 2. táblázatban találhatók. Az 1. táblázatban bemutatott állapotból indítva az üzemet, egy idő múlva kialakult a stacioner állapot (3. táblázat), a paraméter-értékek relatív megváltozásai egy általunk megadott tűréshatáron belül maradtak. A stacioner állapot létrejöttét mutatja a 7. ábra. (Természetesen diszkrét pontokat kapunk csupán s nem folytonos görbét.) Később azt vizsgáltuk, mi következik be akkor, ha a kialakult stacioner állapotot megzavarjuk. Mi történik például, ha a fűtőközeg hőmérséklete egyik pillanatról a másikra megnő? A hatás a 8.

3. táblázat

Paraméterek értéke az egyes kapcsolódási pontokban az indulástól számított 76,5 másodpercben

Kapcsolási szám	Hőmérséklet, K	Konc. 1.	Konc. 2.	Konc. 3.	Konc. 4.	Térfogatáram, m^3/s
		kmol/m^3				
1.	273,000	1,000	0,000	55,500	0,000	1,0
2.	317,673	0,743	0,033	55,500	0,000	4,2
3.	317,238	0,746	0,034	55,500	0,000	4,2
4.	330,460	0,753	0,034	55,500	0,000	4,2
5.	330,038	0,756	0,034	55,500	0,000	4,2
6.	337,252	0,640	0,157	55,500	0,000	4,2
7.	336,760	0,644	0,158	55,500	0,000	4,2
8.	332,984	0,651	0,043	55,500	0,000	4,2
9.	332,455	0,655	0,043	55,500	0,000	4,2
10.	331,581	0,662	0,044	55,500	0,000	3,2
11.	332,300	0,657	0,043	55,500	0,000	3,2
12.	400,000	0,000	0,000	55,500	0,000	2,2
13.	372,730	0,000	0,000	55,500	0,000	2,2
14.	273,000	0,000	0,000	0,000	10,300	2,5
15.	273,569	0,000	0,091	0,000	10,300	2,5
16.	332,300	0,657	0,043	55,500	0,000	1,0

ábrán látható. A zavarás ugrásfüggvény, azt várnánk, hogy a válaszfüggvény (azaz a főáram hőmérséklete az idő függvényében) is ilyen legyen, a modellben feltételezett tökéletes kiszorítás miatt. Ehelyett azonban időben elnyújtott, S alakú görbét kapunk, amely időben közvetlenül a zavarás után megjelenik, mert a hőmérsékletérzékelő (az ábrázolás helye) közvetlenül a hőcserélő után található — s a hőcserélőben ellenáramban halad a felmelegítendő reagens és a fűtőközeg. A válasz-

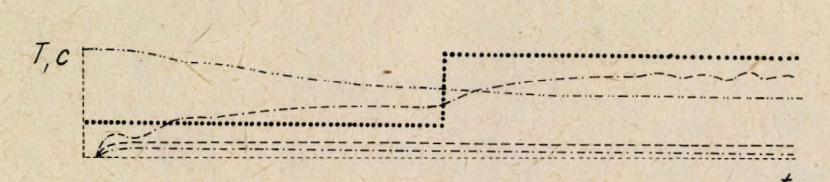


7. ábra. A stacioner állapot kialakulása az üzemben

Kapcsolódási pont száma (vö. 1. ábra)	5	5	7	8	15
Paraméter száma (vö. 3. táblázat)	1	2	3	3	3

(a sorszámok az oszlopokat jelentik, azaz $1 = T, 2 = c_{kiind.\ ag.}, 3 = c_{termék}$)

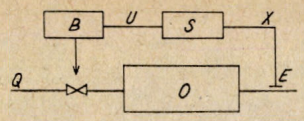
Jel ..... -.-.- -..- ----



8. ábra. Hőmérséklet-zavarás a stacioner állapotkialakulása után

Kapcsolódási pont száma	5	5	7	8	12
Paraméter száma	1	2	3	3	1

Jel ----- -... --- -.- ...



9. ábra. A szabályozókör működése

O objektum; *E* érzékelő; *S* szabályozó; *B* beavatkozó; *X* érzékelő jele; *U* szabályozó jele; *Q* térfogatáram

függvény torzulásának csak részben oka az ellenáram — az explicit sémával való számolás is S alakúvá torzítja a válaszjeleket, ha $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ és w nem pontosan egyenlőek. Ez utóbbi hatásával s az ezzel kapcsolatos numerikus stabilitási kérdésekkel a közlemény II. részében foglalkozunk.

A 8. ábra azt mutatja, hogy a fűtőközeg hőmérsékletváltozásának hatására a rendszerben új, az előzőtől különböző stacioner állapot alakult ki. Nyilvánvaló, ha meghatározott stacioner állapot fenntartása a cél, a rendszert szabályoznunk kell, hogy a zavarás előtti állapotot visszaállítsuk.

A rendszer szabályozása

A 9. ábrán szabályozási kör látható. Ahhoz, hogy a (V) változó értékét valamely konstans (A) értéken tartsuk, az érzékelő V-t mérve azzal arányos $u=f_E(x, A)$ jelet szolgáltat, amely jellel a beavatkozó az anyagáramot módosítja: $Q=f_B(u)$. A PID-szabályozó a

$$\Delta E=\frac{\Delta V-A}{A_{\max}-A_{\min}}$$

normált jelet kapja az érzékelőtől és az

$$u(t)=u_0+C_0\Delta E+C_{-1}\int \Delta E\mathrm{d}t+C_1\frac{\mathrm{d}\Delta E}{\mathrm{d}t} \qquad (10)$$

jelet bocsátja ki a beavatkozónak, ahol u_0 az alapjel, C_0, C_{-1}, C_1 pedig a szabályozó konstansai. A 8. ábra természetesen még szabályozás nélkül, azaz zérus szabályzókonstansokkal készült. (Érdekes a 8. ábrán a hőmérséklet görbéje. Ez nem egyenes, mint a többi, hanem bizonyos lengést mutat. Igaz ugyan, hogy a szabályozók csak alapjelet bocsátanak ki, mert a konstansok nullák, azonban előírtunk egy biztonsági hőmérséklethatárt, amely fölött a szabályozó a szelepen keresztül elzárja a

4. táblázat

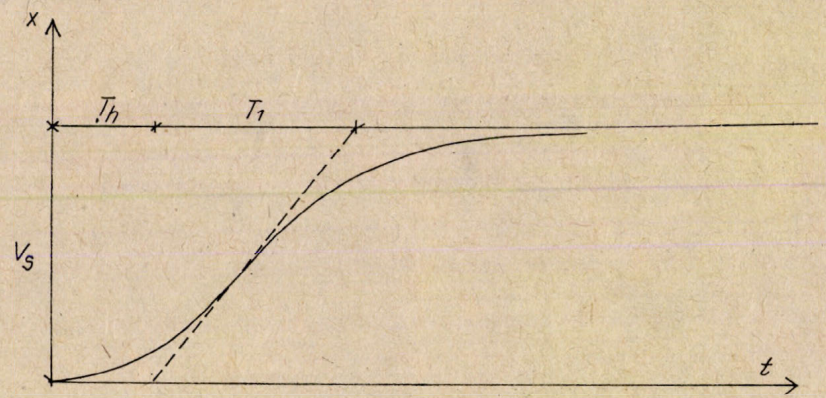
A szabályozókonstansok táblázata

Megnevezés	Hőmérséklet	Koncentráció
Arányos tag szabályozókonstansa	10,37	5,08
Integrális tag szabályozókonstansa	1,18	0,29
Differenciális tag szabályozókonstansa	19,17	18,77

fűtőfolyadékot. A hőmérséklet csökkenésével a szabályozó ismét kinyitja a szelepet, de mivel csak alapjelet tud szolgálatatni, ugyanolyan ütemben nő a hőmérséklet, mint az imént, s ez a periodicitás folytatódik.)

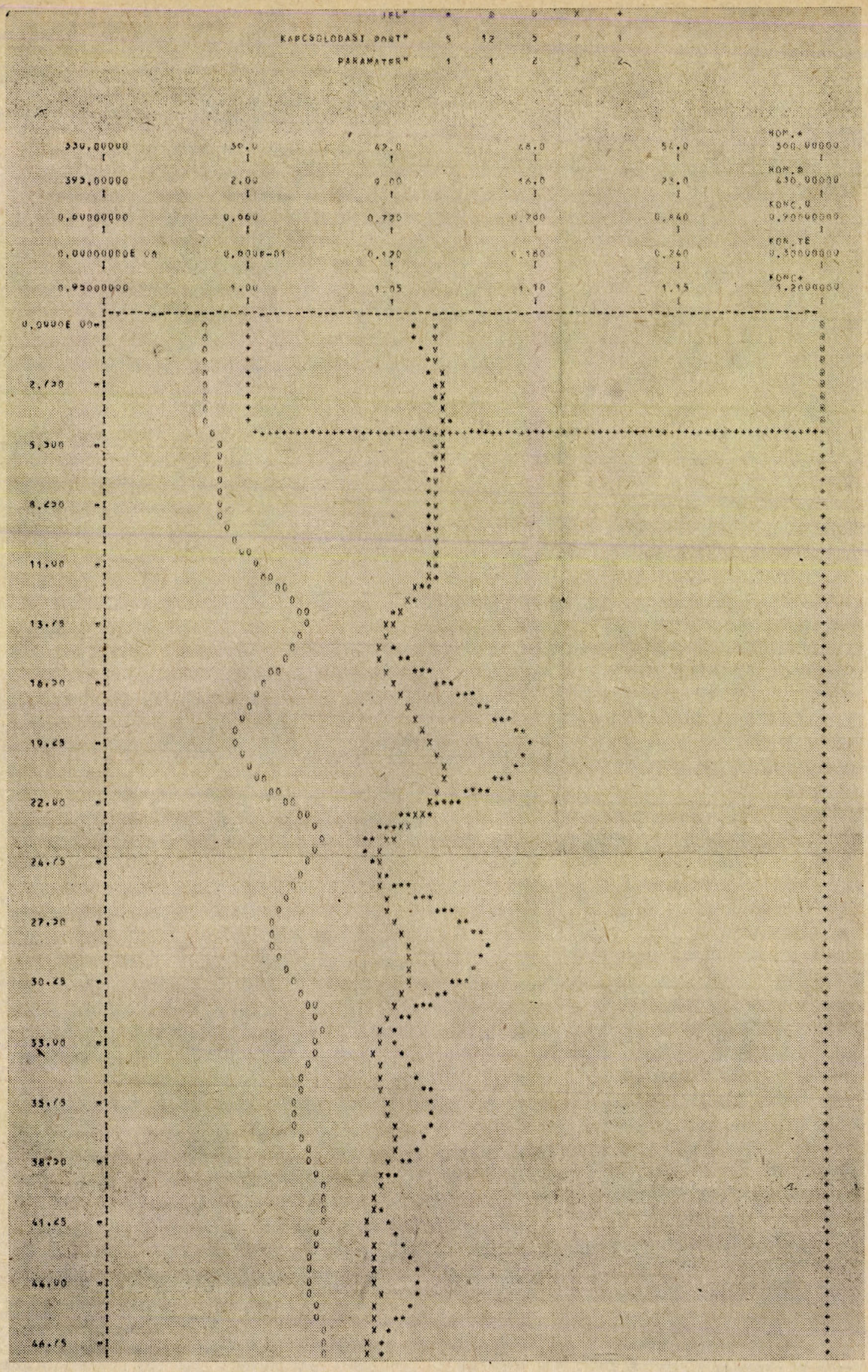
Vegyipari rendszerek szabályozóinak a (10) egyenletben látható konstansait a számítások mellett elsősorban méréssel állítják be. Ilyen, a gyakorlatban is elterjedt mérési módszert — a Küpfmüller-féle módszert [17] — szimuláltunk: ennek során méréskor a szabályozószelep állását hirtelen egységnyivel megváltoztatják, és a kapott választ a szabályozott szakaszban regisztrálják. A 10. ábrán látható görbe adódik. A mérési elv megvalósítása a számítógépes modellen azt jelentette, hogy a szabályozó alapjelét változtattuk meg kis értékkel, s a kapott görbéről leolvasott konstansokat az egységugrásra korrigáltuk. A [17]-ben leírt tapasztalati képletek segítségével a 10. ábrán látható szabályozott szakasz paramétereit a szabályozóra átszámolva meghatároztuk a szabályozók konstansait, amelyek a 4. táblázatban láthatóak.

A C_0, C_{-1}, C_1 értékek beállítása után a szabályozók megfelelően működnek: a rendszerben jelentkező hőmérséklet- és koncentrációzavarásokat a szabályozók kiküszöbölik. A 11. ábra a koncentrációugrást és annak kompenzációját mutatja. A kiindulási anyag ugrásszerű koncentráció emelkedése a bemeneten (1-es pont, vö. 2. ábra) igen hamar jelentkezik a hőcserélő után (0-val jelölve az 5-ös ponton). Ez a mennyiség a reaktorban átalakulva növekvő termékmennyiséget (X-szel jelölve a 7-es ponton) eredményez, s minthogy a reakció exoterm, így a hőmérséklet is emelkedik. Mindkét szabályozó működésbe lép, hamarosan



10. ábra. Az egységugrásnyi zavarásra adott válasz a szabályozott szakaszban [17]

V_s a szabályozott szakasz erősítése; T_h a holt idő; T_1 időállandó



11. ábra. A kiindulási anyag bemeneti koncentrációváltozásának hatása

lecsillapodnak a lengések és beáll a stacioner állapot. Az is megfigyelhető az ábrán, hogy a kiindulási anyag koncentrációja egyre nő. Ennek oka, hogy a koncentrációszabályozó teljesítési határait meghaladja a huzamos zavarás, és noha a szelepet teljesen kinyitotta, s így a recirkulációs áramot maximálisra növelte, mégsem képes ekkora zavarás teljes kiküszöbölésére (kisebbre természetesen az lenne).

Megjegyzések

A technológiai blokksémán vázolt üzemet (2. ábra) a programcsomag természetesen csak azon határok és egyszerűsítések közt tükrözi, amelyeket a modell felállításakor megfogalmaztunk. Célunk nem meghatározott technológia megvalósítása, hanem a dinamikus szimuláció kipróbálása volt. Azt vizsgáltuk, hogy a programcsomag megfelelő dinamikus szimulátora-e a 2. ábrán bemutatott tökéletes kiszorításúnak feltételezett vegyi üzemnek.

Megállapítottuk, hogy az explicit sémával kapott algoritmus csak bizonyos numerikus stabilitási feltételek batartása mellett használható, s még így sem tökéletes. Ezen vizsgálataink alapján új, megbízhatóbb, jobb numerikus modellhez jutottunk, amelyet a közlemény II. részében ismertetünk.

*

Köszönetet mondunk *dr. Benedek Pál* akadémikusnak, aki figyelmünket a témára irányította, és témavezetőnknek, *dr. Valkó Péternek*, aki szakmai útmutatásaival, buzdító segítségével maximálisan hozzájárult a dolgozat elkészítéséhez és sikeréhez. Köszönjük *dr. Olti Ferencnek* értékes észrevételeit.

A kézirat beérkezett: 1978. jan. 16.

IRODALOM

[1] *McLeod, J.:* Simulation. New York, McGraw-Hill 1968.
[2] *Benedek P.:* Bonyolult műveleti egységek matematikai szimulációja. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1973.
[3] *Hanyak—Klaus:* AIChE 66th. Annual Meeting, Philadelphia, 1973.
[4] *Seader—Seider—Pauls:* FLOWTRAN: Ulrich's Booksitre, Ann Arbor, 1974.
[5] *Johnson—Toong:* GEMCS Manual, McMaster Univ. 1968.
[6] Chess System Guide, Technical Publishing Co., Houston (Texas).
[7] Chemshare Users Manual, kézirat.
[8] CMP Users Manual, Form H-20-036703, Program Number 360-cx-16x, 'BM, 1967.
[9] *Brambilla, A. et al.:* Chem. Eng. Sci. 26, 1101 1971.
[10] *Johnson, J.:* Chem. Eng. Proc. Techn. 17, 217, 1972.
[11] *Franks, R. G. E.:* Modeling and Simulation in Chemical Engineering. New York, John Wiley, 1972.
[12] *Harsányi L.:* Szakdolgozat. ELTE Kémiai Kibernetikai Laboratórium, 1977.
[13] *Szücs E.:* Hasonlóság és modell. Budapest, Műszaki Kiadó, 1972.
[14] *Harsányi—Irinyi—Varga:* Vegyipari üzem dinamikus szimulációja számítógéppel. TDK-dolgozat, ELTE Kémiai Laboratórium 1976.
[15] *Kis—Kovács:* Numerikus módszerek. Budapest, Műszaki Kiadó, 1975.
[16] *Harsányi—Irinyi—Vajda—Varga:* A DYSIM programrendszer. Jegyzet, ELTE Kémiai Kibernetikai Laboratórium kiadványa 1977.
[17] *Mohilla, R.:* Vegyipari folyamatok szabályozása (jegyzet). Veszprém 1967.

Jelölések

α	hőátadási koefficiens	$J/m^3=S\cdot K$
A_S	a berendezés 1 m^3-ben levő átadási felület	m^2/m^3
$C_{1,0,-1}$	a szabályozók konstansai	s, —, s^{-1}
c	koncentráció	$kmol/m^3$
c_p	fajhő	$J/kg\cdot K$
G	főfázis indexe	—
$\overline{h}$	moláris entalpia	J/kmol
H	térkitöltési hányad, megmutatja, hogy egy fázis a keresztmetszet (S) mekkora részét tölti ki	—
i	a komponensek száma	—
j	a diffúziós áram sűrűsége	extenzív mennyiség MKSA-ban/$m^2\cdot s$
K	anyagátadási koefficiens	m/s
L	ellenáramú fázis indexe	—
m	az egyes koncentrációkhoz tartozó egyensúlyi (Henry) állandó	kmol/kmol
q	a forrássűrűség	ext. mennyiség MKSA-ban/$m^3\cdot s$
Q	térfogatáram	m^3/s
ϱ	az extenzív mennyiség sűrűsége	ext. menny. MKSA-ban/m^3
r	reakciósebesség	$kmol/m^3s$
R	egyetemes gázállandó	$J/kg\cdot K$
S	keresztmetszet	m^2
t	idő	s
T	abszolút hőmérséklet	K
u	szabályozó jele	—
V	erősítés	—
w	lineáris áramlási sebesség	m/s

РЕЗЮМЕ

С целью динамической симуляции рециркуляционного химического завода, состоящего из разных операционных единиц, авторами был создан программный пакет для ЭВМ. Установленная модель состояла из системы парциальных дифференциальных уравнений, выведенных из уравнений Дамкелера, которые были применены для разных установок (теплообменник, реактор, экстрактор, трубопровод). Показаны результаты, полученные при испытании отдельных блоков установок, независимо от комплектной системы. Была изучена система программ, созданная авторами под названием DYSIM 14, 16, с иллюстрацией установления стационарного состояния на заводе, влияния мешающих факторов, а также повторного установления равновесия. При этом было установлено, что изменяя числовую модель можно получить более верное приближение к реальности, как это будет показано в следующей публикации.

SUMMARY

With the aid of a digital computer we simulated a recyclic chemical plant containing different operating units. The model was a set of partial differential equations, called Damköhler equations that were applied to the different devices (such as heat-exchanger, reactor, extraction column, tube). Our results for testing independently the algorithms of the devices are shown. Further on we examined the properties of the system, named DYSIM [14, 16] that we built up from the algorithms of different devices, illustrating the evolution of steady state in the plant, the effects of "disturbances" and the re-establishment of the new equilibrium.

It was concluded that the modification of our numerical model would result better approach to reality. This study will be presented in a following paper.

Folyadék fajlagos felületének növelése difformálással

SZAKÁL PÁL*

Bevezetés

Az ipari gyakorlatban igen elterjedten alkalmazzák a heterogén fázisú fizikai és kémiai műveleteket, amikor is az egymással nem elegyedő fázisok között valamilyen anyagátadás megy végbe. Mivel az anyagátadás sebessége a fázisok közötti határfelület nagyságával arányos, általános az a törekvés, hogy a műveletek kivitelezésére olyan berendezéseket alkalmazzanak, melyekkel a határfelület megnövelhető.

A határfelület megnövelése diszpergálással vagy difformálással történhet. Diszpergálás esetén az egyik fázist minél kisebb részecskékké (cseppekre) aprítják, s oszlatják el a másik fázisban. Difformálás esetén viszont az egyik fázis elvékonyításával érik el a határfelület növelését. Ennek során elvileg mindkét fázis és a felület is kontinuus marad. A difformált fázis hártyaszerű.

A folyadékok fajlagos felületének difformálással történő növelését alkalmazzák a különféle filmkészülékeknél és a habkolonáknál. Az ismert filmkészülékeknél 0,2—2 mm-es filmvastagság kialakításával nagy fajlagos felület biztosítható [1]. A filmkészülékek családja igen népes. Alkalmazásukkal lehetőség nyílik folyadék-folyadék és folyadék-gáz fázisú fizikai ill. kémiai műveletek végrehajtására [2, 3]. A filmkészülékek egyik korábban elterjedt csoportjának az a közös jellemzője, hogy bennük a folyadék valamilyen szilárd felületen képez filmet, és így ennek a folyadékhártyának csak az egyik felülete érintkezik a gázzal. A folyadék difformálása ez esetben agitálás ill. nehézségi erő hatására megy végbe. A habkolonnáknál viszont a gáz difformál és itt már a film mindkét felületén biztosítható az anyagátadás [4].

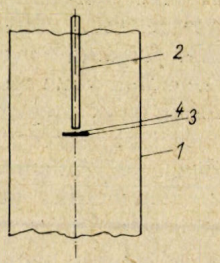
Jelen munkám célja a „hártyareaktor" című szabadalom bemutatása kémiai példák segítségével, mely a folyadékfázis difformálása révén lehetővé teszi a heterogén fázisú fizikai és kémiai műveletek intenzifikálását [5].

A *folyadékhártya előállításának* lényeges követelménye, hogy a vékony folyadékréteg mindkét felülete határfelületként viselkedjék az anyagátadásnál. (Éppen ezért nevezzük a difformált folyékony fázis vékony rétegét jelen leírásban folyadékhártyának.) Ilyen folyadékhártyák kialakítására az alábbi két módszert javasoltuk. Az egyiknek lényege az, hogy a folyadéksugarat torlólemezre ütköztetjük, ekkor ún. „lebegőhártya" keletkezik. A másik módszer szerint, alkalmasan választott rácsokon, megfelelő törlőelemek segítségével ún. „csúszóhártyá"-t lehet készíteni [6]. Jelen dolgozatban a lebegőhártya kialakításának lehetőségeivel és az erre alkalmas készülékekkel, gyakorlati alkalmazhatóság kérdéseivel kívánunk részletesebben foglalkozni.

* JATE Alkalmazott Kémiai Tanszék, Szeged

Lebegőhártya kialakítása

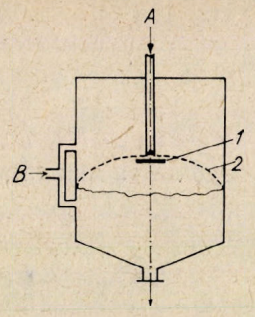
Ha célszerűen megválasztott nyomással folyadéksugarat torlólemeznek ütköztetünk, akkor az a lemezen szétterül, majd azt elhagyva hártyaként halad tovább. A növekvő felületű hártya egy bizonyos rétegvastagság-csökkenés után cseppekké szakad szét. Az egy vagy több komponensből képezhető hártya vastagsága és egyéb sajátossága az anyagi jellemzőkön kívül függ a folyadéknyomástól, a befolyócső és a torlólemez távolságától, illetve átmérőjének arányától, a torlólemez anyagi tulajdonságától stb. A hártya alakját, áramlási sajátságait a torlólemez megfelelő geometriai kialakításával befolyásolhatjuk. A folyadékhártyák egymásra rétegezhetőségét elsősorban a köztük kialakuló határfelületi feszültség határozza meg, ami kedvezőtlen esetekben meg is szüntetheti a hártyákat. A két fázishártya néha optikailag homogénnek látszik, mert párhuzamos a két réteg, máskor foltos, vagy csíkos a hártya felülete, mert az egyik réteg nem fedi be teljesen az egész hordozó hártyafelületet.



1. ábra. Hártyahúzó elem egy komponens esetén
1 készülékfal; 2 folyadék-bevezetőcső; 3 torlólemez; 4 kifolyórés

Folyadékhártyát legegyszerűbben az 1. ábrán bemutatott készülékben állíthatunk elő. A folyadékbevezető csőből meghatározott áramlási sebességgel kilépő folyadékot torlólemezre vezetjük, amely majd arról a résen kilépve ernyőszerű folyadékhártyát képez. Az így előállított folyadékhártyának mindkét oldala határfelületként funkcionál, és így alkalmas fizikai és kémiai folyamatok kivitelezésére. Egy ilyen célra készült berendezést mutat a 2. ábra. Gázabszorpció esetén úgy járunk el, hogy a berendezésnek mind a folyadékhártya alatti, mind a hártya feletti terébe bevezetjük az abszorbeálandó gázt, és biztosítjuk, hogy mindkét térben azonos legyen a gáznyomás. A készülék zárt, és temperálható köpennyel is ellátható. A készülék falán lefutó folyadékfilmben tovább folytatódhat az anyagátadás.

Nemcsak abszorpciós folyamatok kivitelezésére, hanem oldott gázok kiűzésére is alkalmas a berendezésünk. Ez esetben a gázt tartalmazó folyadékból húzunk hártyát. Ha az eltávozó gázt tovább akarjuk hasznosítani, akkor a 2. ábrán látható készülékben célszerű végezni a műveletet, amihez a

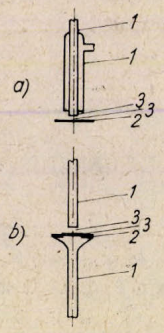


2. ábra. Készülék gáz abszorpcióra, deszorpcióra
1 torlólemez; 2 folyadékhártya; *A* folyadékkomponens; *B* gázkomponens

folyadékhártyát csökkentett nyomású térben hozzuk létre.

A 3. ábra szemlélteti azon hártyahúzó elemek két legegyszerűbb kiviteli formáját, amelyekkel két egymással érintkező folyadékhártya állítható elő. A 3*b* ábra szerint a felső befolyócsövön meghatározott sebességgel áramló folyadék a torlólemeznek ütközik és a résen kilépve hártyát képez, mely az alsó csőben levő folyadékra szívó hatást fejt ki. Ez utóbbi a gyűrű alakú résen kilépve olyan folyadékhártyát képez, mely az előző folyadékhártyához illeszkedik alulról. Az alsó bevezető csövön elhelyezett torlólemez két egymásba illeszkedő körgyűrűből és egy körlapból áll. A folyadékkomponens-arány a körlapnak a síkból történő kiemelésével — tehát a résszélesség változtatásával —, is szabályozható. *Két folyadékkomponens reagáltatására* kialakított készülék vázlatos rajza a 4. ábrán látható. A folyadékhártya még mielőtt cseppekké szakadna szét, a készülékfalnak ütközik, majd azon filmként csörgedezik le. Amennyiben a készülék zárt, megoldható harmadik, gázhalmazállapotú komponens abszorbeáltatása is.

Amennyiben a 3*b* ábrán levő berendezés felső folyadékbevezető csövét a 3*a* ábrán levő kettősfalú bevezetőcsővel cseréljük fel, olyan berendezést kapunk, amellyel egyidejűleg három folyadékhártya állítható elő. Ebben az esetben az egyik folyadékból képzett hártya minkét felülete érintkezik egy másik folyadékból képzett egy-egy hártyával, melyek az előzőt közrefogják. Hasonló készülék rajza látható az 5. ábrán. Ez esetben a komponensekből külön-külön húzunk hártyát, s ezeket távolabb érintkeztetjük egymással. A két torlólemez távolságának változtatásával a két



3. ábra. Hártyahúzó elem két folyadék komponens esetén
1 folyadék-bevezetőcső; 2 torlólemez; 3 kifolyórés

1. táblázat

Folyadékhártya vizsgálata víz esetén

Befolyócső-falvastagság, mm	Torlólemez-átmérő, (D), mm	Befolyócső és a terelőlemez közti távolság, mm	Térfogati áramlási sebesség, dm^3/min	Hártyafelület, cm^2
1,5	14	0,5	2,0	100
1,5	14	1,0	2,0	530
1,5	14	2,0	2,0	910
1,5	14	3,0	2,0	800
1,5	14	4,0	2,0	570
1,5	14	5,0	2,0	450
1,5	14	10,0	2,0	310
1,5	14	20,0	2,0	200
1,5	14	30,0	2,0	95
1,5	14	40,0	2,0	80
1,5	14	50,0	2,0	70
1,5	14	2,0	0,8	10
1,5	14	2,0	1,3	50
1,5	14	2,0	1,7	200
1,5	14	2,0	1,8	230
1,5	14	2,0	1,9	430
1,5	14	2,0	2,1	810
1,5	14	2,0	2,3	910
1,5	14	2,0	2,6	700
1,5	14	2,0	3,1	610
1,5	14	2,0	3,7	280
1,5	14	2,0	4,1	100
1,5	3	2,0	2,0	—
1,5	5	2,0	2,0	100
1,5	7	2,0	2,0	280
1,5	11	2,0	2,0	620
1,5	14	2,0	2,0	910
1,5	17	2,0	2,0	510
1,5	20	2,0	2,0	220
1,5	25	2,0	2,0	50
1,5	30	2,0	2,0	—
1,0	14	2,0	2,0	700
1,5	14	2,0	2,0	910
2,0	14	2,0	2,0	960
2,5	14	2,0	2,0	710

folyadékhártya érintkeztetési helyét úgy szabályozzuk, hogy azok a hengeres „hűtött" készülékfal előtt érintkezzenek egymással. Mivel a hengeres készülékfelület egységnyi területére időegység alatt viszonylag kis folyadékmennyiség jut, a szokásos külső köpenyes hűtéssel még a viszonylag exoterm folyamatokban felszabaduló hő is elvezethető különösebb nehézség nélkül.

Kísérleti rész

Kísérleti körülmények

Kísérleteink során a 2. ábrán látható készülékben vizsgáltuk a hártya előállításának néhány meghatározó paraméterét víz esetén. A kísérletekben mindig csak egy paramétert változtattunk. Az 1. táblázatban csak azon geometriai méretű hártyahúzó elemek által vizsgált adatokat ismertetjük, amelyeket a további kísérleteinknél is felhasználtunk. A kísérletsorozatnál a befolyócső belső átmérőjét (d) rögzítettük, melynek értékét 3 mm-ben határoztuk meg. Azt találtuk, hogy a folyadék nyomása mellett a torlólemez D átmérőjének és a befolyócső d átmérőjének egymáshoz való viszonya meghatározó a folyadékhártya készítésénél. Optimális esetben $2d < D < 7d$. A hártya

2. táblázat

Oxigén abszorpciója vízben

Térfogati áramlási sebesség, dm^3/min	Mintavevő távolsága, mm	Oldott oxigén, cm^3/dm^3	Húzott hártya felülete, cm^2
2,0	0	0,93	
2,0	20	2,85	
2,0	60	2,93	910
2,0	90	3,29	
2,0	170	4,48	
2,5	0	0,93	
2,5	20	3,15	
2,5	60	3,56	860
2,5	90	4,20	
2,5	170	4,78	
2,5	200	4,90	
3,0	0	0,93	
3,0	20	2,15	
3,0	60	2,36	800
3,0	90	2,96	
3,0	160	3,60	

készítését jelentősen befolyásolja a befolyócső és a torlólemez síkja közti kifolyórés mérete is. Vizsgálataink szerint ez a résszélesség a csőátmérő legalább egytizede, de legfeljebb háromszorosa lehet. A hártyahúzhatóság szempontjából döntő szerep jut a folyadék és a torlólemez közt kialakuló határfelületi feszültségnek is. Torlólemezként nemcsak köralakú síklemezt, hanem kúpos vagy gömbsüveg kiképzésűt is alkalmazhatunk. Ezek felülete hullámosított vagy rovátkolt lehet. A folyadékhártya előállítására szolgáló hártyahúzó elem a kívánalmak szerint lehet fém, kerámia, üveg vagy műanyag.

Oxigén, szén-dioxid abszorpciója vízben

Az oxigén elnyeletését vízben az 1. ábrán látható hártyahúzó elem segítségével végeztük. A kísérletek során kiforralt vízből levegőbe húztuk a hártyát, majd meghatározott távolságokban vett mintákban vizsgáltuk az O_2-tartalmát *Winkler* szerint [7]. A következő paraméterek változatlanok voltak:

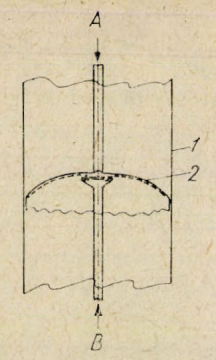
— befolyócső falvastagsága: 1,5 mm,
— befolyócső belső átmérője: 3,0 mm,
— torlólemez átmérője: 10,0 mm,
— befolyócső és a torlólemez közti távolság: 2,0 mm,
— torlólemez anyaga: Al lemez,
— befolyóvíz hőmérséklete: 295 K.

Az oxigén egyensúlyi (telítési) koncentrációja vízben, 295 K-on: 6,11 cm^3/dm^3.

3. táblázat

Szén-dioxid abszorpciója vízben

Térfogati áramlási sebesség, dm^3/min	Mintavevő távolsága, mm	Szén-dioxid-tartalom, g/dm^3	Húzott hártya felülete, cm^2
	0	0	
2,4	50	0,9	600
	100	1,5	
	120	1,72	



4. ábra. Készülék két folyadék komponens reagáltatására
1 készülékfal; 2 folyadékhártya; *A*, *B* folyadékkomponens

A különböző térfogatáramlási sebességeknél végzett vizsgálatok eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. Azonos paraméterek mellett vizsgáltuk a CO_2 elnyeletését vízben 1 atm nyomáson 295 K-on [7, 8]. A kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. A szén-dioxid egyensúlyi (telítési) koncentrációja vízben, 295 K-on 1 atm nyomáson: 1,789 g/dm^3.

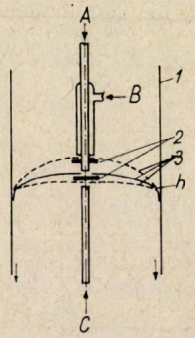
Dodecil-benzol-szulfonsav előállítása

Mivel a készülék nem tartalmaz mechanikus forgó elemet, agresszív anyagok kémiai reakciója is könnyen kivitelezhető alkalmazásával. A 4. ábrán látható készülékben dodecil-benzolt reagáltattunk óleummal. A dodecil-benzolból a felső, óleumból pedig az alsó bevezető csövön keresztül húztunk folyadékhártyát. A dodecil-benzol/óleum mólarányt a dodecil-benzol térfogatáramlási sebességével szabályoztuk. A készülék zárt. A két

4. táblázat

Dodecil-benzol-szulfonsavas-Na előállítása

Térfogati áramlási sebesség, dm^3/min		Mosóaktív-anyag-tartalom, %
dodecil-benzol	óleum	
1,2	0,48	42
1,44	0,72	48
1,2	0,85	52
1,1	0,9	54



5. ábra. Készülék három folyadék komponens reagáltatására
1 készülékfal; 2 torlólemez; 3 folyadékhártya; *A*, *B*, *C* folyadékkomponens; *h* érintkeztetési pont

teret kiegyenlítő csővel kötöttük össze, így a kiváló SO_3 a dodecil-benzol filmjének mindkét felületével érintkezhet. A kísérletek során az alábbi paraméterek értéke nem változott:

— befolyócső falvastagsága: 2,5 mm,
— befolyócső belső átmérője: 4,0 mm,
— torlólemez átmérője: 7,0 mm,
— befolyócső és a torlólemez közti távolság: 3,0 mm,
— adagolási sebesség: 2,5 dm^3/min,
— hártya felülete: 450 cm^2.

Az előállított dodecil-benzol-szulfonsavat NaOH-dal reagáltattuk, majd vizsgáltuk a mosóaktív anyagtartalmat, mely értékeit a 4. táblázatban foglaltak össze [9]. A reakció lejátszódása közben a húzott hártyafelületnek kb. 10—20%-os növelését észleltük a dodecil-benzolból azonos körülmények között húzott hártyafelülethez viszonyítva.

Összefoglaló értékelés

Folyadékokban történő gázabszorpció, folyadék-folyadék fázisú reakció lefolytatására végeztünk kísérleteket hártyareaktorban. A levegőbe húzott folyadékhártya (vízhártya) esetén az abszorbeált O_2-koncentráció egyszeri cirkulálás esetén is jól megközelíti a telítési koncentrációt. Hasonlóan jól kivitelezhető a CO_2 abszorpciója is. A készülékben egyidejűleg megvalósítható két különböző gázkomponens egy filmben történő abszorbeáltatása is. A készülék egyszerűsége, folyamatossága, nagy kapacitása, kis energiaszükséglete miatt alkalmas lehet folyadékok, szuszpenziók szén-dioxid és oxigén dúsítására. Nemcsak abszorpciós, hanem deszorpciós folyamatok is könnyen véghezvihetők ily módon. A folyamatot intenzifikálhatjuk, ha a hártya mindkét felületére szívóhatást fejtünk ki, így az eltávolítandó gáz újbóli felhasználására is lehetőség nyílik.

Dodecil-benzol-szulfonsav zárt térben történő előállítása során az óleumból felszabaduló SO_3-nak az alsó térbe történő visszavezetésével a hártya mindkét felületén biztosított az anyagátadás. Folyamatosan mechanikus elem felhasználása nélkül a készülékben mindig azonos termékminőség biztosítható. A nagy reakciósebességű ipari eljárások és hőre érzékeny szerves kémiai reakciók esetén a szabályozott anyagátadás következtében lehetőség nyílik a hőátvitel befolyásolására.

A kézirat beérkezett: 1978. júl. 10.

IRODALOM

[1] *Ujhidy A.—Babos B.:* Filmreaktorok, filmbepárlók. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967.
[2] *Mészáros L.—Varga K.:* Többfázisú vegyipari műveletek és eljárások intenzifikálása. A kémia újabb eredményei 22. kötet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
[3] *Mészáros L.—Szabó M.—Tasi L.—Grega J.:* Műveletek pont- és vonalszerű keverő-szedimentáló és diszpergáló impulzust adó elemekkel. Acta Phys. et Chem. Szeged, Supplementum V. 1976.
[4] *Kaszatkin, A. G.:* Alapműveletek, gépek és készülékek a vegyiparban. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
[5] *Szakál P.—Tasi L.:* „Eljárás és berendezés gáz-folyadék, vagy folyadék-folyadék heterogén fázisok közötti anyagátadás intenzifikálására". Magyar szabadalmi bejelentés, 1977. aug. 24.
[6] *Szakál P.:* Membrane Reactors. 3rd Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes. 29—31. aug. 1977. Veszprém.
[7] *Schulek E.—Szabó Z.:* A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei. Tankönyvkiadó, Budapest, 1971.
[8] *Preisich M.:* Vegyészek zsebkönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
[9] *Gilde S. A.—Schőbel Gy.—Mészáros L.—Hajdu É.:* Dodecil-benzol szulfonálása porlasztásos eljárással. Acta Phys. et Chem. Szeged, *19*, Suppl. 1, 32 1974.

РЕЗЮМЕ

Для интенсификации физических и химических процессов были разработаны новый метод и новая аппаратура, основывающиеся на принципе диффформации. При помощи этого метода были беспрерывно выполнены абсорбция газов (CO_2, O_2) и химические реакции в фазах „жидкость — газ" и „жидкость — жидкость". (Была произведена додецил-бензол-сульфоновая кислота.) В случае химических реакций в фазах „жидкость — жидкость", вследствие урегулированной массоотдачи имеется возможность оказывать влияние на теплопередачу, и регулировать при этом и плотность источника тепла. Дополнительным преимуществом метода является, что он не заключает в себя механических структур.

SUMMARY

A new type of procedure and apparatus, based on the principle of difformation, has been developed in order to intensify physical and chemical processes. By means of this procedure gas absorption (CO_2, O_2) and chemical reactions of liquid-gas and liquid-liquid phases were carried out continuously, e.g. dodecylbenzene sulphonic acid was prepared.

In consequence of the regulated transmission of substances an opportunity presents itself to influence the heat transmission and thus also to regulate the density of heat source in case of chemical reactions of liquid-liquid phase.

Another great advantage of this procedure is that it does not contain any mechanical element.

Pályázati felhívás

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA az AKADÉMIA ELNÖKSÉGE által alapított ERDEY LÁSZLÓ-díj elnyerésére

pályázatot hirdet.

Az ERDEY LÁSZLÓ-díj 5000 forintból és éremből áll.

Jelen felhívás alapján a benyújtott pályaművek elbírálása után a díjak kiosztására ERDEY LÁSZLÓ születésének 70., halálának 10. évfordulóján kerül sor. Ezért megfelelő pályaművek beérkezése esetén mód nyílik több díj és érem kiosztására.

1. Pályázni lehet kiemelkedő analitikai eredményekkel, analitikával kapcsolatos új, pl. számítástechnikát felhasználó vagy automatizálható módszerekkel, eljárásokkal vagy készülékek kidolgozásával, valamint ezeknek a gyakorlatba való bevezetése tárgyában készített leírással, továbbá 3 évné nem régebbi dolgozattal.
2. A díj elnyerésére pályázhat minden 35 évnél nem idősebb vegyész, mérnök, tanár, gyógyszerész, illetve ezek kollektívája. Máshol már benyújtott pályaművel a pályázaton részt venni nem lehet.
3. Megfelelő pályamű hiányában a döntésre jogosult testület a díj odaítélésétől eltekinthet.
4. A pályamunkát két példányban a szerző nevének, életkorának, foglalkozásának és lakcímének feltüntetésével az MTA Kémiai Tudományok Osztálya címére (Bp., Münnich F. u. 7. 1051) kell beküldeni.
5. A pályamunkák benyújtásának határideje *1979. szeptember 15.*

A díj átadása ERDEY LÁSZLÓ születésnapján, 1980. február 12-én történik.

Budapest, 1979. január 4.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

Pályázati felhívás

A Magyar Tudományos Akadémia Veszprémi Akadémiai Bizottsága Kémiai Szakbizottságának Kőolaj- és Gázipari Munkabizottsága az alábbi témakörökből pályázatot hirdet:

1. Nagy inerttartalmú földgázok energiahordozóként, illetve alapanyagként történő hasznosítási lehetőségeinek vizsgálata.
2. Bitumenek, kenőolajok, valamint kis volumenű kőolajipari termeékek szerkezeti módosítását befolyásoló adalékok kísérleti kutatása, vizsgálata és ipari felhasználása.
3. A kőolajbányászat és -feldolgozás, a kőolajtermékek felhasználása, valamint a városi és földgázszolgáltatás során fellépő levegő-, víz- és talajszennyező hatások csökkentésének lehetőségei.

Beküldési határidő: 1980. szeptember 1.

Pályadíjak:

I. díj	10 000 Ft
II. díj	6 000 Ft
III. díj	4 000 Ft

Pályázati feltételek

Pályázhatnak tudományos, vagy gyakorlati munkakörben dolgozó egyéni kutatók és kutatókollektívák, attól függetlenül, hogy tagja-e a Veszprémi Akadémiai Bizottságnak, illetve a Veszprémi Akadémiai Bizottság valamely szakbizottságának.

A pályázaton eddig nem publikált, másutt be nem nyújtott, olyan tanulmányokkal lehet részt venni, amelyek a feldolgozott téma eddigi irodalmához képest eredeti, új gondolatanyagot tartalmaznak. A pályázat jeligés. A pályázathoz zárt borítékban csatolni kell a pályázó nevét és pontos címét.

A pályázatot öt példányban, ritkított sorokkal gépelve, A/4 formátumban kell beadni a Veszprémi Akadémiai Bizottság Titkárságához, 8201 Veszprém, Tolbuhin u. 37.

A tanulmányhoz egyoldalas összefoglalót is kell csatolni és a pályázónak meg kell jelölnie a gyakorlati felhasználhatóság szempontjából számbajöhető területeket, intézményeket, illetve üzemeket.

A pályázatok terjedelmét a Veszprémi Akadémiai Bizottság nem kívánja korlátozni.

A Bíráló Bizottság fenntartja a jogot, hogy pályadíjakat megosszon, illetve visszatartson, amennyiben megfelelő tudományos színvonalú mű valamelyik meghirdetett témakörből nem érkezne be.

A pályázatok eredményhirdetésére minden évben a VEAB decemberi plénumán kerül sor.

MTA VESZPRÉMI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakban hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

Tartalmi célkitűzések

1. Összefoglaló közlemények és egyes nagy jelentőségű részeredmények ismertetése a kémiai technológia, a vegyészmérnöki tudomány, az üzemtechnika tárgyköréből, valamint az ezekkel összefüggő alaptudományokból; a hazai vegyipar problémáit érintő műszaki-gazdasági elemzések és a vegyipar ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő cikkek megjelentetése.

Nem tartozik a lap célkitűzései közé alaptudományágakban elért tudományos részeredmények ismertetése.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalóikat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelemben adják meg. Ennek megfelelően kérjük, hogy közleményeik ne haladják meg a 15—20 ritkán gépelt oldalt.

3. A közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

4. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük, tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját anyagok összegyűjtését mikor zárták le.

Kézirat

Alaki előírások. A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratlapnak csak az egyik oldalára szabad írni.

Címoldal. Fő cím az oldal felső részének közepén (kisbetűkkel), kétszer aláhúzva, alatta jobb oldalt a szerző, vagy szerzők neve, nagy betűkkel, egymás alatt. Az utónév jobb felső részén csillag(-ok), a munkahelyet feltüntető lábjegyzetre való utalás céljából. Kérjük, hogy a közlendő sorrendben adják meg a szerzők és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) A címoldal alján (lábjegyzet) a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és a társszerzők munkahelye.

A főcím után két sor kihagyással kezdjük a szöveget.

Címek. 1. rendű cím középen kétszer; 2. rendű cím középen egyszer aláhúzva; 3. rendű cím sorba zárva, egyszer aláhúzva.

Ábra- és táblázathivatkozások. Az ábrákat és táblázatokat arab számmal kérjük ellátni és azokra a szövegben minden esetben hivatkozni. Mellőzzük a felesleges „számú" szócska rövidítését (pl. 1. sz. táblázat). Az ábra- és táblázathivatkozások helyén, azokat a kézirat-oldal bal margóján ismételjük meg és a táblázathivatkozást kék, az ábrahivatkozást piros irónnal keretezzük be.

Képletek. A géppel írt szöveg között levő képletekre különös figyelmet kell fordítani. Bonyolult képleteket célszerű jól olvasható kézírással beírni. (Szabályos betűkkel berajzolni.) A közleményben alkalmazott képletek betűjeleinek értelmezését külön lapon soroljuk fel, és ezzel elkerüljük a szövegben való ismétlést. A képletek, egyenletek közül csak azokat számozzuk meg (jobb oldalon sorszámmal), amelyekre a szövegben a sorszám megjelölésével később hivatkozunk.

A nyomda csak egyszerűbb vegyi képleteket tud szedni. Ha a szerző megítélése szerint a képletek nem szedhetők, azokat sorszámmal kell ellátni és külön lapra rajzolni. Ez esetben a képlet helyét a margón be kell jelölni és zöld irónnal bekeretezni. Lehetőleg kerüljük a vegyes (szedett és rajzolt) képletek közlését.

A matematikai egyenletek mennyiséget kifejező tényezői dőlt betűs szedést kapnak. Ezért ezeket kérjük, mind a szövegközi, mind a különálló egyenletekben egyszer aláhúzni. (Figyelem! Ne a teljes egyenletet húzzuk alá, hanem az egyes tényezőket különkülön.)

Irodalmi hivatkozások. A hivatkozás helyén szögletes zárójelbe zárt, pont nélküli szám. Több hivatkozás esetén az egyes számokat ne tegyük külön-külön szögletes zárójelbe, hanem vesszővel válasszuk el egymástól.

Irodalomjegyzék: Az irodalomjegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait, a következő sorrendben:

A szerző családneve és utónevének kezdőbetűje. Az utónév kezdőbetűje után pontot, ha nem magyar a szerző, az utónév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén az utónév közlése elmaradhat és a családneveket nagy kötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és az utónév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és utónév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv eredeti címét kell közölni, utána esetleg meg lehet adni a magyar címet is. Folyóiratcímek esetében a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyébe, utána pont következik. Ezt követi a megjelenés helye (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot). Egyéb adatok (kötet, oldalszám).

Folyóirat esetén a folyóirat címe után az alábbi adatokat kell megadni: folyóirat évszámának sorszáma (egyszer aláhúzva, utána vessző), oldalszám (utána zárójelben a folyóirat megjelenési éve).

Ábracímek és ábraaláírások. Külön lapon készítendők el. Az ábrák szám- vagy betűjelzéseinek magyarázatát minden esetben az ábraaláírásban közöljük. A közlés módja: betű vagy szám (félzárójel, illetve pont nélkül), aláhúzva, utána kisbetűvel kezdve a magyarázó szöveg, ezután pontosvessző, majd a következő betű, ill. szám stb.

Táblázatok. Külön lapon készítendők el. Cím középen kétszer aláhúzva, fölötte jobb oldalt a táblázat száma egyszer aláhúzva. Kérjük a táblázat oszlopait külön bevonalazni és a fejrovatokban levő szöveget a mértékegységtől zárójel helyett vesszővel elválasztani.

Összefoglalás. Kérjük, hogy a közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven a kézirathoz mellékeljék. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendők a szerző(-k) családneve és utóneve, utána kettőspont. A családnév és az utónév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzva). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen. Az összefoglaló alá, bal oldalon a következő szöveg gépelendő: [Magy. Kém. Lapja, *34.* 000 (1979)].

Ábrák

Az ábrákat a szerkesztőség az egységesség céljából lemásoltatja, ezért méretarányos, vonalas ábrákat fogadhatunk csak el (ceruzarajz is megfelel). Fényképek esetében lehetőleg kerüljük a reprodukciók közlését.

Az ábrákon minden felirat nagybetűkkel kezdődjék. Diagramok, nomogramok paramétereinek megnevezésétől a mértékegység rövidítését zárójel helyett vesszővel válasszuk el. Az ábrákon a jelmagyarázatot, ábracímet ne tüntessük fel (lásd: *Ábracímek és ábraaláírások*). A magyarázó számok, ill. betűk után se pontot, se félzárójelet ne tegyünk ki. Kerüljük a diagramok vonalainak extrém jelölését, mert ezeket a nyomda az ábraaláírásban nem tudja kiszedni. Ezek helyett a diagram vonalait megszakító számokat alkalmazzunk.

Mértékegységek jelölése

A mértékegységek használatára és jelölésére az 1976. június 1-én hatályba lépett 8/1976. (IV. 27.) MT számú kormányrendelet kötelező. Kérjük, hogy a kéziratokat ennek megfelelően szíveskedjenek elkészíteni. Külön felhívjuk a figyelmet a következőkre:

Az anyagmennyiség mértékegységének neve mól, jele azonban mol (rövid o-val).

A származtatott mértékegységekben az alapmennyiségek közé szorzópontot kell tenni, pl.: $kg \cdot m \cdot s^{-2}$.

A törvényes mértékegységekben megadott értékek után ezek más mértékegységekben kifejezett egyenértéke is feltüntethető.

Az 1977. dec. 31. után megjelenő kiadványokban azonban már nem szerepelhetnek a következő mértékegységek: az angström, a barn, a karát, a mázsa, az erőkilogramm, a kilopond, az atmoszféra, a torr, a higanyoszlop-milliméter, a vízoszlop-milliméter, a kalória, a lóerő, a poise, a stokes, a curie, a rad és a röntgen.

Ha valamely alapegység vagy külön névvel jelölt származtatott mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét kell használni, hanem ki kell írni a nevét.

Az alábbiakban felsoroljuk a leggyakrabban használt mértékegységek sokszor hibásan írt nevének és jelölésének szabályos alakját:

Idő: másodperc: s; perc: min; óra: h; nap: d (nem mp, p, ó, nap).

Tömeg: gramm: g (nem gr); dekagramm: dag (a hétköznapi használatban dkg is lehet); kilogramm: kg; tonna: t (nem to).

Erő: Newton: N (nem kilopond).

Nyomás: pascal: Pa (nem at, vagy torr).

Munka és energia: Joule: J (nem kalória).

Hőmérséklet: kelvin: K (nem °K); Celsius-fok: °C (nem C°).

Frekvencia: hertz: Hz vagy s^{-1}.

Fordulatszám: Hz vagy s^{-1} (nem ford/s vagy ford/min).

Hővezetőképesség: $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Hőátadási tényező: $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$.

Felületi feszültség: $N \cdot m^{-1}$.

Dinamikai viszkozitás: $N \cdot s \cdot m^{-2}$ (nem poise vagy centipoise).

Kinematikai viszkozitás: $m^2 \cdot s^{-1}$ (nem stokes).

Vegyületek írásmódja

A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók. [Megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében, valamint „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai I., II." c. könyvben (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972)].

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293

'79. 5. 1060 — Révai Nyomda, Budapest. F. v.: Bede István

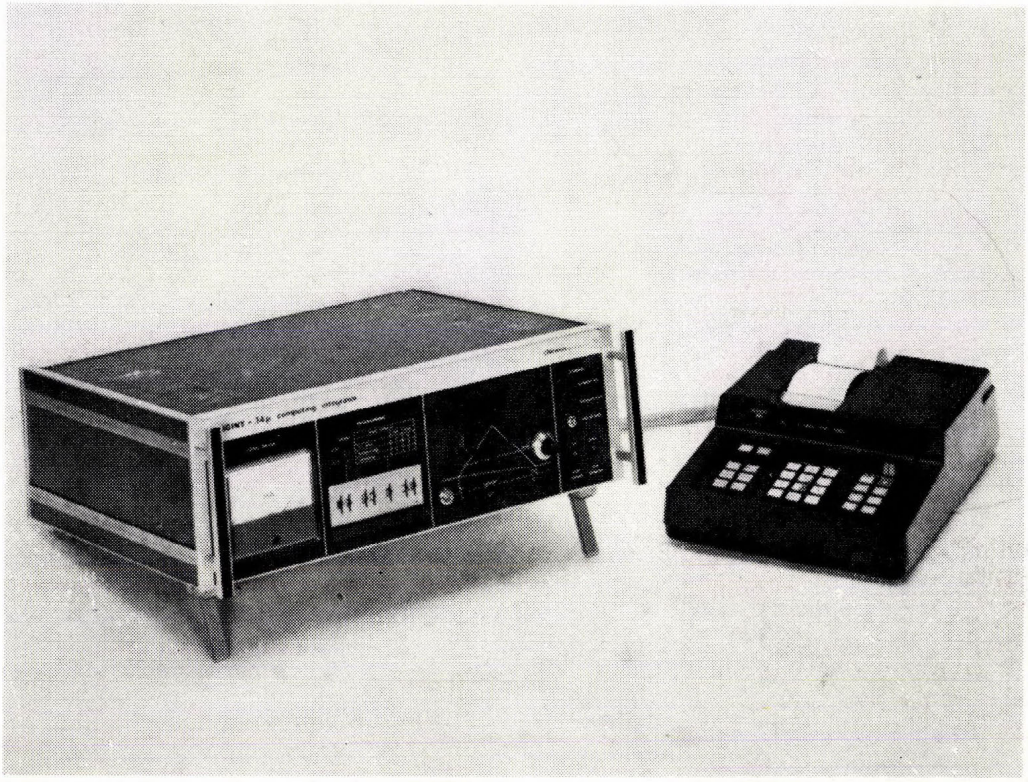
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149. 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 120,— Ft, egyes szám ára: 12,— Ft.
Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbesítő postahivataloknál, a kézbesítőknél és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI 1900 Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215-96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.

Index: 25,541

HU ISSN–0025–0163

DIGINT – 34 μ

Digitális számító integrátor gáz-, és folyadékkromatográfokhoz.



Bármilyen kromatográfhoz utólag is csatlakoztatható.

Asztali számológéppel szállítjuk. Perforátorhoz, számítógéphez illeszthető.

Kedvező tapasztalatok alapján a garanciaidőt 2 évre emeltük.

Előnyös szállítási határidő.

CHINOIN GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT.

Műszer-automatika osztály

CHINOIN

1978 JUN 21

Budapest
Alapítási év 1910

A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	Cytostaticum
LIBEXIN®	Antitussivum
MORFOLEP®	Antiepilepticum
MYELOBROMOL®	Cytostaticum
PROBON®	Analgeticum
RESEPTYL®	Chemotherapeuticum

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.
Budapest



E 674

magyar kémikusok lapja

1979/6

XXXIV. ÉVFOLYAM
241—296. OLDAL
MGKLAL 34 (6)
241—296. (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 6. SZÁM 1979

TARTALOM

Dr. Vajta László 241

Bontó László: A vegyipar távlati fejlesztésének fő irányai 242

Balassa János: A vegyipar fejlődése — gazdasági szempontból 247

Dencs Béla—Ormós Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben I. A stacioner állapot kialakítása szilárdanyag beadagolással 254

Beke Béla: A sugárőrlés elmélete és ipari jelentősége 260

Walter Hirzel: Vegyipari berendezések tisztítása 266

Dr. Halász András 270

Újabb fejezetek a generáltervezés területéről

Somló György: Korlátozó tényezők energiatakarékos vegyipari technológiák kidolgozásánál 271

Egyesületi hírek

Repa Imre: 25 éves az MKE Tervgazdasági Bizottsága 274

A szerves kémia újabb eredményei

Hajós Andor: Szelektív redukciók hidridekkel I. 278

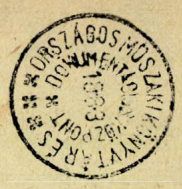
Ifjúsági rovat

Harsányi László—Varga László: Vegyipari üzem dinamikus szimulációja II. 285

A szerkesztő bizottság elnöke:
SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:
BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSI HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PÁLFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

1879 AUG 1
ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁLÓ KÖZPONT 1963



СОДЕРЖАНИЕ

Л. Бонто: Основные тенденции перспективного развития химической промышленности 242

Я. Балашша: Развитие химической промышленности — с экономической точки зрения 247

Б. Денч—З. Ормош: Образование зернистого материала из раствора в псевдоожиженном газом слое, I. Установление стационарного режима с помощью ввода твердого материала 254

Б. Беке: Теория и промышленное значение струйного помола 260

В. Хирцель: Очистка химических установок 266

Дь. Шомло: Ограничивающие факторы при разработке энергоэкономичных химических технологий 271

И. Репа: 25 лет Планово-экономической Комиссии Общества Венгерских Химиков 274

Новые резултаты в органической химии

А. Хайош: Избирательные восстановления гидридами, I. 278

Графа молодых авторов

Л. Харшани—Л. Варга: Динамическая симулация химического цеха, II. 285

CONTENTS

L. Bontó: Main Directions of the Long-range Development of the Chemical Industry 242

J. Balassa: Development of Chemical Industry—from the View-point of Economy 247

B. Dencs,—Z. Ormós: Particle Formation from Solutions in Gas Fluidized Bed I. Establishment of Steady State Conditions by Solid Material Feed-in 254

B. Beke: Theory and Importance of Jet Grinding 260

W. Hirzel: Cleaning of Chemical Apparatus 266

Gy. Somló: Limiting Factors in Developing of Energy-saving Chemical Technologies 271

I. Repa: 25th Anniversary of the Committee of Planned Economy of the Hungarian Chemical Society 274

Newest Results of the Organic Chemistry

A Hajós: Selective Reductions with Hydrides I. 278

Young Author's Column

L. Harsányi—L. Varga: Dynamic Symulation of a Chemical Plant II. 285

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Bontó László: **A vegyipar távlati fejlesztésének fő irányai**

A cikk első része áttekintést ad a magyar vegyipar fejlődéséről 1960-tól napjainkig. Az azóta eltelt időben történt fejlesztéseknek az a kiemelkedő eredménye, hogy a magyar népgazdaságban a vegyipar ma már számottevő tényező. Ezt támasztja alá többek között, hogy rendelkezik korszerű olefinüzemmel, mely 1 millió tonna benzin vegyipari feldolgozására képes. Az 1 főre jutó műanyagtermelés 1980-ban 38 kg lesz.

A cikk részletesen foglalkozik azzal, hogy a magyar vegyipar távlati fejlesztési fő irányainak kijelölésénél milyen főbb tényezőket célszerű figyelembe venni. A kiemelt gyártási ágak fejlesztésének fő irányait ismerteti a cikk. Az alapanyag-gyártásnál a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program továbbvitelét kell biztosítani úgy, hogy mind nagyobb mértékben érvényesüljön a petrolkémiai termékszerkezet fejlesztésében a szelektivitás. A fejlesztési irányelv 1990-re 600 ezer tonna műanyagtermeléssel számol. Nagy szerepet szánnak az aromások gyártásának úgy, hogy érvényre lehessen juttatni a meglevő olefinmű melléktermékei és az előirányzott kőolaj feldolgozásában rejlő potenciális lehetőségek kihasználását. A műtrágyaipar fejlesztését, illetve annak nagyságrendjét a magyar mezőgazdaság növekvő műtrágyaigényei határozzák meg. A fő fejlesztési irányokat figyelembe véve a vegyipar átlagát meghaladó mértékben kívánják növelni a másodlagos feldolgozó szakágazatok termelését. Ezek közül is prioritása van a gyógyszeripar és növényvédőszer-ipar fejlesztésének. A távlati fejlesztési elgondolások realizálása nagy feladatot jelent. A magyar vegyipar rendelkezik olyan technikai és szellemi bázissal, amely alapját képezheti egy reális távlati célkitűzés megvalósításának.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 242 (1979)]
66+678(439)„196/197"66+678(439)„197/—".001.71.001.12

Balassa János: **A vegyipar fejlődése — gazdasági szempontból**

A Magyar Kémikusok Egyesülete Tervgazdasági Bizottságának 25 éves jubileumi ülésén elhangzott előadás gazdasági szempontból értékeli a magyar vegyipar utolsó három évtizedes fejlődését. Rövid elemzésekben vizsgálja, hogy mennyiben elégítette ki a vegyipar a magyar népgazdaság szükségleteit, hogyan alkalmazkodott a szükségletek változásához, a belső és külső termelési feltételek alakulásához. Rámutat a vegyipari fejlesztés hatékonyságára, külkereskedelmi mérlegének alakulására. Végül a közlemény a vegyipari dolgozók helyzetével foglalkozik.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 247 (1979)] 66(439)„195/197".003.1(042.3)

Dencs Béla—Ormós Zoltán: **Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben I.** *A stacioner állapot kialakítása szilárdanyag beadagolással*

A cikksorozat bemutatja a szerzők a fluidizációs eljárás e kevéssé ismert és vizsgált alkalmazási lehetőségével kapcsolatos kutatásainak — amelyek jelenleg is folynak — fontosabb eredményeit. A sorozat első részében ismertetik az oldatból, fluidizált rétegben történő szemcseképzés folyamatát, a szemcsék méretváltozási folyamatait, valamint a stacioner állapot kialakításával kapcsolatos tudnivalókat. A kísérleti berendezés és a vizsgálati módszer bemutatását követően összefoglalják a különböző modellanyagokkal, szilárdanyag beadagolás nélkül, illetve szilárdanyag beadagolással végzett kísérletek eredményeit. Az eredmények alapján megállapítják, hogy szilárdanyag beadagolással stabil stacioner folyamat kialakítására van lehetőség az oldatban levő komponens anyagi minőségétől függetlenül.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 254 (1979)]
66.096.5.07:66.099.2—912.002.3::66—911.45
66.099.2„7014"„746"::66—405.002.35.028

Beke Béla: **A sugárőrlés elmélete és ipari jelentősége**

A gázsugárban (levegő, vízgőz) felgyorsított anyagszemcsék ütközési energiáját hasznosító sugármalmok a különlegesen nagy finomságú őrlés eszközei. Az ütközés folyamatának elemzése rámutat, hogy az ütközés sebességének a szónikus sebesség nagyságrendjét kell elérnie vagy felülmúlnia, ily felgyorsításra csak gázsugár képes. Az őrlési folyamat tanulmányozása igazolja a sugárőrlésnek a különféle anyagi tulajdonságokhoz és őrlési finomságokhoz való alkalmazkodási képességét. Sugármalmok beválnak szárításra, keverésre és vegyi reaktorokként is.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 260 (1979)]
66.02/.09:621.926.86.086::621.617.5[534.22]

Walter Hirzel: **Vegyipari berendezések tisztítása**

A közlemény ismerteti a nyomás alatti tisztító eljárások főbb paramétereit, a tisztításhoz felhasznált oldat komponenseit, valamint az egyes tisztítási célokra felhasználható berendezések szerkezeti elemeit. Berendezéseket és módszereket ismertet tartály- és silókocsik, vasúti tartálykocsik, szállító- és tárolótartályok, recirkulációs berendezések tisztítására.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 266 (1979)] 66.023/026.004.55—987

Somló György: **Korlátozó tényezők energiatakarékos vegyipari technológiák kidolgozásánál**

Az árarányok instabilitása és prognosztizálási nehézségük miatt — annak hallgatólagos feltételezésével, hogy a mai energiaárak alábecsültek — gyakran gazdaságossági számításoktól elkülönítetten vizsgálják vegyipari technológiák energiatakarékos továbbfejlesztésének lehetőségeit. Ilyenkor azonban mindig szem előtt kell tartani azokat a korlátozó határfeltételeket, amelyek a termodinamika érvényességére, az iparban megkövetelt termelékenységre és a megbízható üzemvitelre vonatkoznak, nehogy olyan energiamegtakarítási javaslatokra jussunk, amiket a gyakorlatban nem lehet megvalósítani.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 271 (1979)] 66.001.71:620.9.004.18

Repa Imre: **25 éves a Magyar Kémikusok Egyesületének Tervgazdasági Bizottsága**

A közlemény főbb vonásaiban összefoglalja a Magyar Kémikusok Egyesülete keretében 1953-ban megalakult Tervgazdasági Bizottság 25 évi működését. Foglalkozik a Tervgazdasági Bizottság célkitűzéseivel és feladataival, továbbá átfogó tájékoztatót ad annak eddigi rendezvényeiről és társadalmi tevékenységének témáiról. Beszámolót nyújt a Tervgazdasági Bizottság 1978. november 29-én a Nehézipari Minisztériumban megtartott jubileumi munkaüléséről. A jubileumi ülésen elhangzott üdvözlőbeszédeket és hozzászólásokat tartalmi összefoglalásban ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 274 (1979)]
54(439)::061.231.024.23:338.26(06.091.5

Hajós Andor: **Szelektív redukciók hidridekkel I.**

A hidridekkel végzett szelektív redukció egyre inkább tért hódít nemcsak mint laboratóriumi, hanem mint szerves vegyipari művelet is. A sorozat első közleménye a jelenleg alkalmazott legfontosabb hidrideket ismerteti.

A könnyen hozzáférhető alkáli- és alkáliföldfém-hidridek részletes kivizsgálása csak a legutóbbi időben indult meg. A bórcsoport komplex hidridjei közül a legfontosabb a nátrium-(tetrahidrido-borát(III)), melynek alkalmazási körét sikerült nagymértékben kiterjeszteni. Új és egyszerű módszer a szerves szilánokkal trifluorecetsavban végzett redukció. A szerves sztannáno-

kat inkább csak speciális célokra használják. Egyszerűen előállítható és igen szelektív redukálószer a kálium- és a nátrium-(hidrido-tetrakarbonil-ferrát(0)). A komplex réz-hidridekkel végezhető szelektív redukciókat csak a legutóbbi időben kezdték vizsgálni.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 278 (1979)] 66.092.5:661.968 66—916.2

Harsányi László—Varga László: **Vegyipari üzem dinamikus szimulációja II.**

A szerzők hőcserélőből, reaktorból, extraktorból, elosztóból, összegzőből, csövekből és szabályozókból álló recirkulációs vegyiüzem dinamikus szimulációjával foglalkoztak. A berendezés analitikus modelljét (a Damköhler-egyenletek parciális differenciálegyenlet-rendszerét) a véges differenciák explicit változatával oldották meg. Kiderült, hogy a modell stabilitásához betartandó feltétel számolási hibát okoz, a diffúzióhoz hasonlóan s-alakúra torzítja a jeleket. E „számolási diffúzió" megszüntetéséhez módosítani kellett a korábban ismertetett [1] régi rendszer, a DYSIM [2] modelljét, s az így kapott séma jól használhatónak és stabilisnak mutatkozott. Emellett az új algoritmusok tetszőleges sztöchiometriájú reakciót képesek szimulálni, a diffúziót is modellezik, s olyan „építőkocka"-szervezésűek, hogy segítségükkel a szerzők által vizsgált berendezéseknél bonyolultabbak is szimulálhatók. Ezeknek az új algoritmusoknak segítségével készült a DYSHIV rendszer, amelyen a hőmérséklet- és koncentrációzavarások, valamint a szabályozás hatását vizsgálták.

[Magy. Kém. Lapja *34* 285 (1979)] 66.013.5 : 519.857 : 519.876.5 66.013.5 : 519.857 : 519.876.5 [517.9] DB HW.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

GÉPKOCSISZERKEZETI ANYAGOK. A gépkocsi a század elején Amerikában vált tömegközlekedési eszközzé. A közelmúlt jellegzetes országúti cirkálóinak súlya a 2 tonnát, hosszúságuk a 6 métert meghaladja, motorjuk űrtartalma jellegzetesen 5,5 liter és 100 km-re több mint 20 liter benzint fogyasztanak. Ezt a gépkocsitípust nemcsak az olcsó üzemanyag és a manipulált fogyasztói társadalomszemlélet alakította ki, mely a gépkocsit státusszimbólumnak is tekintette, hanem az ország klimatikus és közlekedési viszonyai is.

A környezetvédelmi előírások lényegében a kipufogó gázok szénhidrogén-, szén-monoxid- és nitrogén-oxid-tartalmát korlátozzák. A megoldás a kipufogócsőbe épített 3 ágyas katalitikus utóégető, amelynek üzembiztos üzemeltetése azonban a karburátor levegő—üzemanyag arányának mikrokomputeres folyamatos szabályzását igényli.

Az energiatakarékossági igények nem az európai kisebb és takarékosabb gépkocsik átvételére, hanem olyan irányban hatnak, hogy a nagy távolságok igényelte országúti kényelem közben ne vesszen el.

Az üzemanyagfogyasztás csökkentésének kulcsa a gépkocsi súlya. A cél olyan 5,5 m hosszú, 3,5 liter hengerűrtartalmú motorral hajtott gépkocsi kialakítása, amelynek súlya nem haladja meg az 1,3—1,4 tonnát. Remélik, hogy velük sikerülhet az országúti benzinfogyasztást 100 km-enként 10—12 literre csökkenteni.

A súlycsökkentés kulcsa a karosszéria szerkezeti anyaga. Így a vázban nióbötvözésű acélt használnak, amelynek folyáshatára a szokványos szerkezeti acél kétszerese. Öntött motoralkatrészekben és kerékabroncsokban tért hódít az alumínium, amely 60—65%-os súlycsökkentést tesz lehetővé.

Az ablakok üvegének vastagságát, a szilárdság fenntartása mellett, 5 mm-ről 3,5 mm-re kívánják csökkenteni.

A karosszériaelemekben tért hódítanak a műanyagok, mert 50%-os súlycsökkentést idéznek elő; jelenleg egy gépkocsiba 80 kg-ot építenek be, ezt 140 kg-ra kívánják emelni. A főbb műanyag-felhasználási területek a következők: hűtőrácsot, fényszórókeretet és ütközőt magába foglaló homlokegység poliuretánból vagy természetes kaucsuk és polietilén keverékéből, amelyet fröccsöntő formában, adiabatikusan polimerizáltak, illetőleg peroxiddal térhálósítottak, műszerfal két részben fröccsöntött és ultrahanggal összehegesztett akril-nitril-butadién-sztirolból, padlólemez vákuumformázott polipropilénből és ablakkeretek polivinil-acetátból, kormányház poliamidból stb.

(*Forrás:* CEN; 1978. október 16. p. 25. Economist, 1979. jan. 13. p. 73.)

IZOTÓPPAL A FÉNY NYOMÁBAN. A kézitusa korszakából vált közmondássá: „Ha rövid a kardod, toldd meg egy lépéssel". Az USA űrhivatalában kidolgozott szabadalom lényegét úgy fogalmazhatnám: „Ha rövid a megvilágítási időd, toldd meg radioaktivitással". A módszert a filmeiket alulexponáló fotóamatőrök természetesen nem tudják megfizetni, viszont nagy a jelentősége egyrészt olyan kozmikus felvételeknél, amelyeknél az elmozdulás kiküszöbölésére csak rövid megvilágítási idő áll rendelkezésre, másrészt a röntgendiagnosztikában, ahol a rövid megvilágítási idő a beteget kíméli.

A fényérzékeny emulzióból megvilágítás hatására fémezüst válik ki;

elégtelen megvilágítás esetén azonban ez nem elég a kép előhívásához. A szabadalom szerint az alulexponált filmeket vagy lemezeket S—35 kénizotópot tartalmazó tiokarbamiddal kezelik, amely a fény hatására már kivált kevés ezüstszemcsén megköt, és amely így, az eredetileg alulvilágított helyek környékén, radioaktív sugárzásával, a szükséges utólagos megvilágítást szolgáltatja.

(*Forrás:* TR; 1979. jan. 16. p. 27.)

BÖLCSŐ ÉS KOPORSÓ. *Karinthy Frigyes* egyik karcolatában a harminc-egynéhány éves Dr. Ugyanaz délelőtt a sorozóbizottságon, délután életbiztosítási kötvénye felülvizsgáló orvosánál jelenik meg. A sorozáson arra hivatkozik, hogy már milyen messze van a bölcsőtől, az életbiztosítási orvosnál, hogy még milyen messze van a koporsótól. (Persze katonai szolgálatra alkalmasnak találják és csak magasabb díjtétel mellett kötnek vele életbiztosítási szerződést.)

A legkorszerűbb vegyipart az Amerikai Egyesült Államokban építették ki. Ha azt kérdezik, hogy milyen fiatal, a válasz: berendezései 47%-a 5 évnél fiatalabb és 69%-a 10 évnél; ha viszont azt kérdezik, hogy milyen öreg, úgy a válasz a következő:

Alágazat	Az elavult berendezések 1978. december végén %-ban
színesfémek	8
szilikátipar	8
vegyipar	8
papíripar	17
gumiipar	25
kőolajfinomítás	4

(*Forrás:* CE; 1979. jan. 1. p. 50.)

TECHNOLÓGIAI FEJLŐDÉSTÖRTÉNELEM. Az angol Vegyipari Mérnök Szövetség 1978-ban „Vegyipari műszaki tervektől az ipari alkalmazásig" címmel szimpóziumot tartott. Ezen az ICI előadója vázolta a fejlődés jellegzetes vonásait.

Szerinte 1940 és 1950 között egyszerű folyamatábrára törekedtek és túlméretezték a berendezéseket, mert a szűk keresztmetszetek későbbi feloldásával, viszonylag csekély pótlólagos beruházás árán, növelni tudták a termelést, amit nem akadályozott a gyorsan növekvő nyersanyag- és termékpiac.

Az 1960—1970-ig terjedő évtizedet az egyvonalas, integrált, óriás üzemek kifejlesztése jellemzi, amely számos buktatóval járt, különösen az üzemvitel megbízhatósága, az üzembe helyezési nehézségek és a nagy termelési volumenek miatt ebből következő piaci zavarok révén. Ezeket a problémákat 1975-ig megoldották ugyan, de az óriás berendezések üzembiztonsági elveit a kisebb méretűekre is alkalmazni próbálták azzal az eredménnyel, hogy ezek piaci alkalmazkodóképessége csökkent.

1975 óta a termékpiac stagnál, a berendezések ára gyorsan drágul és nagyon megnövekedtek a környezetvédelmi követelmények. E nehézségeket csak széles körű technológiai fejlesztéssel lehet leküzdeni, amelyek közül a folyamatszabályozásban, az elektronika fejlődése révén, az áttörés műszaki feltételei már létrejöttek. Viszont új korlátozó tényező a tőke és a szakképzett munkaerő hiánya. Mindezek következtében megnőtt a fejlesztés kockázata.

(*Forrás:* Processing; 1978. december p. 45.)

VEGYITERMÉK-ÉHSÉG. A Kínai Népköztársaságban meghirdetett négy nagy modernizálás vegyipari termelőüzemek vásárlásában is megnyilvánul. Több milliárd $-os rendelésekről van szó, amelynek jelentős része korszerű óriásüzemekre vonatkozik a petrolkémia, a műanyag alapanyagok és a műtrágyaipar területén. A technológiák az ismertektől csak annyiban térnek el, hogy nagyobb aránnyal szerepelnek a kiírásokban szénalapú ammóniaüzemek. A rendelések zömét japán cégek kapták, de sok versenytárgyalást nyertek az angol és NSZK cégek is, mely utóbbi országból az 1975. évi pekingi „Technogerma" ipari kiállításon részt vevő jelentős cégek fele jutott megrendeléshez. Sikerük forrását mindenekelőtt termékeik és szolgáltatásaik minőségében, valamint a kínai piac évtizedes megdolgozásában látják. Csak 14%-uk indokolja sikerét olcsó áraival. Míg a hengerelt áruknál, bányászati és villamos ipari berendezéseknél az ajánlat és a rendelés között átlagosan egy év telt el, a gépeknél egy fél év, addig vegyi termékeknél átlagosan csak egy hónap.

(*Forrás:* CA 1979. január 5/12. p. 16. Wiwo 1979. január 15. p. 36.)

FÁKLYAFAGY. Noha a kén-hidrogén mérgező, tűz- és robbanásveszélyes, mégsem szokott balesetet okozni mert az emberi szaglószerv átható záptojásbűzéről már 30 milliárdodrész térfogattöménységben is felismeri.

Az 1979 januári rendkívüli hideggel járó viharos szél Skóciában eleddig szokatlan környezeti ártalmat okozott. A British Petroleumnak Skócia keleti partján, Edinboroughnál fekvő Grangemouth-i finomítójában a hidrogénező kéntelenítő üzem véggázait lefáklyázzák. A fáklyák a —27 °C hőmérsékletű viharos szélben kialudtak, az üzem leállításáig pedig 4 t kén-hidrogén szabadult a légkörbe, amelyet a keleti szél egészen Skócia nyugati partjáig űzött és Glasgow lett büdös tőle.

(*Forrás:* Financial Times 1979. január 16. p. 10.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 6. szám

DR. VAJTA LÁSZLÓ

A Magyar Tudományos Akadémia Elnöksége, a Kémiai Tudományok Osztálya, a magyar felsőoktatás és a Magyar Kémikusok Egyesülete nevében búcsúzom tragikusan korán elhunyt kiváló és szeretett kollégánktól, *Vajta László* akadémikustól, a Kémiai Tudományok Osztályának elnökhelyettesétől, a Budapesti Műszaki Egyetem tanárától.

Vajta László munkásságát kezdettől fogva jellemezte és meghatározta a tudományos megalapozottságú, a gyakorlati szempontokat figyelembe vevő kutató, a szervező és az oktató munka összefonódása. A Műegyetem elvégzése után annak Szervetlen Kémiai Tanszékére került, 1943 óta pedig a kőolajiparban fejtette ki egyre fokozódó jelentőségű és felelősségű tevékenységét. A magyar felsőoktatásban éppen 30 éve dolgozott a Budapesti Műszaki Egyetemen, a Veszprémi Vegyiari Egyetemen. Oktató munkájának betetőzését jelentette, hogy méltó utóda lett a Műegyetem Kémiai Technológiai Tanszéke korábbi nagy vezetőinek, *Wartha Vincének, Pfeifer Ignácnak, Varga Józsefnek és Korach Mórnak* kutató munkássága szorosan csatlakozott *Pfeifer* és *Varga* vizsgálataihoz.

Minden tevékenységét a széles látókör, a sokoldalú megközelítés és az alaposság jellemezte. Kutatásai mindig valós problémák megoldására irányultak és ugyanakkor mindig a legmagasabb mércével mérve is tudományos igényűek voltak: ezért lehettek oly eredményesek. Fontos eredményeket ért el a kenőolajok és kenőolaj-adalékok gyártásában; a nagylengyeli kőolaj feldolgozásával kapcsolatban új típusú vertikális csőkemencét szerkesztett, melyet széles körűen használtak és használnak fel a kőolajiparban. Alapvető fontosságú eredményeket ért el a kemény bitumenek gyártásában; úttörője volt a radioaktív izotópok alkalmazásának a feldolgozó iparban, ilyen irányú vizsgálatai fontos törvényszerűségek felismerésére vezettek. Megközelítési módszerét talán legjobban példázzák a petrolkémiai aromás gyártásra vonatkozó kutatásai, melyeket akadémiai székfoglaló előadásában summázott. A nyersanyag teljes és egyértelmű minősítésére irányuló, a legmodernebb módszereket és eszközöket is alkalmazó analitikai kutatásoktól a reformáló folyamatok katalizátorainak behatható fizikai-kémiai vizsgálatáig terjedtek kutatásai és otthonosan mozgott az eredmények gyakorlatba való átültetéséhez szükséges bonyolult közgazdasági elemzésekben is.

Hatalmas munkabírása tette lehetővé, hogy egyaránt tudott intenzív tudományos kutatásokat folytatni, azok eredményeit dolgozatokban és közleményekben közreadni, részt venni és előadást tartani a hazai és nemzetközi konferenciák tucatjain; behatóan foglalkozni a kőolajfeldolgozó ipar szerteágazó kérdéseivel és egyetemi tanárként magával ragadó előadásokat tartani, a felsőoktatási pedagógiában is új utakat keresni. És ezzel még nem érintettük teljes tevékenységi körét, hiszen nagy lelkesedéssel és eredményesen vett részt a legkülönbözőbb tudományszervezési feladatok ellátásában is a Kémiai Tudományok Osztálya különböző bizottságaiban, illetve az Osztály vezetésében, a Magyar Kémikusok Egyesületében, az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottságban, az Energiagazdálkodási Tudományos Egyesületben. Sokrétű munkáját mindenütt elismerés és megbecsülés fogadta. Ennek megnyilvánulása volt 1957-ben elnyert Kossuth-díja, a számos magas állami kitüntetés, a Magyar Kémikusok Egyesülete által adományozott — számára oly kedves — Pfeifer Ignác-érem.

Kivételes esetben ötvöződik csak ilyen harmonikusan a mérnöki racionalitás a tudósi invencióval és alapossággal és oktatói-nevelői készséggel. És még kivételesebb az, hogy ez az alkotó szellem egyben mennyire szeretre méltó egyéniség volt. Bölcsessége mély humánummal párosult. Szerénysége természetes volt és nem kérkedő.

Elvesztése pótolhatatlan űrt jelent mindenütt, ahol dolgozott. Emlékét tisztelettel és kegyelettel őrizzük.

B. M.

A vegyipar távlati fejlesztésének fő irányai*

BONTÓ LÁSZLÓ**

Célkitűzés és népgazdasági háttér

A vegyipar távlati fejlesztése fő irányainak ismertetése előtt rövid visszapillantás szükséges az eddig megtett útra. Anélkül, hogy lebecsülnénk a felszabadulás utáni évek szerepét, úgy gondolom, célszerű ezt a visszapillantást 1960 júniusától, az MSZMP Központi Bizottságának a vegyipar fejlesztésére hozott határozatától kezdeni. Ennek a határozatnak és teljesítésének az a kiemelkedő eredménye, hogy népgazdaságunkban a vegyipar ma már számottevő tényező.

Ezt néhány ténnyel lehet alátámasztani:

— korszerű olefinüzemmel rendelkezünk, amely 1 millió tonna benzin vegyipari feldolgozására képes. Adott a bázisa a petrolkémiai iparág mind szélesebb kiépítésének;

— az egy főre jutó műanyagtermelésünk 1980-ban mintegy 38 kg-ot ér el, az 1960. évi 1,2 kg-mal szemben;

— műtrágyatermelésünk hatóanyagban számítva 1980-ra eléri a 2,0 millió tonnát;

— korszerű, 150 ezer t/év kapacitású PVC- és 200 ezer t/év kapacitású marónátronüzemet helyeztünk üzembe;

— jól képzett, jó felkészültségű műszaki-gazdasági irányítógárdával rendelkezünk, a vegyiparban ma 7000 fő egyetemet és főiskolát végzett szakember dolgozik. A vegyipar szakmunkásállománya kiváló.

Összegezve, a hazai vegyipar rendelkezik olyan technikai és szellemi bázissal, amely alapját képezheti egy reális távlati célkitűzés megvalósításának.

Egyértelműen megállapítható, hogy az MSZMP Központi Bizottságának a vegyipar fejlesztésére hozott 1960. évi határozata továbbra is irányadó: a kémia és annak gyakorlati alkalmazója, a vegyipar a világgazdasági korszakváltás időszakában is a tudományos technikai forradalom legprogresszívabb területe. A műszaki fejlesztés egyik legfontosabb iránya a népgazdaságban a jövőben is a kemizálás. Ma a leglényegesebb feladat a fejlődés folytonosságának biztosítása. Az anyagi erőforrások nem teszik lehetővé a „látványos" nagy egységek létrehozását, ezért a fejlesztéssel kapcsolatban két szakaszban kell gondolkodnunk. Az első szakasz 1981—85, amikor kisebb, de hatékony megoldások a legfontosabbak. Megjegyzendő, hogy a világtendencia ma nem a nagy egységek létrehozása, hanem a piaci igényeket jobban követni tudó, rugalmas egységek megvalósítása.

A második szakasz az 1985 utáni időszak, amikoris már számolhatunk viszonylag nagyobb egységek létrehozásával.

A vegyipar fejlesztése nem vizsgálható a népgazdaság fejlesztésére vonatkozó néhány követelmény ismerete nélkül. A távlati tervek fő irányainak meghatározásánál kiindulásként az alábbiak veendők figyelembe:

1. A termelékenység és az eszközhatékonyság követelményei megnőttek. Korábban általában váltakozva hol az élő, hol a holt munka felhasználása volt hatékonyabb, most az a követelmény, hogy egyszerre és egyidejűleg kell mindkettő hatékonyságának a növelését elérni;
2. A gazdasági szerkezet fejlesztése az alábbi követelményeket veti fel:
   — az infrastruktúra és a szolgáltatások fejlesztése az életszínvonal fejlesztésének egyik kulcskérdésévé vált. Hosszabb távon az infrastruktúra részesedésének tendenciájában emelkedő irányzatúnak kell lennie. Az infrastrukturális ágazatok fejlesztésének stratégiai célját továbbra is alapvetőnek tekintjük;
   — másik fontos követelmény az energetika-alapanyagipar—feldolgozóipar aránya az ipari beruházásokon belül. Ebben a tekintetben már bizonyos determináltságunk van, ilyen az energetika és részben az alapanyagipar. Az előzetes számítások szerint az energetika, alapanyagipar beruházásainak növekedése jelentős mértékben meghaladja a jövőben az összberuházás növekedési ütemét és természetesen a feldolgozóiparét is;
3. A távlati tervnek a társadalmi-gazdasági stratégiai céloknak megfelelő és az egyensúlyi zavarokat feloldó, a megváltozott feltételrendszert figyelembe vevő, kiegyensúlyozott gazdasági fejlődést kell biztosítania.
   Ennek megfelelően olyan strukturális átalakítást kell megvalósítani, hogy a nettó termelés és különösen a tiszta jövedelem növekedési üteme egyre kedvezőbb legyen a bruttó termeléshez viszonyítva, az anyagfelhasználás üteme mérséklődjön és ezen belül az egyensúlyi helyzet javítását az import növekedése ne haladja meg.

A vegyipar fejlesztési tényezői

A vegyipar távlati fejlesztése fő irányainak kijelölésénél a következő *főbb tényezőket* célszerű figyelembe venni:

— a korszerű progresszív gyártási ágak fejlesztésének elsőbbséget kell biztosítani;

— meglevő alapanyaggyártásunk komplex anyagáramát figyelembe véve, a legnagyobb feldolgozási fokot elérő termékek gyártását kell előirányozni;

— a vegyipari késztermékek „háttér iparág"-át kell gazdaságossági szelekció alapján fejleszteni;

— a termeléshez szükséges energiával úgy takarékoskodjunk, hogy a nagy energiatartalmú alap-

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Tervgazdasági Bizottsága 25. évi jubileumi ülésén elhangzott előadás

** Országos Tervhivatal

anyagok feldolgozásánál a hozzáadott értéket a meglevő vertikumaink mélyítésével növeljük;
— az energiaigényes termékeket szocialista importból fedezzük. A lehetőségeinket figyelembe véve a vegyiparnak korszerű, gazdaságos, nem energiaigényes termékekkel kell az ellentételezést biztosítania;
— Az elkövetkező 10—15 évben olyan termékek hazai gyártását irányozzuk elő, amelyek az eddig kialakított szelektív fejlesztésbe beleilleszthetők;
— a nemzetközi munkamegosztás előnyeit igyekszünk maximálisan kihasználni, a szakosítási megállapodásoknál a kölcsönös szállításokat hosszú távra kell előirányozni.

A vegyipar fejlesztési irányainak kitűzésekor *olyan beruházási előirányzattal célszerű számolni, amely népgazdaságunk teherbíró képességével összhangban van*, továbbá a termelés növekedési üteme és az elosztás harmonikus egységet képez.

Az eddigi tapasztalatok azt bizonyítják, hogy a vegyipar azáltal tett szert előnyre más ágazatokkal szemben, hogy rendelkezett fejlesztési koncepcióval és időben felkészült a koncepciók kivitelezhetőségére. Ezt a *tempóelőnyt a jövőben is meg kell tartania a vegyiparnak*. A beruházási előirányzatok pontos számszerűségét ma még nem ismerjük, de abból a feltételezésből kiindulva, hogy az elmúlt ötéves tervperiódusban rendelkezésre álló összegekkel a jövőben is számolhatunk, ma is lehetőséget ad fejlesztési variációk elkészítésére.

A kiemelt gyártási ágak fejlesztése

Az egyes szakágazatok fejlesztésének várható fő irányai a főbb tényezők figyelembevételéből adódóan már kialakultak. Ezeket azonban ma még nem lehet eldöntött kérdésekként kezelni, ezekről még az illetékeseknek több menetben párbeszédet kell folytatniuk. A kialakult fejlesztési irányvonal a következő:

Alapanyaggyártás

A Petrolkémiai Központi Fejlesztési Programot (PKFP) 1973-ban jóváhagyó minisztertanácsi határozat nemcsak azon a felismerésen alapult, hogy a hazai petrolkémiai igények kielégítése kizárólagosan importból nem valósítható meg, hanem azon is, hogy a petrolkémiai termékszerkezet fejlesztésében a szelektív utat választva, néhány gazdaságosan, nagy volumenben gyártható termék gyártására kell berendezkednünk és az így kezdetben szükségszerűen keletkező termékfeleslegeinket a szocialista gazdasági integrációs egyezmények keretében kell értékesítenünk.

A PKFP-ot megalapozó magyar—szovjet olefin-egyezményhez szorosan kapcsolódva az egyezmények egész sorát kötöttük meg a szocialista országokkal, amelyek — az eddig lefolytatott tervegyeztető tárgyalásokon — kivétel nélkül az 1980 utáni továbbfolytatást és kibővítést kérték.

Petrolkémiai fejlesztésünket növekvő műanyag-alapanyag-igényünk indokolja. 1990-re mintegy 600 et műanyagtermeléssel számolunk a szelektivitás figyelembevételével, azonban a nagy volumenű műanyagok közül továbbra sem tervezzük a polisztirol gyártását. Nem kívánunk berendezkedni akril-nitril, kaprolaktám* és metanol hazai gyártására sem. Ezeket a termékeket a KGST-együttműködés keretében a szocialista országokból kívánjuk beszerezni.

Az olefinkémiai együttműködés terén továbbra is a Szovjetunióval kialakult együttműködést tartjuk meghatározónak. Mindkét országban a fejlesztéseket úgy célszerű előirányozni, hogy 1985 után is az együttműködésnek meglegyen a műszaki-gazdasági alapja. Magyarországon az etilén- és propilén-feldolgozásnak, Szovjetunióban az olefintermelés kapacitásának a kiépítése adhat az együttműködésnek realitást és új tartalmat.

Az 1990-re előirányzott kőolaj-feldolgozás volumene nem teszi lehetővé, hogy ebben az időszakban újabb olefintermelő kapacitás építését tervezhessük. Szükségleteink kielégítésénél a Szovjetunióból származó import olefinekkel számolunk, ezek feldolgozására kell készítenünk variánsokat. Több variánst kell megvizsgálni abból a szempontból, hogy „kevés" ráfordítással hogyan lehet a legnagyobb népgazdasági eredményt elérni. Első lépcsőben vizsgálandó a kis sűrűségű polietilén, oxoalkoholok gyártása, valamint a polipropilén termelés bővítése. Majd a későbbi szakaszban vizsgálandó a nagy sűrűségű polietilén, továbbá az etox és származékainak gyártása.

A népgazdaság műanyagtermékekből jelentkező igényének kielégítése érdekében a *műanyag-feldolgozó kapacitás* fejlesztésével is számolnunk kell. Ezzel kívánjuk elősegíteni az építőipar, a gépipar, a mezőgazdaság és más iparágak műanyagból előállított korszerű termékekkel való ellátását.

Az 1980 utáni időszakban is törekedni kell, hogy az *aromások gyártásánál* érvényre lehessen juttatni a meglevő olefinmű melléktermékei és az előirányzott kőolaj feldolgozásában rejlő potenciális lehetőségek kihasználását. Ennek a célnak az eléréséhez rendező elvnek kell tekinteni, hogy a pirobenzin, ill. reformált benzin alapon gyártható aromások minél magasabb feldolgozási fokú termékként kerüljenek felhasználásra, ill. értékesítésre. Az aromások vegyipari feldolgozása azonban a motorbenzin oktánszámcsökkenését eredményezheti, amelyet feltétlenül el kell kerülni. Erre lehetőséget nyújthat a kőolajlepárlás nehézpárlatainak destruktív feldolgozására szolgáló — 1980 utáni időszakra tervezett — katalitikus krakkolóüzem gázfrakciója. A gázfrakció alkilátgyártásra történő felhasználásával magas oktánszámú benzinkeverő komponens termelésére nyílik lehetőség.

A fentiek figyelembevételével az aromás-gyártás fejlesztésére az alábbi lehetőségek megvizsgálása indokolt:

1. A pirobenzinből kinyerhető mintegy 60 et benzol hazai felhasználását 1980—1985 között egy újabb 12 et/év kapacitású maleinsav-anhidrid-üzem belépése, továbbá az intermedier gyártás (nitrobenzol, anilin, MDI) növelheti.
2. Az aromás extraháló üzemek termeléséből mintegy 50 et/év toluol nyerhető, amely a benzollal

* (A jelenlegi termelést leállítjuk — *a szerk.*)

együtt a növényvédőszer-ipar fejlesztésénél hasznosítható.

3. A 12—15 et ortoxilol kinyerése után visszamaradó etil-benzol-xilol elegy izomerizálásával újabb 25 et ortoxilol és 30 et paraxilol gyártására nyílik lehetőség. Az ortoxilol bázison tovább bővíthető (összesen 45 et-ra) a ftálsavanhidrid termelése.

Szintetikusszál-gyártásunk fejlesztésének alapja továbbra is az a koncepció lehet, hogy bizonyos szálfajtákból csak a hazai igények kielégítését tűzzük ki célul. PAN-szálakból a hazai igények kielégítésén felül az általunk nem gyártott szaltípusokból jelentkező szükségletünk fedezésére csereáru-alapot is biztosító kapacitást létesítünk. A PAN-szál-gyártás alapanyagának a célprogram keretében szocialista országokból való beszerzését irányozzuk elő.

Műtrágyaiparunk fejlesztését, illetve annak nagyságrendjét a mezőgazdaság műtrágyaigényei határozzák meg. A növénytermelés előirányzataival és a hosszú távú fejlesztés fő irányaival összhangban a prognosztizálható műtrágya-felhasználás hatóanyagban az alábbiak szerint alakul:

Megnevezés	1980	1985	1990
	et		
A mezőgazdaság összes műtrágyaigénye	1900	2300	2700
ebből: N	710	860	990
P_2O_5	550	680	810
K_2O	640	760	900

A fenti arányokat a zárt termelési rendszerek elterjedése módosíthatja. Ebben az esetben a különböző műtrágyák felhasználási mennyiségei ennek megfelelően korrekcióra szorulnak.

A műtrágyaipar 1980 utáni fejlesztési koncepcióját a távlati hazai műtrágyaigények és a fejlesztésre fordítható eszközök mellett a nyersanyag- és energiaigény kielégítésének lehetősége, gazdaságossági kérdések, valamint a nemzetközi együttműködés további lehetőségei szabják meg.

A mezőgazdaság nitrogénműtrágya-ellátása a meglevő hazai termelőkapactások és a szocialista import figyelembevételével 1985-ig lényegében biztosított. Az 1985 utáni igény kielégítésére a TVK-BVK műtrágyagyártó kapacitásának energiamegtakarítást eredményező rekonstrukcióját, illetve a Szovjet—Magyar Agrokémiai Egyezményben szereplő nitrogénműtrágya-szállítások volumenének bővítési lehetőségét tételezzük fel.

A foszforműtrágyából egyrészt hazai termeléssel, másrészt változatlan importtal kell számolnunk a mezőgazdaság igényeinek kielégítésére. A gazdaságos termékszerkezet kialakítására vonatkozó elképzelésekkel összhangban szükségessé válik a meglevő gyártókapacitásaink korszerűsítése. Ezért a jelenlegi szuperfoszfátüzemeink nagyobb koncentrációjú foszforműtrágya termelésére való átállítását célszerű előirányozni (TSP).

Kálium-műtrágya igényeinket továbbra is a szocialista importból kívánjuk kielégíteni.

Feldolgozó vegyipar

A fő fejlesztési irányokat figyelembe véve, a vegyipar átlagát meghaladó mértékben célszerű növelni a *másodlagos* feldolgozó szakágazatok termelését.

A *gyógyszeripar* és *növényvédőszer-ipar* fejlesztésére Központi Fejlesztési Program készül. A gyógyszeripar és növényvédőszer-iparunk fejlesztését változatlanul export-orientáltan akarjuk fejleszteni. A jövőben a gyógyszeripar termelésénél mind nagyobb súllyal kell jelentkeznie a nem rubel relációban szállított termékek exportjának.

A *gyógyszeripar fejlesztésére* a VI. ötéves tervben a termelés 140%-os, a VII. ötéves tervben 150%-os növelése tervezhető, lényegében hasonlóan a gyógyszeripar eddigi terveiben előirányzott, ötévenként 50%-os termelésnövekedéssel. A változat tehát a természetes fejlődés eddigi tapasztalatai alapján irányozza elő a termelés növelését azzal számolva, hogy az 1985-ig végrehajtandó beruházások a VII. ötéves terv időszakában kedvező hatásokkal lehetővé teszik a tőkés export további jelentős növelését.

Ami a *műszaki tartalmát* illeti, a termelés előirányzott mértékű növelése szükségessé teszi a jelenlegi gyakorlatnak megfelelően mintegy évi 5%-os termékválaszték-cserét. Ennek keretében az évi 1—2 új eredeti készítmény mellett a termelés döntő hányadát az iparág hagyományos készítményei adják, amelyek exportja a tőkés viszonylatban is döntő szerepet játszik.

A termelő vállalatok fejlesztése elsősorban meglevő telepeiken kerülhet végrehajtásra, a beruházási lehetőségek erősen korlátozottak.

Viszonylag szerény eszközökkel megvalósul a gyógyszeripar technológiai rekonstrukciója (áttérés folyamatos műveletekre, készülékek átbocsátóképességének növelése, programvezérlésű automatizálás bevezetése stb.).

A gyógyszeripar fejlesztési elképzelései megvalósításának két lényeges feltétele van:

— a gyógyszerkutatás hatékonyságának, eredményességének nagymértékű növelése,
— a külföldi piacokon a kereskedelmi munka jobb megszervezése.

A *növényvédőszer-gyártást* jelentős mértékben fejleszteni kívánjuk. A termelésnek mintegy 60%-át exportálni akarjuk, a hazai igények több mint 75%-ának kielégítése mellett. A szocialista exportunk növelése jelentős részben lehetőséget teremt a nagy energiaigényes termékimportunk növelésére.

A világ növényvédőszer-iparában a választék állandóan fejlődik, új, hatékony szerek megjelenése is várható. Ezért a fejlesztési célokat szerekre specifikáltan megadni nem lehetséges. Várható azonban, hogy a magyar mezőgazdaság igénye a „vezérválaszték"-ban jelzett szerekből vagy azok továbbfejlesztett változataiból kielégíthetők.

A főbb növényvédőszer-csoportokat illetően a várható hazai igények megoszlása a következők szerint prognosztizálható:

Gyomirtó szer	40%
Rovarölő szer	15%
Gombaölő szerek	40%
Egyéb szerek	5%
	100%

A fentiek miatt szükséges, hogy középméretben nagyobb számú hatóanyagot termeljünk. Ez a hazai ellátás rugalmassága, a felhasználó igényeinek jobban megfelelő szélesebb gyártmánypaletta szempontjából is indokolt. Elengedhetetlen viszont, hogy néhány hatóanyagból átlagon felüli kapacitásokat építsünk ki, elsősorban a szovjet, illetve szocialista piacra.

A méretnövekedésből származó hatékonyságnövekedés ebben az esetben versenyképességet teremt a nyugati piacokon. Ezért arra kell törekednünk, hogy ezekből a gyártmányokból — elsősorban termelési vagy kereskedelmi kooperációval — dollár elszámolású exportunk is legyen.

A gyógyszeripar és a növényvédőszer-gyártás előirányzott fejlesztéséhez kapcsolódik a meglevő alapanyagaink komplex hasznosítására alapozva az *intermedier-gyártás* fejlesztése.

A *gumiiparban*, ahol a már megindult szelektív fejlesztésnek megfelelően a struktúra további javítása mellett erőteljes fejlődéssel számolunk. A fejlődést a korszerű gépjárműabroncs-típusok, elsősorban a legkorszerűbb konstrukciójú nehéz gépjárműabroncsok, a népgazdaság és a külföldi felhasználók által egyre nagyobb volumenben igényelt nehéz műszaki gumicikkek gyártása irányába célszerű haladnunk.

Szintetikus kaucsukok hazai gyártását továbbra sem tervezzük és igényeink fedezésére szinte teljes mértékben KGST-célprogramok, ill. kétoldalú konstrukció keretében történő beszerzését irányozzuk elő.

Az ismertetett — legjelentősebb vegyipari területekre vonatkozó — fejlesztési irányokból látható, hogy a vegyipar egy részének fejlesztését export-orientáltan, más részét tőkésimport-kiváltó jelleggel irányozzuk elő. Erre ösztönzött a kialakult importhelyzet, hiszen a népgazdaság 1978. évi vegyianyag tőkés importja meghaladta a 35 milliárd forintot.

E rövid közlemény keretében csak vázlatosan lehetett ismertetni a vegyipar hosszú távú fejlesztésének irányait. A leírtakat még koncepciónak sem lehet nevezni, inkább tézisek, elgondolások, melyeknek több variációban való kidolgozását a közeli időben meg kell kezdenünk. Olyan fejlesztési koncepciókkal kell rendelkeznünk, amelyek gazdaságossági szempontból is elfogadható számításokkal alátámaszthatók.

A tervező szervek munkája mellett feltétlenül helyet kell adni a szakemberek mind szélesebb rétegének társadalmi úton való bekapcsolódására.

A Magyar Kémikusok Egyesülete ilyen irányú munkát a „kerekasztal"-megbeszéléseken már megkezdett és a jövőben is folytatni akarja, ezzel is segítséget kíván nyújtani az államigazgatási szerveknek a távlati tervezés mind hatékonyabb és eredményesebb munkájához.

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 1.

РЕЗЮМЕ

В первой части статьи дан обзор о развитии химической промышленности в Венгрии с 1960 г. до наших дней. Вследствие выполнившихся с тех пор производственных совершенствований получено выдающееся достижение заключающееся в том, что химическая промышленность сегодня уже является значительным фактором в народном хозяйстве Венгрии. Это подтверждается между прочим и тем, что ныне имеется в распоряжение современный олефиновый завод способный к химической переработке 1 млн тонн бензина. Производство пластмасс на 1 душу наиления в 1980. г. составит 38 кг.

В статье подробно излагается, какие основные факторы целесообразно учесть при разбивке главных направлений перспективного развития химической промышленности Венгрии. Описаны основные тенденции развития выделенных производственных отраслей. При производстве основных материалов необходимо следить за дальнейшим выполнением Центральной нефтехимической программы развития с учетом, чтобы все большей мере действовалась избирательность при развитии структуры нефтехимических продуктов. Установка развития на 1990. г. учитывает продукцию 600 тысяч тонн пластмасс. Важная роль уделена производству ароматических продуктов с тем расчетом, чтобы можно было использовать потенциальные возможности скрывающиеся в переработке побочных продуктов имеющегося в наличии олефинового завода и запланированной нефтепереработки. Развитие производства минеральных удобрений, т. е. порядок его величины, определяется повышающимся запросом венгерского сельского хозяйства на минеральные удобрения. С учетом основных направлений развития, но в мере выше среднего химической промышленности желают увеличивать производство вторичных перерабатывающих производственных отраслей. Даже из последних имеет первичность развитие лекарственной прмышленности и промышленности средств для защиты растений. Большой задачей является внедрение размышлений перспективного развития. Венгерская химическая промышленность обладает такой технической и умственной базой, которая может быть основой внедрения реальной перспективной установки.

SUMMARY

An outline of the development of the Hungarian chemical industry from 1960 till nowadays is given. It is a remarkable result of the development in this period that the chemical industry became a considerable factor within the Hungarian national economy. This is supported—among others—by the up-to-date olefin plant that enables the chemical processing of 1 million tons gasoline annually. The plastics production will be 38 kg per capita in 1980. There is a detailed description of those main factors that are suitable to be taken into account for pointing out the main directions of the long-range development of the chemical industry. The principal trends in the development of the promoted technological branches are surveyed. For the production of basic materials the further improvement of the Petrochemical Central Development Program has to be assured, to gain a predominant selectivity in the improvement of the petrochemical product pattern. The development directive calculates upon 600 thousand tons plastics production for 1990. A great role is intended for the manufacturing of aromatics thus, to enable the utilization of the potential capacities of by-products

of the olefin-plant already in operation and that of the planned naphta processing. The development of the fertilizer industry i.e. its order of magnitude is determined by the needs of the Hungarian agriculture. Taking into account the main trends of development, the production of the secondary processing branches will exceed that of the average of chemical industry. Among these the development of the pharmaceutical and plant protection industries have the priorities. Realization of the long-range development programs is a great task. The Hungarian chemical industry is in possession of such a technical and professional basis which can be a precondition for attaining a realistic long range target.

Könyvismertetés

A kémia újabb eredményei, 43. kötet: *Hargittai István* és *Iain C. Paul:* Ciánátok, izocianátok és tioszármazékaik molekulaszerkezete; *Simándi László* és *Bazsa György:* Gyors oldatreakciók kinetikai vizsgálatának módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978 (237 oldal 34,— Ft).

„A kémia újabb eredményei" sorozat legújabb kötetében két, egymástól eléggé eltérő tematikájú kismonográfia került egymás mellé.

Hargittai István és amerikai társszerzője, *Iain C. Paul* meglehetősen speciális vegyületcsoport, a cianátok, izocianátok és ezek tio-változatai szervetlen és szerves származékainak szerkezetét foglalja össze. Külön fejezetben tárgyalják a gázfázisban levő molekulák — főként elektrondiffrakciós és mikrohullámú spektroszkópiás módszerrel meghatározott — szerkezetét és külön ezeknek a vegyületeknek a röntgen-diffrakció alapján megismert kristályszerkezetét. A kötéstávolságok és -szögek különböző szubsztituensek hatására bekövetkező megváltozása alapján a molekulákban uralkodó kötésviszonyokra következtetnek. A hasznos adatokat tartalmazó összefoglaló munka színvonalára garanciát nyújt a két szerző személye, akik szakterületük nemzetközileg is elismert művelői, sajnálatos negatívuma azonban a könyv ezen első részének, hogy az eredetileg angolul írt és magyarra fordított (vagy visszafordított?) szöveg igen sok feleslegesen használt angol kifejezést, magyartalan mondatfűzést, néhol az értelmetlenségig torzult mondatokat tartalmaz. Hogy csak a leggyakrabban előforduló angol szót említsem: mennyivel fejez ki többet a *shrinkage* a zsugorodásnál?

A könyv második, nagyobbik fele *Simándi László* és *Bazsa György* munkája, amely a gyors oldatreakciók sebességének mérésére alkalmas kísérleti módszereket foglalja össze. Az ilyen módszerek iránt való érdeklődés ma sokkal szélesebb olvasótábort érint, mint a kémikusok köre, mert ezek a módszerek nagyon fontos technikái lettek a modern biokémiai kutatásoknak is. Ezért szerencsés, hogy a szerzők nemcsak a szűk szakmai kör számára érthető nyelven ismertetik az egyes áramlásos, sugárzásos iniciáláson alapuló, elektrokémiai, mágneses rezonanciás, relaxációs vagy átugrásos diffúziós módszereket.

A könyv mindkét részét bő irodalomjegyzék egészíti ki, amely nagy segítséget nyújt a téma után részletesebben érdeklődő olvasónak.

Ruff Imre

A vegyipar fejlődése — gazdasági szempontból*

BALASSA JÁNOS**

Visszatekintve a magyar vegyipar fejlődésének utolsó három évtizedére, de különösen az MSZMP 1960. évi vegyipari határozata óta eltelt időszakra és azt gazdasági szempontból vizsgálva többek között a következő kérdésekre kell válaszolnunk:

— Mennyiben elégítette ki a vegyipar a népgazdaság szükségleteit?
— Hogyan alkalmazkodott a szükségletek változásához, a belső és külső termelési feltételek alakulásához?
— Milyen hatékonysággal folyt a vegyipar fejlesztése?
— Hogyan alakult külkereskedelmi mérlege?
— Miként javította dolgozóinak helyzetét?

E kérdésekre pontos és részletes számszerű választ adni rendkívül munkaigényes feladat, hiszen az elmúlt 25 év alatt olyan jelentős változások történtek, mint az áttérés az iparosításról az iparfejlesztésre, az extenzív gazdálkodásról az intenzívre, a szigorúan centralizált tervgazdálkodásról az irányított tervgazdálkodásra, az új gazdasági mechanizmus előkészítése és 1968. évi bevezetése, a világpiaci egyensúly 1973—74. évi felbomlása és újrarendeződése. Példaként szabadjon felhozni, hogy az 1960-as évek elején a vállalati összevonások és trösztösítés következtében átalakult a vegyipar szervezete, 1968-ban megváltozott a beruházások fogalmának tartalma, az önköltség számítási módszere. A világpiaci árváltozások begyűrűződése módosította a vegyipar termelési értékének szerkezetét és megnehezítette az összehasonlítást a régebbi érték kategóriákkal.

Úgy hiszem, ezek után érthető és megbocsátható, ha itt csak egy-egy mozzanat felvillantására nyílik lehetőség.

A vegyitermék szükséglet kielégítése

A vegyipart az elmúlt negyedszázad alatt a KGST-országokban mindenütt gyors ütemben fejlesztették, mintegy másfélszer gyorsabban az ipar átlagánál. Hazánkban a fejlesztés még ennél is gyorsabb volt az alacsony kezdőszint miatt, és ennek következtében 1950-től 1977. évig (1977. évi árakon számítva) a vegyipar termelése 4,2 MdFt-ról 110 MdFt-ra, tehát a 26-szorosára nőtt, szemben az ipari termelés 8-szoros növekedésével. Ebből következik, hogy a vegyipar részaránya az ipari termelésben 4,7%-ról 15,5%-ra emelkedett.

A fejlesztés eredményeképpen egyes szakágazatok (lakk- és festékipar, mosószergyártás, gyógyszeripar) termelése elérte a hazai felhasználás színvonalát, másoknál (pl. a vegyi szálaknál) közelebb került ahhoz, de több egyébként dinamikusan fejlődő szakágazat termékeinél a felhasználás hazai termelésből fedezett hányada csökkent, így a műtrágyáknál, növényvédőszereknél, műanyagoknál. E területeken a népgazdaság kemizálása gyorsabb ütemben haladt előre, mint a termelés fejlesztése.

A műtrágyaimport növekedésének oka ismert — ez hazánk természeti adottságaiban, a foszforés kálitartalmú nyersanyagok hiányában rejlik. A vegyipar öt dinamikusan fejlődő korszerű szakágazatainak termékimportját vizsgálva megállapítható, hogy

— a műanyag alapanyag és a vegyiszál-termékek az 1960. és 1970. évek közötti növekvő részarányát az összes vegyitermék-importban — sikerült megállítani, és ez 1975-től már csökkenő irányzatú;
— a feldolgozott műanyagtermékek, ipari segédanyagok, növényvédőszerek részaránya a vegyitermék-importban még 1975-ben is növekvő tendenciájú volt, bár 1970-hez viszonyítva már csak kismértékben. A legnagyobb arányú növekedés a III. ötéves tervidőszakban következett be.

A megfigyelt öt korszerű szakágazat területéhez tartozó termékek importjának részaránya az összes vegyitermék-importból az 1960. évi 24,6%-ról 1975-re 35,6%-ra nőtt.

1960 és 1977 között a szocialista vegyipar termelési értéke 1977. évi áron csaknem az ötszörösére emelkedett, a folyóáras export mintegy nyolcszorosára. *A termelés a hazai szükségletet általában 60—70% körül elégítette ki.* Míg 1965-ben a hazai felhasználás 63%-át fedeztük hazai termelésből, 1970-ben már 73%-át, 1975-ben pedig 70%-át, 1977-ben ez az arány visszaesett 62%-ra. Annak megállapítása, hogy ennek oka milyen mértékben rejlik a világpiaci árváltozásokban és milyen mértékben a nemzetközi specializációs és kooperációs fejlődésben vagy más okokban — külön elemzést kíván.

Elvileg is helytelen lenne olyan igényt támasztani a hazai vegyiparral szemben, hogy a vegyicikk-szükségleteket teljes mértékben elégítse ki, hiszen nem autark, hanem szelektív, a nemzetközi együttműködésre és elsősorban a szocialista termelési integrációra törekvő iparfejlesztési politikát folytatunk.

Itt nem vizsgáljuk azt, hogy a hazai vegyipari termelés és vegyitermék-felhasználás közötti olló nyílása vagy csukódása milyen okból eredt. Megjegyezzük viszont, hogy ha a nyitódást nem a termelés elmaradása, hanem a nemzetközi specializáció és kooperálás, a szocialista integráció okozza és az importnövekedés arányban áll az exportnövekedéssel és mindez hatékonyságnövekedéssel jár — a fejlődés egészséges irányú.

A hazai felhasználás import részarányát viszonylag könnyű megállapítani, a belső szükséglet kielégítettségének mértékét viszont meglehetősen nehéz. A ki nem elégített igényeket (és az ez által okozott veszteséget) ui. a statisztika nem figyeli. Ilyen

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Tervgazdasági Bizottságának 25. éves jubileumi ülésén elhangzott előadás

** Nehézipari Minisztérium Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézet

rejtett (gyakran nem is rejtett) igényeket a tőkés műanyag- és vegyiszál-import 1968—69. évi hirtelen megugrása bizonyít az új gazdasági mechanizmus lehetőségeinek kihasználása alapján.

Alkalmazkodás az igényekhez, a belső és külső feltételekhez

Belső feltételek

Kétségtelen, hogy a vegyi termékek iránti *igény szerkezete* időről időre változott és alá volt rendelve az iparpolitikai és gazdaságpolitikai célkitűzéseknek. Így a mezőgazdaság szocializálásának időszakában a műtrágya-felhasználás növelése volt a fő célkitűzés, majd az intenzív gazdálkodás feltételei — a 60-as évek végétől kezdve — egyre több növényvédőszer-felhasználást igényeltek. A 60-as évek közepétől a korszerű ipar, építőipar és közlekedés kifejlesztése, a lakosság szükségleteinek fokozottabb kielégítése egyre növekvő feszültséggel igényelte a korszerű nagymolekulájú polimereket.

A vegyipar fejlesztésének első számú *belső feltétele — az igény*, tehát az egész fejlesztési időszakban változó jelleggel és többnyire növekvő mértékben fennállt és hajtóerőként működött.

Hogyan járult ehhez hozzá a többi belső feltétel? *Nyersanyaghelyzetünk* szervetlen ásványi nyersanyagokban kedvezőtlen, szénhidrogénekben azonban már jobb. Ellátási helyzetünk a szocialista országok szoros együttműködésének kialakítása alapján javul, bár a kitermelés és szállítás korlátait figyelembe kell venni.

Szűkös *energiahelyzetünk* arra késztet, hogy a vegyipar energiaigényességét is megvizsgáljuk. A vegyipar 1960-ban kizárólag energetikai célokra közvetlenül az ipar energiaszükségletének 13%-át, 1975-ben ugyancsak 13%-át használta fel. Amíg a 15 év alatt a vegyipari termelés több mint ötszörösére emelkedett, energiafelhasználása csak 70%-kal nőtt, tehát fajlagos energiaigénye csökkent. 1960-ban egy Ft nemzeti jövedelmet 1858 kcal felhasználásával termelt meg. 1975-ben ugyanakkor csak 442 kcal-ra volt szüksége. Jelentősen megváltozott a felhasználás szerkezete. Az alapenergiahordozó-igény (szén, kőolaj, földgáz) csaknem a felére csökkent, míg az átalakított energiahordozókból több mint 2,2-szeresére nőtt. Ezen belül a villamosenergia-felhasználás a 3-szorosára emelkedett. Részaránya az ipari felhasználásból 1953-ban még csak 8,2%, 1960-ban 9,5%, 1970-re már 20,6%-ra nőtt. Ettől kezdve a részarány csak csekély mértékben emelkedik és 1977-ben eléri a 21,6%-ot.

Ezek az adatok minden esetre arra intenek, hogy a vegyipar villamosenergia-igényes ágazatainak további fejlesztését erősen meg kell gondolni.

A petrolkémia kifejlesztésével erősen nőtt az anyagjellegű energiahordozó-felhasználás (1. táblázat).

Az 1977. évi földgázfelhasználás az országos felhasználás 13%-át, a vegyi alapanyagként felhasznált alacsony oktánszámú benzin az országos teljes benzin felhasználásának 32%-át adja. Így a vegyipar anyagjellegű energiahordozó-felhasználása az országos energiamérleg jelentős tényezőjévé vált.

1. táblázat

Anyagjellegű energiahordozó-felhasználás

Energiahordozó	M. e.	1965	1970	1975	1977
		év			
Földgáz	millió m^3	23	584	830	1026
Benzin	et	11	41	411*	647*

* Nettó benzinfelhasználás.

Ez arra késztet, hogy a petrolkémia további fejlesztésénél már lehetőleg ne vegyünk igénybe újabb anyagjellegű energiahordozó-mennyiséget, hanem a már meglevő olefinbázison fejlesszük azt tovább.

A fejlesztés egyik fő eszköze és feltétele a *beruházás*, amely döntő szerepet kapott és bizonyos mértékig extenzív jelleget adott a vegyipar fejlesztésének. A IV. ötéves tervidőszak összehasonlító árain számított beruházási pénzeszközöket az egyes tervidőszakokban és ezek részarányát az összes ipari beruházásban (2. táblázat).

E három ötéves tervidőszakban és az utána következő években összesen és kereken 600 et N-ben számított nitrogénműtrágya-, 148 et szuperfoszfát- (hatóanyagban), 566 et kénsav-, 200 et marónátron-, 250 et etilén-, 50 et polietilén-, 180 et PVC-, 6,4 et poliamidszál-, 11 et poliakrilnitrilszál gyártókapacitást építettünk ki, 10 millió tonna kőolajlepárló kapacitást létesítettünk. Megvalósítottuk a gyógyszeripar rekonstrukcióját. Mintegy 560 edb-os tehergépkocsiabroncs-gyártó kapacitást létesítettünk, ebből 100 edb acélradiál-abroncs. Számos kisebb üzem és gyár települt, többnyire vidéki telephellyel. Nemrégen megkezdte a működését egy évi 40 et teljesítményű polipropilénüzem is.

Az 1000 Ft értékű termeléshez szükséges állóeszközök értéke a II. ötéves tervidőszakban 9,7%-kal nőtt, a III. ötéves tervidőszakban 8,5%-kal, a IV. ötéves tervidőszakban 2%-kal csökkent. *1965 óta tehát a termelési értékre vetített állóeszközhatékonyság nőtt.*

Beruházásainknál gátló tényezőként jelentkezett a kivitelezőkapacitások elégtelensége és szétforgácsoltsága. Több beruházott objektum a pénzügyi keret túllépése mellett nem az előre tervezett teljes műszaki tartalommal készült, másoknál az üzemeltetés húzódott el. Beruházásaink többsége azonban eredményes volt. Ezek közül is kiemelkedik a Tiszai Vegyi Kombinát olefingyárának és a Borsodi Vegyi Kombinát 150 et-ás PVC-gyárának hazai viszonyokhoz mérten igen rövid idő alatt

2. táblázat

A beruházott összeg és részaránya az ipar beruházásaiban

Időszak	Beruházott összeg (összehasonlítható áron)	
	MdFt	részaránya az ipar beruházásaiban, %
1961—1965	17,8	15,1
1966—1970	26,5	15,1
1971—1975	39,7	19,6

történő felépítése és üzembe helyezése. Kapacitás- és határidő-problémákon túlmenően nehézséget okozott a vegyipari gépgyártás és a vegyipart kiszolgáló egyéb gépipari ágazatok műszaki fejlesztésének elégtelen mértéke.

E nehézségek könnyítését szolgálta a következő:

— a fejlesztés jelentős része régi telephelyeken rekonstrukció formájában valósult meg;
— ahol lehetséges volt, a berendezéseket szabad ég alá telepítettük.

A fejlesztéshez szükséges *munkaerő* egészen 1975-ig a vegyipar rendelkezésére állt, megjegyezve, hogy már a 60-as évek elejétől a vegyipar telepítésénél figyelembe vették a még felszívható munkaerő-felesleget. 1950 és 1960 között a foglalkoztatottak létszáma kereken 31 ezer főről 65 ezer főre, tehát több mint a kétszeresére emelkedett, 1961 és 1970 között az 1,7-szeresére, majd 1975-ig csak 7%-kal nőtt, 1976 és 1977-ben együtt pedig 3%-kal csökkent. Közismert, hogy a munkaerő mennyiségi fejlesztésére a jövőben lehetőség már nincs, inkább a csökkentésével kell számolnunk.

A vegyipar fejlesztéséhez erős *szellemi kapacitás* állt rendelkezésünkre. 1960 és 1977 között 6, ill. 7 kutatóintézetben, 2, ill. 3 tervezőintézetben folyt a kutató-tervező munka, *miközben a kutatók létszáma a kétszeresére, a tervezőké a négyszeresére emelkedett*. Erős kutató-tervező részlegek alakultak ki a vállalatoknál is, különösen a gyógyszeriparban. Segítettek a Magyar Tudományos Akadémia intézetei és az egyetemek tanszékei is. A kutatási eredmények száma lényegesen nagyobb volt, mint amennyi üzemi megvalósításra került.

Ez a kérdés azonban elvezet az *ipari háttér és infrastruktúra* kérdéséhez, amelynek elégtelensége számos szellemi termékünk időben történő anyagi realizálását hiúsította meg és sokban a vegyipar fejlesztésére és annak hatékonyságára is gátlólag hatott.

Meg kell még említenünk, hogy a fejlesztés kezdeti szakaszában a *környezetvédelem* problémája még nem jelentkezett olyan erősen mint ma, és az ezzel kapcsolatos követelmények is lényegesen szerényebbek voltak.

Külső feltételek

A vegyipar fejlesztésének *külső feltételei* közül ki kell emelni

— a világpolitikai helyzet alakulását,
— a tudományos-műszaki forradalom eredményeinek alkalmazását,
— a világpiaci árak alakulását,
— a külföldi technológiák és berendezések megvásárolhatóságát, de mindenekelőtt
— a KGST-ben tömörült szocialista országok műszaki-gazdasági együttműködését.

Ez utóbbi fokozatosan fejlődött a külkereskedelem összehangolásától a tervek egyeztetéséig, a nemzetközi specializáció és kooperáció kialakításáig és a hosszú távú célprogramokban foglalt szocialista integrációig.

A vegyipar alkalmazkodása a feltételekhez

Az igényekhez, a belső és külső feltételekhez a *vegyipar sokoldalúan alkalmazkodott, így a termelés növelése, a vállalatok centralizációja és a termelés koncentrálása* révén.

A termelés centralizációjának és koncentrációjának növekedésére jellemző, hogy az állami vegyipari vállalatok átlagos nagysága folyóáras termelési érték alapján számítva az 1950. évi 45 MFt-ról 1960-ra 146 MFt-ra, 1965-re 321 MFt-ra és 1977-re csaknem 2 MdFt-ra, tehát a 44-szeresére nőtt, a munkáslétszám alapján azonban az 1950. évi 281 főről 1960-ra 548 főre, 1965-re 850 főre, 1977-re pedig 1525 főre, tehát az ötszörösére emelkedett. Ez világviszonylatban is — arányosítva — igen nagyfokú koncentrációt jelent.

A vegyipar alkalmazkodása a szükségletekhez, belső és külső feltételekhez, leginkább a *vegyipar ágazati szerkezeti*-változásán mérhető le. A kőolaj-feldolgozás és városigáz-gyártás nélküli 1960. évi szerkezetet az 1975. évivel összehasonlítva azt látjuk, hogy a vegyipar termelési értékében

— a növényvédőszer-gyártás részaránya	3,4%-ról	9,4%-ra,
— a műanyaggyártás részaránya	2,2%-ról	3,8%-ra,
— a műanyag-feldolgozás részaránya	2,3%-ról	12,4%-ra,
— a gyógyszeripar részaránya emelkedett	17,0%-ról	24,2%-ra.
— a műtrágyagyártás részaránya	13,4%-ról	10,9%-ra,
— a vegyiszál-gyártás részaránya	3,0%-ról	2,2%-ra,
— a háztartási vegyipar részaránya	7,8%-ról	3,7%-ra,
— a lakk- és festékipar részaránya	6,6%-ról	6,2%-ra,
— a gumiipar részaránya	18,9%-ról	10,2%-ra,
— a szerves és szervetlen alapanyaggyártás részaránya csökkent	24,4%-ról	16,2%-ra.

Célszerű a vegyipar kőolaj-feldolgozás és városigáz-gyártás nélküli szerkezetét nehéz-, könnyű- és feldolgozó vegyiparra bontva vizsgálni. *

* Rendszerezésünk szerint a
— a nehézvegyiparba tartozik a
— műtrágyagyártás,
— műanyagalapanyag-gyártás,
— vegyiszál-ipar,
— szerves-szervetlen alapanyaggyártás,
— iparigáz-gyártás,
— szénfeldolgozás,
— ipari robbanóanyag-gyártás,
— a könnyűvegyiparba a
— szintetikus mosószergyártás,
— lakk- és festékipar,
— ipari segédanyaggyártás,
— növényvédőszer-gyártás,
— gyógyszeripar,
— finomvegyszergyártás,
— a feldolgozó vegyiparba a
— műanyag-feldolgozás,
— háztartási és kozmetikai vegyipar,
— gumiipar és
— fotóipar tartoznak.
(A csoportosítás a szerző egyéni javaslata, az nem felel meg sem a statisztikai előírásoknak, sem a tervezés vizsgálati egységeinek. — *A szerk.*)

Az 1975. évi Ágazati Kapcsolatok Mérlegéből (ÁKM-ből) megállapítható, hogy a teljes vegyiparból

— a nehézvegyipar a bruttó állóeszköz-állomány 62%-ával, az anyagfelhasználás 28%-ával és a létszám 28%-ával a bruttó termelési érték és a társadalmi tiszta jövedelem 30%-át hozza létre;
— a könnyűvegyipar a bruttó állóeszköz-állomány 20%-ával, az anyagfelhasználás 46%-ával és a létszám 33%-ával a bruttó termelési érték 43%-át, a társadalmi tiszta jövedelem 44%-át hozza létre;
— a feldolgozó vegyipar a bruttó állóeszköz-állomány 18%-ával, az anyagfelhasználás 26%-ával és a létszám 39%-ával a bruttó termelési érték 27%-át, a társadalmi tiszta jövedelem 26%-át termeli meg (3. táblázat).

A hazai feltételeknek a viszonylag alacsony beruházásigénye és magas társadalmi tiszta jövedelemhozama miatt a könnyűvegyipar fejlesztése felelt meg, bár az aránylag magas anyagfelhasználás és a nagyobb létszámigény már igen terhelően esik a latba. Ennek megfelelően 1960 és 1975 között 1977. évi összehasonlítható áron számítva a könnyűvegyipar részaránya bruttó termelési érték alapján igen erősen nőtt a vegyipar szerkezetében, éspedig

a nehézvegyipar részaránya
46%-ról 30%-ra csökkent,
a könnyűvegyipar részaránya
24%-ról 43%-ra nőtt,
a feldolgozó vegyipar részaránya
30%-ról 27%-ra csökkent.

Tehát a könnyűvegyipar előretörése — főleg a gyógyszeripari és növényvédőszergyártás fejlesztése miatt — igen erőteljes volt és sokakban olyan igényt támasztott, hogy a jövőben csak a könnyűvegyipart fejlesszük. Ez az irányzat azonban erősen problematikus, mert a gyors ütemben növekvő könnyűvegyipar alapanyag-szükséglete, az igényektől messze elmaradó nehézvegyipari termékek importja teljesen felborítaná a népgazdaság külkereskedelmi mérlegének egyensúlyát. A hiányzó alapanyagok és nehézvegyipari termékek szükségletének ily nagy tömegű kielégítésére a többi KGST-tagállam ma még nem készült fel, ezért szükségletünket az európai tőkés vegyi piacról kellene kielégítenünk. Ilyen nagy mennyiségű igény megjelenése az európai tőkés piacon azonban már nagymérvű árdrágulást idézhet elő. Arra is gondolni kell, hogy az import ellenértékét exporttal kell kitermelni, és az exporthoz beruházás kell. Amíg egy milliárd forint értékű vegyipari termelés teljes, tehát népgazdasági szintű állóeszközigénye 3,1 MdFt, addig egy milliárd forint értékű exportra ugyanaz a mutató 3,5 MdFt. Emellett kétséges, hogy az általunk realizálni kívánt export céljára megtalálható-e mindig az értékesítési lehetőség.

3. táblázat

Ráfordítások és eredmény a vegyipar egyes szakágazat-csoportjaiban

Szakágazat	Bruttó állóeszköz-állomány	Anyag-felhasználás	Létszám	Bruttó termelési érték	Társadalmi tiszta jövedelem
	%				
Nehézvegyipar	62	28	28	30	30
Könnyűvegyipar	20	46	33	43	44
Feldolgozó vegyipar	18	26	39	27	26
Vegyipar	100	100	100	100	100

Ezért csak *arányos és nem egyoldalú* iparszerkezet, a zavartalan fejlődést és a népgazdasági egyensúlyt biztosító szerkezet felel meg a hatékony iparfejlesztés követelményeinek.

Részvételünk a KGST-ben lehetővé teszi, hogy ezt az egyensúlyt több tekintetben nem hazánk, hanem a hatalmas erőforrásokkal rendelkező Szovjetuniót is magában foglaló KGST méretei között biztosítsuk.

A magyar vegyipar vezetői többnyire kezdeményezőleg léptek fel a vegyipari szakosítási, kooperációs és integrációs egyezmények megkötése céljából. Ilyen, bár több-kevesebb nehézséggel, de végső soron eredményesen működő egyezmény a magyar—bolgár szódaegyezmény, a magyar—szovjet olefin- és petrolkémiai egyezmény és az agrokémiai egyezmény, a magyar—lengyel szálegyezmények és polimerkémiai egyezmény. A nemzetközi együttműködés tette lehetővé, hogy eltekinthettünk a számunkra kedvezőtlen kalcinált szóda, színezék és szintetikus kaucsuk gyártása meghonosításától. A vegyipari külkereskedelmi forgalomból 1977-ben az összes export 18,5%-a, az összes import 6,6%-a bonyolódott le hosszú távú egyezmények alapján.

Vegyiparunk szerkezete különösen az utóbbi években, ha némi késéssel is, de visszatükrözi a *műszaki fejlődés* által megkívánt változásokat. Ki kell emelni gyógyszeriparunknak világviszonylatban is haladó jellegét. Ez a régi magyar hagyományokkal rendelkező iparág mindig különlegesen nagy súllyal szerepelt a vegyipar szerkezetében és gyorsan sajátította el a legújabb műszaki eredményeket.

Mindeddig csak a vegyipar ágazati szerkezetének változásairól volt szó. A viszonyokhoz való alkalmazkodás szempontjából nem kevésbé jelentős és minden esetre sokkal gyorsabban, rugalmasabban hajtható végre a *vállalati termékszerkezet változása.* Míg az ágazati szerkezet változása többnyire központi erőforrást igényel, a vállalati termékszerkezet változtatása többnyire a vállalat saját erejéből is megtörténhet. Ennek fő irányai az anyagáramok komplex felhasználása, a hulladékfeldolgozás, a termékválaszték bővítése hasonló jellegű technológiák alapján és — főleg az új gazdasági mechanizmus bevezetése, a piaci hatások fokozottabb érvényesülése óta — a diverzifikáció, így pl. a mosószergyártás kialakítása a Tiszamenti Vegyiműveknél, a növényvédőszer-gyártás kifejlesztése a szerves és szervetlen alapanyagokat termelő gyárakban. A legfontosabb feladat azonban a vállalatok termékválasztékának felújítása, versenyképes, bármely piacon gazdaságosan értékesíthető termékekkel. Sajnos ezek részaránya 1975-ben — felmérésünk szerint — csak a vegyipari termelés 29%-át adta, a ráfordítással versenyképessé tehető termékcsoportokkal együtt 74%-ot.

A hatékonyság kérdéséhez

A vegyipari termelés valódi hatékonysága az ÁKM segítségével a népgazdasági hatékonyságot kifejező teljes bértartalom, az ún. *népgazdasági reálönköltség* alapján mérhető. Ez tartalmazza mindazon bérráfordításokat, amelyeket a vegyipar közvetlen, fajlagos bérkifizetésén túlmenően a vegyiparban felhasznált hazai anyagok előállítása során kifizettek, továbbá az importanyagoknak azt a bértartalmát is, amelyet az exportált termékek termelésére fordítottak, valamint az állóeszközök létrehozásához szükséges bérráfordításokat is. E módszerrel megállapítható, hogy a 100 Ft értékű vegyipari termék előállításához (kőolajfeldolgozás, városigáz-gyártás és egyéb vegyipar nélkül) — a teljes mutató alapján — 1975-ben 36,0 Ft volt szükséges. Ez az ipar összes ágai között a legalacsonyabb érték, tehát az előállított tiszta jövedelem is a legmagasabb. De ha a vállalati szintű közvetlen mutatókat vizsgáljuk, ahhoz is 100 Ft értékű vegyi termék előállítása közben 1975-ben 25,0 Ft társadalmi tiszta jövedelmet termeltünk, ami a legmagasabb értékek között van a feldolgozó- és építőipari ágak között.

A vegyipar 1960 és 1977 közötti fejlesztésének eredménye következtében a vegyipar részaránya az ipar által termelt *GDP*-ben az 1960. évi 6,7%-ról 1977-re 15,2%-ra nőtt.

A vegyipari termelésben keletkező társadalmi tiszta jövedelmen kívül figyelembe kell venni, hogy többlet társadalmi tiszta jövedelem keletkezik a népgazdaság kemizálási folyamatában, tehát a *vegyi termékek felhasználása* közben is. Hiszen a mezőgazdaságban a gabonafélék termesztésénél felhasznált műtrágya 4—5-szörösen értékesül, a zöldségtermelésnél alkalmazott műanyag fóliák nélkül nem tudnánk primőröket exportálni, az építőiparban a házgyári épületekben a PVC lefolyócső- és nyomócsőhálózat együttesen 25% anyagköltség, 37% szerelési munkaidő és 51% szállítási költség megtakarítását jelenti az azbesztcement és horganyzott acélcső megoldásához képest. Számos hasonló példa hozható fel az iparból, közlekedésből és a népgazdaság más területeiről, mind az önköltségcsökkentés, mind pedig a munkatermelékenység növelése szempontjából.

A *munkatermelékenység* egyike a legfontosabb műszaki-gazdasági mutatóknak. Hazai viszonylatban a vegyipar termelékenysége az élvonalban van. Hogy ez mennyire nem indokolja az elégedettséget, mutatja a NIM vezetői által kezdeményezett nemzetközi összehasonlítás. Eszerint vegyiparunk termelékenysége összességében csak $^1/_3$-a az ún. világszínvonalnak. E megdöbbentő szám rámutat annak szükségességére, hogy elemezzük elmaradásunk okait és megfelelő intézkedéseket hozzunk azok kiküszöbölésére.

Megítélésem szerint nagyszámú termelési tartalékkal rendelkezünk a *technológiák intenzifikálásában és korszerűsítésében* (és ehhez célszerű növelni a külföldi licencek és know-how-k vásárlását), *a termelőberendezések kapacitáskihasználásának növelésében, a munka jobb megszervezésében*, a munkanormák és teljesítménybérezés ösztönzőbb alkalmazásában, a vállalaton belüli és a népgazdasági infrastruktúra fejlesztésében, az ipari, főleg gép- és építőipari háttér erősítésében.

Szabadjon példaszerűen megemlíteni, hogy 1976-ban a vegyipar berendezései és gépei *munkarend szerinti időalapjának* csak 79%-át használta ki. A veszteségből 33% jutott a váratlan meghibásodásokra és karbantartásra, 13% rendeléshiányra (elsősorban a gyógyszeriparban), 9,4% munkaerőhiányra és 6,8% anyag- és alkatrészhiányra. A 79%-os kapacitáskihasználás tulajdonképpen nem is lenne rossz, ha mögötte nem hiányosságok, hanem kereskedelempolitikai célok lennének, amelyek az igények rugalmasabb kielégítését tennék lehetővé.

A *szervezés* terén jelentkező lehetőségeket mutatja, hogy 1977. évben a fizikai dolgozók munkaterületén 67 db szervezési témát valósítottak meg 59 MFt ráfordítással és 133 MFt eredménnyel, és 420 főnyi létszám megtakarításával. Egyedi példa: a Biogal Gyógyszergyár ampullatöltő üzemében — külföldi szervezők bevonásával végzett 10 hónapi munkával — a termelékenységet több mint 50%-kal növelték. Vegyipari vállalataink jó része ma már tervszerűen törekszik a létszám csökkentésére, a munka termelékenységének emelésére.

Csökkenti a vegyipari gazdálkodás hatékonyságát, hogy az utóbbi időben a *készletek* gyorsabb ütemben nőnek, mint a bruttó vagy akár a nettó termelési érték. Az 1977. évi 110 MdFt-os vegyipari bruttó termelési értékhez 19,0 MdFt, tehát 17% készlet tartozik és ez az 1978-ra várható 11,0%-os termelésnövekedés mellett 12,6%-kal nő majd. Készleteink már a nagy világpiaci árváltozások előtt is lényegesen magasabbak voltak, mint a tőkés államokban. Az egy forint GDP megtermeléséhez szükséges vegyipari készlet 1972-ben Magyarországon 0,61 Ft volt, míg 1974-ben Ausztriában 1 Schillingre 0,44 Schilling, Spanyolországban 1 pesetára 0,43 peseta. Kedvezőtlen a vásárolt és saját termelésű készletek aránya is. A magyar vegyiparban ez 80 : 20-hoz, szemben az osztrák 52 : 48-as aránnyal. Ennek oka a hazai anyagellátás nehézkességében, a szerződéses fegyelem elégtelenségében és ezért az anyag- és alkatrészek biztosítása sok esetben túlbiztosítására való törekvésében rejlik, következménye pedig a nehézkesség és hosszú időtartam a szállítási határidőkben, ami különösen az exportügyleteknél hoz bennünket kedvezőtlen helyzetbe.

Még egy tényezőről kell említést tennem, amely mind a beruházások, mind a termelés hatékonyságát csökkenteni fogja, persze nemcsak a vegyiparban, hanem a vegyi cikkek felhasználásánál is és általában az egész népgazdaságban. *Ez a környezetvédelem.* Az a kötelességünk, hogy megóvjuk és biztosítsuk az egészséges élet feltételeit utódainknak is. A vegyipari vállalatok az V. ötéves tervidőszakban 3,3 MdFt-ot fordítanak környezetvédelmi beruházásokra, 60%-ban vízszennyezés elkerülésére, 30%-ban levegőtisztaság-védelemre. A VI. ötéves tervidőszakban ez az összeg előreláthatólag a kétszeresére növekszik. Hatni fognak a környezetvédelmi feladatok a vegyiparra a hulladékmentes technológiák előretörésében és a hulladék-

megsemmisítés helyett a hulladékfeldolgozás kifejlesztésében.

A vegyipar külkereskedelmi mérlege

A vegyipar külkereskedelmi mérlegét célszerű az energetikai célokat szolgáló kőolajfeldolgozás és városigáz-gyártás nélkül vizsgálni. Ismeretes, hogy az 1973—74. évi tőkés világpiaci árváltozások erősen rontották devizamérlegünket. Amíg a *vegyipari termelés összes anyagimportját és az országos igényt kielégítő vegyicikk-import* szocialista devizamérlege 1972-ben 554 MdFt-tal (42 millió Rbl-lel) pozitív volt, addig 1975-re —1,4 MdDFt-tal (—107 millió Rbl-lal) negatívvá változott, a nem szocialista mérleghiány pedig 1,9 MdDFt-ról (176 millió $-ról) 5,2 MdDFt-ra (611 millió $-ra) nőtt.* Ez az a 6,6 MdDFt, amit mint negatív devizaegyenleget a vegyipar rovására írnak. Pedig ennek az importnak a felhasználója nemcsak a vegyipar, hanem az egész kemizálódó népgazdaság.

A *vegyipari termelés devizaegyenlege*, beleszámítva annak teljes, tehát nemcsak vegyicikk-, hanem bányászati-, gépipari-, mezőgazdasági- és egyéb cikk felhasználását, lényegesen kedvezőbb és gyakorlatilag saját exportjával fedezi importszükségletét. 1972-ben a vegyipari termelés export-import szaldója 616 MdFt-tal pozitív és 1975-ben csak 134 MdFt-tal volt negatív. Részletezve: a szocialista devizaegyenleg 1972-ben és 1975-ben is 1,2 MdDFt-tal (92 millió Rbl-lal) pozitív, a nem szocialista devizaegyenleg pedig 1972-ben 563 MdFt-tal (52 M$-ral), 1975-ben 1,3 MdDFt-tal (153 M$-ral) negatív, ami ha kedvezőtlen is, de messze esik az 5,2 MdDFt-os (611 millió $-os) nem szocialista mérleghiánytól.

1977-ben a népgazdaság vegyicikk-exportjának és importjának egyenlege —147 MRbl és —410 M$. A NIM vegyipari vállalatok termeléséhez szükséges mindenféle (tehát vegyi cikkeken kívül is) import szembeállítva ezen vállalatok összes exportjával, kb. 140 MRbl-es és valamivel több mint 100 M$-os negatív egyenleget ad.

Ha megfigyeljük az 1972. és utána következő évek export-import-növekedését és tőkés és szocialista világpiaci árindexeket, megállapítható, hogy a Rbl viszonylatú mérleg 1972. évi 0 szaldója 1977-re —147 MRbl-re változott, de a növekményből csak 37% a termékvolumen növekedése és 63% az áremelkedések rovására írandó. $ viszonylatban az egyenleg az 1972. évi —187 M$-ról 1977-re —410 M$-ra romlott, a növekménynek azonban csak 11%-a eredt volumennövekedésből, 89%-a az áremelkedésből. *Tehát a vegyipar az utolsó öt évben importvolumenének növekedésével csak mérsékelten rontotta a népgazdaság egyenlegét.*

Meg kell jegyeznem, hogy egyetlen iparágtól sem várható el, hogy devizamérlege önmagában egyensúlyban legyen. Hogy mely iparágakban milyen relációban kell pozitív mérleget produkálni, ez népgazdasági számításokon alapuló felső szintű döntés feladata.

Igen lényeges, hogy a vegyipari termelés hatékonyságát együtt vizsgáljuk a vegyipari termékek külkereskedelmi értékesítésének és beszerzésének hatékonyságával. Ez a szemlélet csak az utóbbi években kezdett kifejlődni. 1958-ig a vállalatok sem információt, sem impulzust nem kaptak a világpiacról és a központi szervek sem tulajdonítottak különösebb szerepet a világpiaci helyzetnek: 1959-től 1967-ig az irányító szervek már igyekeztek fejlesztési elgondolásaiknál a világpiaci helyzetet figyelembe venni. 1968-tól vette kezdetét az iparvállalatok közvetlen érdekeltsége a két világpiacon végzett importáló és exportáló tevékenységben. A termelés és külkereskedelem közötti információs áramot és az érdekeltség összhangját azonban még erősen fokozni kell.

A ránk nézve kedvezőtlen világpiaci árváltozások következtében ma fokozott figyelem kíséri a *magyar—szovjet olefin- és petrolkémiai egyezményeket.* Az olefinegyezmény eredetileg az 1975—77. évekre együttesen kereken 10 MRbl-lal több magyar szállítást irányoz elő, az egyezményben rögzített árakon. Ennek ellenére a szállítások lényegében azonos szinten folytak 29,7, ill. 29 MRbl értékben. Ha figyelembe vesszük a világpiaci árváltozások begyűrűzését a KGST 5 éves csúszó-átlagáras-árképzési rendszerébe, a magyar—szovjet olefin- és petrolkémiai egyezmény 1977—1978. évi szállításainak csúszó-átlagárakkal számított egyenlege, akár Rbl, akár $ áron lényegében nulla szaldót mutat.

A vegyipari dolgozók helyzetének alakulása

A vegyipari dolgozók helyzetének alakulását alapvetően az MSZMP és a Kormány életszínvonalpolitikája határozta meg. Eközben a vegyipar vezetői különös gondot fordítottak a vegyiparban nehéz körülmények között dolgozók élet-, baleset- és egészségvédelmére.

A foglalkoztatottak átlagos havi keresete 1977-ben 3589 Ft volt, 61%-kal magasabb, mint 1970-ben, és 139%-kal magasabb, mint 1960-ban. A munkások átlagos havi keresete az 1977. évi 3371 Ft-os színvonalat 1970-hez viszonyítva 73%-os, 1960-hoz arányítva 134%-os béremelkedéssel érték el. Tehát 1960 és 1970 között az alkalmazotti keresetek, 1970 és 1977 között a munkáskeresetek emelkedtek nagyobb mértékben. Amíg 1960-tól 1970-ig a vegyipari munkásbérek a 9. helyen álltak a 19, ill. 20 iparcsoport között, addig 1975-ben a 6. helyre kerültek. 1970 és 1977 között nőtt a fejenkénti évi fizetett szabadságnapok száma is 17,4 napról 20,4 napra.

Nagy gondot fordítottunk a szociálpolitikai célkitűzéseink megvalósítására. Az V. ötéves tervidőszakban 4,7 MdFt-ot költöttünk munkásszállások, gyermekintézmények, üdülők, üzemi étkezdék, üzem-egészségügyi intézmények építésére, szállítóeszközök korszerűsítésére. Ezeknek fenntartására évente a termelési értéknek kb. másfél százalékát fordítjuk. Egy foglalkoztatottra vetítve a szociális fejlesztések, juttatások összege 1977-ben túlhaladta a 11 ezer Ft-ot.

A vegyipar gazdasági és szakszervezeti vezetői nagy figyelmet és komoly erőt fordítottak a munka- és egészségvédelemre. A IV. ötéves tervidőszakban

* 1972. és 1975. évi Ágazati Kapcsolatok Mérlege (ÁKM) alapján.

3,2 MdFt-ot költöttünk a munka- és egészségvédelmi beruházásokra, az V. ötéves tervidőszakban 4,6 MdFt-ot irányoztunk elő.

Sajnálatos, hogy a balesetek száma 1960 és 1970 között kereken 2000-ről 2700-ra nőtt és 1977-re csak 2500-ra esett vissza. Igaz, hogy a dolgozók létszáma 1975-ig állandóan nőtt. Emberi, családi tragédiák rejtőznek az évi 5-től 20-ig terjedő halálos balesetek száraz statisztikai adatai mögött.

A vegyipari dolgozókról való sokoldalú gondoskodás mellett azt is szem előtt kell tartanunk, hogy ők képezik a legfontosabb termelőerőt és *szakmai-kulturális színvonaluk* a vegyipar fejlesztésének, a tudományos-technikai forradalom eredményei alkalmazásának egyik, ha nem a legfontosabb tényezője. Számottevő szellemi erőgyarapodást jelent az a tény, hogy a szakmunkások részaránya az 1950. évi 28%-ról és az 1960. évi 30%-ról 1977-re 37%-ra emelkedett. 1977-ben a vegyipari fizikai dolgozók 61%-a végzett 8 általános iskolát és 17%-a ipari technikumot és egyéb középiskolát. Elszomorító azonban, hogy még mindig 22% azoknak a dolgozóinknak a száma, akik nem fejezték be a 8 általános iskolai tanulmányaikat.

Egyetemeink nagy számban bocsátanak vegyészmérnököket a vegyipar és más iparágak számára. Az 1977-ben a vegyiparban dolgozó mintegy 4000 mérnök jelentős *szellemi potenciált* képez, de többnyire egyoldalúan műszaki szempontból, már kevéssé a gazdasági szemlélet oldaláról. Ezt pótolja jelentős mértékben, de nem eléggé a gazdasági mérnök- és mérnökközgazdász-képzés. Viszonylag kevesen tudnak mérnökeink, technikusaink közül idegen nyelveket, ez gátlólag hat a nemzetközi együttműködésre, a külföldi műszaki eredmények gyors átvételére. Sajnálatos, hogy a felsőfokú végzettségű közgazdászok száma a mérnökök számának még a 10%-át sem éri el. Így a gazdasági szemlélet, amelynek a készülékektől az igazgatói szobáig kellene terjednie, csak a vezetés felső szintjén érvényesül.

Összefoglaló értékelés

A magyar vegyipar a kemizálás előrehaladásától, a vegyipari termékek iránti igények növekedésétől ösztönözve gyors ütemben és nagymértékben fejlődött, de az igények növekedése megelőzte a fejlődés ütemét és mértékét. Vegyitermék-szükségletünknek jelenleg mintegy $^2/_3$ részét elégíti ki a hazai termelés, $^1/_3$ részét importból fedezzük és sajnálatos módon ebben az importban mind nagyobb részarányt foglal el a nem szocialista import.

Vegyiparunk a belső és külső feltételekhez alkalmazkodó, de azokra némi késéssel, nem eléggé gyorsan reagáló, célkitűzéseit megvalósítani képes, életképes, fejlődő rendszer.

A vegyipar anyagátalakító jellegű, többnyire zárt rendszerű technológiái révén az élenjáró hatékonyságú iparágak közé tartozik. Fejlesztése nemcsak szükséges, de előnyös is a népgazdaság számára. Hatékonyságnövelési lehetőségeit azonban eddig csak korlátozott mértékben használta ki.

A vegyipar külkereskedelmi mérlegében az export értéke a jelenlegi világpiaci árviszonyok mellett is csaknem fedezi importját. A nagymértékű nem szocialista devizamérlegegyensúly-romlást elsősorban a vegyiparon kívüli vegyicikk-felhasználók okozzák.

A termelés fő tényezőjének, a vegyipar legfőbb termelőerejének a dolgozókat tekintjük és a szocialista társadalom által megkívánt gondoskodásban részesítjük őket. Az elért szakmai-kulturális színvonalon túlmenően gyors ütemben kell fokozniuk szakmai felkészültségüket, fejleszteniük kell gazdasági szemléletüket.

A kézirat beérkezett: 1979. febr.

IRODALOM

[1] Vegyipari ágazat 1960. évi fontosabb adatai. Nehézipari Minisztérium. Vegyipari Ágazat. Ipargazdasági Főosztály, Statisztikai Osztály. (Belső kiadvány, Budapest, év nélkül).
[2] Vegyipari Adattár. Központi Statisztikai Hivatal. Budapest, 1971.
[3] Statisztikai Évkönyv. Központi Statisztikai Hivatal. Budapest, 1960—1977-ig.
[4] Vegyipari Statisztikai Zsebkönyv 1977. NIMDOK NIM Központi Információs Szolgálat. Budapest, 1978.
[5] *Balassa J.:* A struktúraelemzés szerepe a vegyipar tervezésében. Korreferátum az Országos Tervhivatal — Magyar Közgazdasági Társaság — MTESZ Szervezés és Vezetés Tudományos Társaság „A tervezés hatékonyságának kérdései" c. tudományos ülésszakán. Budapest, 1972. IX. 26—28.
[6] *Balassa J.:* Vegyiparunk az integráció útján. Közgazdasági Szemle. *24*, 195—206. (1977).
[7] *Balassa J.:* Szerkezet és hatékonyság a vegyiparban. Ipargazdaság. *29*, 1—10 (1977).
[8] *Balassa J.:* A magyar vegyipar helyzete. Szervezés és Vezetés. *10*, 315—321 (1977).
[9] *Kiss F.:* A vegyipar fejlesztésének hatékonysága az 1975. évi NIM ÁKM alapján. Kézirat. Budapest, 1978.
[10] *Muraközi E.:* A két világpiac hatása a magyar vegyiparra. Kézirat. Budapest, 1978.
[11] *Román Z.:* Az ipar gazdaságtana. Akadémiai Kiadó, Bpest, 1978.
[12] *Szerdahelyi Gy.:* Az ipar energiafogyasztása 1960. és 1975. évek között. NIM IGÜSZI tanulmány, Bpest, 1978.

РЕЗЮМЕ

Доклад сделанный на 25-летней юбилейной сессии Планово-экономической Комиссии Общества Венгерских Химиков показывает развитие венгерской химической промышленности в последние три десятилетия. В кратких анализах исследует автор, в какой мере химическая промышленность удовлетворила потребности венгерского народного хозяйства, как она приспособилась к изменениям потребностей, к внутренним и внешним производственным условиям. Он показывает эффективность развития химической промышленности и образование внешнеторгового баланса. В конце он занимается положением трудящихся химической промышленности.

SUMMARY

The development of the Hungarian chemical industry during the last three decades has been evaluated in the paper presented at the 25th anniversary meeting of the Committee of Planned Economy of the Hungarian Chemical Society. A brief analysis is given about to what extent has the chemical industry satisfied the needs of Hungarian national economy, how did it sereve the change of demands and tolerated the modified internal and external conditions of production. The efficiency of development of chemical industry is pointed out, as well as the tenedency of its foreign trade balance. Finally, the situation of the chemical workers is dealt with.

Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben I.

A stacioner állapot kialakítása szilárd anyag beadagolással

DENCS BÉLA*
ORMÓS ZOLTÁN*

Az eljárás ismertetése

A vegyiparban a végtermékkészítés (formázás) igen gyakran folyadékfázisból (oldat, szuszpenzió stb.) indul, és több műveletből álló műveletsor (pl. kristályosítás — szűrés — szárítás — aprítás — frakcionálás, bepárlás — porlasztó-szárítás — granulálás stb.) felhasználásával jutnak el a szilárd szemcsés végtermékig. Intézetünk kb. hat éve foglalkozik a hazai gyakorlatban még újdonságnak számító olyan intenzív eljárással, amelynek alkalmazásával oldatból (olvadékból, ömledékből, szuszpenzióból) folyamatos üzemben egy lépésben közvetlenül granulátumot (szemcsés anyagot) állíthatunk elő. Ez az eljárás a gázzal fluidizált rétegben történő szemcseképzés (a továbbiakban röviden: közvetlen szemcseképzés).

Az oldatból történő közvetlen szemcseképzés folyamata a következőképpen megy végbe. Megfelelően kialakított folyamatos üzemű fluidizációs berendezésben meleg levegő segítségével olyan szemcsehalmazt fluidizáltatunk, amely anyagi minőségét tekintve megegyezik az oldatban levő szilárd anyaggal. Az így előmelegített fluidréteg felszínére (vagy a réteg egy belső terébe) porlasztjuk a feldolgozandó oldatot. A beporlasztott folyadékcseppek a szemcsék felületére jutva a meleg levegő hatására állandó mozgás közepette fokozatosan megszáradnak. Az oldószergőzök a levegővel együtt távoznak a berendezésből, az oldat szilárdanyag-tartalma pedig a fluidizált rétegben visszamarad. A beporlasztott oldat szilárdanyag-tartalmának megfelelő tömegáramú terméket folyamatosan elvezetjük a fluidizált rétegből.

Megjegyezzük, hogy az eljárás nemcsak oldatok szilárdanyag-tartalmának kinyerésére alkalmas. Irodalmi adatok állnak rendelkezésre arról, hogy az eljárást sikeresen alkalmazták olvadékok, magas hőmérsékleten folyadékállapotú kétkomponensű rendszerek, szuszpenziók, pépek (pasztaszerű anyagok) feldolgozására is.

A közvetlen szemcseképzés során a fluidizált rétegben végbemenő folyamatok közül a stacioner állapot kialakulása szempontjából legfontosabb a szemcsék növekedése és aprózódása [1]. A szemcsék növekedése történhet felületi rétegződéssel, vagy szemcsékből való felépüléssel (agglomerációval) [2]. A felületi rétegződés lassú, egyenletes méretnövekedést, a szemcsékből történő felépülés pedig gyors méretnövekedést eredményez, ugyanakkor a szemcsék száma a fluidizált rétegben nagymértékben csökken az agglomeráció következtében. Tapasztalataink szerint a szemcsék egyidejűleg mindkét mechanizmus szerint is növekedhetnek.

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém.

A szemcsék aprózódása a fluidizált rétegben levő mechanikai igénybevétel, vagy a szemcsék felületén végbemenő hőmérséklet-ingadozás hatására megy végbe [1]. A szemcsék egymással, ill. a keverőelemmel történő ütközés következtében mechanikai igénybevételnek vannak kitéve. Ezért bizonyos mértékű aprózódás, amely rendszerint felületi kopás, elkerülhetetlen. A szemcsefelület hőmérséklete attól függően változik, hogy az adott szemcse a réteg „szárazabb" részében, vagy a porlasztási zónában tartózkodik-e. A felületi hőmérséklet-ingadozás hatására feszültségek jönnek létre a szemcsék belsejében, amelyek repedéseket, ill. töréseket okozhatnak [3].

Az eljárás megvalósítása során alapvető szempont a stacioner állapot — a stacioner szemcseméret-eloszlás — kialakítása. Stacioner állapotban a fluidizált rétegben az alábbi feltételeknek kell teljesülniük [4]:

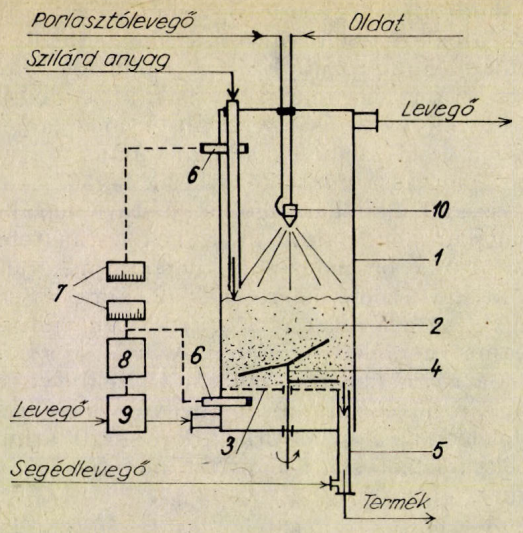
— a gázárammal bevezetett hő elegendő legyen a nedvesség elpárologtatására, amit az oldattal viszünk a fluidizált rétegbe.
— a fluidizált réteg tömege állandó legyen,
— a fluidizált rétegben levő szemcsék száma legyen állandó.

Az első két feltétel teljesítése nem ütközik nehézségekbe. A harmadik feltétel biztosításához azonban rendszerint „külső" beavatkozásra van szükség. Stacioner állapot csak akkor jöhet létre, ha időegység alatt az aprózódással keletkező szemcsék száma nagyobb mint az agglomeráció következtében „eltűnő" szemcsék száma. Amennyiben számottevő aprózódás nincs, ill. az aprózódással keletkezett részecskék szálló porként távoznak a fluidizált rétegből, a stacioner állapot kialakítására három lehetőség adódik [1]:

— folyamatosan szemcséket vezetünk a fluidizált rétegbe,
— a hőmérséklet-ingadozás hatására bekövetkező aprózódás mértékét növeljük,
— fokozzuk a mechanikai igénybevételt a fluidizált rétegben.

A mechanikai igénybevétel mesterséges megnövelése speciális berendezést igényel, a hőmérséklet-ingadozás hatására bekövetkező aprózódás mértékének növelését anyagi tulajdonságok (pl. olvadáspont, bomlási hőmérséklet stb.) korlátozzák. Ezzel szemben a szemcsés anyag folyamatos beadagolása technológiai szempontból egyszerűen kivitelezhető, ugyanakkor anyagi tulajdonságoktól függetlenül minden esetben alkalmazható a stacioner állapot létrehozására.

Az eddigiekkel kapcsolatban megjegyezzük, hogy a közvetlen szemcseképzési eljárást, ezen belül a fontosabb részfolyamatokat, valamint a stacioner állapot kialakításával kapcsolatos tudnivalókat a



1. ábra. A kísérleti berendezés

1 hengeres fluidizációs berendezés; *2* fluidizált réteg; *3* rétegtartó és levegőelosztó alátét; *4* mechanikus keverő; *5* pneumatikus ürítőcső; *6* ellenállás-hőmérő; *7* elektromos hőmérséklet kijelző műszer; *8* hőmérséklet-szabályozó; *9* elektromos levegőmelegítő; *10* pneumatikus porlasztó

Magyar Kémikusok Lapja korábbi számában [5] és számos más helyen is (pl. [1, 6, 7] részletesen ismertettük.

Kísérleti berendezés és vizsgálati módszer

A kísérleteket folyamatos üzemű, egycellás fluidizációs berendezésben végeztük, amelynek vázlatos rajzát az 1. ábrán, fényképét pedig a 2. ábrán mutatjuk be.

A berendezés fő része egy 0,105 m átmérőjű, 0,3 m magas hengeres üvegelem, amely a rétegtartó és levegőelosztó alátéttel együtt a fluidizációs teret képezi. Az alátét perforált lemez, amely saválló acélból készült $4 \cdot 10^{-5}$ m-es lyukméretű szitaszövettel van fedve.

A fluidizációs mozgás biztosításához szükséges levegő központi vezetékből olajszűrőn, rotaméteren és elektromos levegőmelegítőn keresztül jut a készülékbe. A levegő a rétegtartó és levegőelosztó alátéten, valamint a rétegen átáramolva az üvegelem felső részén távozik a készülékből. A levegő portartalmának leválasztására ciklonokat alkalmaztunk. A belépő és kilépő levegő hőmérsékletének megállapítására ellenállás-hőmérővel összekötött elektromos mérőműszereket, a belépő levegő hőmérsékletének szabályozására pedig állásos szabályozót használtunk.

A feldolgozandó oldatot termosztálható tartályból ikerszivattyús, kalibrált mérőszivattyúval adagoltuk a pneumatikus porlasztóba, ahová a porlasztáshoz szükséges levegőt olajszűrőn és rotaméteren keresztül vezettük.

A szilárd anyag beadagolását vibrációs adagolóval végeztük. Az adagoló kivezetőcsövét úgy helyeztük el, hogy a fluidizált réteg felszínéhez közel, de a porlasztó permetkúpján kívül legyen.

A granulátumok folyamatos eltávolítására a fluidizált rétegből pneumatikus elvételt alkalmaztunk. Az ehhez szükséges segédlevegő térfogatáramát — amely függő változó — szabályozószelep és rotaméter segítségével úgy állítottuk be, hogy a termékgranulátum tömegárama a belépő tömegáramok által meghatározott állandó értékű legyen. Az ürítőnyíláson kihulló szemcséket anyagtartályba gyűjtöttük.

A fluidizációs rendellenességek megszüntetésére mechanikus keverést alkalmaztunk kisegítő eljárásként. A keverőelemet három, egymáshoz képest 120°-os szögben levő ferdén elhelyezett lapból alakítottuk ki. A keverőelemet a réteg alsó részénél, közvetlenül az alátét fölött helyezzük el, meghajtására változtatható fordulatszámú villanymotort használtunk.

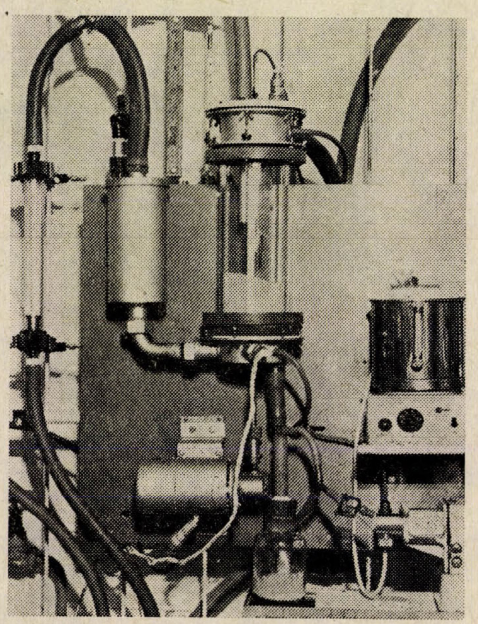
A kísérleteket a következőképpen végeztük:

A fluidizációs készülékbe meghatározott mennyiségű és szemcseméret-eloszlású szilárd anyagot helyeztünk el, amely anyagi minőségét tekintve megegyezett az oldatban levő oldott anyaggal. A réteget kb. 1,3-szeres rétegkiterjedés mellett meleg levegő segítségével a szükséges hőmérsékletre előmelegítettük. Az előírt belépő levegőhőmérséklet elérése után kb. 1,7-szeres rétegkiterjedés mellett megkezdtük a fluidizált réteg mechanikus keverését, a 70 °C-ra termosztált oldat porlasztását, a szilárdanyag-adagolást és a termék elvételét.

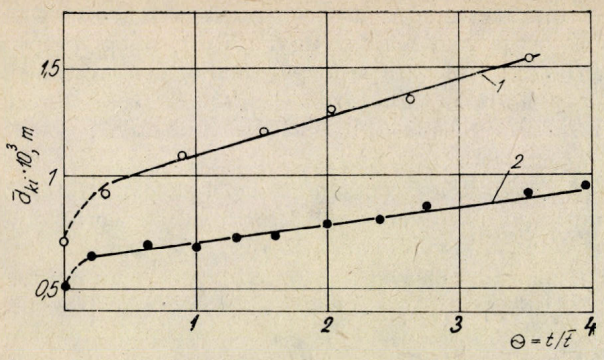
A kilépő termékáramból bizonyos időközönként mintát vettünk, majd meghatároztuk a képződött szemcsék fizikai tulajdonságait [8]. A kísérleteket addig végeztük, amíg a stacioner vagy az instacioner állapotról egyértelműen meggyőződhettünk.

Kísérleti eredmények

Az oldatból, gázzal fluidizált rétegben történő szemcseképzés folyamatának tanulmányozása céljából a következő modellanyagok felhasználásával végeztünk kísérleteket: karbamid, kálium-karbonát (két kristályvizes), (tri)kálium-foszfát, nátrium-dikromát, nátrium-nitrát és ammónium-nitrát.



2. ábra. A kísérleti berendezés fényképe



3. ábra. Az átlagos szemcseméret időbeli változása instacioner folyamatban karbamid modellanyag esetén

1 $\bar{d}_0 = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m; $\bar{t} = 1{,}7$ h; *2* $\bar{d}_0 = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; $\bar{t} = 2{,}55$ h

A kísérletek során a fluidizációs mozgást és a szárítást biztosító levegő hőmérséklete, a rétegkiterjedés mértéke, a kiindulási szemcsék mérete, az oldat koncentrációja, a porlasztási sebesség, a réteget jellemző geometriai arány, valamint a keverő fordulatszáma a következő volt:

$T''_{be} = 100$ °C,
$Y/Y_m = 1{,}6—1{,}8$,
$\bar{d}_0 = (0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m,
$d_0 = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m,
$c' = 500$ kg/m^3,
$w' = 3{,}5—3{,}7 \cdot 10^{-4}$ m^3/h,
$Y_m/D = 0{,}75$,
$n = 1{,}33$ s^{-1}.

Amennyiben a fenti paraméterértékektől eltérünk, ezt az ábrákon külön feltüntettük.

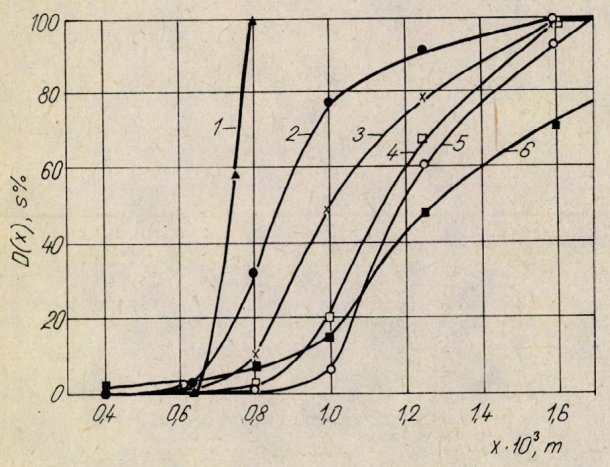
Közvetlen szemcseképzés instacioner körülmények között

Az oldatból történő közvetlen szemcseképzés során az előzőekben leírt méretváltozási folyamatok következtében a fluidizált rétegben levő szemcsék fizikai tulajdonságai az idő függvényében változnak. Amennyiben stacioner állapot nem alakul ki, úgy ez a változás a folyamat során mindvégig fennáll.

A fluidizált rétegben levő szemcsék fizikai tulajdonságainak időbeli változását közvetlenül nem tudtuk meghatározni. Ezért a fluidizált rétegből elvezetett termékgranulátum fizikai tulajdonságainak időbeli változását vizsgáltuk meg, amely a rétegben levő szemcsék fizikai tulajdonságainak időbeli változása miatt következik be.

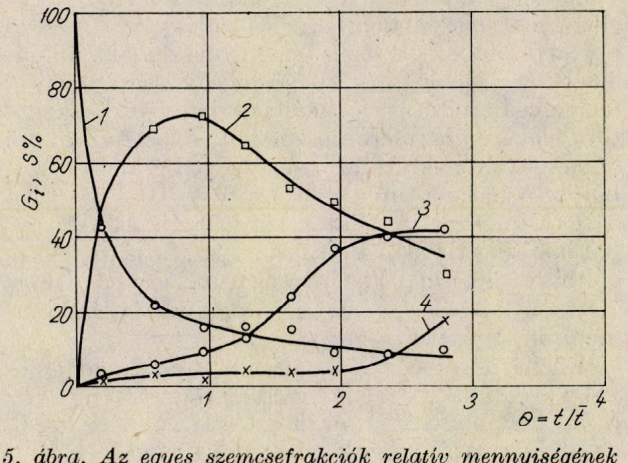
A vizsgált modellanyagoknál a stacioner állapot önmagában nem alakult ki. Ennek szemléltetésére bemutatjuk a berendezésből kilépő termékgranulátum átlagos szemcseméretének (3. ábra) és szemcseméret-eloszlásának (4. ábra) időbeli változását karbamid modellanyag esetén. Az átlagos szemcseméret a rövid kezdeti szakasztól eltekintve közel lineárisan növekszik az idő függvényében. Ennek megfelelően az eloszlásgörbék (kumulatív áthullásgörbék) fokozatosan a nagyobb méretek irányába tolódnak el.

Megvizsgáltuk az instacioner folyamatban keletkező termékgranulátum egyes szemcsefrakcióinak időbeli változását. Karbamid modellanyag esetén a szemcsefrakciók relatív mennyiségének időbeli változását az 5. ábrán mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy ugyanilyen változásokat tapasztaltunk a kálium-karbonát és a nátrium-nitrát modellanyagnál is. A méret szerint egymás után következő frakciók mennyisége egy adott időpillanatban, illetve a mennyiség időbeli változása információkat szolgáltat a szemcsék növekedési mechanizmusára vonatkozóan. A $\Theta = 0$ időpontban $(0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m-es kiindulási szemcseméretű karbamid van a fluidizált rétegben. Megkezdődik a méretnövekedés, ennek következtében a $(0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsék mennyisége fogy. Ezzel egyidőben a $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsék mennyisége, amely kezdetben nulla volt, növekedni kezd. Három vagy több $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ m-es szemcse agglomerációja már $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb szemcsét eredményez, továbbá a $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ m-nél kisebb szemcsék mennyisége a fluidizált rétegben gyakorlatilag elhanyagolható, így nyilvánvaló, hogy a $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsefrakció felületi rétegződés útján jött létre. A $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m-es frakció mennyiségének növekedésével egyidőben megkezdődik az ezt



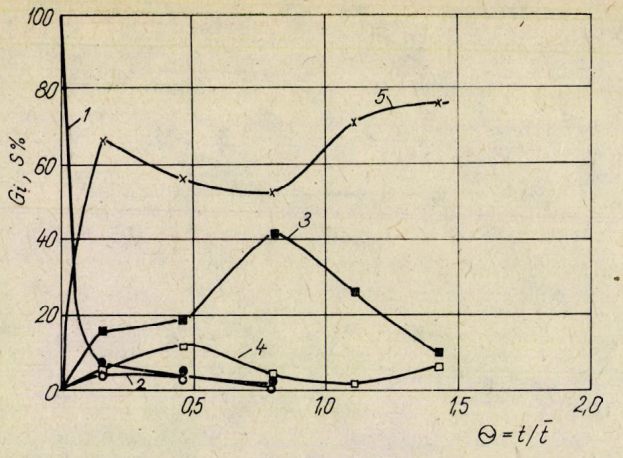
4. ábra. A szemcseméret-eloszlás időbeli változása instacioner folyamatban karbamid modellanyag esetén

$\bar{t} = 1{,}7$ h; *1* $\Theta = 0$; *2* $\Theta = 0{,}29$; *3* $\Theta = 0{,}88$; *4* $\Theta = 1{,}47$; *5* $\Theta = 2{,}06$; *6* $\Theta = 3{,}55$



5. ábra. Az egyes szemcsefrakciók relatív mennyiségének időbeli változása instacioner folyamatban karbamid modellanyag esetén

$\bar{d}_0 = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; $\bar{t} = 2{,}55$ h; *1* $(0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m; *2* $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$; *3* $(0{,}8—1) \cdot 10^{-3}$ m; *4* $(1—1{,}6) \cdot 10^{-3}$ m



6. ábra. Az egyes szemcsefrakciók relatív mennyiségének időbeli változása instacioner folyamatban (tri)kálium-foszfát modellanyag esetén

$\bar{d}_0 = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; $\bar{t} = 3{,}15$ h;
1 $(0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m; *2* $(0{,}63-1) \cdot 10^{-3}$ m; *3* $(1-2) \cdot 10^{-3}$ m;
4 $(2—4) \cdot 10^{-3}$ m; *5* $(4-5) \cdot 10^{-3}$ m

követő frakció — $(0{,}8—1) \cdot 10^{-3}$ m — mennyiségének növekedése, de kisebb sebességgel. Amikor az előző frakció — $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m — mennyisége a maximumhoz közeledik, a $(0{,}8—1{,}0) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsék képződése felgyorsul. A $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsék mennyiségének csökkenésével egyidőben a $(0{,}8—1{,}0) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsék mennyisége rohamosan növekszik, majd a maximumhoz közeledik. Ekkor pedig már a következő frakció — $(1—1{,}6) \cdot 10^{-3}$ m — mennyisége kezd jelentős mértékben növekedni.

Mikroszkópos vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a $(0{,}4—0{,}63,\ 0{,}63—0{,}8,\ 0{,}8—1{,}0) \cdot 10^{-3}$ m-es frakciók kizárólag egyedi szemcséket tartalmaznak. Az $(1—1{,}6) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsefrakcióban már található kis mennyiségű (1—3%) agglomerátum.

A 4. ábra és a mikroszkópos vizsgálatok alapján látható, hogy karbamid modellanyag esetén a szemcsék növekedése elsősorban felületi rétegződéssel történik, az agglomeráció szerepe a szemcsenövekedésben elhanyagolható. Ugyanezek a megállapítások a kálium-karbonát és a nátrium-nitrát modellanyagra is érvényesek.

Az egyes szemcsefrakciók relatív mennyiségének időbeli változása (tri)kálium-foszfát modellanyag esetén a 6. ábrán látható. A kiindulási szemcsefrakció — $(0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m — mennyiségének csökkenése mellett a felületi rétegződés útján keletkező $(0{,}63—1{,}0) \cdot 10^{-3}$ m-es frakciók mennyisége igen kicsi és gyakorlatilag változatlan. Ugyanakkor a nagy szemcsék — $(2—4,\ 4—5) \cdot 10^{-3}$ m-es frakciók — már a kísérlet kezdeti szakaszában $\Theta \ll 1$-nél is jelentős mennyiségben szerepelnek a kilépő termékáramban. Az eltelt idő alatt a rétegben levő szemcsék ilyen arányú ($\bar{d}_{ki}/\bar{d}_0 = 5-10$) növekedése kizárólag agglomeráció következtében jöhet létre. A mikroszkópos vizsgálatok is egyértelműen ezt bizonyítják, vagyis a $2 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb szemcsék gyakorlatilag teljes mértékben agglomerátumok. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a szemcsék (tri)kálium-foszfát modellanyag esetén elsősorban agglomerációval nőnek. A felületi rétegződés jelentősége a szemcsék növekedésében igen kicsi. Ugyanezek a megállapítások ammónium-nitrát és nátrium-dikromát modellanyagok esetén is érvényesek.

A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy a vizsgált anyagi rendszerek és az alkalmazott kísérleti körülmények mellett a fluidizált rétegben végbemenő aprózódási folyamatok során képződött szemcsék mennyisége nem elegendő a stacioner szemcseméret-eloszlás kialakulásához. Ugyanakkor a szemcsefrakciók relatív mennyiségének időbeli változása alapján egyértelműen meghatározhatjuk a szemcsék növekedési mechanizmusát.

Közvetlen szemcseképzés stacioner körülmények között

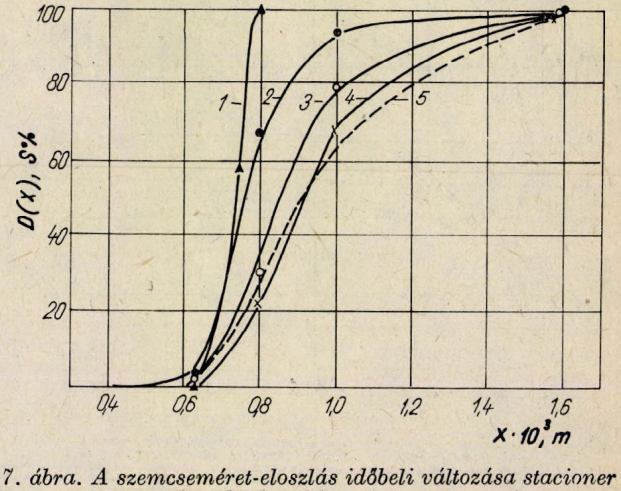
A stacioner állapot — stacioner szemcseméret-eloszlás — létrehozása céljából meghatározott tömegáru és szemcseméretű szilárd anyagot vezettünk be a fluidizált rétegbe. A szilárdanyag-adagolási arányt az alábbi összefüggés szerint számítottuk:

$$B = \frac{\dot{G}_{be}}{\dot{G}_{be} + c'w'} \cdot 100\ (\%).$$

Szilárdanyag beadagolás hatására ($B = 9—25\%$) mindegyik modellanyag esetén kialakult a stacioner állapot.

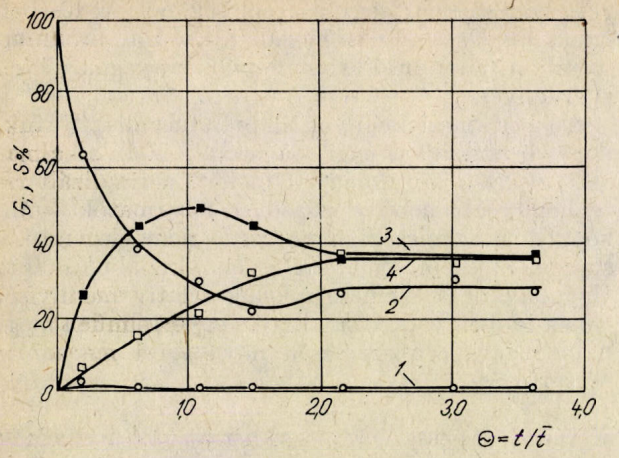
Megvizsgáltuk a stacioner folyamatban keletkezett granulátumok fizikai tulajdonságainak időbeli változását, a folyamat kezdeti szakaszában, ill. időbeli ingadozását a stacioner állapot kialakulása után. A vizsgálatok alapján következtethettünk a stacioner állapot kialakulásához szükséges időtartamra és a stacioner állapot stabilitására.

A szemcseméret-eloszlás időbeli változását karbamid modellanyag esetén a 7. ábrán mutatjuk be. A kezdeti instacioner szakaszban a szemcseméret-eloszlás a nagyobb szemcsék felé tolódik el, az eloszlás szórása megnövekszik. A stacioner állapot a bemutatott kísérletnél kb. 2-szeres átlagos tartózkodási időnél áll be.



7. ábra. A szemcseméret-eloszlás időbeli változása stacioner folyamatban karbamid modellanyag esetén

$B = 45{,}9\%$, $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m, $\bar{t} = 1{,}15$ h;
1 $\Theta = 0$; *2* $\Theta = 0{,}22$; *3* $\Theta = 1{,}08$; *4* $\Theta = 1{,}52$; *5* $\Theta = 2{,}2—3{,}7$ stacioner állapot

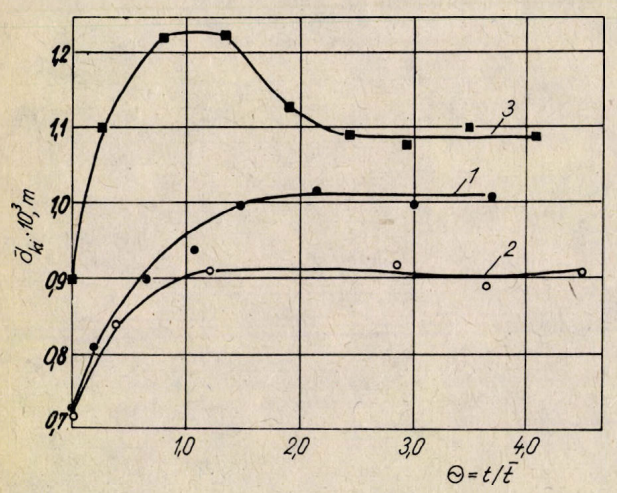


8. ábra. Az egyes szemcsefrakciók relatív mennyiségének időbeli változása stacioner folyamatban karbamid modellanyag esetén

$B = 45{,}9\,\%$; $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m; $\bar{t} = 1{,}15$ h;
1 $(0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m; *2* $(0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m;
3 $(0{,}8—1) \cdot 10^{-3}$ m; *4* $(1—1{,}6) \cdot 10^{-3}$ m

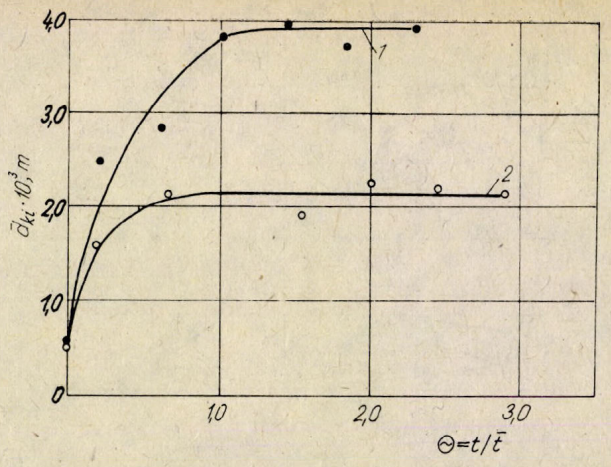
Mintegy 40 stacioner állapotú kísérletet vizsgáltunk meg ilyen szempontból, és azt találtuk, hogy a stacioner állapot a $\Theta^* = 1{,}5—3$ intervallumban az esetek túlnyomó többségében beáll. Néhány kivételes esetben azonban 3—4-szeres átlagos tartózkodási idő volt szükséges a stacioner állapot kialakulásához. Θ^* értékét a műveleti és az eljárási jellemzők befolyásolják, közülük legnagyobb hatása a szilárdanyag-adagolási aránynak van, ennek növelésével a stacioner állapot kialakulásához szükséges idő jelentős mértékben csökken.

Az egyes frakciók mennyiségének időbeli változását vizsgálva megállapítottuk, hogy a változást leíró görbék (8. ábra) jellege a szemcseképzés kezdeti szakaszában megegyezik az instacioner folyamatban kapott görbék (5. ábra) jellegével. Az ott közölt megállapítások tehát a stacioner szemcseképzési folyamat kezdeti szakaszára is érvényesek. A 8. ábra alapján egyértelműen megállapítható az



9. ábra. Az átlagos szemcseméret időbeli változása stacioner folyamatban karbamid modellanyag esetén

1 $\bar{d}_0 = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m, $B = 45{,}9\,\%$, $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m;
2 $\bar{d}_0 = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m, $B = 26{,}9\,\%$, $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m;
3 $\bar{d}_0 = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ m, $B = 22\,\%$, $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m



10. ábra. Az átlagos szemcseméret időbeli változása stacioner folyamatban (tri)kálium-foszfát és ammónium-nitrát modellanyagok esetén

1 (tri)kálium-foszfát, $\bar{d}_0 = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m, $B = 21{,}7\,\%$;
$\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; *2* ammónium-nitrát;
$\bar{d}_0 = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; $B = 22{,}1\,\%$; $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m

előzőekben már említett stacioner állapot beállásához szükséges idő ($\Theta^* \approx 2$) is.

Az átlagos szemcseméret időbeli változása a szemcseképzési folyamat kezdeti szakaszában kétféleképpen megy végbe. A leggyakoribb esetben az átlagos szemcseméret egyre kisebb sebességgel történő növekedése után áll be a stacioner állapot (9. ábra 1. és 2. görbe és 10. ábra). Előfordul azonban az is, hogy az átlagos szemcseméret maximummal rendelkező görbe szerint változik (9. ábra 3. görbe). Az ilyen változás akkor jön létre, ha a kiindulási szemcseméret jóval nagyobb (2-szerese), mint a beadagolt szemcsék mérete.

A stacioner állapotban kilépő granulátumok fizikai jellemzői átlagérték körül ingadoznak. Ennek elsősorban az az oka, hogy a fluidizált rétegben végbemenő folyamatok (a szemcsék egymással, ill. a folyadékcseppekkel történő ütközése stb.) statisztikus jellegűek. A stacioner folyamat stabilitását a kilépő granulátum szemcsefrakcióinak relatív mennyiségében bekövetkező ingadozások nagyságával jellemezzük. A 8. ábrán látható, hogy az egyes szemcsefrakciók relatív mennyiségének ingadozása stacioner állapotban igen kicsi. Több, kb. 40 stacioner kísérlet adatait elemezve megállapítottuk, hogy a kilépő granulátum szemcsefrakcióinak relatív mennyisége az átlagérték körül ± 5 százalékos intervallumban ingadozik.

Az eredményeket összefoglalva azt mondhatjuk, hogy szilárdanyag-beadagolás segítségével az oldatban levő komponens anyagi minőségétől, ill. a szemcsék növekedési mechanizmusától függetlenül biztosítható a stabil stacioner üzemeltetés, ezen belül a termékgranulátum stacioner szemcseméret-eloszlása.

A kézirat beérkezett: 1978. okt. 2.

JELÖLÉSEK

B	szilárdanyag-adagolási arány (%),
c'	oldatkoncentráció (kg/m³),
d	szemcseméret (m),

D készülék (réteg) átmérője (m),
$D(x)$ az x lyukméretű szitán áthullott szemcsék relatív mennyisége (s.%),
G_i az i-edik szemcsefrakció relatív mennyisége (s.%),
$\dot{G}$ szilárd anyag tömegárama (kg/h),
n mechanikus keverő fordulatszáma (s^{-1}),
t idő (h),
$\bar{t}$ a szilárd anyag átlagos tartózkodási ideje (h),
T'' levegő hőmérséklete (°C),
x szita lyukmérete (m),
Y a fluidizált réteg magassága (m),
Y_m minimális rétegmagasság (m),
w' oldatadagolási (porlasztási) sebesség (m^3/h),
Θ dimenziómentes időkoordináta ($=t/\bar{t}$),
Θ^* a stacioner állapot kialakulásához szükséges időtartalom dimenziómentes egységekben.

Indexek:

o kezdeti érték,
be belépő érték,
ki kilépő érték,
— átlagos érték.

IRODALOM

[1] *Dencs—Ormós:* International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '75, Prága (1975).
[2] *Volkov, V. F. stb.:* Him. Prom. 43. 452 (1967).
[3] *Todes, O. M. stb.:* Tr. Vses. Nauch. Issled. Proekt. Inst. Gal *55*, 168 (1971).
[4] *Todes, O. M. stb.:* Gidrodin, Teplo-Massoobmen 69 (1974).
[5] *Dencs—Ormós:* MKL *33*, 347 (1978).
[6] *Dencs—Ormós:* Hung. J. Ind. Chem. *6*, 301 (1978).
[7] *Dencs—Ormós:* III. Alkalmazott Kémiai Konferencia, Veszprém, 1977. Kiadvány 555. o.
[8] *Ormós, Z.:* Hung. J. Ind. Chem. *1*, 207 (1973).

РЕЗЮМЕ

В данном цикле статей будут приведены наиболее важные результаты исследований — ведущихся и в настоящее время —, связанных с этой малоизвестной и малоизученной возможностью применения способа псевдоожижения. В первой части этого цикла будут показаны: процесс образования зёрен из раствора в псевдоожиженном слое, процессы изменения размеров зёрен, а также информация, относящаяся к установлению стационарного режима. После показа экспериментальной установки и метода исследования приводятся результаты экспериментов, выполненных с различными модельными материалами, как с подачей твёрдого материала, так и без его подачи. На основе полученных результатов было установлено, что с вводом твёрдого материала открывается возможность для установки стационарного режима, независимо от качества находящегося в растворе компонента.

SUMMARY

The main results of a project—still in progress—dealing with such applications of fluidization that are known and studied to a very limited extent yet, are presented. The mechanism of particle formation from solutions in fluidized bed, the knowledge relating to particle size changes and the bringing about of steady state conditions are described. The experimental apparatus and method are shown followed by the results obtained on different model materials with and without addition of solid material. It is proved that steady state conditions can be created—irrespective of the model material used—by adding solid material to the system.

A sugárőrlés elmélete és ipari jelentősége

BEKE BÉLA*

Bevezetés

Az őrlés az aprítás finomabb fokozata, a sugárőrlés a különlegesen nagyfinomságú őrlés módszere. Minden aprítási műveletnél mechanikai energia ráfordításával finomabb szemcséket állítunk elő. Jelen tanulmány csakis a száraz őrlés témakörével foglalkozik.

Száraz őrlés *Rumpf* szerint [1] kétféle igénybevétel hatására mehet végbe:

1. Az anyagrészecskéket két egymáshoz közeledő felület veszi igénybe. A közölt energia és a terhelő erő e felületek mozgásától függ.
2. A részecskék saját relatív sebességgel rendelkeznek és az aprítást az ütközési energia váltja ki.

A mai nagyiparban túlnyomó szerepet játszó golyós és görgős malmok az 1. szerinti módszerrel működnek. E malomtípusoknál a feladott eltérő méretű szemcsék töréséhez a szemcsenagyság-függő energia pontosan nem adagolható, annak a jelenlevő legnagyobb szemcséhez kell igazodnia, a túladagolás el nem kerülhető, ez pedig az agglomeráció néven ismert jelenségre vezet: bizonyos energiaszint túllépése esetén a többletenergia már nem felületképzésre, hanem felületi energia felszabadításával mechanokémiai folyamatok révén újólagos szemcsenövekedésre vezet. A golyós, és még inkább a görgős malmoknál az őrlőtestek tömege szerkezeti okokból nem csökkenthető, az agglomeráció bizonyos őrlési finomságok esetében elkerülhetetlenül fellép. Az agglomeráció, az őrlőtestek mérete és az őrlési finomság kapcsolatának részletes elemzése megtalálható pl. a szerző korábbi monográfiájában [2]. A korai agglomeráció miatt a nagyüzemi gyakorlatban elérhető őrlési finomság golyós malmoknál a 0,09 mm nyílású szitán mért 3—5%, görgős malmoknál 12—15% maradékkal jellemezhető.

A 2. szerinti, ún. röpítő- vagy ütközéses aprítás esetében az energia hordozója az aprítandó szemcse. A röpítőmalmok folyamatainak felülmúlhatatlan alaposságú taglalása *Rumpf* említett tanulmányában foglaltatik [1].

Ütközéses aprítás

Az ütközés törvényszerűségei tudvalevőleg az impulzus megmaradásának elvéből vezethetők le. Az m_1 és m_2 tömegű, v_1 és v_2 ütközés előtti, w_1 és w_2 ütközés utáni sebességű testekre fennáll

$$m_1(v_1-w_1)=m_2(w_2-v_2).$$

Az ütközés során a testek alakváltozást szenvednek, először összenyomódnak, majd rugalmas testek energiaveszteség nélkül visszanyerik eredeti alakjukat. Rideg anyagoknál az ütközési energia elvész, ez az aprítási energia forrása.

Az összenyomási szakasz végén a két test közös sebessége

$$v=\frac{m_1v_1+m_2v_2}{m_1+m_2}$$

és együttes mozgási energiájuk

$$W_2=\frac{1}{2}(m_1+m_2)v^2.$$

Ütközés előtt volt

$$W_1=\frac{1}{2}(m_1v_1^2+m_2v_2^2).$$

Az energiaveszteség, esetünkben az aprítási energia

$$W=W_1-W_2=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\cdot\frac{(v_1-v_2)^2}{2} \qquad (1)$$

Ennek az energiának kell felülmúlnia az aprítás energiaigényét. Számítsuk ezt ki a kisebb tömegű m_1-re ($m_2=zm_1$, $z>1$) a klasszikus Kick-féle (térfogati) elmélettel:

$$W=\frac{m_1}{\delta}\frac{\sigma^2}{2E}, \qquad (2)$$

ahol δ a sűrűség (kg/m³), σ a törőfeszültség, E a rugalmassági modulus, mindkettő Pa (N/m²) egységekben. A legegyszerűbb, centrális ütközést feltételezve az aprítás bekövetkezésének követelménye (1) és (2) alapján a

$$v_1-v_2\geqq\frac{z+1}{z}\frac{\sigma}{\sqrt{\delta E}} \qquad (3)$$

relatív ütközési sebesség.

$\frac{z+1}{z}$ értéke a két szélsőséges esetben, vagyis ha $m_1=m_2$, illetve $m_2=\infty$, 2, illetve 1. Falnak való merőleges ütközés esetén ($m_2=\infty$, $v_2=0$) (3) szerint a törés feltétele

$$v=\frac{\sigma}{\sqrt{\delta E}}=a\frac{\sigma}{E}, \qquad (4)$$

ahol a az anyagban a lineáris hangsebesség nagysága.

Mori [3] a sugárőrlésről szóló tanulmányában a

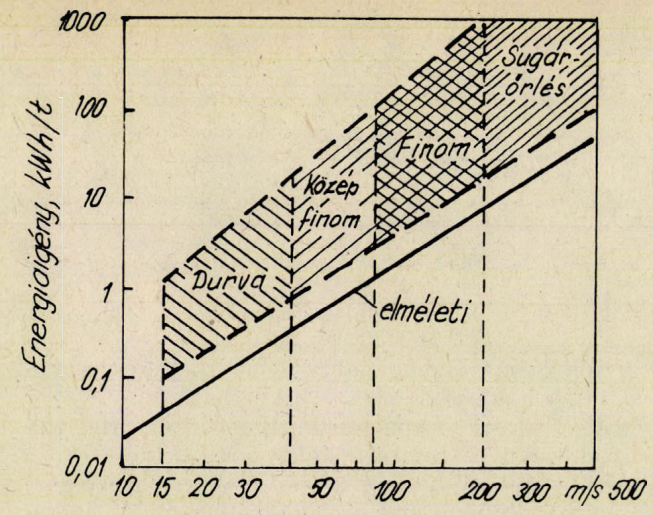
$$\frac{\sigma}{E}=0{,}518\left(\frac{v}{a}\right)^{0{,}4} \qquad (5)$$

tapasztalati képletet használja. (5) szerint a sebesség befolyása kisebb, mint az egyszerűsítő feltételek alapján adódó (4) szerinti képletben.

A (3), (4) és (5) képlet egyaránt azt a meglepő eredményt adja, hogy a törés bekövetkezéséhez szükséges ütközési sebesség az ütköző testek tömegétől független, csak a tömegek aránya befolyásos és ez is csak szűk határok között, 1-től 2-ig változik.

Ez a méretezés szempontjából kedvező körülmény csak látszólagos: a σ törőfeszültség összhangban a Smekal-féle hibahely elmélettel a hibahelyek számának csökkenésével kisebb szemcséknél roha-

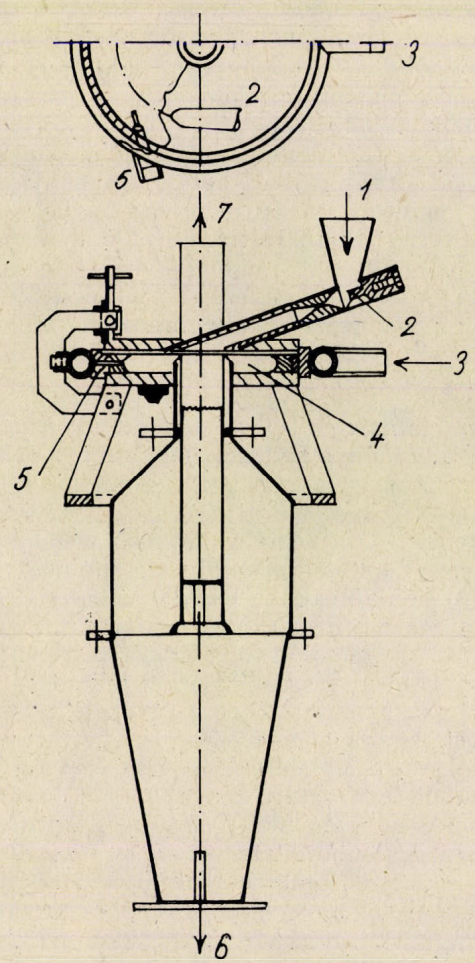
* 1114 Budapest, Fadrusz u. 14.



1. ábra. Az ütközéses aprítás energiaigénye [1]

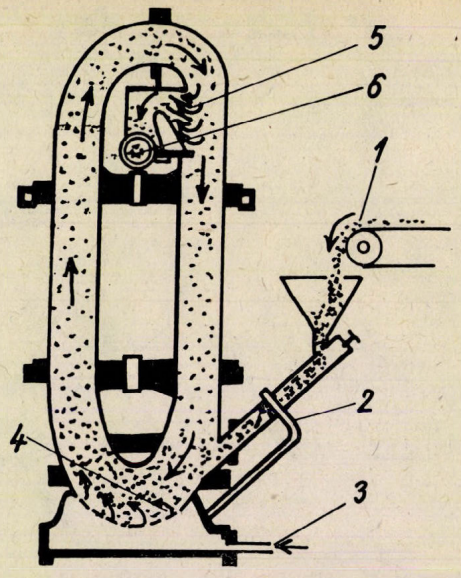
mosan növekszik. Erre vonatkozó, gyakorlatilag könnyen használható képlet nem ismeretes, tapasztalati értékekkel kell megelégednünk.

Forgólapátos röpítőmalmoknál az ütközési sebesség szilárdsági és légellenállási okokból nem növelhető tetszőleges mértékben. A villamos erőművek szénmalmainál a kerületi sebesség kb. 80 m/s,



2. ábra. „Micronizer" malom

1 anyagfeladás: *2* injektor; *3* gázbevezetés; *4* őrlőkamra; *5* fúvóka; *6* őrleménycsonk; *7* gázkifúvás



3. ábra. „Jet-O-Mizer" (Fluid Energy Processing and Equipment Co. Hatfield, Pa., USA)

1 anyagfeladás; *2* injektor; *3* gázbevezetés; *4* őrlőkamra; *5* osztályozótér; *6* gáz- és őrlemény kilépés

kis kapacitású, különleges kialakítású malmoknál sem haladja meg a kb. 150 m/s sebességet.

Igen nagy őrlési finomságoknál (μm nagyságrend) a szükséges törési energia szolgáltatására ilyen sebességek már nem elegendők, ekkor a szemcsék felgyorsítására gázsugár (levegő, vízgőz) felel meg.

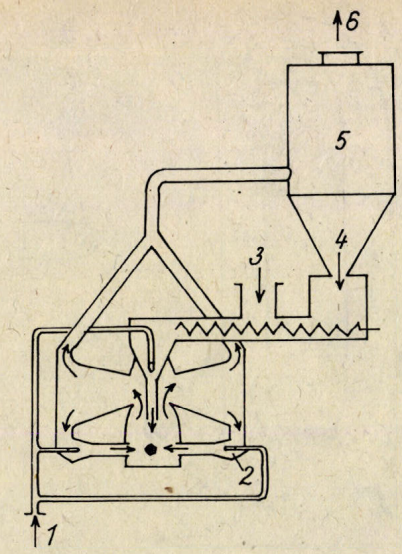
Az ütközéses őrlés fajtáit, sebességfokozatait és fajlagos energiafogyasztását *Rumpf* nyomán [1] az 1. ábrán mutatjuk be. (A teljes vonal *Rumpf* elméleti számításainak eredménye, a szakadozott vonalak a gyakorlati értékeket zárják közre.) Ez világosan szemlélteti a sugármalmok helyét az őrléstechnikában, ez az igen nagy őrlési finomságok elérése.

Sugármalmok működése

E kérdésről a Magyar Kémikusok Lapjában már korábban szó esett [4], a malmok részletes szerkezeti leírása feleslegesnek tűnik. A három fő típust a 2., 3. és 4. ábra mutatja be. A malmok fő része az őrlőtér, ahová az őrlőközeg közel szónikus, sokszor szuperszónikus sebességgel kerül befúvásra. Ugyancsak a gázsugárral injektorhatással jut be a mm nagyságrendűre előőrölt anyag az őrlőtérbe, ahol felgyorsulva főleg kölcsönös ütközések, de ezenfelül a falhoz ütközések hatására töréssel és dörzsöléssel aprózódik. A közeg körbeáramlása hozza létre a szükséges belső osztályozást.

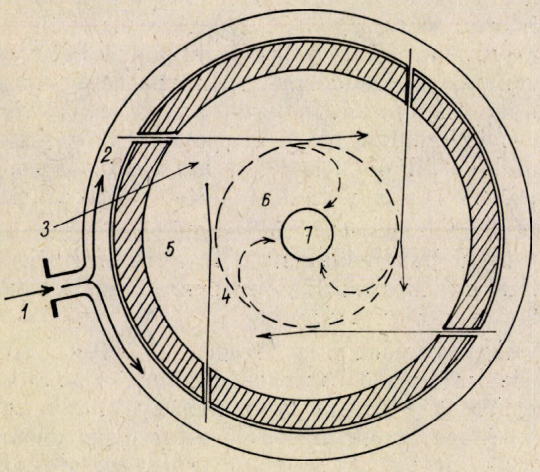
A működést példaként a 2. ábra szerinti, vízszintes elrendezésű malomtípusra vonatkoztatva az 5. ábrán magyarázzuk.

A nagynyomású gázt (levegő, túlhevített vízgőz) a *2* nagynyomású kamrába, illetve a *3* adagolóba vezetjük. A *2* kamra falán néhány fúvóka található. A gáz ennek megfelelő sebességgel lövell az *5* őrlőkamrába. A szónikus, sőt szuperszónikus áramlás hozza létre a *4* jelű osztályozó hatású örvénylést, ennek két oldalán alakul ki az *5* őrlő és

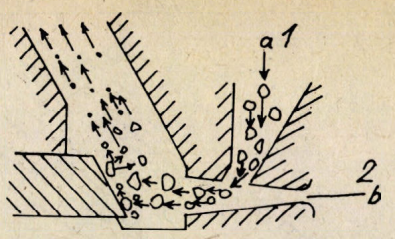


4. ábra. Szembefúvó gázáramlású sugármalom
1 gázbevezetés; *2* fúvókák; *3* anyagfeladás; *4* durvaosztály visszavezetés; *5* osztályozó; *6* őrlemény- és gázelvezetés

6 osztályozó övezet, a megőrölt termék az alsó, a gáz a felső csonkon távozik. Az őrlőtérben levő szemcsékre három erő hat: a keringés vonszolóereje, annak kifelé irányuló centrifugális ereje és a befúvó gázáram befelé terelő ereje. A szemcsék sebessége a gázsebességtől visszamarad, a lemaradás a szemcseméret függvénye, mértékére a Stokes-képlet ad tájékoztatást. A feladás homogenitásától függő sebességeltérés, valamint a turbulencia a kölcsönös ütközések létrehozója. A megőrölt szemcsék fokozatosan a *6* osztályozó övezetbe jutnak és az itt uralkodó, a gáznyomással szabályozható sebesség által meghatározott szemcseméretnél (pl. 0,5—10 μm) durvább szemcsék a centrifugális erő túlnyomó hatására visszajutnak a külső őrlőtérbe, ahol azokat a gázsugár újra felgyorsítja. A kellő finomságot elért szemcsék a ciklonok elméletéből ismert spirális áramlást követve a középső kiömlőnyíláson távoznak. A megőrletlen szemcsék újra feladása jelenti a malom tényleges terhelését, amely sokszorosan, esetleg nagyságrendileg is túlhaladja az adagolás, illetve kihozatal mennyiségét.



5. ábra. A sugármalom működése
1 gázbevezetés; *2* nagynyomású kamra; *3* anyagbefúvó injektor; *4* örvénylés; *5* őrlő övezet; *6* osztályozó övezet; *7* kiömlés



6. ábra. Belső osztályozás nélküli sugármalom (Nippon Pneum. Co. Osaka)
1 anyagfeladás; *2* gázvezetés

A távozó gázzal magával ragadott (a 3. és 4. ábrán a teljes) mennyiség porszűrőn fogható fel.

Az említett három malomtípusban az őrlés túlnyomórészt a szemcsék kölcsönös ütközése révén megy végbe. A 4. ábra szerinti, szembeütköző gázsugárral működő malomtípus mérsékeltebb finomságokra is megfelel. Ilyen malommal a Szovjetunióban cementőrlési kísérletek vannak folyamatban [5].

Újszerű megoldást mutat be a 6. ábra [6], ahol a belső osztályozás elkerülésével a falhoz való ütközést helyezik előtérbe. Nincs külön adagolófúvóka, az anyagot a gázbefúvással együtt adagolják, természetesen külső osztályozó szükséges. Alkalmazási területe főleg kevéssé rideg, inkább plasztikus, elasztikus anyagok őrlése, ahol a kölcsönös ütközés kevéssé hatásos.

A sugármalmok fő előnye a nagy finomságok elérhetősége mellett a mozgó alkatrészek hiánya és a más malomtípusokhoz képest jelentéktelen géptömeg. A nagy sebességek okozta kopás az őrlendő anyag tulajdonságaihoz alkalmazkodó béléssanyaggal (ötvözött acél, kerámia, műanyag) uralható. Tekintettel a kis méretekre, a béléscsere is gyorsan elvégezhető. Hátrányként kell viszont megemlíteni, hogy a sugármalom önmagában nem működőképes, segédberendezések szükségesek: kompresszor és tartozékai, vagy gőzkazán.

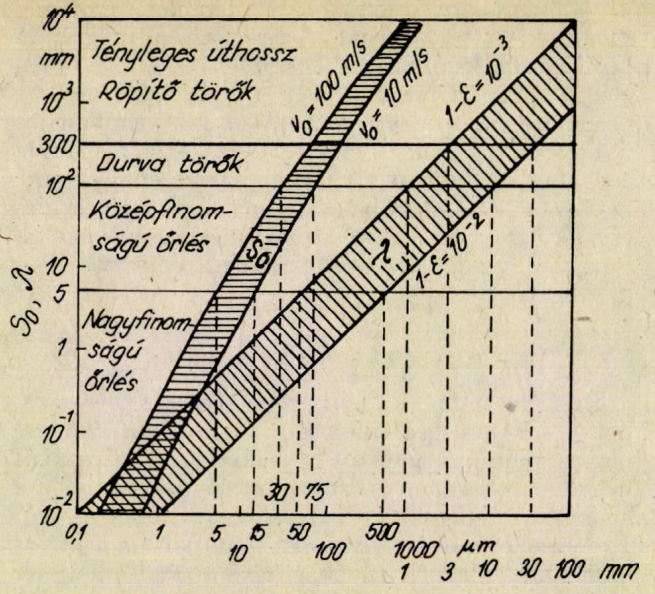
A sugárőrlés folyamata

Sugármalmok belső folyamataival *Rumpf* további tanulmánya foglalkozik [7], ahol a méretezés alapjául is szolgáló, elméleti megfontolások is megtalálhatók.

A teljesítőképességre vonatkozó néhány fontosabb megállapítás *Mori* említett tanulmánya nyomán [3] az alábbiakban foglalható össze:

Az aprózódás főleg a sugárnyalábban, a fúvókák közelében a szemcsék törésével és részben felületi kopásával megy végbe. Az őrlési teljesítmény arányos a gáz nyomásával és a fúvókák keresztmetszetével. Az adagolás növelésével a keringési sebesség csökken, a ciklonhatás és vele az őrlési finomság romlik, az osztályozóövezet és őrlőövezet terhére megnagyobbodik. *Nakayama* idevonatkozó kísérletei különböző szervetlen és szerves anyagokra egyaránt kimutatták a Rittenger-féle arányossági elv alkalmazhatóságát. A diagramban az egyenes meredeksége az őrölhetőség mértéke [6].

A napjainkban használt sugármalmok jó része kis kapacitású; teljesítmény-határuk 1—2500 kg/h (golyós malmoké lehet 200—300 t/h), a nagyipar



7. ábra. Szabad úthosszak Rumpf szerint [1]
s_0 lefékezési távolság 20 °C levegőben, $\delta = 1000$ kg/m³; λ szabad ütközési úthosszak

szempontjából fontos kérdés a méretnövelés hatása. *Mori* és *Jimbo* megállapítása szerint [3] a malom őrlési kapacitása a kompresszorteljesítmény 2,2—3,3 hatványával arányosan változik. Más japán kutatók [8] kísérletei szerint azonos aprítási fok esetében a hatás az impulzus négyzetével arányosan növekszik, ez szolgálhat a méretnövelési szorzó meghatározására. Nagyobb malmoknál nagyobb az impulzus, a méretnöveléssel tehát javul a fajlagos energiafogyasztás.

E kérdést *Tanaka* elméletileg elemezte [9]. Levezetései arra utalnak, hogy a malom kihozatala az energiafogyasztás négyzetével arányos, feltéve, hogy a szilárdanyag-koncentráció a malomban 10^{-2} értéket nem lépi túl, nagyobb koncentrációnál fennáll az eltömődés veszélye. (A koncentráció a volumetrikus porozitás 100%-ra való kiegészítése.) A kutatási eredmények tehát minőségileg egyezők, csak mennyiségi eltérések mutatkoznak. Ez pedig azt jelenti, hogy a méretnövelés mindenképpen előnyös, fontos körülmény a várható fejlődés szempontjából.

Így jutunk a keverési arány, a szilárdanyag-koncentráció vizsgálatának kérdéséhez. Magától értetődő, hogy kell lennie optimális koncentrációnak; túl nagy koncentráció esetén az ütközés előtti, felgyorsulási szabad úthossz lerövidül, azaz csökken az ütközési energia, túl csekély koncentráció esetén az ütközések száma csökken.

A szabad úthosszakra vonatkozóan *Rumpf* adott szemléltető ábrázolást [1]. A 7. ábrán az abszciszsza a szemcseméret, az ordináta a szabad úthossz. A repülési hossz a gázellenállás következtében lefékeződik, eredménye az s_0 érték, mint a kezdősebesség függvénye. Másrészt nagyobb szilárdanyag-koncentráció és sűrű ütközések miatt is lerövidül a λ jelzésű szabad úthossz. A sugárőrlés tartományában láthatólag λ lesz a mértékadó. Így pl. 100 μm szemcsenagyságra az ábra szerint $\lambda = 1$—10 mm. Meg kell itt jegyezni, hogy ma már az ábrán szereplő sebességeket erősen túlhaladták.

A sokszoros recirkuláció következtében a koncentráció a malomban és különösképpen az őrlési övezetben nagyságrendileg is meghaladhatja a fúvókabeli (adagolási) koncentrációt. Ezt számos körülmény befolyásolja: a feladási koncentráció, feladási szemcseméret, őrölhetőség, őrlési finomság. A koncentrálódás számszerű értékének kiszámítására gyakorlatilag használható módszerek nem ismeretesek, esetenkénti empíriára vagyunk utalva.

Az őrlési effektus az ütközési sebesség, illetve az ütközési energia eredménye, ennek pedig a gázok vagy gőzök expanziós munkája a forrása.

Levegővel való működésnél az expanzió hűtőhatása bőven kiegyenlíti az őrlés hőfejlődését, egyszerűség okából izotermális expanzióval számolhatunk [6]. Ennek munkája közismerten a

$$W = P_0 V_1 \ln \frac{P}{P_0}$$

képlettel számítható, ahol $P_0 \cong 1$ ata $= 100$ kPa, V_1 a beszívott levegőmennyiség, m³; P a kompresszornyomás. A szokásos 800 kPa beömlőnyomással számolva a levegő munkája kb. 190 kJ/m³, illetve 160 kJ/kg.

Az ismert Mollier-táblázat szerint 1 kg 15 at-ás (kb. 150 kPa) 550°-ra túlhevített gőz expanziós munkája atmoszferikus állapotra kb. 880 kJ/kg.

Látható, hogy a túlhevített gőz munkaképessége sokszorosa a sűrített levegőének. A túlhevített gőz nagy energiatartalma Laval-rendszerű fúvókákkal 1250 m/s beömlési sebességet is elérhetővé tett [10].

A feladási keverési arányra gyakorlati értékként *Rink* és *Giersiepen* 4—20 kg/kg levegő szilárdanyag-értéket adnak meg [11], gőzre *Korda* [10] 1 kg/kg értéket is lehetségesnek talált. Tájékoztatásul szolgálhat az 1. táblázat, amelynek adatai *Korda* közleményének fajlagos értékekre átszámítását tartalmazzák. A kiinduló adatok sokfélesége az áttekintést nehezíti.

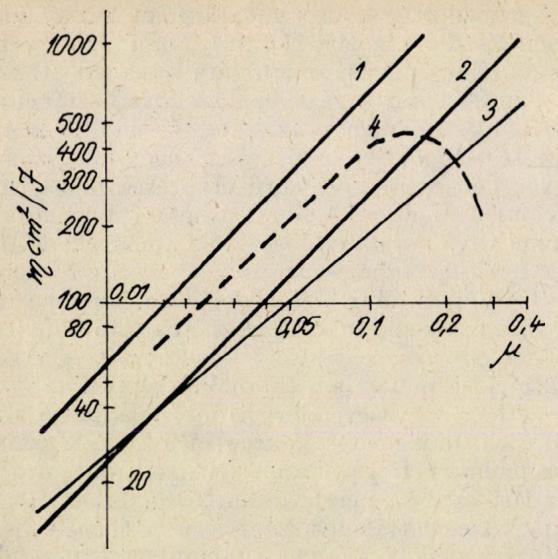
Amint már említettem, lényeges az anyagkoncentráció befolyása. Minthogy az őrlőtérre ilyen

1. táblázat

Üzemi sugárőrlési példák [10]

Anyag	P, kPa		$\dot{M}_M$, kg/h	$\dot{M}_G$, kg/h	$\dot{M}_G/\dot{M}_M$	d_A, μm	d_P, μm	d_A/d_P	$\dot{W}$, kW	$\dot{W}/\dot{M}_M$, kWh/t	$\Delta S/W$, m²/kWh
Kvarchomok	600	L	175	1200	6,85	1000	2,45	408	65	370	2480
Talkum	1400	D	1120	1850	1,65	40	0,49	82	1620	1445	2826
Szierraföld	700	L	320	830	2,58	74	0,64	115	115	360	7240
Molibdéndiszulfit	700	L	193	900	4,68	42	0,58	72	74	345	4760
Agyag	1400	D	1090	2200	2,02	50	0,37	135	1970	1810	3615
Krómsárga	550	L	1800	5200	2,87	6130	0,51	12000	280	155	14000
Szilícium	420	L	280	140	0,5	6105	42,00	145	6,3	22,5	1472

mkl



8. ábra. Az őrlés hatásossága a keverési arány függvényében [6]
1 koksz; *2* mészkő; *3* PVC; *4* elméleti folyamat

adatok nem állnak rendelkezésre, ezt a fúvókára vonatkozóan vizsgálták. Azonos anyagra és azonos feladási szemcsenagyságra vonatkoztatva, a μ keverési arány függvényében (μ = anyag/levegő, kg/kg) *Nakayama* [6] tett közzé kísérleti eredményeket, ahol az

$$\eta = \frac{\Delta S}{W}$$

hatásosságot μ függvényében ábrázolta (8. ábra), ΔS a felületnövekmény. Növekvő koncentrációval a hatásosság lineáris növekedést mutatott kokszra (feladás $< 0{,}8$ mm), mészkőre ($< 0{,}2$ mm) és PVC-re (19,2 mm) egyaránt. Figyelemre méltó, hogy a beömlőnyomás 200—800 kPa határok közötti változtatása a diagram menetére semmiféle hatást nem gyakorolt. (Az imént említett 4—20-szoros levegőadagolásnak, vagyis $\mu = 0{,}25$—$0{,}05$ keverési aránynak $\delta = 2000$ kg/m³ anyagsűrűség mellett $0{,}3$—$1{,}5 \times 10^{-4}$ volumetrikus koncentráció felel meg.) A lineáris kapcsolat természetesen nem extrapolálható, a koncentrációnak a korábban mondottak szerint optimuma van, ez az ábrán szaggatott vonallal van jelölve.

E kedvező hatást lerontja a termék szemcseméret-eloszlása szórásának növekedése, a termék egyenetlensége (l. 9. ábra), a finomszemcsék túl nagy részaránya növeli a felületet, részben ez magyarázza a kimutatott — és felületre vonatkoztatott — kedvező hatást.

A fajlagos energiafogyasztás másik fontos befolyásolója az elérendő őrlési finomság és ezzel összefüggő növekvő őrlési ellenállás. Így pl. az eleve kis szemcsékből összetett talkum vagy agyag továbbőrlése tekintélyes energiafogyasztó, ezért sokszor gőzüzemet alkalmaznak. Festékanyagok őrlése — tulajdonképpen pigmentszemcsék agglomerátumának szétbontása — viszont kis energiaigényű.

Valóságos őrlés esetében — tehát nem agglomerátumok szétbontásánál — a százas nagyságrendű aprítási fok bizonyult a legkedvezőbbnek. Ki nem elégítő őrlési finomság esetén megkísérelhető az őrlemény 4—5-szöri újrafeladása. Ez azonban inkább csak a szemcseméreteloszlás szórását fogja csökkenteni, de nem az átlagos szemcsenagyságot; javítja a belső osztályozást, míg az átlagos szemcseméretet nyilván az ütközés sebessége szabja meg, ez pedig az újrafeladással nem változik (9. ábra).

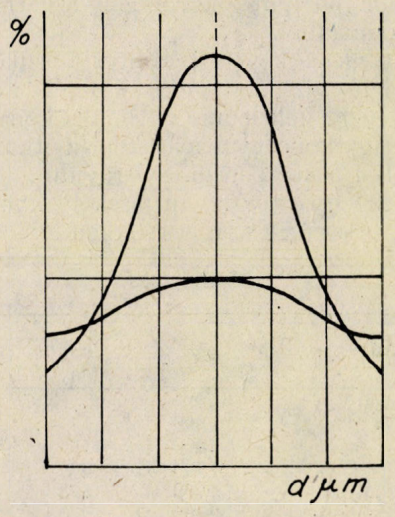
Sugármalmok alkalmazása

Sugármalmok fő alkalmazási területe természetesen a különleges finomságú, tehát μm szemcse nagyságrendű őrlemények előállítása. Számtalan irodalmi közlemény és cégkatalógus sorolja fel azokat az anyagokat, amelyek sugárőrlése célszerű. Érdemes rámutatni, hogy a nagyiparban túlnyomólag alkalmazott golyós, görgős és röpítőmalmok csaknem kizárólag rideg anyagokat őrölnek. Itt mutatkozik a sugármalmok kivételes helyzete, amennyiben plasztikus, rugalmas anyagok őrlésére is beválnak.

Álljon itt — a teljesség igénye nélkül — ipari alkalmazásra szóba jövő anyagokról katalógusszerű felsorolás: kerámiák, műanyagok, festékek, gyógyszerek, rovarirtók, antibiotikumok, növényvédő szerek, hőérzékeny anyagok (pl. viasz, gyanta), igen kemény ásványi anyagok és fémek, grafit, aktív szén, cukor, agyag, talkum, különleges alkalmazás, pl. a röntgenernyő bevonata stb.

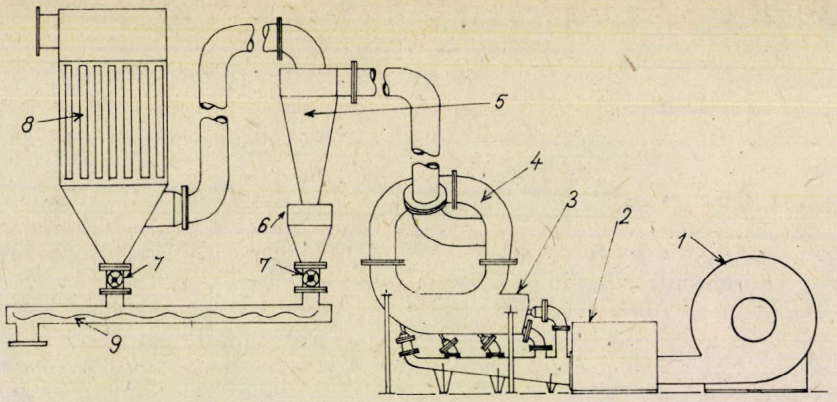
Ehhez kiegészítésül: a sugármalmok jelenleg csak kis teljesítményre (néhány t/h) készülnek és elsősorban nagy finomságok elérésére valók (l. 1. ábra). Nagy és hosszúkás szemcsék előőrlése szükséges, ezért nem használják pl. gabonaőrlésre (ahol ilyen finomság sem kell), vagy szálas anyagok őrlésére (pl. azbeszt).

A belső folyamatok előző fejezetben tárgyalt elemzése néhány különleges szempontra is felhívja a figyelmet. Így pl. az őrlési felmelegedést a levegő



9. ábra. Szemcseméreti szórás azonos szemcsenagyság mellett

mkl



10. ábra. Sugárszárító berendezés (Fluid Energy Processing and Equipment Co. Hatfield, Pa., USA)
1 fúvó; *2* hevítő; *3* szűrőlepény vagy nedves szilárd anyag vagy iszap; *4* sugárszárító; *5* ciklon; *6* termékgyűjtő; *7* cellás ürítők; *8* tömlős szűrő; *9* szállítócsiga

expanziós hőelvonása semlegesíti, elmaradhat a más malomrendszereknél egyes anyagoknál korábban alkalmazott szárazjég-adagolás (pl. viasz, DDT, kakaóbab, méz stb.).

A mozgó alkatrészek hiánya megkönnyíti az anyag elszennyeződésének megakadályozását, fontos előny pl. gyógyszerek, élelmiszerek, kerámiai mázak őrlésekor.

Igen kemény elemi szemcsékből összetett anyagok esetében őrlőközegként a nagyobb energiatartalmú vízgőz alkalmazása ajánlható.

Az őrlés azonban csak egyik alkalmazási területe a sugármalmoknak.

A nagy légfelesleg a nedvességtartalmat könnyen felveszi, a nagy sebesség kiváló hőátadást biztosít, amellett a fúvókából való kilépéskor hirtelen expandáló gázáramban a szemcse pillanatnyilag visszamarad, mögötte vákuum keletkezik, ami a nedvességet kiszippantja. Ha nincs egyidejűleg nagy finomságú őrlés, a kompresszor helyett pl. 7 kPa (700 mm vo.) nyomású fúvó is megfelel. Ily berendezés látható a 10. ábrán.

További alkalmazási területként említhető a keverés és reaktorként vegyi folyamatok létrehozása (pl. fémólom őrlésekor ólomoxid előállítása). Ha viszont vegyi átalakulás (pl. oxidálás) megakadályozása a követelmény, őrlőközegként semleges gáz alkalmazandó.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 24.

JELÖLÉSEK

a	hangsebesség a szilárd anyagban, m/s
d_A	közepes feladási szemcsenagyság, mm vagy μm
d_P	a termék közepes szemcsenagysága, mm vagy μm
D	vízgőz
E	rugalmassági modulus, Pa (N/m^2)
L	levegő
m	tömeg, kg
$\dot{M}_G$	gázadagolás, kg/h
$\dot{M}_M$	anyagadagolás, kg/h
P	gáznyomás, Pa vagy kPa
s_0	fékeződési szabad úthossz, mm vagy μm
ΔS	felületnövekmény, cm^2
v, w	sebesség, m/s
W	munka, energia, J vagy kWh
$\dot{W}$	energiaigény, kW
z	állandó
δ	sűrűség, kg/m^3
η	hatásosság, cm^2/J
λ	ütközési szabad úthossz, mm vagy μm
σ	törőszilárdság, Pa
μ	keverési arány, $\dot{M}_M/\dot{M}_G$

IRODALOM

[1] *Rumpf, H.:* Chemie Ing. Techn. *31*, 323 (1959).
[2] *Beke B.:* Aprításelmélet. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1963. 109.
[3] *Mori, Y.:* Symposion Zerkleinern. Weinheim, Verlag Chemie, 1962. 515.
[4] *Bendefy I.:* Magy. Kém. Lapja *25*, 633 (1966).
[5] *Akunow, W. I.—Deschko, Ju. I.:* Zement-Kalk-Gips *31*, 10 (1978).
[6] *Nakayama, N.:* '75 Int. Chem. Plant Eng. Congr. Tokyo, 1975. 75.
[7] *Rumpf, H.:* Chemie Ing. Techn. *32*, 129 (1960).
[8] *Sakashita, S.—Shoji, K.:* '75 Int. Chem. Plant Eng. Congr. Tokyo, 1975. 69.
[9] *Tanaka, T.:* Aufbereitungs-Techn. *17*, 499 (1976).
[10] *Korda, P.:* Aufbereitungs-Techn. *2*, 230 (1961).
[11] *Rink, N.—Giersiepen, G.:* Aufbereitungs-Techn. *12*, 562 (1971).

РЕЗЮМЕ

Струйные мельницы, в которых измельчение происходит за счет соударения частиц материала в потоке движущейся струи газа (воздуха, водяного пара), являются средствами для очень тонкого помола. Анализ процесса соударения показывает, что скорость соударений должна достигать или же превышать сонической скорость, что может быть достигнуто только в струе газа. Изучение процессов помола подтверждает возможность приспосабливания струйного помола к различным материальным свойствам и различным тонкостям измельчения. Струйные мельницы могут применяться для сушки, смешивания, а также в качестве химических реакторов.

SUMMARY

The collision energy of in jet stream of air or water vapour accelerated particles are utilized by the jet mills which are grinding equipments to achieve extreme low particle size. The analysis of the process of collision verifies that for this purpose the velocity of collision must attain the sonic or even supersonic range. Such velocities can be reached only by jet stream. The study of the process of jet grinding demonstrates its applicability for very different material properties or desired particle size. Jet mills are applicable for drying, mixing or as chemical reactors too.

Magy. Kém. Lapja, 32 000 (197).

Vegyipari berendezések tisztítása

WALTER HIRZEL*

A vegyipari tisztítási feladatok végzésénél az a kérdés került előtérbe, hogy a különböző lerakódó szennyeződések milyen speciális berendezésekkel távolíthatók el.

Ma már elmondhatjuk, hogy a tartály- és silókocsiknál, vasúti tartálykocsiknál, valamint a szállítótartályoknál és rögzített tárolótartályoknál a belső tisztítást sikerült megoldani. A kívánt tisztasági fokot a tisztítási művelet során jelenleg a következő fokozatok szerint érhetjük el:

1. optikailag tiszta, más anyaggal való újratöltésre (azonos alapanyagú termékek cseréje);
2. kémiailag tiszta, ha tartály átvizsgálat következik;
3. biológiailag tiszta, amikor a termékcserét (különböző anyagok esetén) például petrolkémiai anyagról lakk- és festékipari alapanyagra való áttéréskor kell elvégezni.

A szükséges tisztasági fokot mosó- és fertőtlenítőszerek (tiszta oldószerekkel is) hozzáadásával folytatott automatikus tisztításnál, valamint minden egyes esetre megfelelő időtényezővel dolgozó korszerű tisztítóberendezések alkalmazásával minden esetben elérhetjük. Az alábbiakkal ezzel kapcsolatban példaképpen néhány nagynyomású tisztítóberendezéssel foglalkozunk.

Tisztító eljárások

Alapmódszer

Az automatikus tisztításhoz lényegében folyadékos eljárást célszerű alkalmazni, mivel a folyadékok a tartály alakjától és méretétől függetlenül használhatók, szemben a tisztítókefés mosóberendezésekkel. Az egyes alkalmazási esetektől függően jól bevált nagy- vagy kisnyomású rendszerekkel dolgozhatunk.

Az itt vizsgált alkalmazási területeknél gyakorlatilag minden a nagynyomású tisztítás mellett szól. Ezt nagynyomású sugárral végzik, amelynél öt komponens működik közre:

nyomás,
vízmennyiség,
hőmérséklet,
vegyszerek,
idő.

Ezt az öt komponenst kell egymással összehangolni, mindig az alkalmazási esetnek megfelelően.

Az egyes komponensekről

A nyomás a tisztítás szempontjából mértékadó paraméter. Az ütközési nyomástól függ, hogy egy szennyezőanyag-réteg milyen gyorsan szakad fel, illetve milyen gyorsan válik le az alapról. Az ezzel kapcsolatos vizsgálatokból kitűnik, hogy ehhez az eljáráshoz kb. 50 bar az ideális nyomás, és ennél az értéknél még a tartály sérülésével sem kell számolni.

A fúvókánkénti nagynyomású sugár közegének (víz, ill. oldószer) mennyiségét össze kell hangolni a nyomással és a tartály méretével. A sugár hőmérséklete a tisztítási feladat jellegétől függ.

A 100 °C körüli magasabb hőmérsékletek például a petrolkémiai termékeknél igen döntőek, és jelentős hatást gyakorolnak a vegyszerfogyasztásra is. Ezenkívül a sugárnak a tisztítandó tárgyra való becsapódásáig kb. 2—3 fok hőmérsékleteséssel kell számolni.

A vegyszer alátámasztja az első három komponenst. Nagy hatékonyságot biztosít, különösen magas tisztítóközeg-hőmérsékletekkel kombinálva.

A tisztítási időt gazdasági okokból (vízzel, olajjal, árammal, vegyszerfogyasztással kapcsolatos költségtételek) kis értéken kell tartani. Az idő tetszés szerinti lerövidítésére mégsincs lehetőség, mivel a többi négy komponenst nem lehet korlátlanul növelni.

A berendezés szerkezeti elemei

A piacon kapható (pl. a Kärcher-féle) jól bevált alapvető szerkezeti elemeket tetszés szerinti módon lehet összeépíteni. Ezek az elemek egyenként a következők:

— nagy nyomás biztosítása injektorral vagy adagolószivattyúval működő adagolóberendezés segítségével;

— különböző kivitelű nagynyomású belső tisztítófej;

— automatikaprogram (idővezérléssel és távirányítással), energiaellátó berendezés, pl. olajfűtésű berendezés gőzfejlesztővel és hőcserélővel.

Az előbbiekben felsorolt szerkezeti elemek figyelembevételével a szállító olyan üzemkész berendezéseket szállít, amelyek az egyes alkalmazási esetekhez megfelelőek.

Az előbb említett sorrendben röviden ismertetni fogjuk a leggyakrabban használt rendszereket.

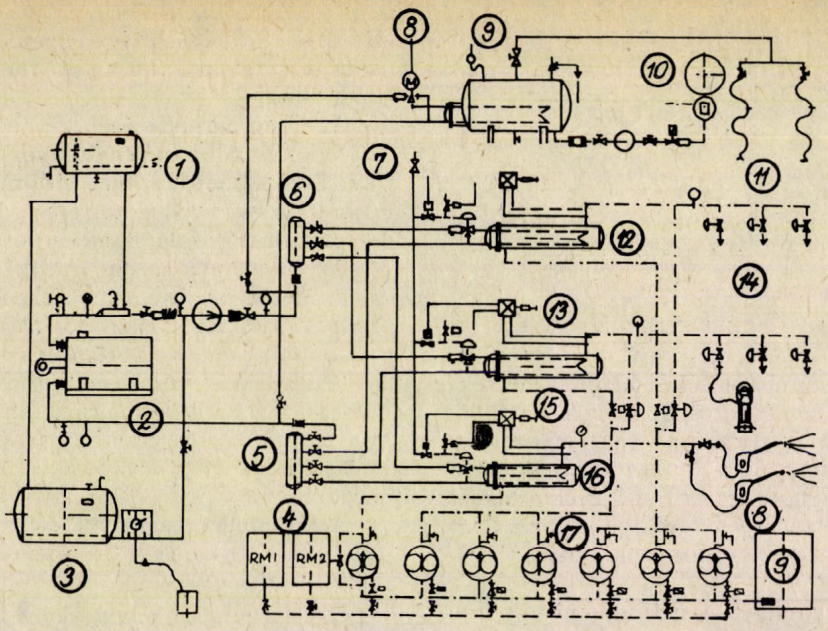
Tisztító berendezések tartály- és silókocsikhoz

Ezen a területen milyen berendezés segítségével lehet a sokrétű feladatokat minél gazdaságosabban megoldani? Ez a kérdés gyakorlatilag a vegyipar, élelmiszeripar és italkészítő ipar valamennyi termékét érinti.

Felhasználásuktól függően a járművek különböző kivitelűek. Általában igaz, hogy a tartály átmérője kb. 2500 mm és folyadékot szállító járműveknél ez a tér különböző rekeszekre oszlik. A járművek legtöbbször három rekeszt tartalmaznak. Silók esetében a külön rekeszek nélküli, legfeljebb 50 m^3 űrtartalmú tartályfelépítés szabványos.

Méretezés szempontjából különösen a következő üzemi adatok bizonyultak gazdaságosnak:

* Alfred Kärcher GmbH & Co. D-7057 Winnenden (Német Szövetségi Köztársaság)



1. ábra. Tartály- és silókocsik tisztító rendszerének folyamatábrája

1 tágulási edény; *2* fűtőolajos melegítő; *3* alsó leeresztő edény; *4* tisztítószer; *5* gyűjtőtartály; *6* elosztó; *7* nyomáscsökkentő a vezérlőlevegőhöz; *8* el. nyomásszabályozó; *9* gőzfejlesztő készülék; *9* gőzfejlesztő készülék; *10* vízlágyító berendezés; *11* lehetőség a jármű kigőzölésére; *12* ellenáramú készülék; *13* el. hőmérséklet-szabályozó; *14* 3—3 motorral hajtott fecskendőfej belső tisztításhoz; *15* ellenáramú készülék; *16* ellenáramú készülék; *17* nagynyomású szivattyú; *18* kézi szórópisztoly külső tisztításhoz; *19* frissvíz-tartály

Tisztítófejenként 3000 liter/h vízmennyiség használatos, ha kétfúvókás kivitelről van szó. Így tehát fúvókánként 1500 l/h vízmennyiséggel lehet számolni.

Az ezzel kapcsolatos vizsgálatok azt mutatják, hogy az ilyen jellegű berendezéseknél kb. 50 bar az optimális üzemi nyomás. Az említett járművek tisztításához legtöbbször egy sorban elhelyezett három belső tisztítófejet alkalmaznak. Emellett a szokásos tartálykocsikat egyetlen munkafolyamatban tisztítják. Ezt az elrendezést 35 m^3 űrtartalomig silókocsik tisztításához is választhatjuk. Az 50 m^3-ig terjedhető nagy silóknál ajánlatos egy sorban elhelyezett négy belső tisztítófejjel dolgozni.

Az ilyen típusú berendezésekkel szemben az alábbi követelményeket támasztjuk:

— tisztítás hideg vagy meleg vízzel (max. 100 °C), nagynyomású sugárral;

— vegyszerek és fertőtlenítőszerek tetszés szerinti adagolása;

— kihajtás telített gőzzel;

— kiszárítás meleg levegővel.

A tisztítás menete a szennyeződés fajtájától és vastagságától, valamint attól a terméktől függ, amelyet tisztítás után kell a tartályba tölteni.

A tisztítórendszer folyamatábráját az 1. ábra mutatja be.

Átlagos tisztítási műveletnél a következő program alkalmazható:

Művelet	Idő, perc	Hőmérséklet, °C	Vegyszer, %	Nyomás, bar	Mennyiség
Előöblítés	4	hideg	0	50	3000 l/h
Tisztítás	4	90	1	50	3000 l/h
Utóöblítés	8	90	0	50	3000 l/h
Kihajtás gőzzel	—	160	0	9	1000 kg/h
Fertőtlenítés	1	hideg	0,5	50	3000 l/h
Kiszárítás	6	100	0	0,3	4000 m^3/h

Vasúti tartálykocsik tisztítása

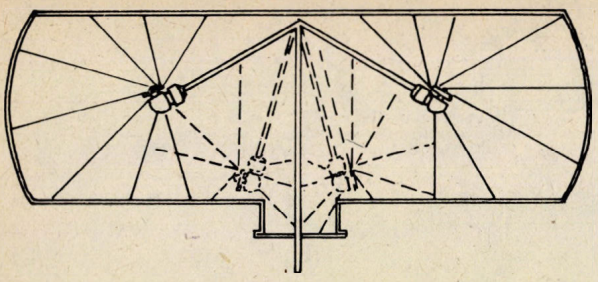
Ezen a területen elméletileg ugyanazok a megállapítások érvényesek, mint a közúti járműveknél.

Rendszerint kb. 2500 mm átmérőjű tartályokról van szó, 15 m körüli tartályhosszúság mellett. Ezeknek a tartálykocsiknak csupán egy, középre helyezett, 500—600 mm nyílással ellátott kupolájuk van. A tisztítófejeket csak ezen a nyíláson át lehet bejuttatni. A közúti tartálykocsikhoz viszonyítva az ilyen felépítés nagyobb sugártávolságokat tesz szükségessé. A tisztítóberendezést ezért a megváltozott feltételekhez kell hozzáigazítani.

Az alapvizsgálatok révén a következő megoldásokat ítéltük különösen gazdaságosnak:

A tisztítóközegnek a tartályfelületen mérhető ütközési nyomása döntő tényező a tisztítás eredményessége szempontjából. Mivel ez a nyomás azonos kiindulási paraméterek mellett csupán a sugártávolságtól függ, így a vízmennyiséget és a nyomást úgy kell változtatni, hogy hasonló értékeket kapjunk, mint a közúti járművek esetén. 6—8 m tartályhosszúságú, kisebb tartálykocsiknál a tisztítást központi tisztítófejjel végezhetjük. Ebben az esetben a gazdaságos alkalmazás feltételei 6000—9000 l/h vízmennyiség, kétfúvókás üzemeltetésnél, kb. 100 bar befecskendezési nyomáson.

Nagyobb tartálykocsiknál a méretek miatt központi fej alkalmazásakor olyan kis ütközési szög alakul ki, hogy a hatékony ütközési nyomás jelentős mértékben csökken. A vízmennyiség és a nyomás növelése nem tekinthető gazdaságos megoldásnak, mivel a felhasznált energiának csak kis hányada vezethető a hatékony ütközési nyomás közvetlen növelésére. Ahhoz, hogy az ütközési nyomást kétszeresére növelhessük, a vízmennyiséget kétszeresére, vagy pedig a nyomást négyszeresére kell növelni.



2. ábra. Elvi elrendezés vasúti tartálykocsinál

Mindkét mennyiség növelésénél jelentős mértékben emelkednek az üzemeltetési költségek, amelyek nincsenek megfelelő arányban az elért eredménnyel. Nagyobb vízmennyiség alkalmazásának ezenkívül még a hátránya, hogy ennyi víz elvezetését nem tudjuk biztosítani és a tartálykocsiban duzzasztás jelentkezik, és ez erősen csökkenti a tisztítás eredményességét.

Az említett okok miatt a tisztítófejeket úgy kell elhelyezni, hogy minél gazdaságosabb tisztítást valósíthassunk meg. Ez automatikus forgóállvány segítségével érhető el, amely a tisztítófejeket a tartály belsejében mindig a legszükségesebb helyekre irányítja. Ennek a segítségével már sokkal jobb ütközési szöget állíthatunk be, kétfúvókás üzemnél kb. 6000 l/h vízmennyiségnél és 100 bar nyomásnál ugyanolyan viszonyokat érhetünk el, mint a közúti tartálykocsiknál. A tsztítás alapelvét a 2. ábra mutatja be.

Hullámtörő lemezekkel és más hasonlókkal eltált régebbi tartálykocsiknál a tisztítófejeket csúszószerkezet segítségével, egyenként kell felszerelni. Nagyjából ugyanolyan sugárösszetétellel lehet dolgozni, mint a tartálygépkocsiknál, mivel a rekeszek méretei hasonlóak.

Szállító tartályok és tárolótartályok tisztító berendezései

Amennyiben tisztítószerként vegyi adalékanyagot tartalmazó vizet használunk, ezekre a berendezésekre ugyanazok a feltételek érvényesek, mint az előbb leírtakra. A szállítható tartályokat olyan központi tisztítóállomásra kell begyűjteni, ahol tetszőleges üzemviszonyok beállíthatók. Rögzítve beépített tartályoknál a szükséges tisztítások száma határozza meg azt, hogy a tisztítófejeket rögzítjük-e, vagy pedig szükség esetén a tartály belsejébe helyezzük őket.

Beépített elemeket tartalmazó tartályok esetén (mint pl. keverőszerkezet stb.) a tisztítófej számára 2 pontos beállítási lehetőséget kell biztosítani úgy hogy az árnyékképződést elkerüljük.

Oldószeres vagy lúgos tartálytisztító berendezések

A festék-, lakk-, enyv- és tapaszgyártó iparban, illetve az egész vegyiparban használatos elegyítő- és keverőtartályok, konténerek, bádogtartályok, göngyölegek stb. tisztítására olyan berendezéseket kell alkalmazni, amelyek oldószerekkel, például toluollal, xilollal, acetonnal, észterrel vagy más hasonló anyaggal, illetve forró lúggal (nátronlúg 10%-os, kálilúg 10%-os) üzemelnek, mivel az említett területeken használt termékek vízben nem oldódnak.

Az ilyen berendezések különleges kialakítást igényelnek és robbanásveszéllyel szemben is tökéletes külső védelmet kell biztosítani. Ilyen tisztítószerek alkalmazása csak akkor ésszerű, ha körfolyamattal (recirkuláció) dolgozunk.

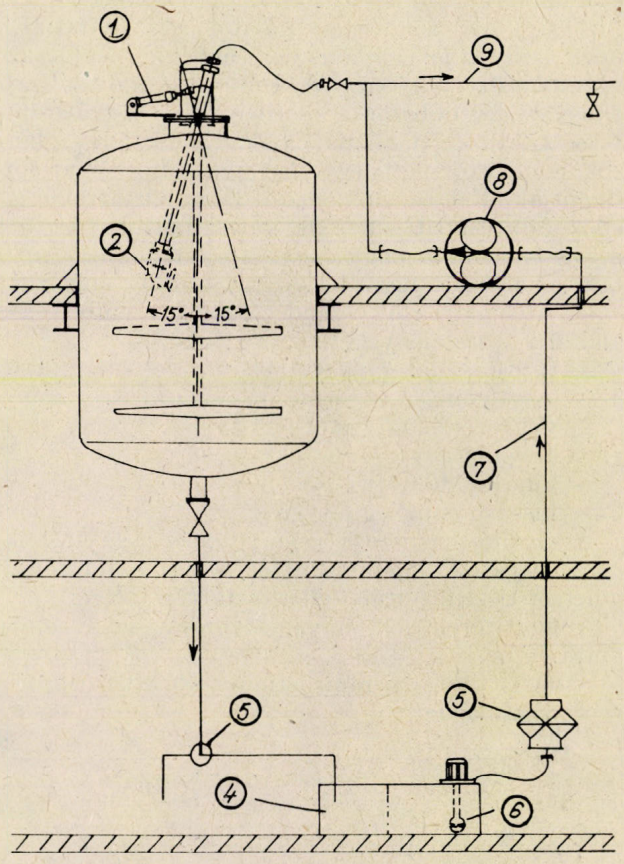
Az általános szempontok ezekre a tisztítóberendezésekre is érvényesek. Az ütközési nyomásnak itt különösen nagy jelentősége van. A tartályt általában nem közvetlenül leeresztés után tisztítjuk, így a szennyezett felületen a lakkmaradványok kisebb mértékű polimerizációjára is kell számítani. Csak ennek a rétegnek nagynyomású sugárral való felszakítása után érhetünk el rövid idő alatt is jó eredményt.

A különböző tartályok esetén a tisztítófejes berendezés különösen alkalmas, mivel átállításra nincs szükség.

Elsősorban a két következő berendezéstípus vált be:

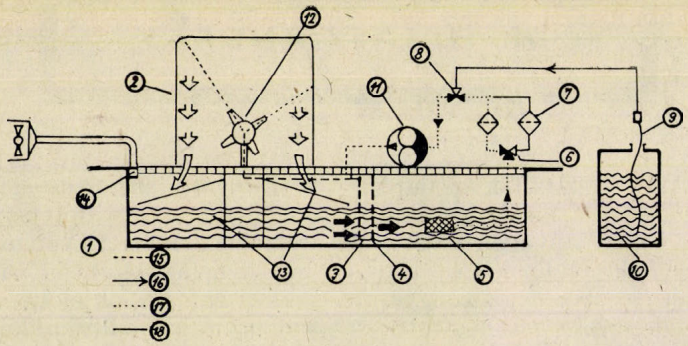
— Kompakt felépítésű berendezés alulról, ill. felülről történő tisztításhoz (3. ábra).

— Kabinos berendezés. Számos előnnyel szolgál, ha a berendezést termelőcsarnokban állítjuk fel és automatikus adagolást kívánunk megvalósítani (4. ábra).



3. ábra. Tisztítóberendezés keverőszerkezettel ellátott tartályhoz

1 lengésirány; *2* HKS 100 szórófej; *3* háromnyílású csap, tisztító helyzet; *4* cirkulációs tartály szűrőberendezésben; *5* átkapcsolható finom szűrő; *6* elősűrítő szivattyú; *7* visszatérő vezeték; *8* nagynyomású szivattyú; *9* stacioner nyomóvezeték



4. ábra. A közeg áramlása

1 medence; *2* tisztítandó tartályhoz; *3* durva szitalemez; *4* közepes szitalemez; *5* finom szívókosár; *6* I. és II. szűrő közötti átkapcsolószelep; *7* főszűrő; *8* átkapcsolószelep, cirkuláció, öblítés; *9* szívótömlő öblítéshez; *1* tiszta oldószer; *11* nagynyomású szivattyú; *12* szórófej belső tisztításhoz; *13* vezetőlemez; *14* körvezeték az oldószergőzök elszívására; *15* nyomóvezeték; *16* visszaáramlás (cirkuláció); *17* szívóvezeték (cirkuláció); *18* szívóvezeték (öblítés)

РЕЗЮМЕ

Автором изложены основные показатели процессов очистки работающих под давлением, составляющие раствора применяемого к очистке, а также и конструкционные элементы отдельных установок используемых для целей очистки. Описаны установки и методы для очистки автоцистерн и силосов, вагон-резервуаров, транспортных и хранильных танков, а также рециркуляционных установок.

SUMMARY

The chief parameters of under-pressure cleaning methods are described, together with the components of the necessary solution and the structural elements of those equipments which are suitable for the individual cleaning purposes. Equipments and methods are given for cleaning of silo-vehicles, railway containers, transport and storage tanks, recirculation apparatus.

DR. HALÁSZ ANDRÁS

A kémiai analízis volt gondolkodásának az alapja. Erre épült fel oktatómunkája, amint a tábla előtt fel-alá járva, a tárgy ismeretanyagán keresztül hallgatóinak a gondolkodását formálta. Így elemezte a tényeket, ha vele együtt róttuk az egyetem folyosóját. Ilyen módszerességgel hódította meg szakterületét, a spektrofotometriától kezdve az atomabszorpciós színképelemzés legkorszerűbb eljárásáig, az elektrotermikus atomizálás folyamatainak vizsgálatáig és sokoldalú alkalmazásáig. Kutatómunkájában is módszeres kísérletező volt, a feltett kérdések türelmes felgöngyölítője. Tudományos eredményeit rögzítő, közel ötven dolgozata javarészt a spektrofotometria és az atomabszorpciós színképelemzés területéhez tartozik. Kandidátusi dolgozatának témája a molibdén izo- és heteropolisavainak részletes spektrofotometriás vizsgálata és az eredmények analitikai kémiai hasznosítása volt (1968). Az atomabszorpciós színképelemzés területén hazánkban elsőként foglalkozott az elektrotermikus atomizálással (Perkin—Elmer gyártmányú grafitkályha), annak mikroanalitikai alkalmazási lehetőségeivel és feltételeivel.

Az MTA Spektrokémiai Munkabizottságának megalakulása óta (1971) aktív tagja volt, úgyszintén a GTE—MKE—OMBKE Színképelemző Szakbizottságának is. Hazai és nemzetközi rendezvényeken hallottuk tartalmas szakmai előadásait, a megbeszéléseken és vitákban számíthattunk sok tapasztalatán alapuló állásfoglalására.

Hallgatói szerették emberi közvetlenségét, egyértelműen közreadott szakmai tudását. A Veszprémi Vegyipari Egyetem agrárkémia szakos hallgatói, nehézvegyipari vagy szervező vegyészmérnök-, szakmérnökjelöltjei, továbbképzős mérnökei egyaránt, az analitikai kémia tárgyismeretén kívül a szakma szeretetét tanulhatták tőle. Az egyetem alapítása óta az Analitikai Kémia Tanszék törzstagja volt, a tanszékvezető helyettese; munkatársai kivétel nélkül szerették meleg emberségét, tisztelték tudását, becsülték értékes szakmai tapasztalatait, analitikai kémiai érzékét és ismereteit. Mint az egyetem docense, gondos, lelkiismeretes munkával, de csendesen, higgadtan, minden fölösleges formaságtól tartózkodva, szolgálta az egyetem, a vegyészmérnökképzés ügyét.

Szakmai tudását szerteágazóan hasznosította a magyar vegyipar, a finomvegyszergyártás, a kerámia- és félvezetőipar, és nem utolsó sorban a környezetvédelem, a talajok, vizek, iszapok különféle szennyezőanyagainak meghatározására kidolgozott lángfotometriás, spektrofotometriás, termometriás és főként atomabszorpciós színképelemző módszerekkel.

Megdöbbentő volt a hír, hogy alkotó munkája hirtelen megszakadt. Gondolatait, eredményeit őrzik tudományos publikációi, emlékét pedig barátai, munkatársai és volt tanítványai.

Dr. Gegus Ernő

Korlátozó tényezők energiatakarékos vegyipari technológiák kidolgozásánál*

SOMLÓ GYÖRGY**

Bevezetés

A vegyipar a világméretű emberi termelő tevékenység része; mint ilyen, társadalmi igényeket elégít ki vagy ilyeneket támaszt, miközben gazdasági célokat követ és tudatában van a megvalósítás technikai eszközeiből fakadó korlátozó tényezőknek, de talán kevésbé tartja szem előtt a háttérben meghúzódó követelményeket.

A vegyipar energiahordozókat vagy energiaformákat termelőfolyamataiban egyrészt nyersanyagként használ, másrészt energiaforrásként. Nemcsak az árak, hanem az árarányok is instabilak jelenleg, noha azok a gazdasági számítások közös nevezői. Új vagy módosított technológiai eljárások bevezetésekor a gazdaságossági számításokat prognosztizált árakon kell végezni; ezek bizonytalansága miatt az utóbbi időben rátértek az energiamegtakarítás elkülönített vizsgálására, mikor is naturális egységekben számolnak (pl. kalória vagy szénegyenérték).

Vegyipari energiamegtakarítási lehetőségek vizsgálatánál rendszerint termodinamikai és reakciókinetikai számításokból indulnak ki, és a lehető legnagyobb energiaátalakulási hatásfokot szeretnék megközelíteni. Ha nem vizsgáljuk eközben a számításokhoz szükséges egyszerűsítő feltételezések gazdasági helytállóságát, abba a kísértésbe esünk, hogy a sokténvezőjű gazdasági célfüggvényrendszert csak egyik változója, tudniillik az energiafelhasználás szerint minimalizáljuk, pedig ez a valóságnak csak részleges differenciálja és csak szerencsés esetben vezethet optimumra attól függően, hogy az elkövetett egyszerűsítés szignifikáns-e vagy sem.

Ha az energiaproblémát kiragadjuk a gazdasági kölcsönhatásokból, öntudatlanul azzal a feltételezéssel éltünk, hogy az energia mai ára alábecsült, és ezért a holnap ipari fejlődését alapvetően az energiamegtakarítás tényezője fogja meghatározni. A jelenlegi világgazdasági korszakváltozásban az árarányok és azok megváltozása a jövőre nem extrapolálható, és ezért az energiamegtakarítási vizsgálatok során mindig szem előtt kell tartani néhány fontos tudományos, gazdasági és társadalmi korlátozó tényezőt.

* Az ENSZ Európai Gazdasági Bizottság 1979-ben elkészülő „Energiamegtakarítás a vegyiparban" c. tanulmányának bevezető-tervezete.

** VEGYTERV, Budapest.

Termodinamikai és reakciókinetikai érvényességi korlátok

A termodinamika második főtétele legáltalánosabb fogalmazásában azt mondja ki, hogy a természetben a folyamatok az entrópia növekedésének irányában mennek végbe. Ipari folyamatokra alkalmazva azonban nem szabad elfeledkeznünk arról, hogy a termodinamika tételei egyensúlyi állapotra vonatkoznak, amely azonban csak végtelenül hosszú idő elteltével áll be. Az ipar hatékonyságának fontos mérőszáma a termelékenység, ami az időegységre, a tőkeszükségletre vagy a felhasznált eleven munkára vonatkozó fajlagos követelményt jelent, amelynek nevezőjében közvetve vagy közvetlenül az idő rejtőzik.

Végtelen hosszú időszakokhoz — így egyensúlyi állapotok eléréséhez is — nulla termelékenység kapcsolódik, de az ipari folyamatoknak véges idő alatt kell eljátszódniuk, az egyensúlyi állapotot velük csak közelíteni lehet; ezért minden ipari folyamat veszteséggel jár.

Az energiaforrás és a befogadója között — amely végső fokon a minket körülvevő litoszféra — hőmérsékleti, nyomás- vagy töménységgradiens szükséges ahhoz, hogy az energiatartalom a folyamat hajtóerejét képezhesse. Mennél nagyobb ez a gradiens, annál gyorsabban megy a folyamat vagy a művelet gyakorlatilag hasznosítható mértékben végbe, de annál nagyobb is a vele kapcsolatos energiaveszteség. Különösen így van ez vegyipari technológiákban alkalmazott sugárzó fűtésnél, hűtőkazánoknál, fojtásos nyomáscsökkentésnél, vagy hulladékgázok lefúvatásánál.

Az energiamegtakarítási lehetőségeknek bele kell illeszkedniük az élet és az erre épülő társadalom feltételei közé. Az élet önmagában az anyagnak a környezeténél magasabb szervezettségű foka; ez látszólag ellentmondásban van a termodinamika második főtételével, de itt figyelembe kell venni, hogy az élet csak úgy maradhat fenn és fejlődhet tovább ha az termodinamikai értelemben nyitott rendszer (*Ilia Prigogin* disszipatív szerkezetnek nevezi), amelyet állandó külső energiafelvétel tart fenn, pl. napfénykonzerv élelmiszerek vagy a foszszilis energiahordozók formájában. Ha a külső források csökkennek, nem az az alapvető feladat, hogy a veszteségeket megszüntessük, hanem az, hogy mérsékeljük azokat addig a határig, amíg ezek a társadalmi célokkal és a gazdasági lehetősé-

gekkel összeférhetővé nem tehetők, pl. úgy is, hogy a termelt javak egy részét tartalékoljuk energiamegtakarítást célzó többletberuházásokra.

Technikai korlátok

Az energiamegtakarítási lehetőségek vizsgálata során nem foglalkozom a készülékek szerkezeti anyagának alkalmazási tartományából eredő korlátokkal, hanem elsősorban a folyamat mentén felszabaduló, de az eredeti paraméterekhez képest csökkentett értékű másodlagos energiaáramok hasznosításával.

Ahhoz, hogy egy ipari folyamat vagy fizikai művelet spontánul végbemenjen, az anyagáram állapotát, a környezetéhez képest, energiabefektetés árán meg kell változtatni. Ez az energiabefektetés, de az eredeti anyagáramban megtestesült kémiai és fizikai energia egy része megjelenik ugyan a termékben, de más része elveszne a környezetben, hacsak nem tudjuk másodlagos energiaforrásként hasznosítani.

A másodlagos energiaforrás hasznos potenciálja jellemző paramétereinek szintkülönbségétől függ a környező befogadó vonatkozó paramétereihez képest. Exergiamérlegek ezért a technológiában elérhető energiamegtakarításnak jobb vizsgálati módszerei magánál az energiamérlegnél, mert egyidőben veszik figyelembe a látszólag elkerülhetetlen energiaveszteséget, amit a folyamat hajtóereje igényel és a még hasznosítható paraméter-különbséget a befogadóhoz képest.

A másodlagos energiaveszteség ezzel az inkrementummal arányos; csökkentésére befogadókaszkádok sorozatát lehet megszerkeszteni, de ezeket valóban és kiegyensúlyozottan létre is kell hozni és minden egyes lépcső potenciálját ki is kell használni. Az ipari valóságban minden egyes lépcső berendezésekből álló alrendszert jelenít meg, amelyhez szükségszerűen szerkezeti anyagot, gépgyártási munkát és tőkét kellett igénybe venni, amelyek létrehozásához ugyancsak szükség volt energiabefektetésre. Ezek az alrendszerek a technológiai rendszer bonyolultsági fokát növelik, és ezért az ipari folyamat üzemeltethetőségét, karbantartását és megbízhatóságát csökkentik. A gyakorlatban legfeljebb 2—3 ilyen kaszkádlépcsőt lehet sorba kapcsolni.

Vegyipari eljárások gyakran energiagradienssel és a vele kapcsolatos energiaveszteséggel dolgozó készülékekben valósulnak meg, így szükség van magas hőmérsékleten elért átalakulások befagyasztására a reaktor után közvetlenül kapcsolt hűtőkazánokban, vagy a reagáló közeg egy részének lefúvatására katalizátormérgezések elkerülésére. Ilyenkor meg kell fontolni, hogy ezek a veszteségek minőségben és mennyiségben elkerülhetetlenek-e? Az ammóniagyártás energetikai hatásfokának javítására az utóbbi időben például olyan eljárást javasoltak, amely a földgázbontás és szénmonoxid konverzió után oldószeres szénsavmosás helyett a nyers szintézisgázt nyomáslengetéses adszorpcióval tisztítja meg. Javasoltak olyan eljárást is, amely nem alkalmaz alacsony hőmérsékletű szén-monoxid konverziót, hanem a maradék szénmonoxidot egy utóreaktorban széndioxiddá oxidálja azon az áron is, hogy a szénhidrogén-bontásban keletkezett hidrogén egy részét is vízként elveszti. Ebben az esetben viszont a szénsavmosás után nincs szükség a metánosítás finomtisztító eljáráslépcsőjére, a szintézisgáz ennek következtében kisebb inert tartalommal léphet be a szintéziskörbe és ezért ott kisebb a hidrogénlefúvatási veszteség.

A mai korszerű — elsősorban nehézvegyipari, petrolkémiai — eljárások, mint az ammónia, a metanol vagy az etilén előállítása, 50—60%-os energetikai hatásfokkal dolgoznak; ez több, mint az energiaátalakítás hatásfoka a villamosenergia-termelésnél, vagy a robbanómotorban. E technológiákban szinte valószerűtlen már az áttörés.

Gazdasági és társadalmi korlátok

Az ipari termelés gazdasági és társadalmi körülmények között valósul meg. Eközben gyakran előfordul, hogy a termelőberendezést a piac követelményeinek megfelelően csak a névleges termelőképesség szintje alatt lehet üzemeltetni. Ilyenkor a fajlagos energiaveszteség nagyobb. Energia- és anyagáramukban integrált korszerű nagyüzemeket azonban gyakran csak névleges teljesítőképességük környezetében lehet zavartalanul üzemeltetni; csökkentett kapacitású tartós üzemvitelükből eredő kényszerű üzemzavar sokkal nagyobb piaci veszteségeket okozhat annál, mint ha az üzemet eleve is a piaci igények változásának megfelelő rugalmasabb üzemvitelre tervezték volna, ideértve az ezzel járó energiahatásfok-csökkenést is.

A termelőrendszer az őt alkotó elemek kombinált kapcsolatából áll. Az egyes elemek és rendszerük korszerű élettartama eltérő. Egy termelőrendszert ezért mindenekelőtt a termékre irányuló technológiai eljáráson belül kell működőképessé tenni, ami azt is jelenti, hogy a másodlagos energiát magában a termelőfolyamatban kell hasznosítani. Ez hosszabb távra nyújt megoldást, mint eltérő eljárások társítása közös energiahasznosítás érdekében.

Egy termelőberendezés minden egyes eleme — ideértve az energiamegtakarítás céljából beiktatott alrendszereket is — egyúttal a meghibásodás új forrását is jelenti, amely a komplex rendszer üzemi megbízhatóságát csökkenti.

A korszerű egyvonalas óriásüzemek ha nem működnek, jelentős gazdasági veszteséget okoznak, de maguk az üzemleállások is fokozott veszély forrásai.

Integrált energiahasznosítású, vegyipari termelőegységekhez szükségszerűen nagyszámú szabályozóberendezés tartozik, amelyek közül sok visszacsatolással működik. Az ilyen folyamatok nehezebben üzemeltethetők és kevésbé rugalmasan alkalmazkodnak a nyersanyagok és üzemi szolgáltatások szezonális, klimatikus és napszaki ingadozásához.

A korszerű vegyipari termelőfolyamatokhoz a környezetvédelem is hozzátartozik. Ez rendszerint többletenergiát igényel, ami társadalmi okokból fontosabb lehet az energiatakarékosságnál.

A kézirat beérkezett: 1979. jan.

РЕЗЮМЕ

Вследствие нестабильности отношений цен и трудности их предсказывания — при невысказанном предположении, что сегодняшние стоимости энергии подценены — часто изучают возможности энергоэкономических расчетов. При этом, однако, необходимо иметь в виду ограничивающие предельные условия, относящиеся к действительности термодинамики, производительности требуемой в промышленности, а также и надежной эксплуатации, во избежание предложений энергоэкономии нереализируемых в практике.

SUMMARY

Due to the instability of prices and because of the difficulties in their prognostics—assuming the energy prices of today to be under-estimated—the possibilities of energy-saving improvement of chemical technologies are investigated often as detached from economic efficiency calculations. In these cases, however, those limiting conditions which concern the validity of thermodynamics, the required productivity of the industry and the reliable run of a plant to avoid such proposals of energy-saving that can be hardly realized in practice.

Lapunk példányonként megvásárolható:

V., Váci utca 10. és

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

Hírlapboltban

25 éves a Magyar Kémikusok Egyesületének Tervgazdasági Bizottsága

Beszámoló a Tervgazdasági Bizottság 25 évi működéséről és a jubileumi munkaülésről

REPA IMRE*

Visszatekintés

A Magyar Kémikusok Egyesülete Tervgazdasági Bizottsága (TB) 25 évi működéséről teljes körű, hű képet adni ma már szinte lehetetlen. A TB működéséről rendelkezésre álló hiteles források nem nyújtanak hiánytalan és rendszerezett időrendi információkat. Mégis annak a reménynek kell kifejezést adni, hogy e beszámoló a TB 25 évi működéséről ha nem is teljes körű, de áttekinthető tájékoztatást nyújt.

Először meg kell emlékezni a Tervgazdasági Bizottság alapító tagjairól, akiket az alábbiakban sorolunk fel:

Balassa János (alelnök)
dr. Baranyi Ferenc
dr. Bálint Sándor
dr. Bontó László (elnök)
Szerb Ferenc
Tarján Lajos
Hegedűs Tibor
Révész Pál
dr. Schmidt István
Varga Ernő
dr. Zányi Jenő
dr. Magyar Károly és
dr. Cságoly Ferenc

A TB megalakulásának előzményeihez tartozik, hogy az 1950-ben megalakult Üzemszervezési Tudományos Egyesület (ÜTE) 1952. év végén megszűnt. A MTESZ határozata szerint a gazdasági tervezés és szervezés kérdésével az ipari egyesületeknek kellett foglalkozniuk az eddiginél szélesebb körben s sokkal mélyebben.

Az MKE tervgazdasági munkájának megerősítésére — elnökségi határozat alapján — 1953 júniusában megalakult a Központi Tervgazdasági Bizottság. Vezetésére *dr. Bontó László* kapott megbízást.

A megalakult Tervgazdasági Bizottság akkori — ma is aktuálisnak tekinthető — célkitűzései és feladatai között szerepeltek:

— a Párt és Kormány gazdaságpolitikája és határozatai végrehajtásának társadalmi úton történő elősegítése a vegyipari tervgazdálkodás, ill. üzemgazdaság területén;
— a társadalmi erők összpontosítása, a szakkáderek bevonása a társadalmi munkába;
— a szakmai tapasztalatok összegyűjtése és terjesztése;
— informális kapcsolat létesítése az irányító és végrehajtó szervek között;
— munkabizottságok létrehozása, irányítása és ellenőrzése;
— egyes vidéki vegyipari bázisok tervgazdasági munkájának irányítása;
— a szovjet és más külföldi tapasztalatok elterjesztése a vegyiparban;
— ankétok, tapasztalatcserék szervezése;
— vegyipari tervgazdasági konferenciák szervezése;
— a Magyar Kémikusok Lapja részére tervgazdasági témájú közlemények biztosítása;
— javaslattétel az Elnökségen keresztül — a minisztérium felé —, egyes jó társadalmi munkát végzők jutalmazására, elismerésére.

A kitűzött feladatokat a TB alapjában véve teljesítette. Ezek közül az illető időszak kívánalmainak megfelelően, hol az egyik, hol a másik került előtérbe. Saját és munkabizottságainak munkájában igyekezett olyan témákat választani, amelyek kiegészítették az állami szervek munkáját és előmozdították az előkészítés alatt álló feladatok megoldását. Fontos szerepet játszott kezdeményező, szakismeretterjesztő tevékenysége, amellyel a vállalatok munkáját elősegítette. Ezek közül is kiemelkedik a Vegyipari Dolgozók Szakszervezete Műszaki Szakosztályával közösen kifejlesztett önköltségcsökkentő komplex brigádmozgalom (1954—56) és a mérnöki munka hatékonyságát vizsgáló felmérés (1959—61). Közreműködése jelentős volt az anyagmozgatás fejlesztésében és a hálótervek alkalmazásának elterjesztésében a nagyberuházásoknál. Kezdeményezőleg lépett fel a nemzetközi együttműködés terén és az elsők között rendezett a szocialista államok közül nemzetközi részvételű konferenciákat. Az öt nemzetközi részvételű konferencia megrendezésével jó lehetőséget adott a szocialista államok tapasztalatcseréjére és külföldi kapcsolatok létesítésére.

Két évig, 1954-től 1956-ig a Vegyipari és Energiaügyi Minisztérium Tervgazdasági Főosztályával, a Vegyipari Dolgozók Szakszervezete Munkavédelmi Osztályával együtt a TB folyóiratot is szerkesztett, „Tervgazdálkodás és Munkavédelem

a vegyiparban", majd később „Vegyipari Termelés" címmel.

A TB arra törekedett, hogy munkája előremutató legyen. Olyan feladatokat tűzött ki a maga számára, amelyek a vállalatoknak nemcsak a napi problémák megoldásához nyújtottak segítséget, hanem a fejlődést is szolgálták. Tevékenységét a legkülönbözőbb formában végezte. 25 évi működése alatt 35 munkabizottságot alakított és Veszprémben helyi szakosztályt létesített. Öt tanfolyamot szervezett és indított. Egész napos konferenciát 12 alkalommal rendezett. Klubnapjainak, vitaestjeinek, kerekasztal-megbeszéléseinek és a különféle előadásoknak száma megközelítette a százat. Működésének legnépszerűbb formái azonban az ankétok voltak. A 36 ankét közül kiemelkednek az alábbi témájúak: a mezőgazdaság kemizálása, a vegyipar távlati fejlesztése, a matematikai módszerek ipari alkalmazása, az anyagmozgatás, a piackutatás, a beruházások, az üzemszervezés, a vezetés és a gazdasági szabályozók rendszere. Számos rendezvényt szervezett a MTESZ más társegyesületeivel karöltve a vegyipart, ill. a vegyi termékek felhasználását közösen érintő témákból.

A párt- és állami szervek igényének megfelelően rendszeresen véleményezte a kiadandó intézkedéseket. Ezek közül is kiemelkedik szerény részvétele és ösztönző szerepe az MSZMP KB 1960. évi vegyipari fejlesztési határozatában.

A TB fontos feladatának tartotta és tartja a szemléleti és cselekvési egység biztosítását, a vállalati érdekek összehangolását a népgazdasági érdekekkel, az esetleges ellentétek kiegyenlítését. Nagyszámú rendezvénye az adminisztratív út mellőzésével társadalmi úton teremtett közvetlen kapcsolatot a gazdasági irányító szervek és a vállalati szakemberek között. Az elvi elgondolások és a gyakorlati tapasztalatok szintetizálásával jelentősen hozzájárult a vegyipar műszaki-gazdasági működésének összehangolásához.

Előzetes tájékoztatói és időszerű előadásai alkalmasak voltak arra, hogy a fejlődés által megkívánt változtatások, rendelkezések bevezetése ne érje felkészületlenül a vállalatokat. Egyes esetekben elsőként hívta fel a figyelmet a rendezés szükségességére és igyekezett megalapozni a javasolt változtatásokat.

A TB tevékenységét elsősorban Budapesten folytatta, de igyekezett a vidéki vegyipari központok igényeit is kielégíteni és évenként szervezett rendezvényeket Füzfőn, Kazincbarcikán, Leninvárosban, Pétfürdőn, Szolnokon és Veszprémben. Ezeken a TB tagjai mint előadók rendszeres tájékoztatást nyújtottak a műszaki-gazdasági kérdésekben. Kiemelkedő jelentőségű az önálló életet élő veszprémi szakosztály tevékenysége.

A TB állandó létszáma nem volt túl nagy, 20—30 fő között változott, jelenleg 31 fő. A rendszeresen bevont aktíváinak száma 50—60 fő közötti. A körülöttük tömörülő szakembergárda azonban igen jelentős, és az időszakos akciókat (munkabizottságok stb.) széles bázison, sok aktív résztvevővel valósította meg. A konferenciákon a résztvevők száma százötven-háromszáz volt, az ankétokon, előadásokon átlagosan hatvan-kilencven meghívott vett részt.

A TB széles körű kapcsolatokra törekedett, mind hazai, mind nemzetközi viszonylatban. Kiemelést érdemel a

— vegyipar felett felügyeletet gyakorló minisztériummal, jelenleg a Nehézipari Minisztériummal,
— Vegyipari Dolgozók Szakszervezetével,
— MTESZ társegyesületeivel, éspedig az Agrártudományi Egyesülettel, a Gépipari Tudományos Egyesülettel és a Textilipari Egyesülettel folytatott együttműködés.

Igen szoros, rendszeres és eredményes kapcsolatot épített ki s tart fenn a TB a Szervezési és Vezetési Tudományos Társasággal.

Hangsúlyozva kell itt megemlíteni a MKE Elnökségét és Intéző Bizottságát, amelyek a TB-t, elismerve az Egyesületen belül betöltött fontos szerepét, megalakulásától mind máig támogatják és segítik.

A TB 25 éves tevékenységét az állandó megújulás, korszerűsítés jellemezte. Az adott időszak kívánalmainak megfelelően változtatta rendezvényeinek célját és irányát, irányította a figyelmet a legfontosabb problémákra és vont be ennek megfelelő új szakembereket a bizottság munkájába.

A jubileumi munkaülés

A TB megalakulásának 25. évfordulójáról 1978. november 29-én a Nehézipari Minisztériumban megtartott jubileumi munkaülésén emlékezett meg.

Az ünnepi ülést *dr. Preisich Miklós*, az MKE főtitkára nyitotta meg, aki köszöntötte az ülésen megjelent *dr. Csurgai Lajos* nehézipari miniszterhelyettest, *Tóth Gyulát*, a VDSZ titkárát, *Valkó Mártont*, az SZVT társelnökét, a vállalatok képviselőit és a TB jelenlevő alapító tagjait, akik a TB munkáját 25 évvel ezelőtt elindították.

Preisich Miklós elnöki megnyitójában röviden áttekintette a TB 25 évi működését és megállapította, hogy a Bizottság megalakításának gondolata, célkitűzése helyes volt és kiállta az idő próbáját.

Kijelentette, hogy a TB a Magyar Kémikusok Egyesülete műszaki-tudományos szemléletének a gazdasági szemlélettel való kiszélesítéséhez tevékenységével eredményesen hozzájárult. Ezt követően a főtitkár az alábbiakban ismertette a TB munkáját:

Önkéntes társadalmi munkájával elősegítette, hogy a korszerű műszaki-gazdasági módszerek gyakorlati alkalmazását a vegyipari vállalatok megismerjék. Értékes, előzetes információkat adott a soronkövetkező népgazdasági és vállalati feladatokhoz. Kiemelkedő munkát végzett a társadalmi bírálat szervezése terén. Ankétjain, nem egy alkalommal, a vegyipari vállalatok életében felmerült és átfogó rendezést kívánó kérdésekre hívta fel a vezető szervek figyelmét. Bátran vállalkozott a szakemberek tapasztalatainak, véleményeinek megismerésére, azok összegyűjtésére és publikálására. Különösen jelentősek voltak azon rendezvényei, amelyeknek célja volt, hogy a vegyipar táv-

lati fejlesztési koncepciójának egyes témaköreihez szakmai és társadalmi bírálatot nyújtsanak. Hangsúlyozta, hogy a Magyar Kémikusok Egyesülete egyidejűleg tudományos és ipari egyesület. Elengedhetetlen, hogy a műszaki és tudománypolitika a gazdaságpolitika szövetségesévé váljék. Az egyesület keretein belül ezek összhangjának megteremtéséhez a TB eddigi tevékenysége során eredményesen járult hozzá.

Az Egyesület Elnöksége nevében a TB 25 évi eredményes tevékenységéért elismerését tolmácsolta és gratulált a jubileumi alkalomhoz.

Az elnöki megnyitó után elsőnek *Tóth Gyula*, a VDSZ titkára üdvözölte a jubiláló TB-t.

Üdvözlő beszédében méltatta azt a munkát, amelyet a TB 25 éves működése alatt kifejtett. Nagyra értékelte azt a jó kapcsolatot, amely az 1953-ban alakult Szakszervezeti Műszaki Szakosztály és a Tervgazdasági Bizottság között létrejött és amely azóta is töretlenül fennáll. Hangsúlyozta az értelmiségi rétegek felé folytatott közös munka jelentőségét és hasznosságát. Az együttműködés igen eredményes volt az ötvenes évek közepén szervezett önköltségcsökkentő brigádmozgalom elindítása és a 60-as évek elején végrehajtott mérnöki munka hatékonyságának vizsgálata, felmérése területén. A közös akcióknál a TB kezdeményezéseivel és szakmai felkészültségével tűnt ki. A szakszervezet erre az együttműködésre a jövőben is igényt tart. Az összefogásra különösen szükség van a termelés hatékonyságának növelése, a szakmai-kulturális színvonal emelése érdekében.

A Nehézipari Minisztérium képviseletében *dr. Csurgai Lajos* miniszterhelyettes köszöntötte a Tervgazdasági Bizottságot. Elismeréssel és tisztelettel adózott azoknak a TB-tagoknak, aktíváknak, akik a gyárakban, kutató- és tervezőintézetekben, az államigazgatás hivatalaiban napi munkájukon túlmenően társadalmi munkát is végeztek. Kiemelte, hogy az aktívák társadalmi tevékenységükkel sokszor nyújtottak segítséget a Nehézipari Minisztériumnak a vegyipar fejlesztési irányainak megvitatásában, a vegyipar terveinek véleményezésében, az új gazdasági mechanizmus előkészítésében, végrehajtásában és továbbfejlesztésében. A TB összekötő kapocs volt a vegyipar gazdasági szakemberei és a vegyipar felső gazdasági vezetői között, és lehetővé tette a kölcsönös kötetlen, hivatali formáktól, alá- és fölérendeltségi viszonyoktól mentes véleménycserét. Jelentős szerepe volt a gazdasági ismeretek, és ami még fontosabb, a korszerű gazdasági szemlélet elterjesztésében. Ankétjai, vitafórumai a műszaki és gazdasági szakemberek nagy számát vonzották, nemzetközi részvételű konferenciáit még ma is emlegetik a baráti államok szakköreiben.

Megállapította, hogy a TB 25 éves tevékenysége hasznos volt és sok segítséget nyújtott az irányító munkához, amiért a minisztérium vezetőinek őszinte köszönetét tolmácsolta és a további munkához sok sikert kívánt.

Ezután, mint a MTESZ egyik tagegyesületének, a Szervezési és Vezetési Tudományos Társaságnak (SZVT) társelnöke, *Valkó Márton* üdvözölte a Tervgazdasági Bizottságot, jubileuma alkalmából. A jókívánságok tolmácsolása mellett utalt arra, hogy az Üzemszervezési Tudományos Egyesület megszűnése után a tervgazdasági vagy üzemgazdasági bizottságok megalakulása a MTESZ tagegyesületeiben, így a Magyar Kémikusok Egyesületében is, a fejlődés szükségszerű következménye volt. Ma már elmondható, hogy szerencsés utat jelölt meg a MTESZ Elnöksége e szükségszerű fejlődés számára a szakmai egyesületek bizottságainak munkájában. Ezzel megvalósulhatott a vezetés, szervezés és velük ölelkező számos tudományterület „két lábon állása", mert mind specifikus, mind általános vonásaik harmonikus egységben váltak művelhetővé. A feladat ellátásában a TB elismerésre méltó módon részt vett. Az SZVT a célkitűzések tömeges megvalósításához igyekszik mozgósítani a társadalmi segítő erőket: a szakembereket. Szívesen társult s társul a jövőben is a szakmai egyesületekkel — így a Magyar Kémikusok Egyesületével is — bármilyen célravezető akcióban.

A köszöntők után *Balassa János*, a TB alelnöke „A vegyipar fejlesztése — gazdasági szempontból és *dr. Bontó László*, a TB elnöke „A hosszú távú fejlesztés főirányai a vegyiparban" címmel tartottak előadást. A két előadást lapunkban teljes szövegükkel közöljük (Magyar Kémikusok Lapja: *34*, 242, 247 1979.).

A két előadást követő együttes vitában elsőnek *dr. Zányi Jenő*, az EGYT gazdasági igazgatóhelyettese, *Balassa János* előadásához kapcsolódóan szólt a vegyiparnak a népgazdaság eredményeinek kialakításában képviselt szerepéről, fontosságáról. Elmondotta, hogy visszafogott fejlesztési ütem mellett kell végrehajtani olyan termelés- és termékszerkezet-átalakítást, melyet a fokozott tempójú fejlesztés körülményei között lényegesen könnyebb lenne megvalósítani. Az előadó megállapítása szerint a vegyiparban a termelés 45%-át reprezentálja azoknak a termékeknek termelése, melyeket csak további ráfordítások árán lehet versenyképessé tenni. A feladatok megoldása tekintélyes erőforrást igényelne, ennek hiányában a fokozatosság elvét kell alkalmazni, azaz szelektív feladat meghatározására és koncentrált végrehajtásra van szükség a gazdálkodás valamennyi szintjén. Az előadás méltán hivatkozott a készletgazdálkodásunk jelenlegi hiányosságaira, alacsony színvonalára. A felgyülemlett készletekben olyan erőforrástöbblet van ma elrejtve, melynek felszabadítását joggal lehetne a gazdálkodási problémák megoldásában egyik kulcskérdésnek nevezni.

Hegedűs Tibor, a Veszprémi Vegyipari Egyetem tagozatvezetője felszólalásában felhívta a figyelmet arra, hogy a kemizálás az elmúlt évtizedekben gyorsabban fejlődött, mint maga a vegyipar, és ez a tendencia tartósnak igérkezik. Velejárója az, hogy a vegyianyag-import aránynövekedése egyre fokozódó népgazdasági feszültséget kelt. Másik fontos kérdés, hogy a vegyipar fejlesztésének feladatai új módon vetik fel a káderkérdéseket is. Az üzemeknek olyan vegyészmérnökökre van szüksége, akik a jelenleginél sokkal jobban értenek a vezetéshez, a szervezéshez, a gazdálkodáshoz és a kereskedelemhez. Az elmúlt években megvalósult

a szervező vegyészmérnökök közvetlen, posztgraduálisan pedig a gazdasági mérnökök és a szervező szakmérnökök képzése, de nem történt előrelépés a kereskedelmi szakismeretekkel széles körűen rendelkező vegyészmérnökök képzése terén. Javasolta, hogy az MKE tűzze napirendre a két kérdést.

Vágó György, a Magyar Gyógyszeripari Egyesülés elnökhelyettese, hozzászólásában a gyógyszeripar előtt álló fejlesztési célkitűzésekkel foglalkozott. A gyógyszeripar biztosítja a népgazdasági termelés 2%-át, exportjának mintegy 5%-át. 1990-re a hosszú távú fejlesztési tervek alapján termelését több mint háromszorosára kell emelnie. Ez mind a fejlesztés, mind külgazdaság területén — a kettő között szinergizmus van — számos feladat megoldását kívánja meg. A kutatásban nagyfokú koncentrálás, technológiai vonalon elektronikus vezérléses folyamatos eljárások megvalósítása, a gyógyszerkiszerelés területén fokozott automatizálás, végül a számítógépeknek az iparvezetésben, a gyógyszerek fogyasztása alakulásának és hatásának értékelésében való széles körű alkalmazása a legfontosabb feladatok.

A hozzászólásokra *dr. Bontó László* és *Balassa János* válaszoltak.

Az ünnepi ülés elnöki zárszavában *dr. Preisich Miklós* annak a kívánságának adott kifejezést, hogy a TB végezze a feladatait ugyanolyan lendülettel és eredményességgel, mint amilyen 25 évvel ezelőtt az alapítási évek lendülete és eredményes sége volt. Törekedjék a TB, hogy 5—10 éven belül társadalmi munkában elkötelezett széles látókörű, jól képzett utánpótlás álljon rendelkezésre fontos tevékenységéhez. Ez az utánpótlás azután a TB munkáját tovább tudja fejleszteni, hogy majdan a TB ötvenéves évfordulóján újabb sikerekről számolhasson be.

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 1.

РЕЗЮМЕ

В работе дан обзор главных черт 25-летней деятельности Планово-экономической Комиссии образовавшейся в рамках Общества Венгерских Химиков в 1953. г. Автор занимается установками и заданиями Планово- экономической Комиссии, далее ознакомляет читателей мероприятиями Комиссии организованными до сего времени, и темами ее общественной деятельности. В конце дан отчет о юбилейной рабочей сессии Комиссии происходившей в Министерстве тяжелой индустрии 29-ого ноября 1978. г., и подитожено содержание юбилейных докладов и последующих выступлений.

SUMMARY

A general review is given about the 25 year activity of the Committee of Planned Economy that was set up within the Hungarian Chemical Society in 1953. The intentions and tasks of the Committee as well as a brief thematics of its programs and social events are outlined. The jubilee session of the Committee held in the Ministry of Heavy Industry on november 29, 1978 is reported. Short abstract of the opening addresses and the contributions at this meeting are presented.

Szelektív redukciók hidridekkel I.

HAJÓS ANDOR*

Bevezetés

A hidridekkel végzett redukciók jelentősége a legutóbbi időben erősen megnövekedett nemcsak a szerves laboratóriumban, hanem a szerves vegyiparban is. Ennek oka, hogy a gyakorlati szempontból fontos hidridek gazdaságos ipari előállítását megoldották, így elhárult annak akadálya, hogy pl. a gyógyszeriparban a redukciók technológiájának korszerűsítésénél e *regio-* és *sztereoszelektív* redukálószerekre térjünk át. Elég itt a hidridekkel végzett redukciók jelentőségére rámutatni pl. a prosztaglandinok szintézisénél.

Eddig közel száz különböző hidriddel írtak le redukciókat, de a fejlődés nem állt meg, és e tárgykörből egyre újabb közlemények jelennek meg jelenleg is. Így fontos feladata e terület művelőjének, hogy e rohamos fejlődésről minél gyakrabban beszámoljon [1].

Hidridekkel a legtöbb funkciós csoport enyhe körülmények között redukálható. Többnyire *regioszelektív* redukcióra törekszünk, vagyis a redukálószer és a kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával több funkciós csoport közül csak az egyiket kívánjuk megredukálni, prokirális csoporesetén pedig *sztereoszelektív* redukcióra törekszünk. *Királis hidridek* alkalmazásával aszimmetrikus redukciók hajthatók végre.

A hidrides redukciók mechanizmusáról eddig még csak keveset tudunk: nukleofil vagy gyökös szubsztitúció esetében rögtön a kívánt reakciótermék képződik, míg nukleofil addíció esetén aprotikus közegben először addukt (komplex) keletkezik, amelyet a redukciótermékké protonolízissel lehet átalakítani.

Alkáli- és alkáliföldfém-hidridek

Az alkáli- és alkáliföldfém-hidridek, bár a reakcióelegyben, amely többnyire tetrahidro-furán, gyakorlatilag nem oldódnak, sok esetben szintén felhasználhatók szelektív redukciókhoz.

Lítium-hidrid katalitikus mennyiségű lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)] jelenlétében a halogénalkánokat a megfelelő alkánokká redukálja [2]:

$$R-X+LiH \xrightarrow{Li\,Al\,H_4} R-H+LiCl.$$

A reakció a következőképpen zajlik le:

$$R-X+LiAlH_4 \rightarrow R-H+LiX+AlH_3$$

$$AlH_3+LiH \rightarrow LiAlH_4$$

* Gyógyszerkutató Intézet, Budapest

Lítium-deuterid segítségével hasonló módon lítium-[tetradeuterido-aluminát(III)] jelenlétében deutero-alkánok állíthatók elő.

Nátrium-hidrid, minthogy olajos diszperzió alakjában könnyen hozzáférhetővé vált, az utóbbi időben szintén bevezették mint szelektív redukálószert. Savkloridokat aldehidekké, bizonyos esetekben észtereket, aldehideket és ketonokat pedig alkoholokká redukál. Az utóbbi reakció különösen vas(II)- vagy vas(III)-klorid, illetve nikkel-acetát jelenlétében hajtható végre jó termeléssel. Ez a módszer egyébként alkéneknek és alkineknek telített szénhidrogénekké való átalakítására is alkalmas [3, 4, 5]. Ezenkívül a nátrium-hidridet még kinolinnak és izokinolinnak az 1,2-dihidro-származékokká, azidoknak primér aminokká, diszulfidoknak tiolokká, benzil-halogenideknek és aril-jodidoknak a megfelelő szénhidrogénekké való redukciójára is használták [6].

Nátrium-deuterid hasonlóan alkalmazható deuterált vegyületek előállítására.

Magnézium-hidrid aldehideket, ketonokat, savkloridokat és észtereket a megfelelő alkoholokká, halogén-alkánokat és aril-jodidokat pedig szénhidrogénekké redukál, alkének, alkinek és nitrobenzol pedig nem reagálnak [7].

A bórcsoport hidridjei

A bórcsoport hidridjei a legrégebben ismert és legfontosabb szelektív redukálószerek közé tartoznak, a gyakorlatban a bór és alumínium egyszerű, komplex és organofém-hidridjei kerültek bevezetésre. Ezek részben a levegő oxigénjével és nedvességtartalmával reagálnak, ilyenkor a redukciókat nitrogén alatt kell végezni.

Egyszerű és organofém-hidridek

Diborán nátrium-[tetrahidrido-borát(III)]-ból és bór-trifluorid-éterátból állítható elő tetrahidrofuránban [8]:

$$3\,NaBH_4+4\,BF_3 \rightarrow 2\,B_2H_6+3\,NaBF_4.$$

Elsősorban karbonsavaknak a megfelelő alkoholokká való szelektív redukciójára használják, mivel más funkciós csoportot lassabban redukál [9]. Észter-, nitril- nitro-, epoxid- és halogén-csoportok jelenlétében lehet ezt a módszert sikeresen alkalmazni, de keton- és amid-csoportok is rendszerint nehezebben reagálnak mint a karboxil-csoport. Az említett csoportokat tartalmazó vegyületek, vala-

mint laktámok, imidek és hidrazidok teljes redukciójához többnyire már erélyesebb körülmények szükségesek [10, 11].

Diborán mint *Lewis*-sav az éter típusú oldószereket is megtámadja, acetálokat és ketálokat éterekké redukál [12]. Hidroxil-aminok könnyen előállíthatók alkil-nitronát-sókból vagy oximokból diboránós redukció segítségével [13, 14]:

$$R_2C{=}NO_2^- \xrightarrow{B_2H_6} R_2CH{-}NH{-}OH \xleftarrow{B_2H_6} R_2C{=}N{-}OH.$$

Oximino-észterek diboránnal hidroxámsavakká [15], vinil-aziridinek allil-aminokká rendeződnek át [16].

Diborán erélyes körülmények között szerves hidrazinok N—N-kötését is elhasítja [10]. Imidazolidineket etilén-diaminokká nyit fel [17], izatinokat, oxindolokat és indolokat pedig indolinokká redukál [18].

Bór-trifluorid-éterát jelenlétében aromás ketonok és kinonok a megfelelő szénhidrogénekké redukálhatók [18].

Diborán gyorsan reagál alkénekkel és alkinekkel a megfelelő organo-boránok képződések közben (hidrobórozás), amelyek propionsavval forralva alkánokat, illetve alkéneket adnak [19].

Bisz(3-metil-2-butil)-borán laktonokat a megfelelő félacetálokká redukál [20]. Konjugált diének hidrobórozás, majd propionsavas forralás segítségével szelektíven ciszeninekké, illetve cisz, cisz-diénekké redukálhatók [21].

Diizopino-kamfeil-borán mint királis reagens ketonok és *Schiff*-bázisok aszimmetrikus redukciójára alkalmas [22, 23].

9-Borabiciklo[3,3,1]nonán konjugált aldehideket és ketonokat szelektíven a megfelelő allil-alkoholokká redukál. A karboxil- és észter-csoportokat csak nehezen támadja meg [24, 25].

2,3-Dimetil-2-butil-borán karbonsavakat aldehidekké redukál. Aldehidek és ketonok gyorsan, észterek és laktonok pedig lassan reagálnak. Amidok és nitrilek nagyon lassan aldehidekké redukálhatók [26].

1,3,2-Benzodioxa-borol aldehideket ketonokat és karbonsavakat gyorsan alkoholokká redukál, az észtereket ezzel szemben csak erélyes körülmények között támadja meg. Érdekes módon a karbonsavsókat, szemben a diboránnal, szintén megredukálja a megfelelő alkoholokká. Más hidridekkel szemben a diszulfidokat nem hasítja el [27]. Alifás ketonok tozil-hidrazonjait a megfelelő alkánokká redukálja [28].

Alumínium-hidrid lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-ból és tömény kénsavból állítható elő tetrahidro-furánban [29]:

$$2\,LiAlH_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,AlH_3 + Li_2SO_4 + 2\,H_2.$$

Karbonsavakat, savkloridokat, savanhidrideket, észtereket, aldehideket és ketonokat jó hozammal a megfelelő alkoholokká redukál. A konjugált aldehideket és ketonokat szelektíven a megfelelő allil-alkoholokká redukálja. Az epoxidokat többnyire a magasabban szubsztituált helyen nyitja fel. Nitrovegyületek, azo-benzol és azoxi-benzol csak lassan reagálnak. Ketoximok főképpen primér aminokat adnak. Enaminok szelektíven alkénekké redukálhatók [29, 30, 31].

Diizobutil-alumínium-hidrid a karbonsavakat és észtereket alacsony hőfokon a megfelelő aldehidekké redukálja, α, β-telítetlen-γ-laktonokból pedig a megfelelő furánok nyerhetők. Enoléterekből alkének, allil-éterekből pedig ciklopropánok képződnek. Ortoészterekből acetálokat, acetálokból étereket, éterekből pedig alkánokat kaphatunk. Alifás nitrovegyületekből N-izobutil-aminok képződhetnek [32].

Bisz(4 - metil - 1 - piperazinil)-alumínium-hidrid karbonsavakat, észtereket és amidokat a megfelelő aldehidekké redukál [33].

Koordinációs komplexek

A gyakorlatban eddig diboránnak és származékainak aminokkal és éterekkel képzett koordinációs komplexei kerültek alkalmazásra. Az aminboránok pl. amin-hidrokloridokból állíthatók elő lítium-[tetrahidrido-borát(III)]-tal [34]:

$$R_{3-n}H_nN \cdot HCl + LiBH_4 \rightarrow R_{3-n}H_nN{:}BH_3 + LiCl + H_2.$$

Előnyük, hogy vizes, sőt savanyú közegben is alkalmazhatók.

Trimetilamin-borán és *piridin-borán* pl. heterociklikus gyűrűket is redukálnak [35, 36].

Dimetilszulfid-borán diborán helyett alkalmazható redukciókhoz. Konjugált aldehidek és ketonok allil-alkoholokká, illetőleg aromás szénhidrogénekké redukálhatók [37].

Tetrahidro-pirán-diklórborán alifás szulfoxidokat pillanatszerűen szulfidokká redukál [38].

Komplex fém-hidridek

A komplex fémhidridek a leggyakrabban használt redukálószerek közé tartoznak. A gyakorlatban eddig tetrahidrido-borátok és tetrahidrido-aluminátok, illetőleg ezek származékai kerültek alkalmazásra.

Lítium-[tetrahidrido-borát(III)] nátrium-[tetrahidrido-borát(III)]-ból és lítium-kloridból állítható elő [39]:

$$NaBH_4 + LiCl \rightarrow LiBH_4 + NaCl.$$

Észtereket, aldehideket és ketonokat a megfelelő alkoholokká redukál, a karboxi-, amid- és nitril-csoportokat, valamint a nitro- és halogén-vegyületeket viszont gyakorlatilag nem támadja meg [40].

Lítium-[trietil-hidrido-borát(III)] erősen nukleofil hidrid, amely epoxidok, alifás halogenidek és tozilátok redukciójára alkalmas [41, 42]. Alumínium-*terc*-butoxid jelenlétében éterkötéseket is felhasít [43].

Lítium-[tri(szek-butil)-hidrido-borát(III)] térigényes, ezért igen sztereoszelektív redukálószer [44].

Nátrium-[tetrahidrido-borát(III)] nátrium-hidridből és bórsav-trimetilészterből állítható elő 250 °C-on [45]:

$$4\,NaH + B(OCH_3)_3 \rightarrow NaBH_4 + 3\,NaOCH_3.$$

Az egyik legfontosabb redukálószer. Protikus hidroxiltartalmú közegben aldehideket, ketonokat és egyes észtereket a megfelelő alkohollá, egyes laktonokat diolokká, ciklikus savanhidrideket laktonokká, enolésztereket és savazidokat alkoholokká redukál. Peroxidokból, hidroperoxidokból, ozonidokból és oximokból is többnyire alkoholokból képződnek [46]. Imidsavészter-tetrafluoroborátokból és nitriliumsókból aminok nyerhetők [47, 48]. A nitro-csoport protikus közegben nem redukálódik, aromás nitro-vegyületeknél azonban a gyűrűt bizonyos esetekben megtámadja. *Schiff*-bázisok *szek*-aminokká redukálhatók; enaminokból telített aminokat, heterociklikus imonium-sókból pedig *terc*-aminokat kaphatunk. Tozil-hidrazonokból és diazónium-tetrafluoroborátokból a megfelelő szénhidrogének képződnek, tiocianátokból és diszulfidokból tiolokat nyerünk. Ha S_N-1-reakció lehetséges, alkil-halogenidek a megfelelő alkánokká redukálhatók [49].

Apoláris-aprotikus oldatban az aldehid-csoport szelektíven redukálható a keton-csoport mellett, savkloridok is alkoholokká redukálhatók ebben a közegben [46]. Primér alkil-halogenidek S_N-2-reakcióban alkánokat adnak [50]. Dipoláris-aprotikus közegben aromás nitro-vegyületek a megfelelő azoxi-vegyületekké [51], alkil-halogenidek pedig alkánokká redukálhatók [50]. Piridinben szubsztituált karbamidok formamidinekké, illetőleg formamidokká alakulnak át [52].

Új felismerés, hogy nátrium-[tetrahidrido-borát-(III)]-tal karbonsavakban, elsősorban ecetsavban, igen szelektív redukciók hajthatók végre, aldehidek pl. ketonok jelenlétében szelektíven redukálhatók [53]. Az új módszer lehetővé teszi aminok reduktív alkilezését [54]. Amidok és nitrilek egy mól ecetsav, illetőleg trifluor-ecetsav jelenlétében redukálva a megfelelő aminokat adják [55, 56].

A nátrium-[tetrahidrido-borát(III)] redukálóképessége *alumíniumklorid* [57] vagy *bór-trifluorid-éterát* [58] hozzáadásával erősen fokozható. Kénnel reagáltatva is érdekes redukálószer képződik [59].

Nátrium-[tetradeuterido-borát(III)] deuterált vegyületek előállítására alkalmazható [46].

Nátrium-[ciano-trihidrido-borát(III)] aldehideket és ketonokat csak savanyú közegben redukál. Ezért utóbbiak e reagens segítségével semleges vagy gyengén lúgos közegben reduktív aminezésnek vethetők alá. Oximok hidroxil-aminokká, enaminok aminokká, tozil-hidrazonok és alkil-halogenidek pedig alkánokká redukálhatók. Karboxi-, észter-, amid-, nitril-, epoxid- és nitro-csoportokat nem támad meg [60].

Kálium-[tetrahidrido-borát(III)] a megfelelő nátriumsóval analóg redukáló tulajdonságokkal rendelkezik [61].

Kálium-[tri-(szek-butil)-hidrido-borát(III)] és *kálium-[hidrido-triizopropoxo-borát(III)]* magas térigényük miatt igen sztereoszelektív redukálószerek [62].

Lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)], a klasszikus komplex fémhidrid, lítium-hidridből és alumínium-kloridból állítható elő éterben [63]:

$$4\,LiH + AlCl_3 \rightarrow LiAlH_4 + 3\,LiCl.$$

Igen kevéssé szelektív, mivel úgyszólván az összes poláris funkciós csoportot megtámadja. Éterek, acetálok, ketálok, alkének és alkinek többnyire nem reagálnak [64].

A lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)] szelektivitása növelhető, redukálótulajdonságai pedig megváltoztathatók *Lewis*-savak hozzáadásával. *Alumínium-klorid* jelenlétében pl. aril-aldehidek, ketonok és alkoholok a megfelelő szénhidrogénekké redukálódnak [65], epoxidok lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-tal ellentétben a kevésbé szubsztituált alkohollá nyílnak fel [66], acetálok, ketálok és hemitioketálok pedig a megfelelő étereket adják [67]. Tiol-észterekből szulfidok nyerhetők ezzel a módszerrel [68], vagy pedig *bór-trifluorid-éterát* jelenlétében [69].

Más *Lewis*-savat, pl. titán(IV)-kloridot alkalmazva, tioacetálok, tioketálok és szulfidok szénhidrogénekké redukálhatók [70].

Lítium-[tetradeuterido-aluminát(III)] deuterált vegyületek előállítására szolgál [66].

Lítium-[hidrido-trimetoxo-aluminát(III)] az alábbi egyenlet szerint állítható elő [71]:

$$LiAlH_4 + 3\,H_3C-OH \rightarrow LiAlH(OCH_3)_3 + 3\,H_2.$$

Más alkoxi-hidridek is analóg módon nyerhetők. A reagens igen erélyes redukálószer. Mivel tetrahidro-furánban erősen asszociálva van, ebben az oldószerben a magas térigény miatt sztereoszelektív redukciókhoz használható.

Lítium-[dietoxo-dihidrido-aluminát(III)] N,N-dimetil-amidokat a megfelelő aldehidekké alakít [72].

Lítium-[trietoxo-hidrido-aluminát(III)] nemcsak az N,N-dimetilamidokat, hanem a nitrileket is aldehidekké redukálja [72, 73].

Lítium-[tri-(terc-butoxo)-hidrido-aluminát(III)] a prokirális ketonokat sztereoszelektíven redukálja a megfelelő alkoholokká, savkloridokat és fenilésztereket pedig aldehidekké alakít [74].

Királis ligandumokkal, pl. cukrokkal képzett alkoxo-hidrido-aluminátok aszimmetrikus redukciókhoz alkalmazhatók [75].

Nátrium-[tetrahidrido-aluminát(III)] igen egyszerű módon az elemekből állítható elő [76]:

$$Na + Al + 2\,H_2 \rightarrow NaAlH_4.$$

Többnyire a megfelelő lítiumsóval analóg módon reagál, de több esetben is annál előnyösebben alkalmazható. Így észtereket, N,N-dimetilamidokat és aromás nitrileket alacsonyabb hőfokon aldehidekké, piridinium-sókat és aril-kloridokat pedig magasabb hőfokon *transz*-5-amino-1,3-pentadiénekké, illetve aromás szénhidrogénekké redukál.

Nátrium-[dihidrido-bisz(2-metoxietoxo)-aluminát (III)] az előbbi reagenssel analóg módon készíthető [77]:

$$Na + Al + 2\ H_3CO-CH_2-CH_2-OH + H_2 \rightarrow NaAlH_2(OCH_2-CH_2-OCH_3)_2.$$

Igen erélyes redukálószer, amely 200 °C-ig alkalmazható. Aromás aldehidek, ketonok, karbonsavak, karbonsavsók, észterek és karbinolok, amelyek elektronküldő szubsztituenseket tartalmaznak, szénhidrogéneket adnak, szulfonamidok pedig felhasíthatók a reagenssel [78].

Szilánok és sztannánok

A szervetlen és szerves szilánokat csak a legutóbbi időben kezdték alkalmazni, mint szelektív redukálószereket. Minthogy könnyen hozzáférhető és kedvező tulajdonságokkal rendelkező anyagok, várható, hogy alkalmazási körük tovább fog terjedni. A sztannánok csoportjából eddig a szerves sztannánok kerültek bevezetésre.

Szervetlen szilánok

Triklór-szilán a levegőn öngyulladó folyadék, amely ferro-szilíciumból és sósavgázból 350 °C-on állítható elő [79]. Aldehidek és ketonok megfelelő körülmények között többnyire alkoholokká redukálhatók, de nem enolizáló aromás aldehidek és ketonok *terc*-amin jelenlétében a megfelelő szénhidrogénekké alakíthatók át [80]. Hasonlóképpen aromás karbonsavak is metil-származékokká redukálhatók ezzel a módszerrel, észter-, nitro- és halogén-csoportok viszont nem reagálnak [81]. Alifás észterek, laktonok és acetálok fotokémiai reakcióban a megfelelő étereket adják [82, 83]. Amin-oxidok *terc*-aminokká, diklór-foszfinok *prim*-foszfinokká, foszfinsav-kloridok *szek*-foszfinokká és foszfin-oxidok *terc*-foszfinokká redukálhatók [84]. Az utóbbi reakció aromás keton-csoport mellett szelektíven megy végbe [85]. Aromás szulfoxidok a megfelelő szulfidokká, alifás szulfoxidok pedig főképpen merkaptálokká alakulnak át [86]. Halogenidek megredukálhatók *terc*-aminok jelenlétében, halogén-ketonok és észterek bizonyos esetekben szelektíven dehalogénezhetők [87].

Hexaklór-diszilán amin-oxidokat *terc*-aminokká, foszfin-oxidokat *terc*-foszfinokká és aromás szulfoxidokat szulfidokká redukál. Királis foszfin-oxidokkal a reakció triklór-szilán esetében retenció közben, hexaklór-diszilán esetében pedig inverzió közben megy végbe [88].

Szerves szilánok

A szerves szilánok a levegőn stabilis, a nedvességnek, híg savaknak és lúgoknak ellenálló vegyületek, így a velük való munka igen egyszerű. Alkil- és aril-szilánok a megfelelő klór-szilánokból lítium-[tetrahidrido-aluminát(III)]-tal állíthatók elő [89]:

$$4\ R_xSiCl_{(4-x)} + (4-X)LiAlH_4 \rightarrow 4\ R_xSiH_{(4-x)} + (4-X)LiCl + (4-X)AlCl_3.$$

Jelzett organoszilánok hasonlóképpen nyerhetők.

Trialkil-szilánok triklór-szilánból és a megfelelő *Grignard*-vegyületből is előállíthatók [79]:

$$HSiCl_3 + 3\ R-MgCl \rightarrow R_3SiH + 3\ MgCl_2.$$

A fenti módszerekkel előállítható reagensek közül a gyakorlatban többnyire a *trietil-szilánt*, a *(n-butil)-szilánt*, a *trifenil-szilánt*, a *difenil-szilánt* és a *fenil-szilánt* használják.

Ipari méretekben is könnyen hozzáférhető organoszilán-oligomer a *poli(metil-hidrido-sziloxán)*, amely metil-diklór-szilánnak trimetil-klórszilán jelenlétében való hidrolízisével állítható elő [90].

A szerves szilánok csak aktiválás esetén lépnek reakcióba. Többnyire trifluor-ecetsavban dolgozva proton-katalízist alkalmazunk, de más katalizátorok, valamint a magas hőfokon való termikus aktiválás is alkalmazhatók.

Aldehidek és ketonok vizes-savas oldatban többnyire alkoholokat adnak, de emellett szimmetrikus éterek, alkoholos oldatban pedig vegyes éterek is képződnek [91]. Reakcióképes karbéniumionok képződése esetén a redukció tovább halad, és a megfelelő szénhidrogének nyerhetők. Kalkonokból pl. trifluor-ecetsavban megfelelő mennyiségű organoszilánt alkalmazva telített ketonok, telített alkoholok és szénhidrogének egyaránt előállíthatók [92]. Kinonok és az olyan alkoholok és éterek, amelyek mint köztiterméket reakcióképes karbénium-kationokat adnak, szénhidrogénekké redukálhatók. Az ehhez a típushoz tartozó acetálok étereket szolgáltatnak [92].

Karbonsavak és észterek nem reagálnak szerves szilánokkal, savkloridok viszont palládium-csontszén-katalizátor jelenlétében aldehideket [93], savfluoridok pedig termikus aktiválás esetén észtereket adnak [94]. Amidok és nitrilek nem reagálnak, N-alkil-nitriliumsók viszont aldehidekké redukálhatók [95]. N-karbobenzoxi-aminosavak és -peptidek palládium(II)klorid jelenlétében a szabad vegyületeket adják [96].

Nitro-csoportok szerves szilánokkal redukálhatók [90]. *Schiff*-bázisok csak bizonyos esetekben reagálnak *szek*-aminok képződése közben. 2-Alkil-indolok indolinokká, tiofének pedig tetrahidro tiofénekké telíthetők. Diszulfidok tiolokat adnak [92].

Foszfinok igen egyszerűen előállíthatók, a kiindulási anyagnak szerves szilánokkal való hevítése útján, amikor a kívánt termék kidesztillál a reakcióelegyből. Foszfonsav-észterekből és diklór-foszfinokból *prim*-foszfinok; foszfinsavakból, foszfinsav-észterekből, foszfinsav-kloridokból és klór-foszfinokból *szek*-foszfinok; foszfin-oxidokból pedig *terc*-foszfinok nyerhetők [84].

Alkil-halogenidek csak alumínium-klorid jelenlétében reagálnak szerves szilánokkal, aril-halogenidek pedig egyáltalán nem reagálnak [79].

Alkének abban az esetben telíthetők szerves szilánokkal trifluor-ecetsavban, amennyiben képesek reakcióképes karbénium-ionná protonálódni [92].

Szerves sztannánok

Az ón szerves hidridjei közül a gyakorlatban leginkább a trialkil- és a triaril-szannánok haszná-

latosak, előállításuk a következő egyenlet szerint történik [89, 97]:

$$4\ R_3SnCl + LiAlH_4 \rightarrow 4\ R_3SnH + LiCl + AlCl_3.$$

Leggyakrabban a *trietil-sztannánt*, a *tri-(n-butil)-sztannánt* és a *trifenil-sztannánt* alkalmazzák. Ezek a vegyületek jóval érzékenyebbek, mint a megfelelő szilícium-vegyületek, többnyire szabad gyökös mechanizmusú reakcióikat pedig iniciálni kell.

Aldehidek és ketonok csak bizonyos esetekben redukálhatók, a módszer előnye, hogy nincs szükség a komplex protonolízisére [97]:

$$\rangle CO + 2\ R_3SnH \rightarrow \rangle CH-OH + R_3Sn-SnR_3.$$

Konjugált ketonokból telített ketonok nyerhetők. Karbonsavak, amidok és nitrilek nem redukálódnak, észterek is csak erélyes körülmények között, többnyire szénhidrogének képződése közben reagálnak. Savhalogenidek aldehideket és észtereket szolgáltatnak. Klór-hangyasav-észterek a megfelelő hangyasav-észtereket adják, benzil-észterek esetében azonban a benzil-csoport is lehasad [98]. Izonitrilekből szénhidrogének, izocianátokból formamidok képződnek [97].

Aromás nitro- és nitrozó-vegyületek lépcsőzetesen redukálhatók, míg *Schiff*-bázisok *szek*-aminokat adnak. Diazóniumsók a megfelelő aromás szénhidrogéneket szolgáltatják [99]. Alkoholoknak szénhidrogénekké való átalakítására szolgál a megfelelő tiobenzoesav- vagy S-metil-ditioszénsav-észterek trialkil-sztannánnal való redukciója [100].

Nitro- és nitrozó-vegyületek, *Schiff*-bázisok és enaminok a megfelelő aminokat adják, azobenzol pedig anilint szolgáltat [104, 105]. Tioketonok és aktivált alkil-halogenidek a megfelelő szénhidrogénekké, α-bróm-ketonok és α-bróm-észterek pedig szelektíven a megfelelő halogénmentes vegyületekké redukálhatók [103, 107].

Tetrametil - ammónium - [hidrido - tetrakarbonil - ferrát(0)], amely vas-pentakarbonilból és tetrametil-ammónium-bromidból vizes kálilúggal állítható elő, a savkloridokat diklórmetánban a megfelelő aldehidekké redukálja [108].

Komplex réz-hidridek

Az elmúlt időben a réz(I)-hidrid több komplex származékát állították elő, és alkalmazták szelektív redukciókhoz. Elsősorban karbonil-csoportokkal konjugált kettős kötések és halogén-vegyületek szelektív redukciójára alkalmazták őket [109, 110].

A közlemény az irodalmat 1978 közepéig tartalmazza.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

A szerves sztannánok legfontosabb alkalmazási területe a halogén-vegyületek hidrogénolízise szénhidrogénekké, amely keton-, észter-, amid- és nitril-csoportok jelenlétében szelektíven hajtható végre [97].

Az ón szerves dihidridjei közül a di-(*n*-butil)-sztannán igen erélyes reagens, amely aldehideket és ketonokat már szobahőfokon is a megfelelő alkoholokká redukál [101].

Karbonil-fémhidridek

A karbonil-fémhidridek ipari szempontból igen fontos vegyületek. Az oxoszintézisben való szerepük pl. közismert. A következőkben a laboratóriumokban szelektív redukciókhoz leginkább alkalmazott *kálium-* és *nátrium-[hidrido-tetrakarbonil-ferrát(0)]* fontosabb reakcióit ismertetjük. Előállításuk alkoholos oldatban vas-pentakarbonilból történik [102]:

$$Fe(CO)_5 + 3\ KOH \rightarrow KFeH(CO)_4 + K_2CO_3 + H_2O.$$

A reagens előnyösen alkalmazható ioncserélő gyantára felvitt alakban [103].

Aldehidek és ketonok, a reagenst a szokásos körülmények között alkalmazva, nem redukálódnak meg, így velük aktív metilén- és szabad aminocsoportok reduktíve alkilezhetők [102, 104]. Konjugált aldehidek, ketonok, észterek és nitrilek telítődnek, 3-alkilidén-2,4-pentán-dionoknál etanolos oldatban reduktív dezacetilezés is végbemegy [105]:

$$R-CH=C(CO-CH_3)_2 \xrightarrow{KFeH(CO)_4} R-CH_2-CH_2-CO-CH_3.$$

IRODALOM

[1] *Hajós A.*: Complex Hydrides and Related Reducing Agents in Organic Synthesis, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.

[2] *Johnson, J. E.—Blizzard, R. H.—Carhart, H. W.*: J. Amer. Chem. Soc. *70*, 3664 (1948).

[3] *Fujisawa, T.—Sugimoto, K.—Ohta, H.*: J. Org. Chem. *41*, 1667 (1976).

[4] *Fujisawa, T.—Sugimoto, K.—Ohta, H.*: Chem. Lett. 1976, 581.

[5] *Brunet, J. J.—Mordenti, L.—Lonbinoux, B.—Caubère, P.*: Tetrahedron Lett. 1977, 1069.

[6] *Nelson, R. B.—Gribble, G. W.*: J. Org. Chem. *39*, 1425 (1974).

[7] *Ashby, E. C.—Lin. J. J.—Goel, A. B.*: J. Org. Chem. *43*, 1557 (1978).

[8] *Brown, H. C.—Murray, K. J.—Murray, L. J.—Snower, J. A.—Zweifel, G.*: J. Amer. Chem. Soc. *82*, 4233 (1960).

[9] *Yoon, N. M.—Pak, C. S.—Brown, H. C.—Krishnamurthy, S.—Stocky, T. P.*: J. Org. Chem. *38*, 2786 (1973).

[10] *Feuer, H.—Brown, F.*: J. Org. Chem. *35*, 1468 (1970).

[11] *Süess, R.*: Helv. Chim. Acta. *60*, 1650 (1977).

[12] *Bolker, H. I.—Fleming, B. I.*: Can. J. Chem. *53*, 2818 (1975).

[13] *Feuer, H.—Bartlett, R. S.—Vincent, B. F.—Anderson, R. S.*: J. Org. Chem. *30*, 2880 (1965).

[14] *Feuer, H.—Vincent, B. F.—Bartlett, R. S.*: J. Org. Chem. *30*, 2877 (1965).

[15] *Ganem, B.*: Tetrahedron Lett. *1976*, 1951.

[16] *Chaabouni, R.—Laurent, A.—Marquet, B.*: Tetrahedron Lett. 1976, 757.

[17] *Northrop, R. C.—Russ, P. L.*: J. Org. Chem. *40*, 558 (1975).

[18] *Monti, S. A.—Schmidt, R. R.*: Tetrahedron *27*, 331 (1971).

[19] *Brown, H. C.—Murray, K.*: J. Amer. Chem. Soc. *81*, 4108 (1959).

[20] *Brown, H. C.—Bigley, D. B.—Arora, S. K.—Yoon, N. M.:* J. Amer. Chem. Soc. 92, 7161 (1970).
[21] *Zweifel, G.—Polston, N. L.:* J. Amer. Chem. Soc. *92*, 4068 (1970).
[22] *Varma, K. R.—Caspi, E.:* Tetrahedron *24*, 6365 (1968).
[23] *Hirowatari, N.—Walborsky, H. M.:* J. Org. Chem. *39*, 604 (1974).
[24] *Brown, H. C.—Krishnamurthy, S.—Yoon, N. M.:* J. Org. Chem. *41*, 1778 (1976).
[25] *Krishnamurthy, S.—Brown, H. C.:* J. Org. Chem. *42*, 1197 (1977).
[26] *Brown, H. C.—Heim, P.—Yoon, N. M.:* J. Org. Chem. *37*, 2942 (1972).
[27] *Kabalka, G. W.—Baker, J. D.—Neal, G. W.:* J. Org. Chem. *42*, 512 (1977).
[28] *Kabalka, G. W.—Baker, J. D.:* J. Org. Chem. *40*, 1834 (1975).
[29] *Brown, H. C.—Yoon, N. M.:* J. Amer. Chem. Soc. *88*, 1464 (1966).
[30] *Yoon, N. M.—Brown, H. C.:* J. Amer. Chem. Soc. *90*, 2927 (1968).
[31] *Coulter, J. M.—Lewis, J. W.—Linch, P. P.:* Tetrahedron *24*, 4489 (1968).
[32] *Winterfeldt, E.:* Synthesis 1975, 617.
[33] *Muraki, M.—Mukaiyama, R.:* Chem. Lett. 1975, 875.
[34] *Nöth, H.—Beyer, H.:* Chem. Ber. *93*, 928 (1960).
[35] *Berger, J. G.:* Synthesis 1974, 508.
[36] *Kikugawa, Y.—Saito, K.—Yamada, S.:* Synthesis 1978, 447.
[37] *Mincione, E.:* J. Org. Chem. *43*, 1829 (1978).
[38] *Brown, H. C.—Ravindran, N.:* Synthesis 1973, 42.
[39] *Schlesinger, H. I.—Brown, H. C.—Hyde, E. K.:* J. Amer. Chem. Soc. *75*, 209 (1953).
[40] *Nystrom, R. F.—Chaikin, S. W.—Brown, W. G.:* J. Amer. Chem. Soc. *71*, 3245 (1949).
[41] *Brown, H. C.—Krishnamurthy, S.:* J. Amer. Chem. Soc. *95*, 1669 (1973).
[42] *Krishnamurthy, S.—Schubert, R. M.—Brown, H. C.:* J. Amer. Chem. Soc. *95*, 8486 (1973).
[43] *Brown, H. C.—Krishnamurthy, S.:* Chem. Commun. 1972, 868.
[44] *Brown, H. C.—Krishnamurthy, S.:* J. Amer. Chem. Soc. *94*, 7159 (1972).
[45] *Schlesinger, H. I.—Brown, H. C.—Finholt, A. E.:* J. Amer. Chem. Soc. *75*, 205 (1953).
[46] *Schenker, E.:* Angew Chem. *73*, 81 (1961).
[47] *Borch, R. F.:* Tetrahedron Lett. 1968, 61.
[48] *Borch, R. F.:* J. Org. Chem. *34*, 4627 (1969).
[49] *Bell, H. M.—Brown, H. C.:* J. Amer. Chem. Soc. *88*, 1473 (1966).
[50] *Bell, H. M.—Vanderslice, C. W.—Spehar, A.:* J. Org. Chem. *34*, 3923 (1969).
[51] *Hutchins, R. O.—Iamson, D. W.—Rua, L.—Milewski, C.—Maryanoff, B.:* J. Org. Chem. *36*, 803 (1971).
[52] *Kikugawa, Y.—Yamada, S.:* Tetrahedron Lett. 1969, 699.
[53] *Gribble, G. W.—Fergusson, D. C.:* Chem. Commun. 1975, 535.
[54] *Gribble, G. W.—Heald, P. W.:* Synthesis 1975, 650.
[55] *Umino, N.—Iwakuma, T.—Itoh, N.:* Tetrahedron Lett. 1976, 763.
[56] *Umino, N.—Iwakuma, T.—Itoh, N.:* Tetrahedron Lett. 1976, 2875.
[57] *Brown, H. C.—Subba Rao, B. C.:* J. Amer. Chem. Soc. 78, 2582 (1956).
[58] *Pettit, G. R.—Evers, W. J.:* Can. J. Chem. *44*, 1293 (1966).
[59] *Lalancette, J. M.—Freche, A.—Brindle, J. R.—Laliberté, M.:* Synthesis 1972, 526.
[60] *Lane, C. F.:* Synthesis 1975, 135.
[61] *Banus, M. D.—Bragdon, R. W.—Hicnkley, A. A.:* J. Amer. Chem. Soc. *76*, 3848 (1954).
[62] *Brown, C. A.:* J. Org. Chem. *39*, 3913 (1974).
[63] *Finholt, A. E.—Bond, A. C.—Schlesinger, H. I.:* J. Amer. Chem. Soc. *69*, 1199 (1947).
[64] *Brown, H. C.—Weissman, P. M.—Yoon, N. M.:* J. Amer. Chem. Soc. *88*, 1458 (1966).
[65] *Nystrom, R. F.—Berger, C. R. A.:* J. Amer. Chem. Soc. *80*, 2896 (1958).
[66] *Eliel, E. L.—Delmonte, D. W.:* J. Amer. Chem. Soc. *80*, 1744 (1958).
[67] *Eliel, E. L.—Nowak, B. E.—Daignault, R. A.:* J. Org. Chem. *30*, 2448 (1965).
[68] *Bublitz, D. E.:* J. Org. Chem. *32*, 1630 (1967).
[69] *Eliel, E. L.—Daignault, R. A.:* J. Org. Chem. *29*, 1630 (1964).
[70] *Mukaiyama, T.—Hayashi, M.—Narasaka, K.:* Chem. Lett. 1973, 291.
[71] *Brown, H. C.—Weissman, P. M.:* J. Amer. Chem. Soc. *87*, 5614 (1965).
[72] *Brown, H. C.—Tsukamoto, A.:* J. Amer. Chem. Soc. *86*, 1089 (1964).
[73] *Brown, H. C.—Garg, C. P.:* J. Amer. Chem. Soc. *86*, 1085 (1964).
[74] *Weissman, P. M.—Brown, H. C.:* J. Org. Chem. *31*, 283 (1966).
[75] *Landor, S. R.—Sonola, O. O.—Tatchell, A. R.:* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1974, 1902.
[76] *Clasen, H.:* Angew. Chem. *73*, 322 (1961).
[77] *Časensky, B.—Macháček, J.—Abrham, K.:* Collect. Czechoslov. Chem. Commun. *37*, 1178 (1972).
[78] *Gold, E. H.—Babad, E.:* J. Org. Chem. *37*, 2208 (1972).
[79] *Whitmore, F. C.—Pietrusza, E. W.—Sommer, L. H.:* J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2108 (1947).
[80] *Benkeser, R. A.—Smith, W. E.:* J. Amer. Chem. Soc. *91*, 1556 (1969).
[81] *Benkeser, R. A.—Ehler, D. F.:* J. Org. Chem. *38*, 3660 (1973).
[82] *Baldwin, S. W.—Haut, S. A.:* J. Org. Chem. *4* , 3885 (1975).
[83] *Nakao, R.—Fukumoto, T.—Tsurugi, J.:* J. Org. Chem. *37*, 4349 (1972).
[84] *Fritzsche, H.—Hasserodt, V.—Korte, F.:* Chem. Ber. *98*, 1681 (1965).
[85] *Granoth, I.—Segall, Y.—Leader, H.:* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1978. 465.
[86] *Chan, T. H.—Melnyk, A.—Harpp, D. N.:* Tetrahedron Lett. 1969, 201.
[87] *Benkeser, R. A.—Smith, W. E.:* J. Amer. Chem. Soc. *9* , 5307 (1968).
[88] *Naumann, K.—Zon, G.—Mislow, K.:* J. Amer. Chem. Soc. *91*, 7012 (1969).
[89] *Pinholt, A. E.—Bond, A. C.—Wilzbach, K. E.—Schlesinger, H. I.:* J. Amer. Chem. Soc. *69*, 2692 (1947).
[90] *Nitzsche, S.—Wick, M.:* Angew. Chem. *69*, 96 (1957).
[91] *Doyle, M. P.—De Bruyn, P. J.—Donelly, S. J.—Kooistra, D. A.—Odubela, A. A.—West, C. T.—Zonnebelt, S. M.:* J. Org. Chem. *39*, 2740 (1974).
[92] *Kursanov, D. N.—Parnes, Z. N.—Loim, N. M.:* Synthesis 1974, 633.
[93] *Citron, J. D.:* J. Org. Chem. *34*, 1977 (1969).
[94] *Citron, J. D.:* J. Org. Chem. *36*, 2547 (1971).
[95] *Fry, J. L.:* Chem. Commun. 1974, 45.
[96] *Birkofer, L.—Bierwirth, E.—Ritter, A.:* Chem. Ber. *94*, 821 (1961).
[97] *Kuivila, H. G.:* Synthesis 1970, 499.
[98] *Beak, P.—Mojé, S. W.:* J. Org. Chem. *39*, 1320 (1974).
[99] *Nakayama, J.—Yoshida, M.—Simamura, O.:* Tetrahedron *26*, 4609 (1970).
[100] *Barton, D. H. R.—McCombie, S. W.:* J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 1574.
[101] *Knocke, R.—Neumann, W. P.:* Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1486.
[102] *Cainelli, G.—Panunzio, M.—Umani-Ronchi, A.:* J. Chem. Soc. Perkin Trans I 1975, 1273.
[103] *Cainelli, G.—Manescalchi, F.—Umani-Ronchi, A.:* J. Org. Chem. *43*, 1598 (1978).
[104] *Boldrini, G. P.—Panunzio, M.—Umani-Ronchi, A.:* Synthesis 1974, 733.
[105] *Yamashita, M.—Watanabe, Y.—Mitsudo, T.—Takegami, Y.:* Bull. Chem. Soc. Jpn. *51*, 835 (1978).

[106] *Watanabe, Y.—Mitsudo, T.—Yamashita, M.—Takegami, Y.:* Bull. Chem. Soc. Jpn. *48*, 1478 (1975).

[107] *Alper, H.:* J. Org. Chem. *4* , 2694 (1975).

[108] *Cole, T. E.—Pettit, R.:* Tetrahedron Lett. 1977, 781.

[109] *Semmelhack, M. F.—Stauffer, R. D.:* J. Org. Chem. *40*, 3619 (1975).

[110] *Ashby, E. C.—Goel, A. B.—Lin, J. J.:* Tetrahedron Lett. 1977, 3695.

РЕЗЮМЕ

Избирательное восстановление гидридами все более распространяется не только в качестве лабораторного, а также и производственного процесса органической химии. В работе описаны самые важные гидриды используемые в настоящее время.

Детальное исследование легко доступных щелочных и щелочно-земельных гидридов началось только в последнее время. Самым важным комплексным гидридом в группе бора является [тетрагидроборат(III)] натрия, область применения которого удалось значительно расширить. Новым и простым методом является восстановление органическими силанами в трифторуксусной кислоте. Органические станнаты использованы только для специальных целей. Просто доступными и сильно избирательными восстановителями оказались [(гидридо-тетракарбонил-ферраты(0)] калия и натрия. Избирательные восстановления комплексными гидридами меди были изучены только в последнее время.

SUMMARY

Selective reduction with hydrides becomes more and more general not only as an operation in the organic laboratory, but also in the organic chemical industry. The first communication of the series reviews the most important hydrides used at present.

The detailed examination of the easily accessible alkaline and alkaline earth metal hydrides has begun only recently. The most important among the complex hydrides of the boron group is sodium (tetrahydridoborate[III]), of which the scope of application has been greatly expanded. The reduction with organosilanes in trifluoroacetic acid is a new and simple method. The organostannanes are used rather only for special purposes. Very selective reducing agents are potassium and sodium (tetracarbonylhydrido-ferrate[0]), which are easy to prepare. Selective reductions with complex copper hydrides have been examined only recently.

Szerkeszti: BANAI ENDRÉNÉ

Vegyipari üzem dinamikus szimulációja II.*

HARSÁNYI LÁSZLÓ**
VARGA LÁSZLÓ***

Bevezetés

Korábbi közleményünkben [1] hőcserélőből, reaktorból, extraktorból, elosztóból, összegzőből, csövekből és szabályozókból álló recirkulációs vegyiüzem (1. ábra) dinamikus szimulációjával foglalkoztunk.

A felállított modell parciális differenciálegyenlet-rendszer formájában felírt anyag- és energiamérleg volt, ezt numerikus úton a véges differenciák explicit módszerével oldottuk meg. A kapott differenciaegyenlet-rendszert alkalmazva megírtuk az egyes műveleti egységeknek megfelelő programmodulokat. Ezek kipróbálását külön keretprogramokkal végeztük. Ezután összeállítottuk a teljes vegyipari üzem számolását végző DYSIM [2] programrendszert. Ennek futtatásakor először a szabályozó-konstansokat állítottuk be, majd azt vizsgáltuk, hogyan kompenzálják a szabályozók a hőcserélő fűtővízáramán keresztül jelentkező hőmérsékletzavarás, illetve a betáplált kiindulási anyag koncentrációváltozásában megmutatkozó koncentrációzavarás hatását a szimulált rendszerben.

Közleményünkben bemutattuk a programok futtatása során kapott eredményeket, ugyanakkor nem tettünk említést azokról a nehézségekről, amelyeket az explicit séma alkalmazása során tapasztaltunk, s amelyek kiküszöbölése elengedhetetlen volt a programrendszer működéséhez. Az ezek során felgyülemlett tapasztalatok szinte maguktól vezettek el egy új, módosított algoritmushoz, amelynek alapján az egyes készülékek működését pontosabban leíró eredmények születtek.

A következőkben az új, „funkcionális" algoritmusok tesztelése során kapott eredményeinket mutatjuk be, majd az ezekből felépített, az 1. ábrán bemutatott üzemet szimuláló számítógépes programrendszerrel, a DYSHIV-vel foglalkozunk, végül szólunk az új algoritmus általános felhasználhatóságáról.

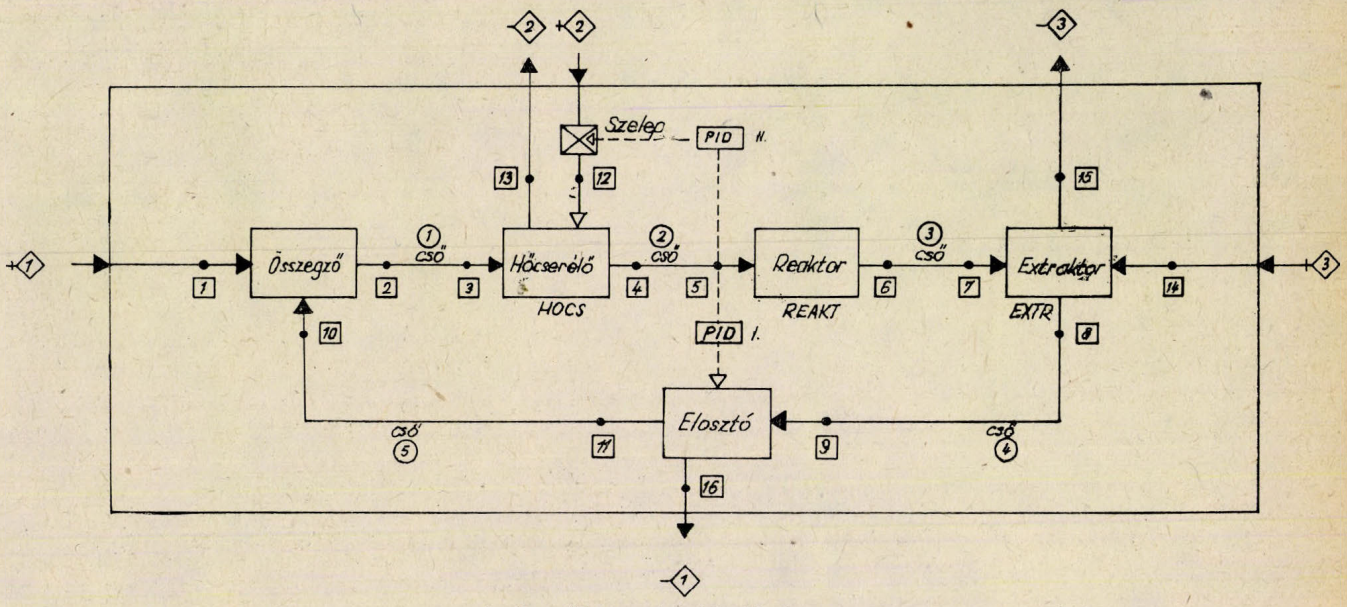
Szimuláció az explicit séma segítségével

Az ún. Damköhler-mérlegegyenletek parciális differenciálegyenlet-rendszere az alábbi explicit sémájú differenciaegyenletekké alakítható [1, 3]:

* Az itt ismertetett munkából 1977-ben készült szakdolgozat a Magyar Kémikusok Egyesülete Ifjú Kémikusok Körének Nivódíjpályázatán III. díjat nyert. — Témavezető: *dr. Valkó Péter*

** MTA Természettudományi Kutatólaboratóriumai, Szervetlenkémiai Kutató Laboratórium

*** Kőolaj- és Gázipari Tervező Vállalat



1. ábra. Technológiai blokkséma

——→ anyagáram; ——▷ információáram; □ kapcsolódási pont száma; ○ cső száma; ◇ anyagáram száma

$$c_{G,j}(x, t+\Delta t)=\frac{K_j A_S \Delta t}{H_G}[m_j c_{L,j}(x, t)-c_{G,j}(x, t)]-$$

$$-r_{G,j}\Delta t-\frac{Q_G \Delta t}{S H_G \Delta x}[c_{G,j}(x, t)-c_{G,j}(x-\Delta x, t)]+$$

$$+c_{G,j}(x, t) \qquad (1)$$

$$c_{L,j}(x, t+\Delta t)=\frac{-K_j A_S \Delta t}{H_L}[m_j c_{L,j}(x, t)-$$

$$-c_{G,j}(x, t)]-r_{L,j}\Delta t+\frac{Q_L}{S H_L}\frac{\Delta t}{\Delta x}[c_{L,j}(x+\Delta x, t)-$$

$$-c_{L,j}(x, t)]+c_{L,j}(x, t) \qquad (2)$$

$$T_G(x, t+\Delta t)=\frac{1}{\varrho_G c_{p_G}}[T_L(x, t)-T_G(x, t)\frac{\alpha A_S \Delta t}{H_G}+$$

$$+\sum_{j=1}^{m} h_{j,G} r_{G,j}\Delta t]-$$

$$-\frac{Q_G}{H_G S}\frac{\Delta t}{\Delta x}[T_G(x, t)-T_G(x-\Delta x, t)]+T_G(x, t) \qquad (3)$$

$$T_L(x, t+\Delta t)=\frac{-1}{\varrho_L c_{p_L}}[T_L(x, t)-T_G(x, t)]\frac{\alpha A_S \Delta t}{H_L}-$$

$$-\sum_{j=1}^{m} h_{L,j} r_{L,j}\Delta t)+\frac{Q_L}{H_L S}\frac{\Delta t}{\Delta x}[T_L(x+\Delta x, t)-$$

$$-T_L(x, t)]+T_L(x, t) \qquad (4)$$

azaz *új hőmérséklet*, vagy *koncentrációérték = átadási tag + forrási tag (kémiai reakció) + konvektív tag*, ahol a jobb oldali tagokban a hajtóerő a régi (előző időpontbeli) megfelelő intenzív mennyiségek különbségeiből adódik.

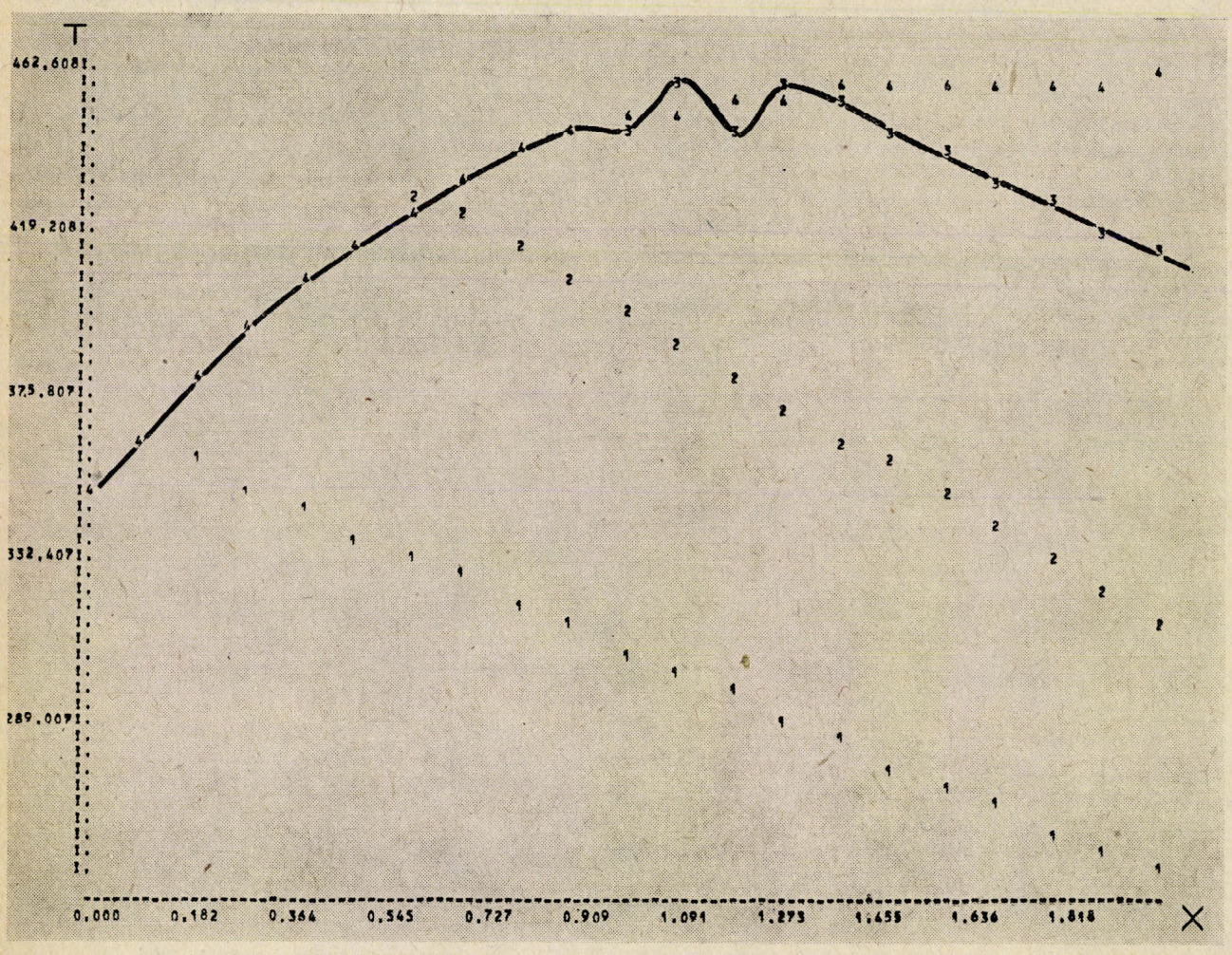
Ha a készülékeket gondolatban Δx hosszúságú rekeszekre osztjuk fel, vagyis az (1—4) explicit sémát alkalmazzuk, a koncentrációk és a hőmérséklet hely- és időkoordináta szerinti folytonos eloszlásának diszkrét közelítése nyerhető. Természetesen a távolsághoz hasonlóan az időt is véges, Δt nagyságú szakaszokra kellett osztanunk.

Az „új", Δt idő múlva kapott értékek láthatóan a „régi" értékek függvényei. Az egyes modulokban a készülékekben lejátszódó folyamatoknak megfelelően egyszerűsítettük az (1), (2), (3) és (4) egyenletet: így a csőben csak konvekció van, a reaktorban konvekció és forrás, a kétfázisú műveleti egységekben pedig konvenció és átadás [1, 2].

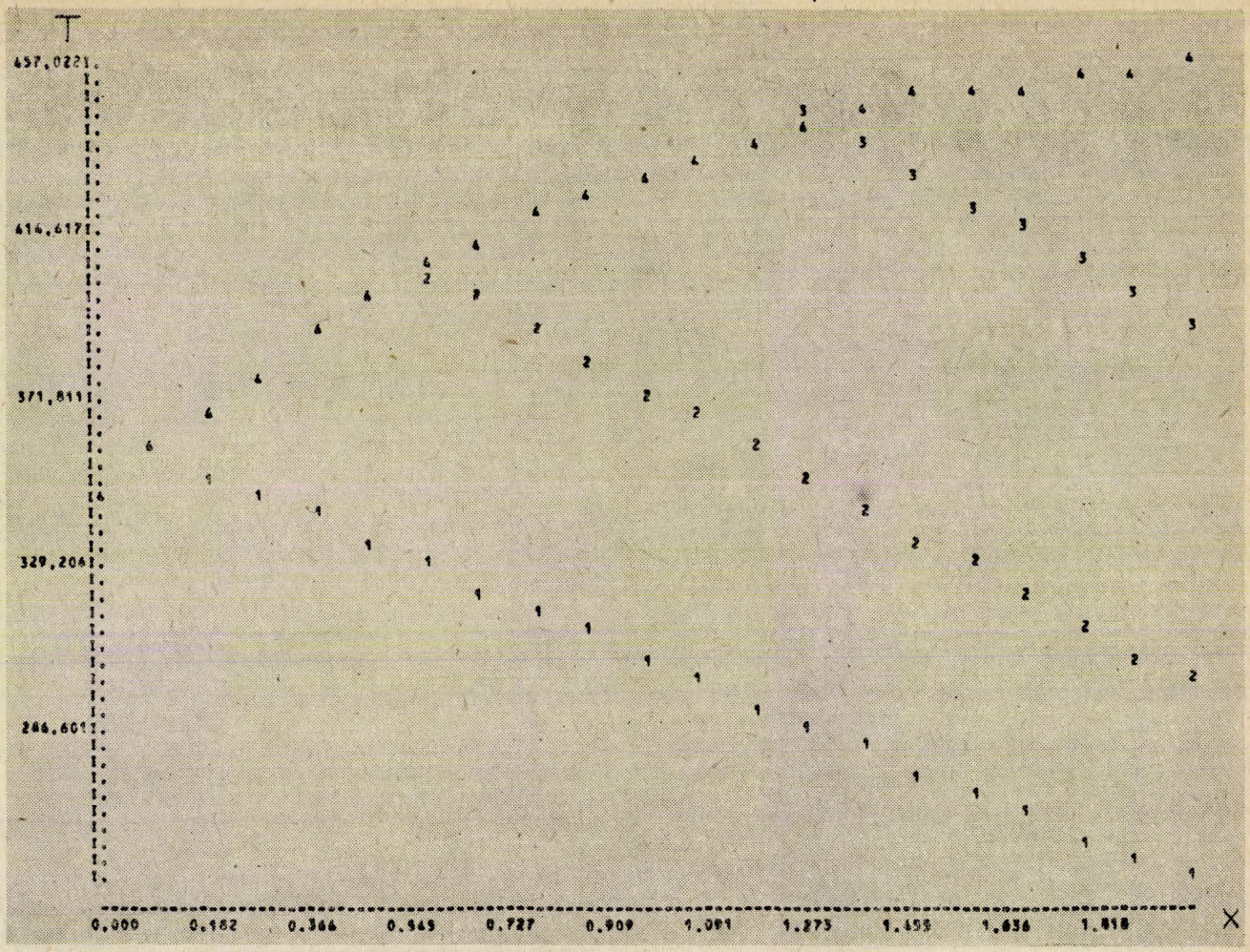
Az explicit séma okozta instabilitás

A cső- és a reaktor-modul kipróbálása [1] során kiderültek az egyenletek hiányosságai is:

A kémiai reakció és konvekció *együttes* hatását számító reaktor-modul esetenként instabil eredményeket szolgáltat, azaz a számított koncentrá-



2. ábra. Lengés a reaktorban a stacioner állapot beállta előtt
1; 2; 3; 4 egymást követő időpillanatok (a nagyobb szám felülírja a kisebbet)



3. ábra. Az idővel változó normális eloszláskép a reaktorban
1; 2; 3; 4 ugyanaz, mint a 2. ábránál (a nagyobb szám felülírja a kisebbet)

ció- és hőmérséklet-értékek indokolatlanul ingadoznak. Az ingadozások nagysága a konkrét kémia reakció paraméterein kívül a Δx és Δt léptékek megválasztásától is függ. Egy ingadozó eloszlást mutat a 2. ábra, ahol a növekvő számok az egymás utáni időpillanatokat jelentik. Ez, összehasonlítva a 3. ábrával, ahol más paraméterekkel a várt eredményt kaptuk, mutatja a numerikus instabilitás hatását.

A számolt értékek lengése a további számolás során vagy lecsillapodott — ilyenkor bizonyos idő eltelte után a valóságosnak megfelelő stacioner állapotot számolta ki a program —, vagy pedig egyre jobban felerősödött. Itt egyáltalán nem elhanyagolható nagyságú számolási hibákról van szó, negatív koncentráció- és hőmérséklet (K)- értékek is adódtak. Az explicit sémából látszik, hogy ha adott pillanatban a hőmérséklet, illetve koncentrációértékek valósághűek is, a Δt idő múlva kapott értékek negatívak is lehetnek, Δx és Δt relatív nagyságától függően.

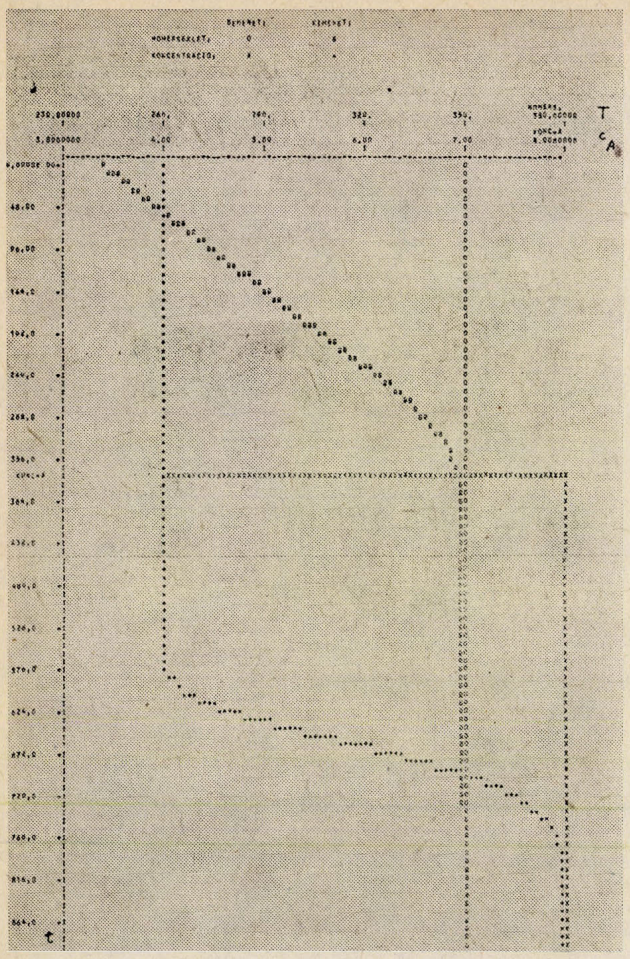
A numerikus stabilitásnak nem az a feltétele, hogy a hosszúság és időfelosztást a számítógépkapacitás által megengedett végső határokig finomítsuk. Ez csak a számítások pontosságát fokozza abban az esetben, ha teljesül a következő stabilitási feltétel: [1, 3]

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \geqq w \qquad (5)$$

A számolási diffúzió fogalma és felhasználása az instabilitás kiküszöbölésére

Az időlépés megválasztásával a rekeszek nagyságát is meghatároztuk; úgy, hogy teljesüljön a $\Delta x/\Delta t = w$ egyenlőség. Így azonban a fentebb leírt lengéseket tapasztaltuk. Ha Δx értékét — változatlan Δt mellett — megnöveljük, várhatóan fokozódik a stabilitás. Kérdés, „fizikailag" mit jelent beavatkozásunk a szimulált rendszerben.

Ha $\Delta x = w\Delta t$, és csak a konvekciót vesszük figyelembe, egy adott rekesz tartalma, ugyanúgy, ahogy maga a valóságos elegy is, egy számolási lépés alatt pontosan egy rekesszel lép előbbre. Semmi más nem történik. Ha viszont $\Delta x > w\Delta t$, az elegy a valóságban továbbra is csak $w\Delta t$ távolságot tesz meg Δt elteltekor, ezalatt azonban egy adott rekeszben levő korábbi számolási eredmény hatása az (1—4) képlet szerint már a következő rekeszbe, azaz Δx távolságra jut el. (Messzebbre tehát, mint a valóságos elegy.) Eközben azonban módosítja a régi helyén kialakuló új értékeket is, tehát a $w\Delta t$ távolságon belül is hat. Egy viszonylagos „előresietés"



4. ábra. A csőből kijövő áram hőmérsékletének és koncentrációértékeinek időbeli változása

mellett egyidejűleg bizonyos „lemaradás" figyelhető meg. Azáltal, hogy egy rekesz tartalmának egy része nagyobb utat tett meg, mint a többi, egy másik rész kevesebbet tesz meg — az átlagsebesség nem változik. A jelenség a turbulens keveredéshez hasonló képet mutat: a koncentráció egységnyi ugrásváltozása a cső bemenetén a 4. ábrán látható s-alakú torzulást okozza a kimeneten. Ez a (turbulens) diffúzióra emlékeztet, de csak a számolás következménye: ezért „számolási diffúziónak" hívjuk. Egy valóságos reaktor esetén a bemenetre vitt egységugrás, illetve egységimpulzus típusú zavarás válaszfüggvénye a kimeneten a tartózkodási időnek, mint valószínűségi változónak eloszlás-, illetve sűrűségfüggvényét adja meg. Az ugrásfüggvények válasza a szimulált rendszerben is eloszlásfüggvény jellegű (4. és 7. ábra), az impulzusfüggvények válaszfüggvénye (*) a sűrűségfüggvényhez hasonló (5. ábra), annak ellenére, hogy matematikai modellünk tökéletes kiszorítást tételez fel.

Ha a stabilitási feltételben (5) felírt tört értékét megnöveljük, valójában egy $k<1$ szorzófaktort vezetünk be, amellyel

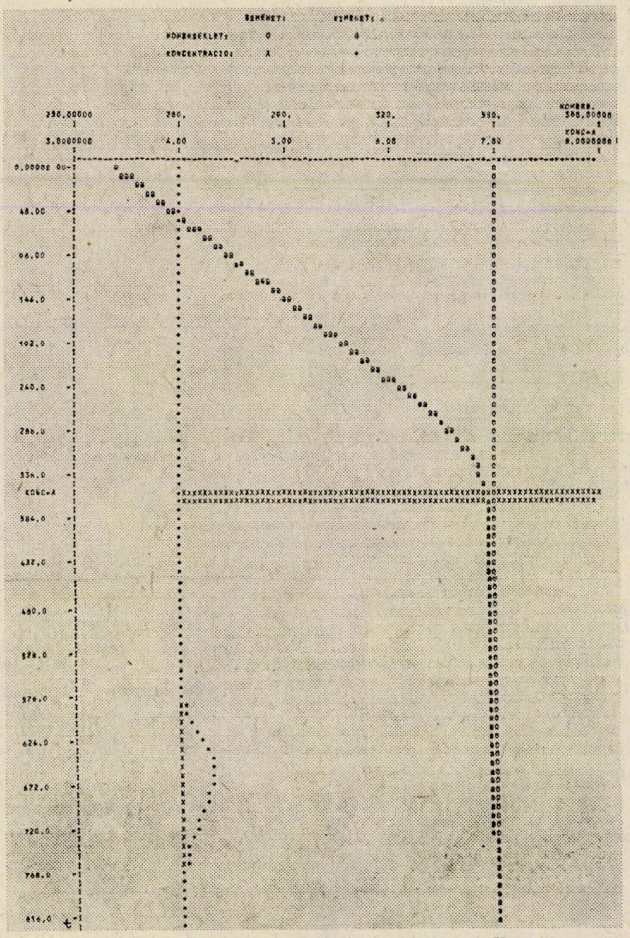
$$k \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} = w \qquad (6)$$

Megfelelő k érték mellett a lengések kiküszöbölhetőek, amint az a 6. és 7. ábra összevetéséből látható. A 6. ábra a reaktor-algoritmus kipróbálása során nyert első eredményeinket mutatja: itt $k \approx 1$ (azaz $\Delta x \approx w\Delta t$), s a stacioner állapot beállta előtt mind a hőmérséklet (@), mind a kiindulási anyag koncentrációértékei (*) ingadoznak. Az ábrán az idő függvényében a reaktort elhagyó áram paramétereit nyomtatta ki a program — az, hogy a reaktor belsejében milyen az eloszlás, már látható volt a 2. ábrán.

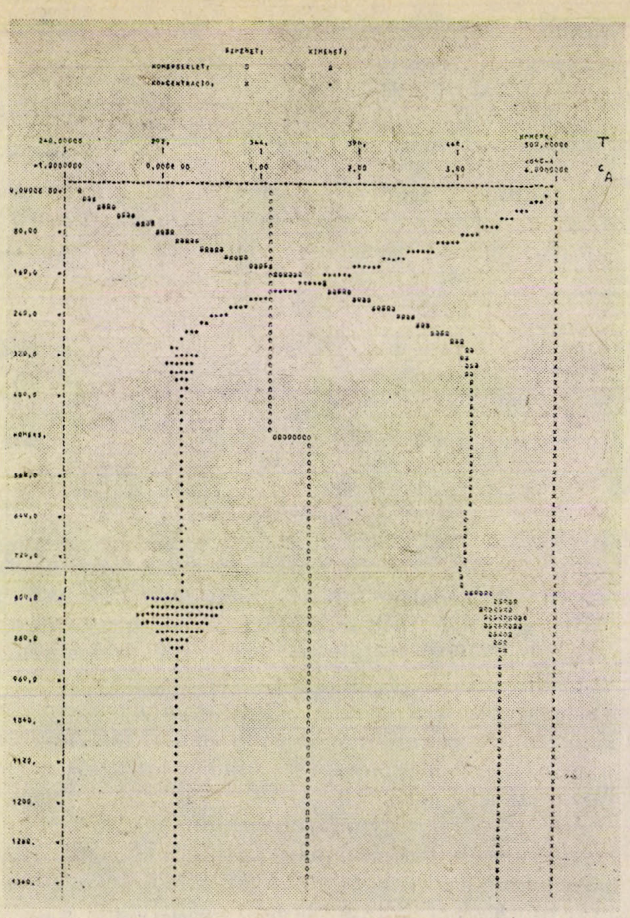
A 7. ábra arról tájékoztat, hogy $k=0{,}7$ esetén megszűntek a lengések, már nem instabil a reaktor. Cserében viszont s-alakúra torzult a beadott hőmérsékletugrásra (O) kapott válaszfüggvény (@): gyakorlatilag a lengéseket a számolási diffúzió növelése árán tudtuk kiküszöbölni.

A (6) képletben szereplő k tehát a számolási diffúzió nagyságát határozza meg; sejtésünk szerint értéke kapcsolatba hozható a diffúzióállandóval. (Pl. $k=0{,}6$ hatására egy csőben a bemeneti koncentrációugrásra (X) a 4. ábrán látható eloszlásfüggvény-válasz (*) adódik, amely szép diffúziós profilhoz hasonlít.) Ezen kapcsolatteremtés lehetőségét azonban nem vizsgáltuk. Számunkra k elsősorban az instabilitás kiküszöbölésére szolgál, ezért értéke nem választható tetszőlegesen kicsinek.

A fent ismertetett módszer csupán tüneti kezelése az észlelt nehézségeknek: a lengések megszűntek, ezzel azonban egy új jelenség lépett fel, melyet az alábbiakban bemutatott módon tudtunk megszüntetni.



5. ábra. Impulzuszavarás hatása a csőben



6. ábra. A reaktort elhagyó áram hőmérsékletének és koncentrációértékeinek időbeli változása (k = 1)

Új „funkcionális" modulok

Általános ismertetés

Az új algoritmusok készítésekor szétválasztottuk az egyes fizikai folyamatokat. Külön eljárás számítja a konvekciót, az átadást, a kémiai reakció okozta forrást. Ezt a szétválasztást az alábbi meggondolás alapján végeztük. A koncentrációra vonatkozó Damköhler-mérlegegyenlet [1]:

$$SH_G \frac{\partial c_{G,j}}{\partial t} = -Q_G \frac{\partial c_{G,j}}{\partial x} + \\ + K_j A_S S(c_{G,j} - m_j c_{L,j}) - r_{G,j} SH_G \qquad (7)$$
$$j = 1, \ldots, m$$

Az egyenlet jobb oldalán álló egyes tagok más-más fizikai részfolyamatnak felelnek meg. Ez a belőle nyert (1) differenciaegyenletre is igaz. Írjuk fel külön-külön az egyes fizikai részfolyamatokat kifejező differenciálegyenleteket:

$$\left(\frac{\partial c_{Gj}}{\partial t}\right)_{\text{konvekció}} = -\frac{Q_G \, \partial c_{Gj}}{SH_G \, \partial x} \qquad (8)$$

parciális differenciálegyenlet,

$$\left(\frac{\partial c_{Gj}}{\partial t}\right)_{\text{átadás}} = \frac{K_j A_s}{H_G} (c_{Gj} - m_j c_{Lj}) \qquad (9)$$

közönséges differenciálegyenlet,

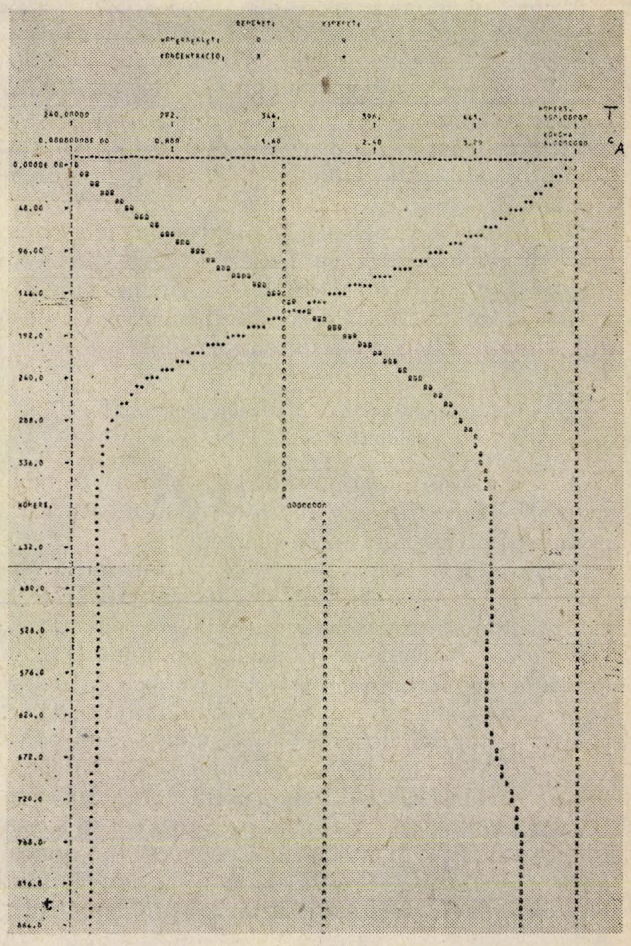
$$\left(\frac{\partial c_{Gj}}{\partial t}\right)_{\text{forrás}} = -r_{Gj} \qquad (10)$$

közönséges differenciálegyenlet.

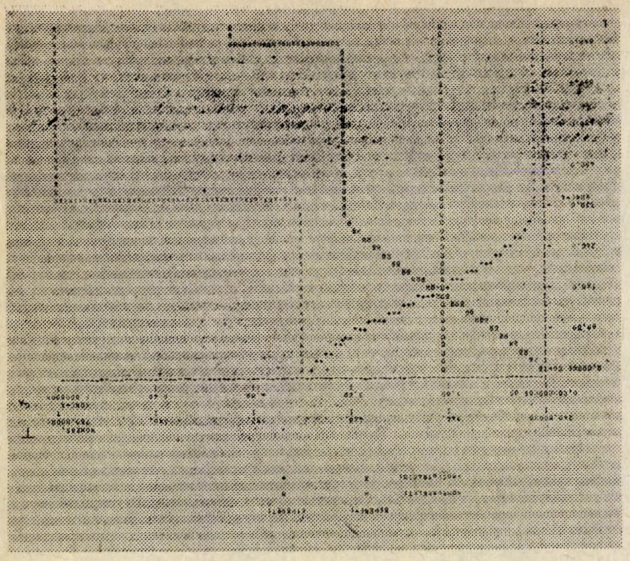
Ezeket az egyenleteket könnyedén meg tudjuk úgy oldani, hogy teljesüljön a numerikus stabilitás feltétele. Kérdés: hogyan használhatjuk ezeket a megoldásokat az eredeti (7) egyenlet megoldásakor?

Ha a (8—10) egyenleteket differenciaegyenletté alakítjuk, az (1) egyenletben szereplő tagokat kapjuk meg. Ha ezeket a tagokat minden Δt időlépéskor kiszámítjuk, majd összeadjuk őket, a (7) egyenletet oldjuk meg. A tagok kiszámítása azonban a (8—10) egyenletek megoldását jelenti, melynek során gondoskodhatunk a numerikus stabilitásról.

Így kiküszöbölhetjük a lengéseket, s ehhez nem kell bevezetnünk a számolási diffúziót. Az eredményt az új elv szerint működő reaktormodell (8. ábra) mutatja: a reaktor bemenetére adott koncentrációugrás (X) a tartózkodási idő elteltével torzításmentesen jelenik meg a kimeneten (ⓐ) az exoterm reakcióra jellemző hőmérsékletemelkedés: látható, hogy a lengések elmaradtak, mégis tökéletes a kiszorítás.



7. ábra. A reaktort elhagyó áram hőmérséklet- és koncentrációértékeinek időbeli változása (k = 0,7)



8. ábra. A tökéletes kiszorítás megvalósulása a reaktorban

Amellett, hogy az egyes fizikai folyamatokat szétválasztottuk, törekedtünk arra is, hogy az új algoritmusok a korábbinál hűbben tükrözzék a valóságot, legyenek képesek a turbulens keveredés, valamint tetszőleges kémiai reakció szimulálására is.

Az új funkcionális modulok közül a CSOE számítja a helykoordináta változásától függő folyamatokat, a konvekciót és a diffúziót, míg két másik eljárás az időfüggő tagokat: a REAKTOR a kémiai reakciót, a HEX (hőcserélő és extraktor modellje) pedig az átadást szimulálja. Egy valóságos műveleti egység modelljét ezeknek kombinációja adja.

(Minthogy egy valóságos reaktorban a reakció mellett konvekció is van, ezért REAKTOR első utasításával behívja a CSOE szubrutint, amely a konvekcióról, a fluidum továbbításáról gondoskodik. Ugyanez igaz a kétfázisú készülékre is.)

A konvekciót és diffúziót modellező algoritmus: a CSOE

A konvekció számításakor az eljárás minden számolási lépésben egy rekesszel előbbre lépteti a hőmérséklet- és koncentrációértékeket.

A fluidum haladási sebességének megfelelő léptetés szimulálja a fluidum dugattyúszerű áramlását. A modell általánosabbá tételéhez szükséges a keveredés (turbulens diffúzió) szimulálása is. (A turbulens keveredést is a molekuláris diffúzióra vonatkozó Fick-egyenletekkel szimuláljuk [4], ez azonban minőségileg más folyamat, hiszen a keveredés hajtóereje nem a koncentrációgradiens, s így a „diffúzióállandó"[1] nagysága az áramlási sebesség függvénye. A turbulens keveredést a számolási diffúzióval modellezni ugyanilyen „jogos" lenne.) Eredetileg [1] a diffúziót azért hanyagoltuk el a modellből, mert a stabilitásnál problémát okozott volna. Belátható azonban, hogy a diffúzió ugyanolyan részfolyamat, mint a többi, s ha a (7) egyenlet bal oldalához

$$+D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\text{-t}$$

hozzáadunk, a numerikus sémában külön részösszeget kapunk erre: hasonlóan a többihez. A diffúziós részfolyamat koncentrációadaléka Δt idő alatt:

$$\Delta c_{\text{diff}} = c(x, t+\Delta t) - c(x, t) = \\ = D[c(x+\Delta x, t) - 2c(x, t) + \\ + c(x-\Delta x, t)]\frac{\Delta t}{\Delta x^2}. \qquad (11)$$

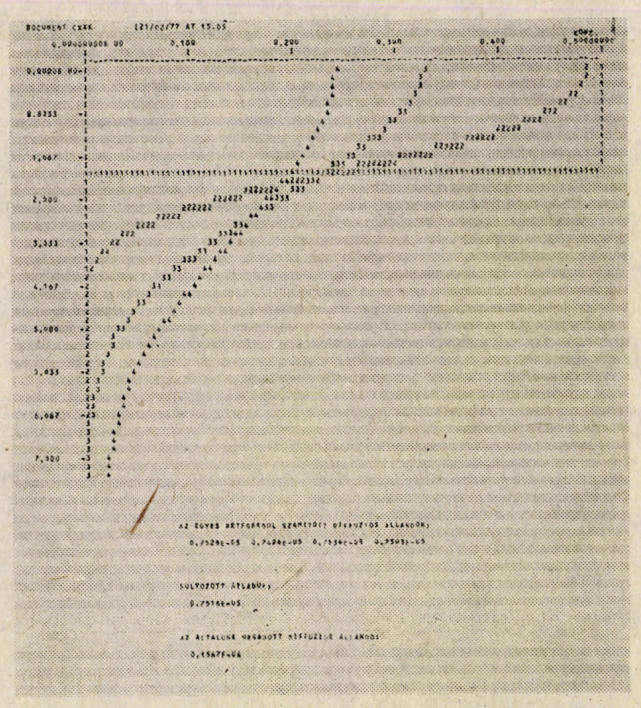
Ennek stabilitási feltétele:

$$\frac{\Delta x^2}{\Delta t} \geqq 2D \qquad (12)$$

A (11) jobb oldalán szereplő negatív tag miatt $c(x, t+\Delta t)$ lehetne negatív, ami nem kívánatos. Ezért az eredetileg megadott Δt-vel megnézzük, teljesül-e a (12) stabilitási kritériuma, s ha nem, Δt-t addig csökkentjük, amíg ez be nem következik. Természetesen a csökkentés arányának megfelelően többet számolunk, hogy a fizikai idő ne változzék, mert Δt csökkentése csak a diffúziós részfolyamatra vonatkozik.

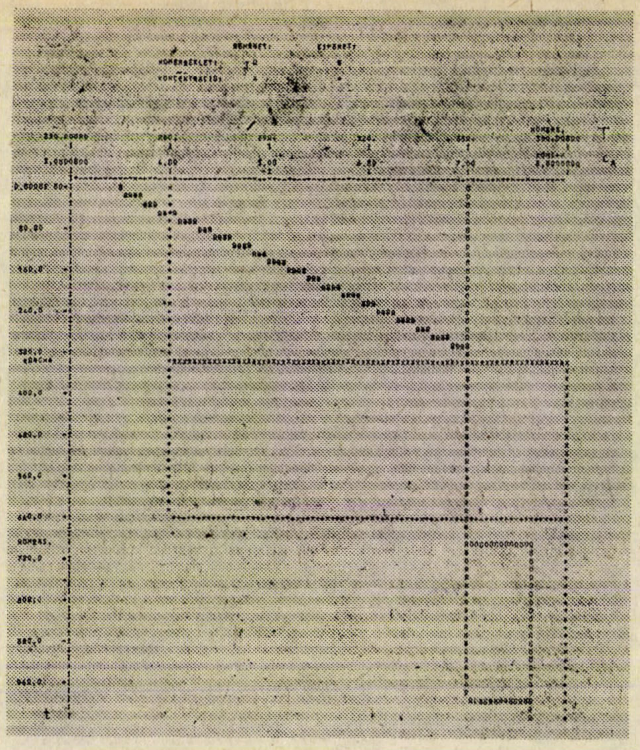
Az egyes részfolyamatok számításának szétválasztása számítási időmegtakarítást is jelent, hiszen felesleges lenne ugyanolyan kis Δt-vel számolni a többi részfolyamatot, mint a diffúziót.

A diffúzió kipróbálása az Oeholm-féle diffúziómérés szimulációjával történt. Annak során 3 réteg oldószer alá 1 rétegnyi oldott anyagot tesznek, s idővel az egyes rétegekben kialakuló koncentráció ismeretében a D diffúzióállandó táblázatokból



9. ábra. A diffúzió vizsgálata a cső modelljén az Oeholm-féle diffúziómérés szimulálásával
1; 2; 3; 4 egymást követő időpillanatok

1 a D „diffúzióállandó" tulajdonképpen a turbulens keveredési tényezővel egyezik meg, hiszen a molekuláris diffúzió a turbulens keveredés mellett elhanyagolható.



10. ábra. A tökéletes kiszorítás a csőben

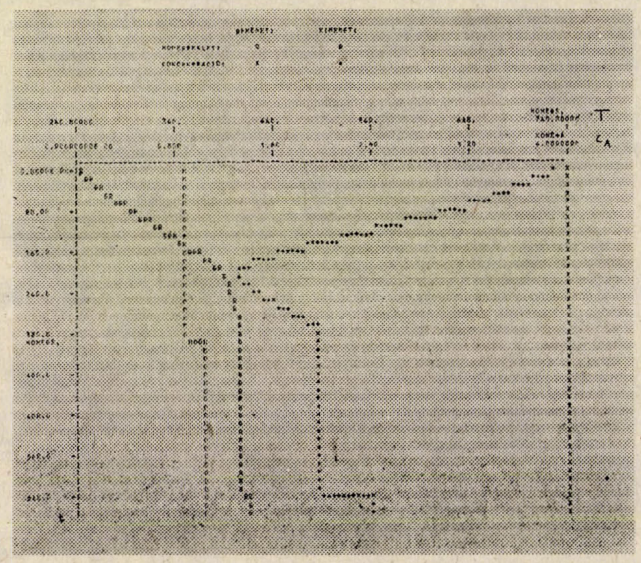
kikereshető. A szimuláció során a 9. ábrát kaptuk. Az 1., 2., 3. és 4. egymás utáni időpontokban az 1, 2, 3, 4-gyel jelzett görbéket kapjuk.

Az egyes rétegekből számolt diffúzióállandó az általunk előre megadottal ezreléknyi pontossággal egyezik.

A CSOE konvekció és diffúzió modellezésére alkalmas. Ha $D=0$, képes a tökéletes kiszorítás modellezésére is (10. ábra).

A forrást modellező algoritmus: REAKTOR

A reaktor algoritmust közönséges differenciálegyenlet alkotja, amelyet módosított Euler-formulával oldunk meg [3]. Az anyagtovábbítást a CSOE végzi el: a hossza mentén rekeszekre osztott reaktorban a rekeszek a CSOE által megszabott sebességgel haladnak végig és csupán a végighaladási idő alatt a rekeszben lejátszódott kémiai reakció hatása számítandó. Meg lehetne ezt oldani úgy, hogy a reakció hatásának számítását mindig csak a reaktorból kilépő rekeszre nézve végezzük el, ismerve az ebben a rekeszben a reaktorba való belépéskor levő hőmérséklet- és koncentrációértékeket, valamint a tartózkodási időt a reaktorban.



11. ábra. A⇌B típusú egyensúlyi reakció lefolyása a reaktorban. (A reakció B keletkezésére exoterm)

Azért, hogy a hosszmenti eloszláskép megmaradjon, az új algoritmusban mialatt a CSOE a következő rekeszig továbbítja a fluidumot, a REAKTOR minden egyes rekeszben kiszámolja a konverziót. Elsőrendű A→B reakció esetén a 3. ábrához hasonló eloszlás nyerhető.

Szemben a korábbi modellel, ebben tetszőleges sztöchiometriájú reakció lejátszható, s az egyirányú reakciók mellett egyensúlyi folyamatok szimulálása is megoldott. Egy A⇌B típusú, a fölső nyíl irányában exoterm reakciót mutat a 11. ábra. A kiindulási anyag (*) csökkenésével, vagyis a konverzió növekedésével nő a hőmérséklet, amely egy idő után a visszaalakulásnak kedvez. Így a termékmennyiség maximumon keresztül éri el a stacioner értéket. Ha ekkor nő a bemeneti hőmérséklet (O), nemcsak a kimeneti hőmérséklet nő egy kicsit (ⓐ), hanem nagymértékben visszaszorul a konverzió.

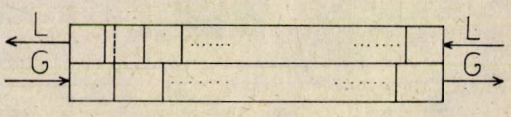
Az átadást modellező algoritmus: HEX

Az átadási képletben

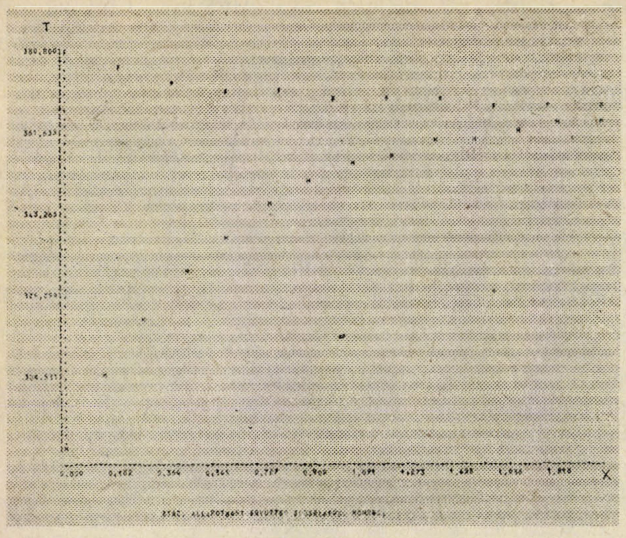
$$T_G(x,t+\Delta t)=\frac{\alpha\cdot A_S\cdot\Delta t}{\varrho_G c_{p_G}\cdot H_G}[T_L(x,t)-T_G(x,t)]+$$
$$+T_G(x,t) \qquad (13)$$

szereplő túlságosan nagy negatív tag azt eredményezhette, hogy a kétfázisú műveleti egység két egymást követő rekeszében a túlságosan nagy átadás következtében a korábban alacsonyabb hőmérsékletű fázisból lett a magasabb hőmérsékletű. A hőmérsékletkülönbség előjele lépésről lépésre újra megváltozott. Ez a képtelen jelenség a „negatív átadás" nevet kapta. Kellően nagy átadási állandó (α) mellett még a negatív hőmérséklet kialakulása sem kizárt. Ennek kiküszöbölésekor a következő heurisztikus gondolatmenetet alkalmaztuk:

Nyilvánvaló, hogy képletünk túlságosan nagy hajtóerőt vesz figyelembe. Lehet, hogy ha a benne szereplő t-időpontbeli különbségeket $(t+\Delta t)$-beli különbségekkel helyettesítjük, ez megszűnik. Ha ezt az eljárást az eredeti parciális differenciaegyenlettel hajtjuk végre, az ún. implicit sémát



12. ábra. Eltérő nagyságú „rekeszek" az eloszlások számításához a kétfázisú műveleti egység két fázisában



13. ábra Egyenáramú hőcserélő szimulációja
F: magasabb hőmérsékletű fázis hőmérséklete;
M: alacsonyabb hőmérsékletű fázis hőmérséklete

kapjuk meg, mely recirkulációs folyamatok számítására csak iterációval használható. A részfolyamatok szétválasztása révén azonban egy rendezhető egyenletet kaptunk, amelynek végső alakja:

$$T_{G,\text{új}} = \frac{AT_{L,\text{régi}} + T_{G,\text{régi}}}{A+1} \qquad (14)$$

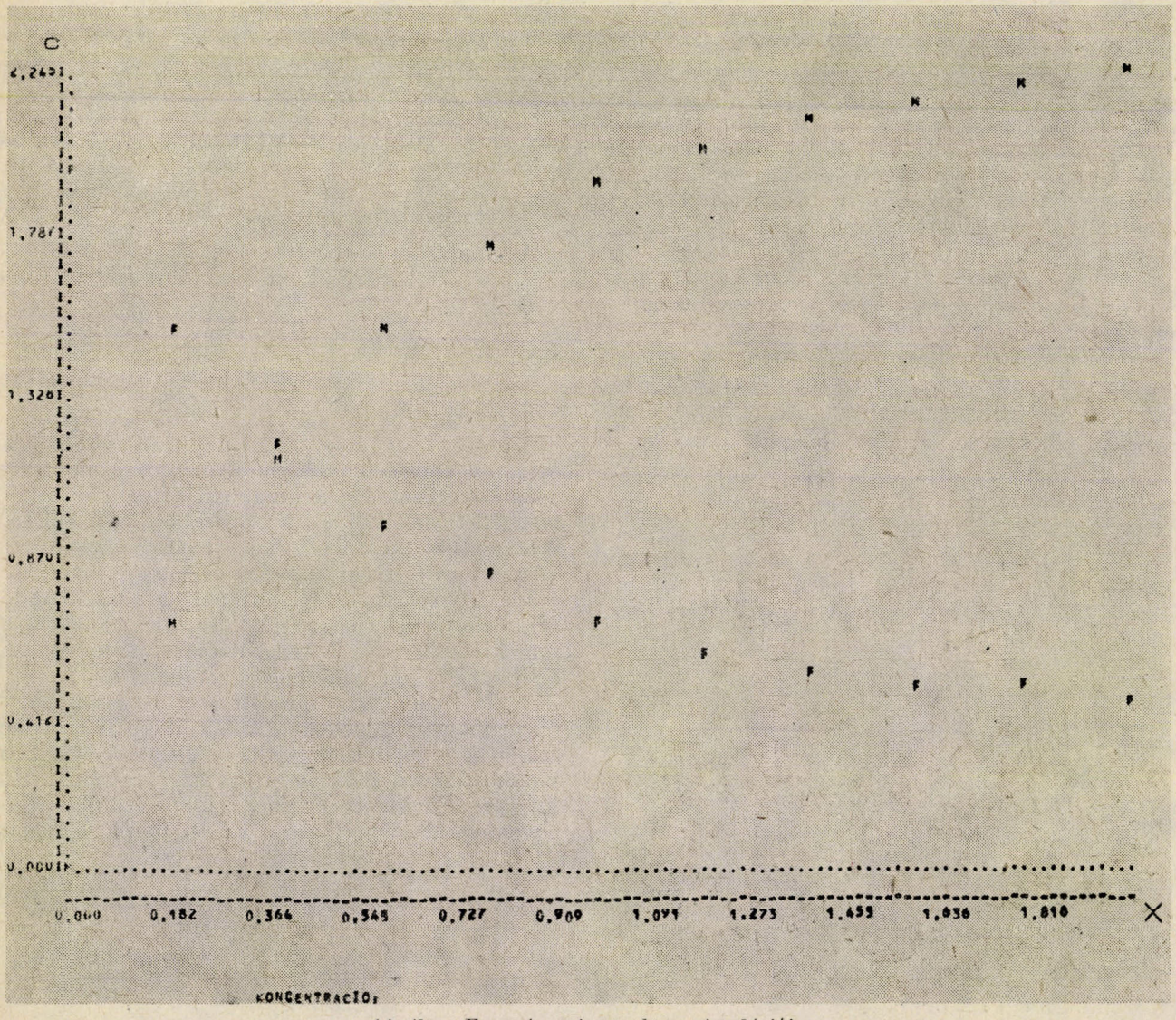
ahol

$$A = \frac{\alpha \cdot A_S \cdot \Delta t}{\varrho \cdot c_{p_G} \cdot H_G}$$

A tört értéke a pozitív összetevők miatt nem lehet negatív: kérdés, hogy ez a képlet alkalmazható-e.

Megvizsgáltuk, milyen α-érték behelyettesítésekor adja a (14) képlet ugyanazt az eredményt, mint a (13).

Belátható, hogy a (13) képlet α-ja és az új, (14) képlethez tartozó hőátadási koefficiens (α') azonossá válik, ha az időlépés minden határon túl csökken.



14. ábra. Egyenáramú extraktor szimulációja
F: az extrahálandó anyag koncentrációja a főfázisban, *M:* az extrahált anyag koncentrációja az extraháló fázisban

Másrészt ha

$$T_{L,\text{régi}} > T_{G,\text{régi}}$$

úgy azt várjuk, hogy

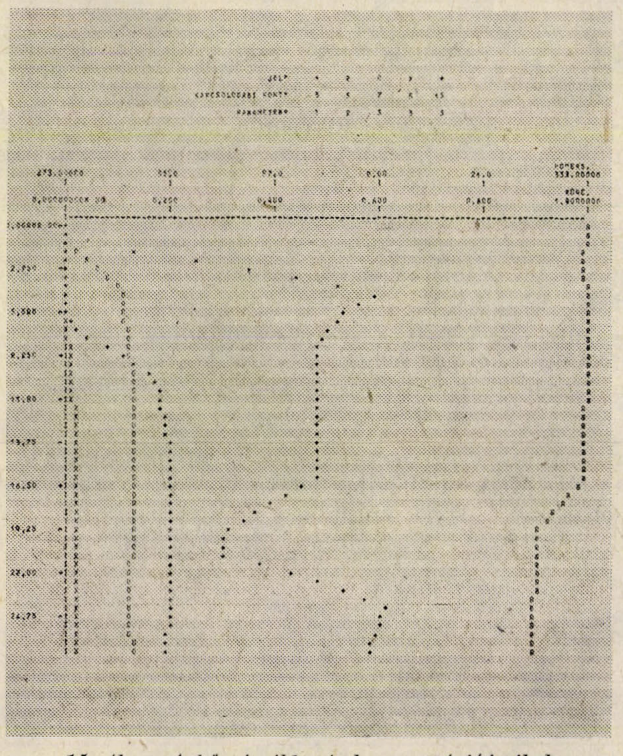
$$T_{L,\text{új}} > T_{G,\text{új}}$$

legyen. Ez képletes megfogalmazása a korábban elmondottaknak: ne fordulhasson elő, hogy egy magasabb hőmérsékletű fázis (L) egy alacsonyabbal (G) érintkezve annyira lehűljön, hogy a véghőmérséklet G-ben magasabb legyen, mint L-ben. A (14) sémával a feltétel mindig teljesül.

Az új séma tehát jobb, hűbb tükrözése a valóságnak, noha az analitikus modellből nyert sémához kevésbé rendelhető hozzá. Úgy érezzük, ez utóbbi, új numerikus modell születése jól példázza azt, amikor a valósághoz való közvetlen hozzárendeléssel tökéletesítjük vagy alakítjuk ki a megfelelő numerikus modellünket (vö. [1], 1 ábra).

A két fázisban a fluidumok haladási sebessége különböző lehet. Ennek eredményeképpen eltérő nagyságú rekeszekkel számolunk a két fázisban, amint azt a 12. ábra mutatja. Megfelelő átadást azonban csak azonos nagyságú rekeszekben tudunk számolni, ezért az algoritmus közös, egyenlőtlen felosztást készít, s ebben számolja a megfelelő energia- és komponensátadást.

Egyenáramú hőcserélő hosszmenti hőmérsékleteloszlását mutatja a 13. ábra, ahol a két fázis áramlási sebessége különböző. Látható, hogy különböző a rekeszek — azaz a kinyomtatott számolási pontok — száma a két fázisban. Az ábrán F a magasabb, M az alacsonyabb hőmérsékletű fluidumot jelöli.



15. ábra. A hőmérséklet és koncentrációértékek változása az üzem egyes pontjain indítás után a tökéletes kiszorítás szimulációja a DYSHIV rendszerrel

Az extraktorra a hőcserélőnél mondottak érvényesek, a hőmérséklet helyett itt a koncentráció veendő figyelembe. A 14. ábra egyenáramú extraktor koncentráció-eloszlását mutatja. Az a tény, hogy a kiextrahált anyag koncentrációja (M) az extraháló fázisban magasabb, mint a főfázisban (F), az egynél nagyobb megoszlási hányados következménye.

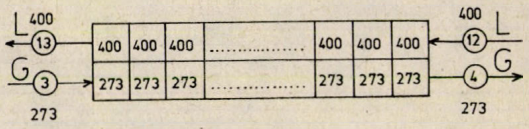
A DYSHIV rendszer

Zavarások a rendszerben

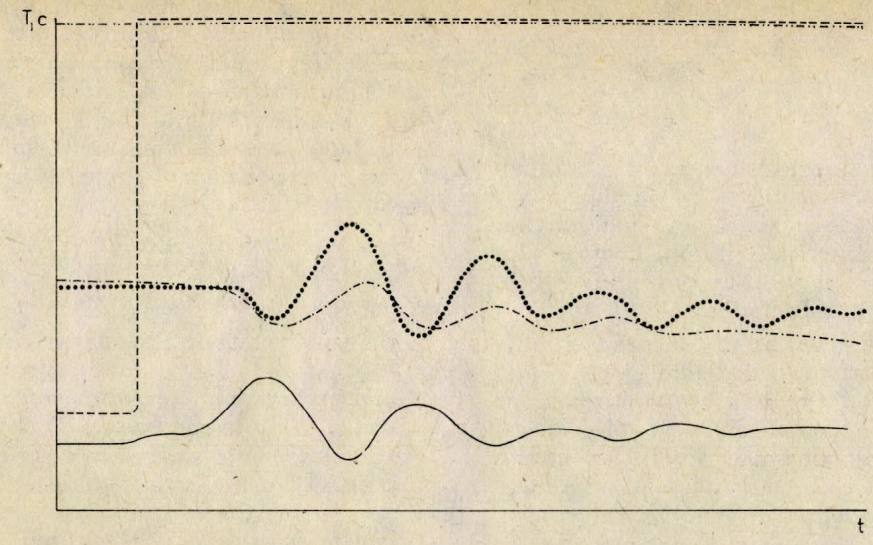
Az ismertetett funkcionális modulok segítségével ismét egy, az 1. ábrán bemutatott modellüzemet szimuláló programcsomagot állítottunk össze. A korábbi rendszer, a DYSIM [1] ugyanezt szimulálta, célunk volt annak és az új rendszernek, a DYSHIV-nek összehasonlítása. A futási paraméterek megegyeztek a DYSIM-nél használtakkal [1]: természetesen itt is elsőrendű A→B reakció játszódik le a reaktorban.

Első eredményünk a 15. ábrán látható: $D=0$ „diffúzióállandóval" a tökéletes kiszorítást szimuláltuk. A meghökkentő hőmérséklet-maximumok a következők miatt alakulnak ki: a futás kezdetén a kezdeti eloszlást olymódon adjuk meg, hogy az egyes kapcsolódási pontokon (vö. 1. ábra) definiáljuk az áramvektorokat (összetétel, hőmérséklet stb.). A program ezek után lineáris interpolációval eloszlást készít az egyes készülékekben, vagyis feltölti azok „számítási rekeszeit". A hőcserélő 0. időpillanatban figyelembe vett eloszlásképét mutatja a 16. ábra. Ekkor a bejövő — és kimenő pontokon a főfázis 273 K, a mellékfázis 400 K hőmérsékletű: a megfelelő rekeszekben is ennyi lesz a hőmérséklet. (Az egyszerűség kedvéért a rekeszeket azonosan nagynak rajzoltuk.) Az üzem működésekor ez a kezdeti eloszláskép megváltozik. A hőcserélőben a főfázis fokozatosan melegszik, a mellékfázis (L) pedig lehűl. Belátható, hogy a főfázis első rekesze megkülönböztetett helyzetű: mindvégig maximális hőmérsékletű ellenárammal érintkezik, s így több hőt tud átvenni, mint az utána következők, amelyek már hidegebb ellenárammal találkoznak. Minthogy a hőmérséklet-érzékelő közvetlenül a hőcserélő után található, a jel igen hamar jelentkezik a grafikonon is. A tökéletes kiszorítás miatt e maximum ismét jelentkezik, miután a jel „körbeért".

A rendszerben $D>0$ megadásával a keveredést szimulálva a 17. ábrát kapjuk. A stacioner állapot elérése után a hőcserélő fűtőközegáramán keresztül jelentkező hőmérsékletzavarás, hőmérséklet-ugrás hatását vizsgáltuk. A rendszerben még nem működnek a szabályozók, egy bizonyos, kis előre megadott hőmérséklet- (ill. koncentráció) határ fölött elzárják a fűtőközeg szelepét, hogy ne melegedjék tovább a rendszer (a koncentrációsza-



16. ábra. A hőmérséklet eloszlás (K) a hőcserélőben a 0 időpillanatban



17. ábra. Hőmérsékletzavarás a hőcserélő fűtőközegáramán keresztül (a szabályozókonstansok zérusok)

Kapcsolódási pont száma (vö. 1. ábra): 5 5 7 15 12
Paraméter száma: 1. 2. 3. 3. 1.
Jel: .... -.-.- — --- ---

(*1.* paraméter: hőmérséklet, *2.* paraméter: kiindulási anyag koncentrációja, *3.* paraméter: termék koncentrációja)

A szabályozókonstansok értékei

a hőmérséklet-szabályozóhoz	a koncentráció-szabályozóhoz	
8,93	2,67	C_0
1,16	0,16	C_{-1} s_{-1}
14,44	9,25	C_1 s

tartozó szabályozókonstansok értékei

bályozó pedig maximumra állítja a recirkulációs áramot, ha megnő a koncentráció). Ezért alakul ki a csillapítatlan hőmérsékletoszcilláció: a rendszer melegedne a megnőtt fűtőközeg-hőmérséklet miatt, de ezt a szabályozó nem engedi, s időről időre, egy adott hőmérsékletnél kikapcsol: elzárja a fűtőközeget.

A szabályozókonstansok beállítása, a szabályozott üzem vizsgálata

Ha ezen a rendszeren is beállítjuk a Küpfmüller-módszer [5] szimulálásával [1] a

$$u(t)=u_0+C_0\Delta E+C_{-1}\int_{t_0}^{t_k}\Delta E\,\mathrm{d}t+C_1\frac{\mathrm{d}\Delta E}{\mathrm{d}t} \quad (15)$$

egyenletű PID-szabályozók konstansait, az 1. táblázatban felsorolt értékeket kapjuk.

E konstansok segítségével szabályozva az üzemet, látható, hogy a hőmérsékletzavarás hatását a szabályozók néhány túllendülés után lecsillapítják, s képesek a kívánt állapot fenntartására (18. ábra).

Összehasonlítva a korábban leírt DYSIM rendszert az itt bemutatott DYSHIV eredményeivel, látható, hogy utóbbinak a diffúzió bevezetésével kapott eredményei igen hasonlóak a DYSIM számolási diffúzióval kapott eredményeihez [1]. Ugyanakkor itt a diffúziót valóságosan szimuláltuk, s nem csak számolási műtermékként kaptuk.

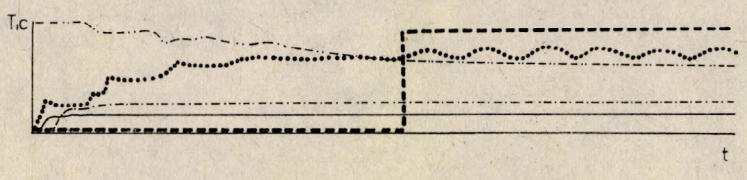
Az új algoritmusok felhasználása más rendszerekhez

Míg a régi rendszer, a DYSIM algoritmusai egy-egy készülék hagyományosan felfogott modelljei, addig az új rendszerben külön eljárások számítják az egyes fizikai részfolyamatokat.

Ezekből a funkciókból, mint építőkockákból az itt tárgyaltaknál összetettebb műveleti egységek modelljei is felépíthetőek, például CSOE, REAKTOR és HEX egymás utáni hívásával egy hűtőköpennyel körülvett csőreaktor modelljét nyerhetjük. A kockák megfelelő variálásával a műveleti egységek széles spektruma állítható így elő.

* * *

Köszönjük *Dr. Benedek Pál* egyetemi tanárnak, az ELTE Kémiai Kibernetika Laboratóriuma vezetőjének, hogy a munkát a Laboratóriumban lehetővé tette s figyelemmel kísérte. Hálásak va-



18. ábra. Koncentrációzavarás a szabályozott üzemben (D > 0)

Kapcsolódási pont száma: 1 5 5 15 12
Paraméter száma: 2. 2. 2. 1. 3. 1.
Jel: --- — ... ------

gyunk témavezetőnknek, *dr. Valkó Péternek*, sokoldalú, bíztató segítségéért és *dr. Olti Ferencnek* hasznos észrevételeiért.

IRODALOM

[1] *Harsányi—Irinyi—Varga:* Magy. Kém. Lapja (megjelenés alatt)
[2] *Harsányi—Irinyi—Vajda—Varga:* A DYSIM programrendszer Jegyzet, Bp., ELTE Kémiai Kibernetika Laboratórium kiadványa 1977.
[3] *Kis—Kovács:* Numerikus módszerek, Bp., Műszaki Kiadó 1975.
[4] *Holderith—Szmirnov:* Magy. Kém. Folyóirat *72*, 219 (1966)
[5] *Mohilla, R.:* Vegyipari folyamatok szabályozása. Jegyzet. Veszprém, 1967.

Jelölések

Jelölés	Jelentés	Mértékegység
α	hőátadási koefficiens	J/m³ sK
ΔE	az érzékelő normált jele	—
A_S	a berendezés 1 m³-ben levő átadási felület	m²/m³
$C_{1,\ 0,\ -1}$	a szabályozók konstansai	s, —, s^{-1}
c	koncentráció	kmol/m³
c_p	fajhő	J/kg K
G	főfázis indexe	—
h	moláris entalpia	J/kmol
H	térkitöltési hányad, megmutatja, hogy egy fázis a keresztmetszet (S) mekkora kora részét tölti ki	—
K	anyagátadási koefficiens	m/s
L	ellenáramú fázis indexe	—
m	az egyes koncentrációkhoz tartozó egyensúlyi (Henry) állandó	kmol/kmol
Q	térfogatáram	m³/s
ϱ	az extenzív mennyiség sűrűsége	ext. menny. MKSA-ban/m³
r	reakciósebesség	kmol/m³ s
R	egyetemes gázállandó	J/kgK
S	keresztmetszet	m²
t	idő	s
T	abszolút hőmérséklet	K
u	szabályozó jele	—
w	lineáris áramlási sebesség	m/s

РЕЗЮМЕ

В работе изучалась динамическая симуляция химико-технологической системы, состоящей из теплообменника, реактора, распределителя, сводителя, трубопроводов и регуляторов. Аналитическая модель (система парциальных дифференциальных уравнений полученных из уравнений Дамкелера) была решена способом конечных определителей эксплицитным методом. При этом было выяснено, что условие стабильности модели вызывает ошибку вычисления, т. к. подобно диффузии оно деформирует сигнал. Для исключения „вычислительной диффузии" приходилось изменить ранее описанную систему модели ДИСИМ; полученная таким образом схема оказалась хорошо применимой и стабильной. Наряду с этим, новые алгорифмы способны симулировать реакцию любой стехиометрии и моделируют также и диффузию. Они организованы из сложных единиц так, что они применимы и для симуляции более сложных систем. На основе этих новых алгорифмов была разработана система ДИШИВ, с помощью которой было изучено влияние изменения температуры и концентрации, а также регуляции.

SUMMARY

A recyclic chemical network system consisting of heatexhanger, reactor, extraction column, regulator, distributor and summer operating units was studied. The analytical mathematical model (the set of partial differential equations, called the Damköhler balance equations) was resolved with the explicit formula of the method of finite differences. It was shown that the necessary condition for the stability of the system caused an error of calculation, it deformed the signs the same way as diffusion would do. To make disappear this "numerical diffusion" it was necessary to modify the model of the ancient system, called DYSIM [2] described earlier [1] and the new formula proved to be useful and stable. Apart of it, the new algorithms are able to simulate reactions of arbitrary stoichiometry and they model real diffusion as well. They are organised like "building bricks" in order to be able to simulate more complicated devices than those we used in this study. With the aid of these algorithms a new system, called DYSHIV was built up, in which disturbances of temperature and concentration as well as effects of regulation were examined.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

ROBBANÁSSAL A FALNAK. Gyökös reakciókkal öngerjesztve gyorsuló robbanási folyamatok az aktív gyökök elpusztításával korlátozhatók. A legegyszerűbb inhibitor a tartály fala. Ez azonban, a jelenlegi nagyméretű tároló- és szállító tartályok esetében, térfogatukhoz képest elenyészően csekély. A felület mesterséges megnövelésének hagyományos módszerét a súlytólégbiztos bányalámpa *Dawy* hálójában vagy a disszugáz tartályok kovaföld töltetében ismerhetjük fel.

A nagyméretű, cseppfolyósított gáz tároló és különösen szállító berendezésekkel az utóbbi időben bekövetkezett súlyos katasztrófák olyan megoldásra vezettek, hogy cseppfolyós földgáz, propilén, etilén-oxid, butadién vagy vinil-klorid tartályokba expandált alumínium fóliát gyűrnek bele 12 kg/m³ töltési sűrűséggel.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28. p. 42.)

AMMÓNIA KONDENZÁCIÓS HŐERŐMŰ. Minden hőerőmű a *Carnot* körfolyamaton alapszik, minek következtében hatásfokát a körfolyamat hőhordozója felső és alsó hőmérsékleti határának K-ben kifejezett hányadosa határozza meg. A felső határt a kazán szerkezeti anyagának hőmérséklet- és nyomásálló képessége korlátozza (ezért lenne hatásfokjavítás elérhető higany hőhordozó közeges erőművi körfolyamattal), az alsó határt pedig a hőhordozó kondenzációs hőmérséklete, amit rendszerint a hűtővíz vagy a környezeti levegő határol be.

Most építik Kaliforniában a hagyományos gőzhőhordozós, de ammónia elgőzöltetéssel kondenzáló hőerőmű prototípusát. Ettől a rendszertől azt várják el, hogy fajlagos beruházási költsége, a hagyományos megoldáshoz képest, beépített kW-onként 100 $-ral csökkenjen. Az erőművi kondenzátorban elgőzölögtetett ammóniát komprimálják, zárt rendszerben, léghűtőben cseppfolyósítják és a kondenzátor nyomására expandálják.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28. p. 41.)

ISZAPÉGETŐ ÖNGENERÁTOR. Szerves ipari hulladékok, ha 20—50% száraz anyagot tartalmaznak (pl. szűrőlepények), saját égéshőjükkel ellenáramban hamvaszthatók el egy keverőkaros, emeletes kemencében, amelyenek alsó szakaszába elégtelen mennyiségben adnak be égéslevegőt és póttüzelésként a kemenceközépben keletkezett pirolízisgázt, amely a felső tányéron kiszárított hulladékból ered. Az alsó szakaszban keletkezett redukáló füstgáz a kemencében felfelé halad és annak középső részében forró öblítőgázként elkokszosítja a hulladékot, amely az alsó részben később hamuvá ég el.

(*Forrás:* CIT 1978. No. 8. p. A 136.)

TUDOMÁNY ÉS TECHNIKA. *Otto Redlich* definíciója szerintz a tudomány feladata, hogy leírja a világot, a technika célja pedig az, hogy megváltoztassa azt. A különbséget jól érzékelte egy természettudományi karon végzett vegyészhallgató, aki vegyipari mérnökké képezte magát tovább.

„A vegyészek a tudományos megértés érdekében tanulnak, a mérnökök pedig azért, hogy tudományos elveket működtessenek, ezért a termelésre és a gazdaságosságra összpontosítják a figyelmüket. Megkülönbözteti őket a használt tömegléptéke is (mol, ill. tonna). A mérnökök számításaik során ökölszabályokból indulnak ki, amelyek tulajdonképpen bonyolult korlátozó feltételeket egyidejűleg figyelembe vevő előbecslések; számítási módszerük pedig a megoldás iterációs megkeresése, amiben fokozatos közelítés útján vizsgálják meg, hogy a korábban előbecsült megoldás megfelel-e az adott feltételeknek? Szörnyű akadály volt számunkra a termodinamika, valamint az, hogy matematikai tudásunkat (illetőleg azt, ami abból megmaradt) valós feladatok megoldására nem tudtuk használni. Tanárainkat bosszantottuk, mert a mérnökhallgatók megszokott »hogyan« kérdésével szemben inkább a »miért« kérdést támasztottuk. Ezekre nem mindenki tudott választ adni."

Utóbbi kérdéssel *Redlich* is foglalkozott. Szerinte „sok diák, aki termodinamikát hallgat, úgy érzi, hogy valami nincsen rendben. A legtöbben szégyelik bevallani, hogy nem tökéletesen értették meg a tárgyat. A termodinamika egész történetében egyetlen szerző, *Ehrenfest* merte 1911-ben leírni azt, hogy nem volt képes az irodalomban a koncepció tökéletesen kielégítő definícióját fellelni, sem pedig ilyet megfogalmazni.

(*Forrás:* Chemtech. 1978. május p. 288, 306.)

ENERGIAKONZERV-SZINTÉZIS. A bioszféra paraméterein, az élő szervezetekben nagyon jó hatásfokkal és szelektíven végbemenő élettani folyamatok, a megfelelő összetételű közegen kívül, katalizátorként, specifikus enzimeket és egy koenzimként ható energiakonzervet igényelnek, amely rendszerint adenozin-trifoszfát vagy nikotin-amid adenin-dinukleotid. A sejt képes arra, hogy a lebomlott energiakonzervet (pl. adenozin-foszfát) egy másik ferment-rendszerrel, rendszerint a levegő oxigénjével, regenerálja.

Az enzimeket megfelelő műanyagokon adszorpció vagy kopolimerizáció útján rögzíteni lehet és így velük ipari reakciók lennének végrehajthatók abban az esetben, ha kellően olcsón lehetne adenozin-trifoszfátot előállítani, mert ennek regenerálására ipari folyamatot még nem tudtak kidolgozni.

Az olcsó adenozin-trifoszfát elől most elhárult az akadály: szintézise során remény van arra, hogy jelenlegi molonkénti 2500 $-os ára 1—5 $-ra csökkenjen.

A szintézis acetonból indul ki, amelyet keténné pirolizálnak, majd foszforsavval acetilénfoszfáttá észtereznek, metanolos ammóniával acetamidon keresztül diamonium-acetilfoszfát készülhet belőle, ami adenozin-kinázzal, adenilát-kinázzal és acetát-kinázzal keverve adenozin-trifoszfátot ad. A kihozatal körülbelül 30%-os.

(*Forrás:* CEN 1978. június 5. p. 15.

SZÉNELGÁZOSÍTÁS RAKÉTÁVAL. A II. világháború után az USA gyors gazdasági fejlődését többek között az is elősegítette, hogy a hadiipari újításokat a polgári termelésre adaptálták. Ez a folyamat tovább tart, mindenekelőtt a rakétatechnikában kidolgozott eljárások ipari hasznosítására. Így a Rockwell cég ∅ 0,1 × 1,5 m, ill. ∅ 0,5 × 1 m méretű hajtóműveit úgy módosítja, hogy bennük szénport 35—135 at nyomáson és 1100 °C-on, tized, illetőleg 2—3 ezred mp alatt hidrogénnel, 50—80%-os hatásfokkal 7000 kcal/Nm³ égéshőjű távszállítási gázzá alakít át vagy levegővel 900 kcal/Nm³ égéshőjű generátorgázzá gázosít el. A reduktív elgázosítás esetén, a hajtóműből kilépő túlnyomórészt bomlás meggátlására, hűtőkazánban, 500 °C-on kell stabilizálni.

A jelenleg működő kísérleti berendezések óránként 1 tonna szén hidrogénes, illetőleg oxidatív elgázosítására alkalmasak; 1985-re szándékoznak 100—500 t/h teljesítményű elgázosító reaktorokat kidolgozni.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28. p. 51.)

S. Gy.

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293

'79. 6. 1109 — Révai Nyomda, Budapest. F. v.: Bede István

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149. 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 120,— Ft, egyes szám ára: 12,— Ft.
Terjeszti a Magyar Posta. Előfizethető a hírlapkézbesítő postahivatalokná!, a kézbesítőknél és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI 1900 Budapest V., József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215-96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.

Index: 25,541 **HU ISSN–0025–0163**



CHINOIN

Budapest
Alapítási év 1910

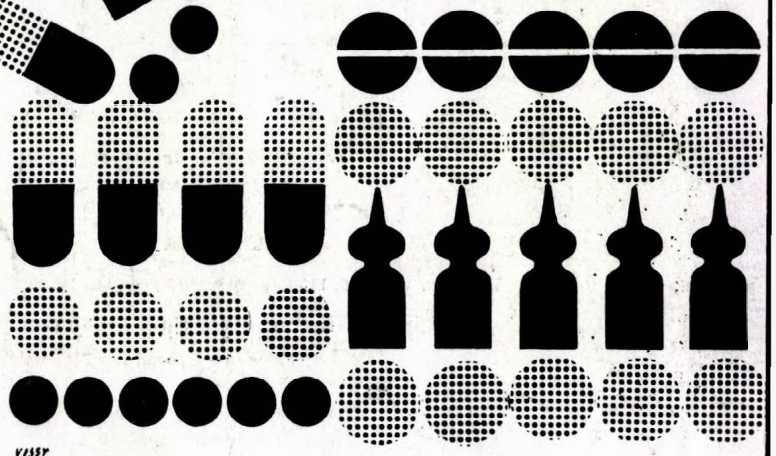
A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	Cytostaticum
LIBEXIN®	Antitussivum
MORFOLEP®	Antiepilepticum
MYELOBROMOL®	Cytostaticum
PROBON®	Analgeticum
RESEPTYL®	Chemotherapeuticum

Chinoin Gyógyszer és
Vegyészeti
Termékek Gyára Rt.
Budapest



E 674

magyar kémikusok lapja

1979/7

XXXIV. ÉVFOLYAM
297—452 OLDAL
MGKLAL 34 (7)
297—452 (1979)

18

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 7. SZÁM 1979.

TARTALOM

Szigeti László, Kurucz Imre, Holló János, Nyeste László: Folytonos fermentációs folyamat részleges on-line optimális irányítása — 297

Balla László, Sisak Csaba: A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék és habkolonnakaszkádokban I. — — — — — — — — — — — — — 302

Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben II. — — — — — — — — — — — — — 308

Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegen III. — — — — — — — — — — — — — 313

Tettamanti Béla: Üzemi szűrés tervezése — — — — — — — 319

A szerveskémia újabb eredményei

Nánási Pál: Biológiailag aktív szénhidrát-származékok —— — — 328

Szabolcs József: Újabb módszerek és eredmények a karotinoidok kutatásában — — — — — — — — — — — — — — 336

Szabadváry Ferenc: Jöns Jakob Berzelius (1779—1848) születésének 200 éves évfordulójára — — — — — — — — — — 349

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

1979 AUG 28



CONTENTS

L. Szigeti—I. Kurucz—E. Pungor, Jr.—L. Nyeste—J. Holló: Open-loop On-line Optimal Control of a Continuous Fermentation Process 297
L. Balla—Cs. Sisak: Sturdy of the Thermodinamics of the Liquid Phase in Bubble and Sieve-plate Column Cascades with Selective Partitions, I. 302
B. Dencs—Z. Ormós: Particle Formation from Solutions in Gas Fluidised Bed, II. 308
B. Dencs—Z. Ormós: Particle Formation from Solutions in Gas Fluidised Bed, III. 313
B. Tettamanti: The Planning of Filtration in the Work 319

Newest Results of Organic Chemistry

P. Nánási: Carbohydrate Derivatives of Biological Activity 328
J. Szabolcs: Recent Methods and Results in Carotinoid Research 336
F. Szabadváry: The Bicentenary of Jöns Jakob Berzelius 349

СОДЕРЖАНИЕ

Л. Сигеты—И. Куруц—мл. Э. Пунгор—Л. Неште—Й. Холло: Частично онлайн оптимальное управление процессом непрерывной ферментации 297
Л. Балла—Ч. Шишак: Изучение гидродинамики жидкой фазы в каскадах барботажных и пенных колонн с селективными переборками, I. 302
Б. Денч—З. Ормош: Образование зерен из раствора в псевдоожиженном газом слое, II. Влияние показателей введенных твердого вещества и раствора на физические свойства полученных зерен 308
Б. Денч—З. Ормош: Образование зерен из раствора в псевдоожиженном газом слое, III. Влияние геометрических данных слоя, механического перемешивания и качества материалов на физические свойства полученных зерен ... 313
Б. Теттаманти: Планирование заводской фильтрации 319

Новые результаты органической химии

П. Нанаши: Биологически активные производные углеводов 328
Й. Сабольч: Новые методы и результаты в исследовании каротиноидов 336
Ф. Сабадвари: 200 лет юбилея рождения Ёнс Якоб Берцелиуса 349

Szigeti László—Kurucz Imre—ifj. Pungor Ernő—Nyeste László—Holló János: **Folytonos fermentációs folyamat részlegesen on-line optimális irányítása**

A szerzők közleményükben a fermentációs folyamatok részlegesen on-line irányításának hardware és software feltételeivel, valamint ezek megvalósulásával foglalkoznak.

Az irányításhoz és az optimáláshoz szükséges számológép-fermentor rendszert magyar gyártmányú számítástechnikai berendezésekkel valósították meg. A jól műszerezett fermentációs berendezéshez adatgyűjtő rendszert és asztali számológépet kapcsoltak.

A statikus optimális irányítást végrehajtó program az adaptív szimplex módszerrel keresi meg az optimum értékét.

A számológép-fermentor rendszer felhasználásával a szerzők meghatározták a *Hansenula anomala* élesztő törzs generációs idejének minimumát a hőmérséklet és a pH függvényében folytonos turbidosztát elvű tenyésztés esetén.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 297 (1979)]
663.15—932 : 681.54'53'513.5

Balla László—Sisak Csaba: **A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban I.** *Folyadékkeveredési folyamatok buborék- és habkolonnapárok között elhelyezett átvezetőcsőben, illetve szelektív válaszfalon*

A szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádok olyan kolonnapárok együtteseinek tekinthetők, amelyeket vagy átvezetőcső köt össze, vagy szelektív válaszfal van közöttük. A kaszkádkészülékek folyadékfázisának hidrodinamikáját jelentősen befolyásolják az említett átvezetőcsövekben, ill. a szelektív válaszfalakon fellépő folyadékkeveredési folyamatok. Ezek modellezésére a szerzők keveredési jellemzőket konstruáltak, majd megvizsgálták a keveredési paraméterek és a buborék-, illetve habkolonnák működését befolyásoló legfontosabb paraméterek közötti összefüggéseket. Az eredmények alapján kimutatták az átvezetőcsőre, ill. a szelektív válaszfalra jellemző keveredési folyamatok hasonló vonásait.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 302 (1979)]
532.5 : 66.023.22[532.529.5/.6][532.711.7]
532.529 : 532.711.7 : : 66.023.22[532.529.5/.6]

Dencs Béla—Ormós Zoltán: **Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben II.** *A beadagolt szilárdanyag és oldat jellemzőinek hatása a képződött szemcsék fizikai tulajdonságaira*

Az oldatból, gázzal fluidizált rétegben stacioner körülmények között előállított granulátumok (szemcsék) fizikai tulajdonságait az eljárás független változó paramétereinek értékei határozzák meg. Ezért az eljárás gyakorlati megvalósítása során az említett paraméterek és a termékgranulátum fizikai tulajdonságai között fennálló függvénykapcsolatok tendenciáinak ismerete elengedhetetlenül szükséges. A közlemény ismerteti az eljárás független változó paramétereit, valamint a szilárdanyag adagolási arány, a beadagolt szemcsék mérete, az oldat koncentráció és az oldat adagolási (porlasztási) sebesség hatásának vizsgálatára irányuló kísérletek eredményeit. Az eredmények alapján a szerzők megállapították a vizsgált paraméterek változtatásának a szemcsék fontosabb fizikai tulajdonságaira (szemcseméret, porozitás, kopási szilárdság, gördülékenység, nedvességtartalom) gyakorolt hatását.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 308 (1979)]
66.096.5.07 : 66.099.2—912.0023 : : 66—911.45
66.099.2—492.3.017 : : 53 : 66.028

Dencs Béla—Ormós Zoltán: **Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben III.** *A réteggeometria, a mechanikus keverés és az anyagi minőség hatása a képződött szemcsék fizikai tulajdonságaira*

Az oldatból, gázzal fluidizált rétegben stacioner körülmények között előállított granulátumok (szemcsék) fizikai tulajdonságai többek között a nyugvó réteg geometriai arányának és a rétegben elhelyezett mechanikus keverő fordulatszámának változtatásával befolyásolhatók. Az említett paraméterek változtatásának a termék granulátumok fizikai tulajdonságaira gyakorolt hatását a szerzők karbamid modellanyag felhasználásával vizsgálták meg és mutatják be. Azonos körülmények között különböző kémiai összetételű modellanyagokkal végeztek kísérleteket. Az eredmények alapján megállapították, hogy a képződött szemcsék fizikai jellemzői a szemcsék növekedési mechanizmusától függően alapvetően eltérő értékűek. A szemcsék növekedési mechanizmusát pedig elsősorban az anyagi minőség (az oldott komponens kémiai és fizikai jellemzői) határozza meg.

[Magy. Kém. Lapja, *34*, 313 (1979)]
66.096.5.07 : 66.099.2—912.002.3 : : 66—911.45
66.099.2—492.3.017 : : 53 : 66—911.45.017 + 621.929—185 : : 531.012

Tettamanti Béla: **Üzemi szűrés tervezése**

A közlemény a szűrés műveletével kapcsolatos matematikai és fizikai modell közötti összefüggést vizsgálja. Az elméleti levezetéseket a szerző gyakorlati példával világítja meg. Részletesen foglalkozik a szűrési segédanyagok tulajdonságaival, kiválasztásuk, alkalmazásuk kérdésével.

[Magy. Kém. Lapja, *34* 319 (1979)]

Nánási Pál: **Biológiailag aktív szénhidrát-származékok**

Az utóbbi években elért legfontosabb kutatási eredmények és prognózis a kutatási irányokról nemzetközi szinten összefoglalva. A hazai kutatási eredmények közül a szerző az alábbiakat emelte ki: cukoralkohol származékok mint citosztatikumok, gyakorlatilag hasznosítható flavonoid glikozidok szintézise; digitális glikozidok átalakítási, ciklodextrin komplexek előállítása. Risztozamin szerkezet igazolása és szintézise, a Primicin mint az első magyar antibiotikum. Immun determináns oligo- és poliszacharidok és elágazó láncú oligoszacharidok szintézisére kidolgozott új eljárás, az amilóz kémiai és enzimológiai vizsgálata.

Magy. Kém. Lapja *34*, 328 (1979)]
577.11 : 615.3.002.6

Szabolcs József: **Újabb módszerek és eredmények a karotinoidok kutatásában**

A közlemény a karotinoid-kémia elmúlt 3 évtizedének fejlődését tekinti át, 50 irodalmi hivatkozással. Különös figyelmet szentel a spektroszkópiai módszerek szerkezeti és sztereokémiai kutatásokban betöltött szerepére, valamint a karotinoidok szintézis módszereire. Az összefoglalóban érinti a nevezéktan, az izolálás, az ipari szintézisek és a bioszintézis kérdéseit is.

Magy. Kém. Lapja *34*, 336 (1979)]

547.979.8.001.4,.195/197"

Szabadváry Ferenc: **Jöns Jakob Berzelius (1779—1848) születésének kétszázadik évfordulójára**

Születésének 200 éves évfordulója alkalmából Jöns Jakob Berzelius életútját ismerteti a közlemény, továbbá alkotásait az általános, szervetlen, analitikai, szerves és elektrokémia területén s méltatja irodalmi tevékenységét.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 349 (1979)] 929(485):54 Berzelius, J. J.

Entrópia

SIVATAGI AMMÓNIA. Az erős napfénnyel besugárzott sivatagi homok — különösen ha titán-dioxid és vastartalmú — a levegő nitrogén- és nedvességtartalmából ammóniát szintetizál. A sivatag termelőképessége hektáronként 2—20 kg ammónia évente. Tekintettel arra, hogy a világon 40 millió km²-nyi, e szempontból megfelelő sivatag van, ennek potenciális ammónia termelőképessége évente 75 millió tonna lenne, azaz a világ jelenlegi ammóniatermelésével azonos. Műszaki és gazdasági szempontból a feladat persze megoldhatatlan, de sikerült már olyan vassal promovált titán-dioxid katalizátort tartalmazó napsugár cellát szerkeszteni, amelynek fajlagos ammónia termelése 50—100 kg hektáronként és évente.

(*Forrás:* CEN; 1978. november 13. p. 7.)

MIBEN TARTSUK A BENZINT? Még a magyar gyalogos is értesült a TV útján arról, hogy műanyag kannában benzint tárolni veszélyes.

Az USA autógyárai most fontolják, hogy a gépkocsikba, acéllemez benzintartály helyett, polietilénből sajtolt rendszeresítsenek-e. Vizsgálataik szerint a műanyagtartály 30—50%-kal könnyebb, a teli tartály csak 10 méter magasságból leejtve hasad föl, míg az acéllemez tartály már 3 méter magasságnál, és a műanyag benzintartály, szemben az acélból készülttel, nem szokott felrobbanni, mert tűz hatására már korábban kilyukad, igaz, hogy ilyenkor a kifolyó benzin táplálja a tüzet.

(*Forrás:* PCN; 1979. febr. 5. p. 1.)

BICIKLIKERÉK MŰANYAGBÓL. A műanyagokkal rendszerint nem ott helyettesítik a szerkezeti acélt, ahol jelentős a szilárdsági igénybevétel. A kerékpárnak egyik szilárdságilag leginkább igénybe vett alkatrésze a kerék, amelynek e tulajdonságát mindenekelőtt a konstrukció idézi elő, az ti., hogy az abroncs és a kerékagy közé (egymással hegyes szöget, egy kerületmenti hullámvonal mellett bezáró) acélhuzal küllőket fognak be, amelyeket a teher a kerék elfordulása során, váltakozva csak húzásra vesz igénybe. E szerkezet helyettesítésére dolgozott ki most a Montedison rugalmas műanyagból egy darabból sajtolt biciklikereket, amely az 1 kg súlyú acélkerékkel szemben csak 700 g-ot nyom és nem rozsdásodik.

(*Forrás:* CA; 1979. febr. 9. p. 5.)

FORDÍTÓ A MELLÉNYZSEBBEN. Az első zsebfordítógépek a nagy amerikai áruházak katalógusaiból már megrendelhetők. Méretük egy autós kézitáskáénak felel meg, betű- és szám-billentyűzetük van és 16 kijelzőhelyük. Maga a zsebfordítógép körülbelül 200 dollárba kerül, de az egyes nyelvek memóriakazettáit külön-külön kell megvenni, egyenként körülbelül 25 dollárért. A fordítás szószerinti és a begépelt szöveg sorrendjének felel meg. Így „What time does the train leave" szöveg beütése után magyarul (csak valószínűleg, mert magyar nyelvű memória nincs), a következő szöveg jelenne meg: „Mi idő kell vonat elmenni".

Egyelőre tulajdonképpen *Karinthy Frigyes* Szabolcska Mihály költészetére írt gúnyos példájának

Nincsen benne semmi, ámde
Az legalább érthető

az ellenkezője igaz: „Ami benne a mondandó, alig-alig érthető."

Dehát mi jobbat várhatnánk egy lépésről lépésre logikusan dolgozó géptől, amiből szükségszerűen hiányzik a bonyolult emberi agyra jellemző intelligencia.

(*Forrás:* Wiwo; 1979. febr. 12. p. 44; Karinthy Frigyes: Egyszerűség. Így írtok ti, Szépirodalmi Könyvkiadó, Budapest 1973. I. kötet p. 54.)

GYÁRTÁS AZ ŰRBEN. A Föld körül keringő, de onnan visszatérni képes űrkomp (aminek első példányát az amerikaiak 1981-ben szándékoznak fölbocsátani) külső felületén

— szinte nincs gravitáció,
— szinte nincs gáznyomás,
— nagyon gyors a hővesztés.

Ilyen fizikai paraméterek között (kis mennyiségben) olyan anyagok állíthatók elő, amelyek a Föld vonzó ereje, gáz zárványok és a felületek tökéletlen illeszkedése miatt a bioszférában előállíthatatlanok. Például egykristályok tenyésztése integrált áramkörökhöz, urokináz tisztítása elektroforézissel, különleges optikai tisztaságú üveg előállítása, homogén csapágy- és permenens mágnes ötvözetek homogén olvadékokból, fémek felgőzölése elektródokra napsugár cellákhoz.

Az Amerikai Űrhivatal kidolgozta a szállítási tarifát is

1 kg tömeg elhelyezése	1 000 $
25 kg anyag, 10 literes edényben	3 000 $
30 cm hossz igénybevétele	500 000 $

1 m^3 felület igénybevétele	1 000 000 $

(*Forrás:* Proc. Eng.; 1979. február p. 30.)

DOHÁNYOSOK DISZKRIMINÁCIÓJA. Civilizált társadalomban az egyén szabadságát az határolja be, hogy ezzel felebarátja szabadságát ne korlátozza. Ez az oka a dohányzók—nem dohányzók közös munkahelyi csörtéjének. Senki nem vitatja, hogy a dohányos ronthatja saját egészségét; de a nem dohányos szomszédjáét?

Robbanás- és tűzveszélyes iparokban, így a vegyiparban is tilos a munkahelyen dohányozni, viszont ott megfelelő helyiségeket hoznak létre, hogy a munkaszünetek alatt a dohányosok szenvedélyüknek hódolhassanak.

Bizonyos ipari belégzési ártalmak azonban, nevezetesen az azbeszt, az urán és a talkum, a dohányzással együtt szinergiásan károsítják a szervezetet, ezért ilyen üzemekben az USA-ban most csökkentett munkahelyi megengedett légszennyezési normákat dolgoznak ki arra az esetre, ha ott dohányosokat is foglalkoztatnak.

Mi ez, ha nem a dohányosok diszkriminációjának tárgyi előfeltétele?

(*Forrás:* CEN; 1978. december 4. p. 14.)

MOSTOHATESTVÉR-BOLYGÓ. A Vénusz látszólag a Föld testvérbolygója. Távolsága a Naptól a Föld naptávolságának 70%-a, tömege a Földének 85%-a, átmérője a Földátmérő 95%-a, ugyanez a viszonyszám érvényes a fajsúlyokra is, a Nap körül 243 földi nap alatt fordul meg, de forgásiránya a Földével ellentétes, ezért a Nap rajta nyugaton kel fel.

Ennyit a hasonlóságról; szembetűnő viszont a különbözőség a bolygók kérgében és a gázburokban.

A Föld légköre másodpercenként néhány méter sebességgel mozog, a Vénuszé 100 m/sec-mal. A földfelszín mintegy 20 °C átlaghőmérsékletével szemben a Vénuszé 480 °C. A Föld légköre 21% oxigént tartalmazó nitrogénből áll és néhány százalék a víztartalma, a Vénuszé 97%-ban szén-dioxidból, a víztartalom csak 0,01%. A gáznyomás a Vénusz felszínén 9 MPa (90 bar). A Föld felhőit víz alkotja, a Vénuszét 80%-ban 98,3%-os kénsav-víz azeotrop.

A Vénuszon tehát nem lehet lakni. Aligha találjuk meg rajta akár a szerves élet nyomát. Gázburkát a szovjet Venera űrszondák (eddig 12 db) derítették fel. Közülük ötnek sikerült leszállnia a Vénuszra. A harmadik már 2 óra hosszat bírta ki a Vénusz felszínén, mielőtt megsemmisült volna. Az utána következő kettő TV-képeket sugárzott vissza a Földre. Az utolsó kettőt 1978. december végén lőtték ki. Sorsukról még nincsen hír.

(*Forrás:* CEN; 1978. december 4. p. 19.)

A HETEROGÉN KATALÍZIS FÖLFEDEZÉSE. A heterogén katalízis jelenségét első ízben (a bányamécsest sújtóléges térben is biztossá tevő, róla elnevezett háló feltalálója) *Sir Humphry Davy*, az Angol Tudományos Akadémia (Royal Society) titkára ismertette 1817. február 23-án tartott előadásában. Beszámolt arról, hogy kokszkemence gáz- és levegő keverékének lángja fölé tartott platinaszálat és azt észlelte, hogy miután a lángot eloltotta a szál tovább izzott a gázelegyben. Levegővel kevert hidrogén, éter, alkohol és más szerves vegyületek gőzeinek a láng hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten platina jelenlétében végbemenő elégését ezután rajta kívül még unokaöccse *Edmund Davy*, valamint *J. W. Döbereiner* és *P. L. Dulong* is tanulmányozták. Mind vékonyabb platinahuzalokat, majd fóliákat használtak és eljutottak 5 év alatt egészen a platinaszivacsig, amely később az első öngyújtóknak izzófeje lett.

Sir Humphry Davy 1825-ben kiadta „A biztonsági lámpáról..." című könyvének második kiadását és ennek 2. sz. függelékében a jelenségről a következőt írja:

„Fel lehet tételezni, hogy a platinaszivacs hidrogént nyel el vagy oxigént tartalmaz, de e feltevések egyike sem magyarázza meg azt a tényt, amit én figyeltem meg először, hogy gyúlékony gázok és levegő különböző keverékeibe elhelyezett finom platinahuzalok már olyan hőmérsékleten is meggyulladnak, amelyek messze alacsonyabbak az elegy gyulladási hőmérsékleténél."

(*Forrás:* Plat. Met. Rev.; 1979. január p. 29.)

KÁRÖRÖM. „Túl drága az időnk ahhoz, hogy steril vitában töltsük azokkal, akik szkeptikusak iparunk jövőjét illetően... Vannak, akik petrolkémiai túltermeléssel fenyegetnek minket és közvetve azt javasolják, hogy adjuk föl terveinket. Azt válaszoljuk nekik: uraim, sajnáljuk. Az óra sosem jár visszafelé... Legnagyobb megdöbbenésünkre, miközben erről hallunk, szemtanúi vagyunk annak, hogy a világon mindenütt és minden nap új petrolkémiai terveket tesznek közé. Mintha az ipari termelés mindenki más számára jó lenne, csak nekünk alkalmatlan... Kijelentem, hogy valamennyi ipari tervünket meg fogjuk valósítani, külföldi partnerrel, ha van ilyen, vagy nélküle... Álláspontunk teljesen világos: ha az ipar jó dolog, mért fosszuk meg népünket tőle? Ha pedig teher, úgy részt vállalunk belőle." (Kivonat a szaúd-arab iparügyi miniszter beszédéből.)

(*Forrás:* ECN; 1979. január 29. p. 22.)

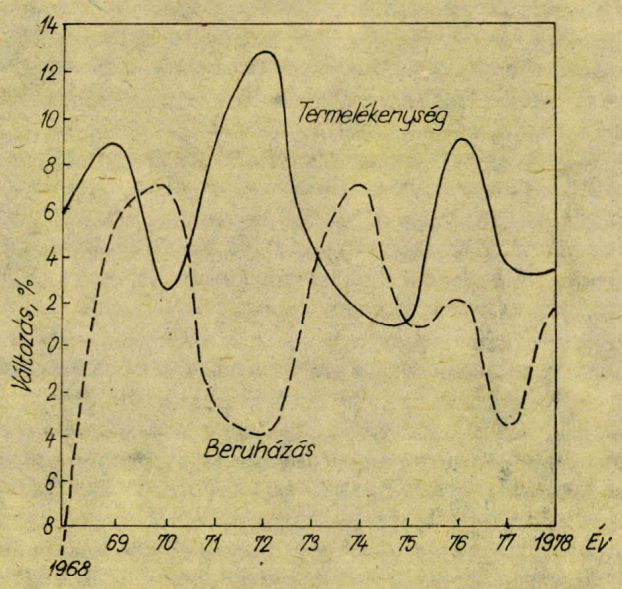
KETTŐS LÁTÁS. Sokféle oka lehet a kettős látásnak. Ha a Népköztársaság útján a Hősök tere felé megyek, bizony kettős oszlopot látok az emlékművön négyszárnyú angyallal.

A mellékelt ábra az USA vegyi- és folyamatokkal dolgozó iparának beruházási és termelékenységi láncindexét grafikusan ábrázolja az 1968 és 1978 közötti évtizedben.

Mesterséges kettős látást mindenki előidézhet, ha két szemgolyóját kívülről befelé nyomja. Próbálják így nézni az ábrát, fedésbe lehet őket hozni. A termelékenység ingadozása 2—3 éves holtidővel követi a beruházását.

(*Forrás:* CE; 1979. január 15. p. 72.)

S. Gy.



magyar kémikusok lapja

XXXIV. ÉVFOLYAM 7. SZÁM

Folytonos fermentációs folyamat részlegesen on-line optimális irányítása

SZIGETI LÁSZLÓ*
KURUCZ IMRE*
IFJ. PUNGOR ERNŐ*
NYESTE LÁSZLÓ*
HOLLÓ JÁNOS*

Bevezetés

A fermentációs hozamok növekedésében egyre nagyobb szerepet játszik a jobb technológia, a folyamat optimálása, ellentétben az 1960-ig kialakult helyzettel, amikor a fermentációs hozamnövekedés elsősorban a genetikai munka következménye volt. A Wolnak jelentés szerint az 1980-as évekre a hozamnövekedés mintegy 70%-át a korszerűsödő technológia fogja szolgáltatni [1]. Ez megváltoztatta a fermentációs kutatás és fejlesztés irányát, amely már a IV. és V. nemzetközi fermentációs szimpózium előadásaiból is látható [2, 3].

A mikrobiológia, a biokémia, a molekuláris biológia ismereteinek gyarapodása, a biomérnöki szemlélet térhódítása, a szabályozás és automatizálás elméletének, valamint a számítástechnikai módszerek fejlődése lehetővé tette, hogy ma már optimálisan működő fermentációs rendszerek létrehozására is gondolhatunk.

A fermentációs folyamatok irányításának sikeres megoldása növelheti a mikrobiális termékek hozamát, biztosíthatja a termékek egyenletes minőségét és optimális egyenletes termelést eredményezhet. Sokak által elfogadott elv [4], hogy számítógép ellenőrzése alatt álló nagymértékben műszerezett fermentációs rendszer lehet az irányítás legcélszerűbb eszköze. A fermentációs ipar ma már széles körben használ számítógépeket fermentációs adatok elemzésére, kiértékelésére és a folyamatok optimálására [5, 6, 7, 8, 9]. Az olcsó asztali számológépek megjelenésével lehetővé vált, hogy kevésbé „tehetős" intézetek is laboratóriumi szinten, on-line módon számológépet kapcsoljanak jól műszerezett fermentációs berendezésükhöz [16].

A BME Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék Fermentációs Kutatócsoportja is foglalkozik a fermentációs folyamatok műszerezésével és automatizálásával, melyről több előadásban pl. [11, 12, 17, 18, 19] és könyvalakban [10] is beszámoltunk. A komplex problémakör egyik munkahipotézise szerint a folytonos fermentációk on-line optimális irányítása olcsó hazai gyártmányú számítástechnikai berendezésekkel is megvalósítható. A munkahipotézis bizonyításához számos probléma megoldása szükséges, pl. a folyamatváltozók lehetőleg folyamatos mérése és szabályozása, a fermentációs folyamat matematikai modelljének építése stb.

Az alábbiakban csak azokkal a kérdésekkel foglalkozunk, melyek az on-line adatfeldolgozás és optimálás témakörét érintik, illetve azzal a fermentációs folyamattal, mellyel ellenőriztük a számológép-fermentor rendszer alkalmasságát. A berendezésünk használhatóságát *Hansenula anomala* tenyésztésével demonstráltuk. A dolgozat címében leírt részlegesen on-line kifejezés azt jelenti, hogy a folyamat adatai közvetlenül emberi beavatkozás nélkül kerülnek a számológépbe, a számológép döntéseit azonban a fermentációs folyamatra felügyelő szakember hajtja végre.

A számológép—fermentor rendszer felépítése

A számológép-fermentor rendszer két fő részre osztható: a fermentációs berendezésre és a számítástechnikai berendezésekre.

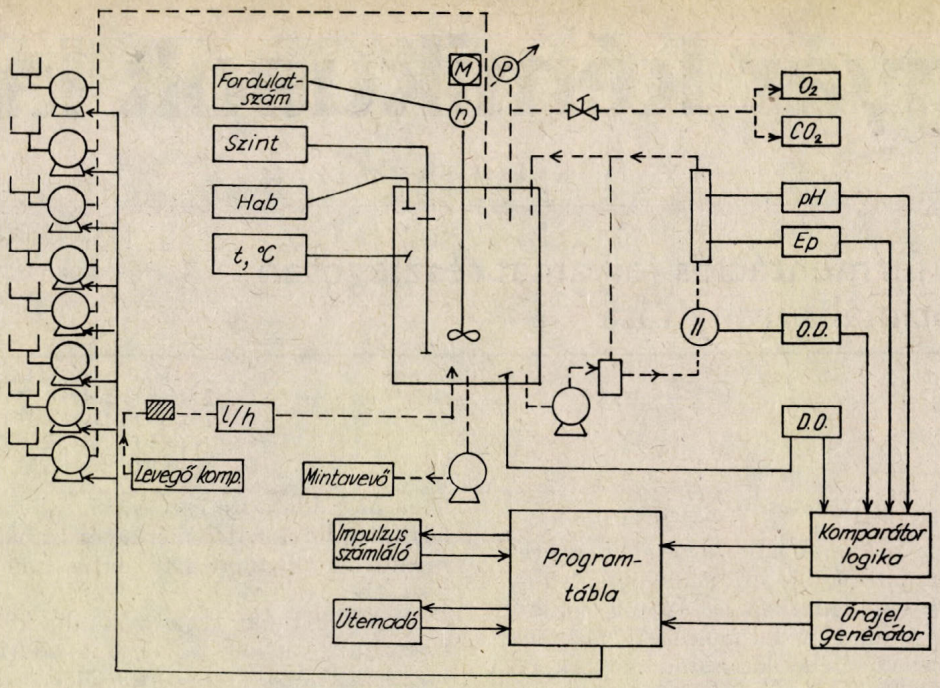
A fermentációs berendezés, amelyet kialakítottunk — anyagi okok miatt — fokozatos fejlesztés eredménye [10].

Jelenlegi állapotában a fermentációs berendezés műszerei képesek mérni és szabályozni a levegő áramlási sebességét, a keverő fordulatszámát, a hőmérsékletet, a pH-t, az optikai denzitást, az oldott oxigén koncentrációt, de lehetőség van automatikus habzásgátló adagolására, folyadékszint, valamint a fermentlé térfogatának szabályozására is. Tudjuk mérni az elmenő gázban levő oxigén illetve széndioxid mennyiségét, a redoxpotenciált, valamint a pH és az optikai denzitás változási sebességét is. Ezeknek a folyamatváltozóknak az aktuális értékeit digitális műszerek jelzik. A műszerek BCD kódú adatait közös vonalon az adatgyűjtőhöz kapcsoltuk.

A fermentációs berendezés elvi felépítését az 1. ábra mutatja.

Az adatfeldolgozáshoz és az optimális irányításhoz szükséges adatgyűjtést MINIDATA 20 típusú digitális adatgyűjtővel végezzük. Ez az alábbi részekből áll: digitális óra, méréspontváltó, sorbaállító, periféria illesztő- és vezérlőegység, írógép és szalaglyukasztó.

* Budapesti Műszaki Egyetem, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék



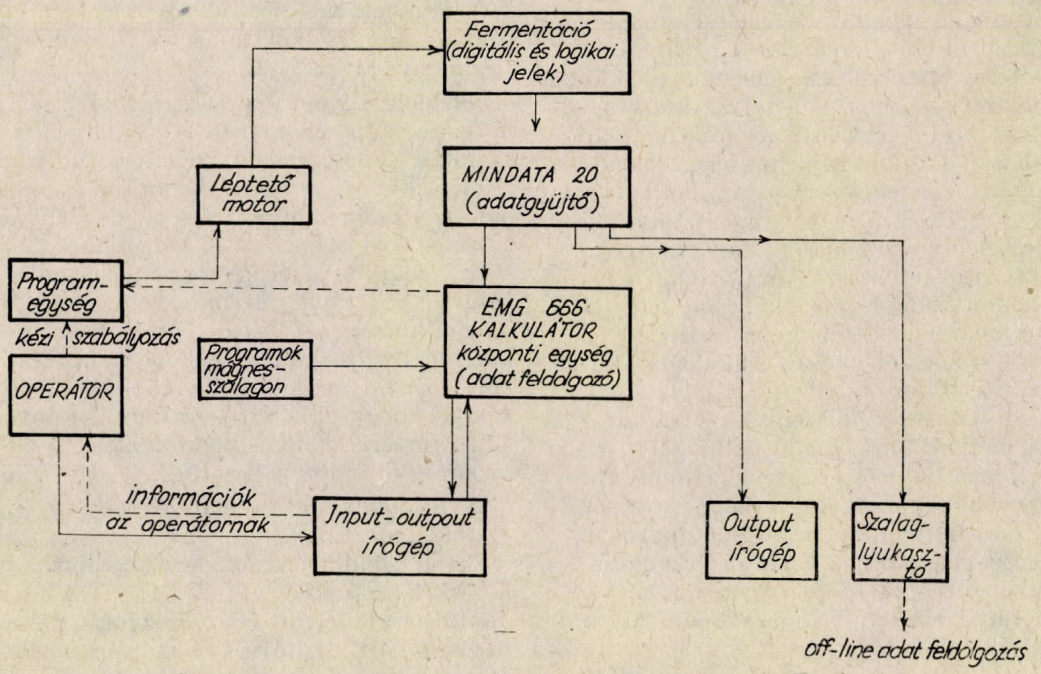
1. ábra. A fermentációs berendezés
(*Ep* redoxpotenciál; *O.D.* optikai denzitás; *D.O.* oldott oxigén. A folytonos vonalak az elektromos jelek útját, a szaggatott vonalak az anyagáramot jelölik)

Az adatfeldolgozás, optimálás feladatát fermentációs rendszerünkben egy EMG-666 típusú programozható számológép látja el. Az EMG-666-os számológép egy illesztőegységen keresztül kapcsolódik a MINIDATA-hoz, illetve ezen keresztül a mérőműszerekhez, azaz a fermentációs folyamathoz. A számológép 8 Kbyte operatív memóriával rendelkezik. A számológéphez egy CONSUL-260 input-output írógép csatlakozik egy illesztőegységen keresztül.

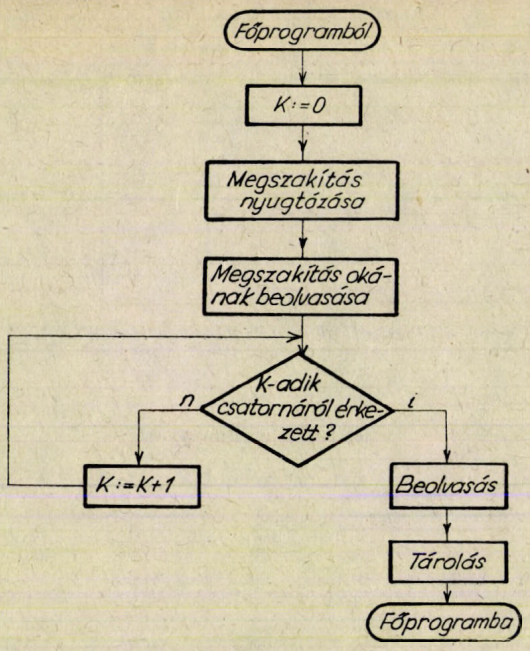
A számológép-fermentor rendszer információáramlását a 2. ábra szemlélteti.

A számológép—fermentor rendszer software-je

A részlegesen on-line folyamatirányítás software feltételeinek megfogalmazásánál a megvalósítandó célon kívül figyelembe kell venni az EMG-666 számológép memóriakapacitását és programozási lehetőségeit. A szűkös memóriakapacitás



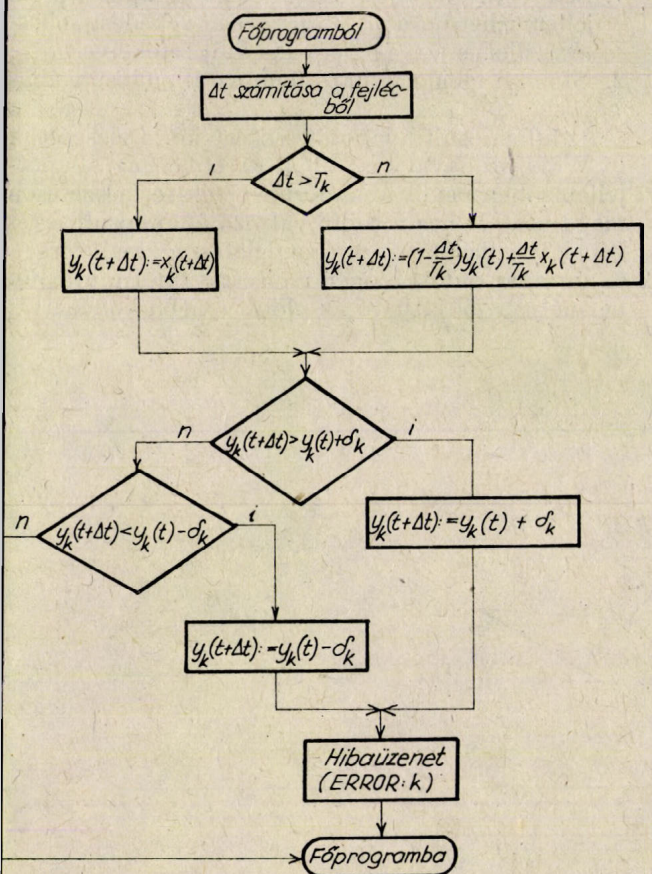
2. ábra. Információáramlás a számológép-fermentor rendszerben



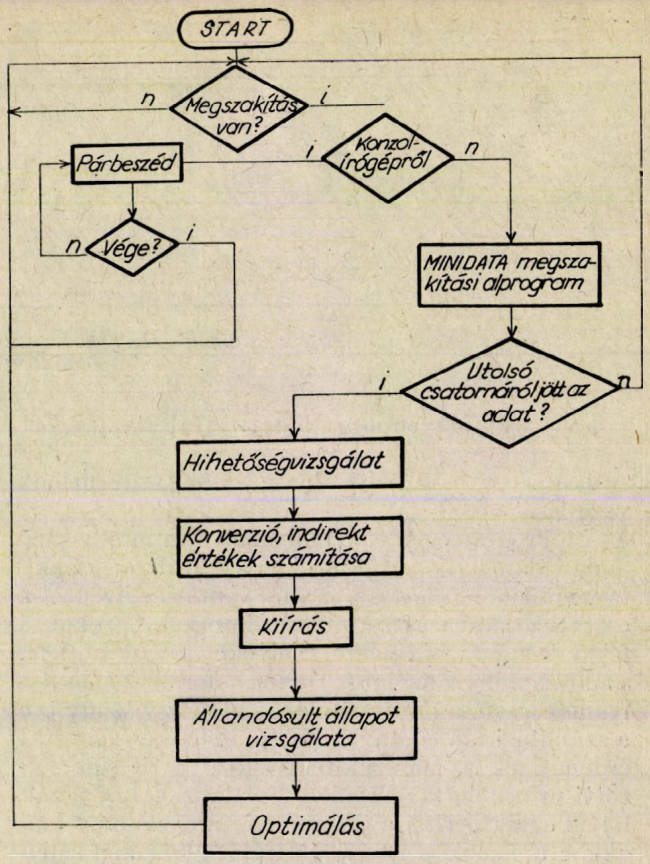
3. ábra. Megszakítási program a MINIDATA-hoz

miatt nincs lehetőség nagyszámú múltbeli adat tárolására, a programozási nehézségek (gépi kód) miatt pedig a lehető legegyszerűbb algoritmusokra kell törekedni.

Mindezeket figyelembe véve a fermentációs rendszer adatfeldolgozó és optimáló programja az alábbi részekből áll:

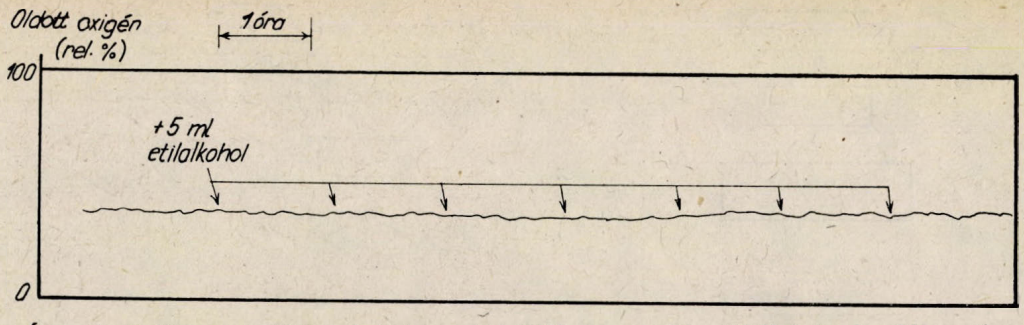


4. ábra. A hihetőségvizsgálat szubrutin blokkdiagramja



5. ábra. A fermentációs folyamat adatfeldolgozó és optimáló programjának blokkdiagramja

1. Megszakítási alprogramok
   a) MINIDATA alprogram, melynek feladata, hogy a folyamatból származó információk a kalkulátor memóriájába, a meghatározott regiszterekbe kerüljenek (3. ábra).
   b) Írógép megszakítási alprogram, melynek feladata, hogy biztosítsa a párbeszédet az operátor és a kalkulátor között úgy, hogy azt az operátor kezdeményezhesse.
2. Kiíró szubrutin, melynek feladata, hogy a kiszámított értékeket az írógép kiírja.
3. A hihetőségvizsgáló szubrutin a mérőműszerek vagy az adatátvitel hibája miatt a memóriába került valótlan adatokat a folyamat „múltjából" adódó elfogadható értékekkel helyettesíti és a hibáról az operátort értesíti (4. ábra).
4. A konverziós szubrutin a beérkező adatok mérnöki egységre való átalakítását végzi.
5. Az állandósult állapotot vizsgáló szubrutin a Wald-féle valószínűséghányados próba [13] alapján dönti el, hogy egy vizsgált változó állandósult állapotban van-e vagy sem.
6. Az optimáló szubrutin a Nelder—Mead-féle adaptív szimplex módszerrel [14] keresi meg az optimumot.
7. Az indirekt értékeket számító szubrutin az alábbi fontos, biológiai információtartalommal rendelkező értékeket határozza meg: fajlagos növekedési sebesség, generációs idő, valódi oxigénfelvétel, valódi széndioxid-termelés, respirációs hányados. (A respirációs hányadost



6. ábra. Állandósult állapot az oldott oxigén koncentrációjában preventív etilalkohol adagolás esetén. (Eredeti regisztrátum alapján)

Fiechter—Meyenburg-módszer [15] alapján határoztuk meg.)

A főprogram a fenti alprogramok, szubrutinok vezérlését végzi.

A főprogram végtelen ciklusban van mindaddig, amíg valamelyik perifériáról nem érkezik megszakítás, mint ahogy ezt az 5. ábra mutatja. Az utolsó csatorna leolvasása után a főprogram azokat a feladatokat hajtja végre, melyeket a fentebb leírt szubrutinok realizálnak. Mivel a fermentációs folyamat lassú, a mintavételezési időhöz viszonyítva a számítási idő elhanyagolható, ezért nem látszott érdemesnek a megszakítást okozó perifériák közötti prioritási kérdésekkel foglalkozni. Így tehát, ha az egyik periféria (pl. írógép) megszakítást kér, akkor a másik periféria (MINIDATA) megszakítási lehetőségét tiltjuk és fordítva.

A számológép—fermentor rendszer felhasználása

Az előzőekben ismertetett számológép-fermentor rendszerben elsőként a *Hansenula anomala* tenyésztését vizsgáltuk. Az optikai denzitással vezérelt folytonos turbidosztát elvű tenyésztés lehetőséget biztosít a generációs idő egyszerű számítására [10], és ezáltal a generációs idő optimálására is. Célunk az volt, hogy meghatározzuk azt a hőmérsékletet és pH-értéket, amely mellett a generációs idő minimális. Szénforrásként etilalkoholt használtunk, így a kapott eredmények használhatók SCP (egysejt fehérje) fermentációs kutatásaink során is.

1. táblázat

Kísérleti eredmények

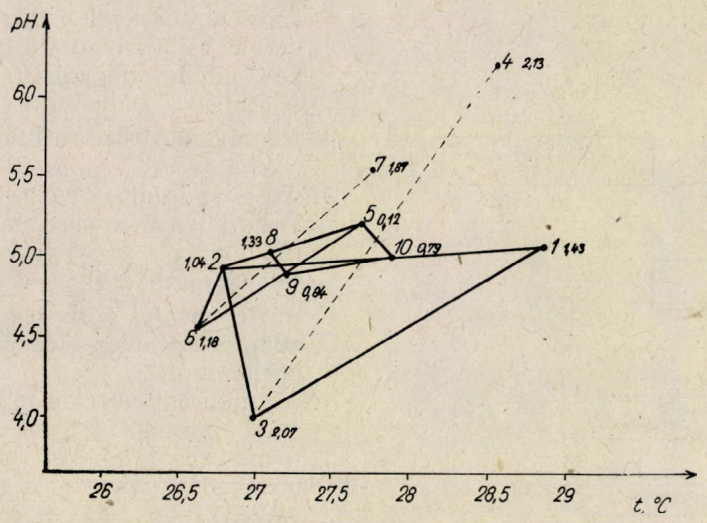
Jellemző	HA-771122		HA-771114	
pH	2,5	2,5	3,0	3,0
t, °C	25	30	30	30
μ_x, 1/h	0,655	0,27	0,37	0,35
t_g, h	1,05	2,58	1,87	1,98
pO_2, rel.%	59	48	42	43
O_2, tf.% az elmenő gázban	20,7	20,1	19,7	19,8

Az optimum meghatározásához nyilvánvalóan előkísérletek és optimáló kísérletek elvégzése szükséges.

Az előkísérletek célkitűzése a következő volt:

1. Bekövetkezik-e az állandósult állapot és ez jellemezhető-e a μ_x (fajlagos növekedési sebesség), illetve a t_g (generációs idő) értékeivel?
2. Mennyi ideig tartható fenn az állandósult állapot?

Az állandósult állapotot a t_g értékeire vizsgáltuk (a Wald-próbával), azonban az ebben az állapotjellemzőben beállt állandósult érték természetesen maga után vonta a többi változó állandósult értékének beállását is. A szemléletesség kedvéért a 6. ábrán az oldott oxigén regisztrátumot mutatjuk be, melyen jól látható az oldott oxigén-koncentrá-



7. ábra. A szimplex lépegetése a fermentáció alatt

ció állandósult értéke. Az alatt az idő alatt, melyet a regisztrátum mutat, a generációs idő értéke 1,98 óra volt (10% szórással).

Az 1. táblázatban összefoglaltuk a HA-771122 előkísérlet eredményeit, valamint kontrollként közöljük a HA-771114 előkísérlet ugyanazon hőmérséklet és pH értékhez tartozó állapotjellemző értékeket, hogy a folyamat reprodukálhatóságát is szemléltessük.

A kísérlet körülményei az alábbiak voltak:
— keverés fordulatszáma: 600/min
— levegő áramlási sebessége: 90 l/h
— habzásgátló adagolása: szükség szerint
— etanol adagolása: 5 ml/h
— optikai denzitás: 10 ODE

Az előkísérletek feltárták a folyamat természetét, bebizonyították az állandósult állapotok beállítát és kijelöltek két irányító változót (a hőmérsékletet és a pH-t), amellyel a folyamatot az optimum felé lehet vezetni.

Az előkísérlet tapasztalatait figyelembe véve az optimáló kísérlet kezdő szimplexeként a (29 °C, pH =5), (27 °C, pH =5) és a (27 °C, pH =4) pontokat választottuk. Technológiai határként a $22 \leq$ hőmérséklet ≤ 30, $3 \leq pH \leq 7$ értékeket adtuk meg.

A szimplex mozgását és a generációs idő értékeket a 7. ábra mutatja. A szimplex csúcsainál feltüntetett generációs idő értékek az állandósult állapotokban számított értékek átlagai. Az 1, 2, 3 szimplexből kiindulva a 3 csúcsot kell tükrözni az 1, 2 szakasz felező pontjára és ez a csúcs a 4. kísérleti beállítás. (A szimplex módszer leírásából [14] ez teljesen egyértelmű, ha a tükrözési együtthatót (α) egyenlőnek vesszük 1-gyel ($\alpha = 1$). A 4. pontban a függvényérték nagyobb, mint a 3. pontban, ezért az 1, 2, 3 szimplexet a legkisebb függvényértékű pontból (2) felére redukáljuk. Az így kapott 2, 5, 6 szimplex 6. jelű csúcsát tükrözve kapjuk a 7. pontot, de az előzőekhez hasonló helyzet áll elő, amely az 5, 8, 9 szimplexhez vezet. A 8. pont tükrözése után kapott 10. kísérleti beállításnál fejeződött be a kísérlet.

Az előzőekben leírtak alapján bizonyítottnak tekintjük, hogy a hazai műszerbázison kifejlesztett hardware, valamint a kialakított software a folytonos fermentációs folyamatok gyors kísérletes optimálását teszi lehetővé.

A kézirat beérkezett: 1978. dec. 8.

IRODALOM

[1] Wolnak Associates: Advances in Fermentation Technology 1971—80 Part I.: Computer and Process Control Part V.: Continuous Fermentation.

[2] Fermentation Technology Today, Proc. of the IV.th International Fermentation Symposium. E.: Terui, G. Kyoto, 1972.

[3] V. International Fermentation Symposium. Ed.: Delweg, H. Berlin, 1976.

[4] *Nyiri, L. K.:* Advances in Biochemical Engineering, *2*, 49 (1973).

[5] *Grayson, P.:* Proc. Biochem. *4*, 43 (1969).

[6] *Harrison, D. E. F.—Harmes, C. S.:* Proc. Biochem. *7*, 13 (1972).

[7] *Blachere, H. T.:* Traditional or Computer Process Control? Economical Considerations Proc. 1 st. Europ. Conf. on Computer Process Control in Fermentation, Dijon, Sept. 3—5. 1973.

[8] *Unden, A. G.—Heden, C—G.:* An Approach to Online Continuous Culture Optimalization Proc. 1 st. Europ. Conf. on Computer Process Control in Fermentation. Dijon, Sept. 3—5. 1973.

[9] *Jefferis, R. P.:* Proc. Biochem. *10*, 15 (1975).

[10] *Holló J.* és *munkatársai:* A korszerű fermentációs kutatás néhány problémája. A kémia újabb eredményei 39. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978.

[11] *Nyeste L.—Veres A.—Szigeti L.—Kurucz I.—Holló J.:* Computerized Fermentation Equipment in the Laboratory. Bioengineering Symposium, Budapest, Ápr. 12—16. 1977.

[12] *Veres A.—Nyeste L.—Holló J.:* A fermentációs folyamatok műszerezési szintjei. III. Fermentációs Kollokvium, Sopron, 1974. okt. 1—4.

[13] *Wald, A.:* Sequential Analysis. John Wiley and Sons, New York, 1948.

[14] *Nelder, J. A.—Mead, R.:* Computer J. 7, 308 (1965).

[15] *Fiechter, A.—Meyenburg, K.:* Biotechn. Bioeng. *10*, 535 (1968).

[16] *Hampel, W.—Bach, H. P.—Röhr, M.:* Low Cost Data Acquisition and Analysis with On-Line Desk Calculators. In Jefferis, R. P.: Workshop Computer Applications in Fermentation Technology 1976. Verlag Chemie, Weinheim-New York 1977. p. 47—58.

[17] *Szigeti L.—Veres A.—Kurucz I.—Pungor E. Jr.—Nyeste L.:* Optimization of Generation Time in a Calculator-Fermentor System. VII. th. Int. Symp. on Continuous Cultivation of Microorganisms, Prague, July 9—15. 1978.

[18] *Pungor E. Jr.—Szigeti L.—Nyeste L.:* Application of a Discrete Input-Output Equivalent Model to the Description of the Continuous Fermentation Process. VII. th. Int. Symp. in Continuous Cultivation of Microorganisms, Prague, July 9—15. 1978.

[19] *Nyeste L.—Holló J.—Veres A.—Szigeti L.—Kurucz I.—Pungor E. Jr.:* Fermentation System Controlled by a Mini-computer. Paper Fermentation-Symposium. Rotenburg/Fulda, BRD. July 3—4. 1978.

РЕЗЮМЕ

Авторы в сообщении занимаются хардвер и софтвер условиями частично онлайн управления ферментационных процессов, а также их осуществлением.

Система „вычислительная машина — ферментор", необходимая для управления к оптимизации выполнялась из оборудования вычислительной техники венгерского производства. К хорошо оснащенному приборами ферментационному оборудованию подключались система сбора данных и настольная вычислительная машина. Программа, исполняющая статическое оптимальное управление, находит оптимальную величину методом адаптивного симплекса.

Авторы с применением системы „вычислительная машина — ферментор" определили минимум времени генерации дрожжевого штамма *Hansenula anomala* в зависимости от температуры и pH в случае непрерывного разведения по принципу турбидостата.

SUMMARY

Authors are dealing with hardware and software conditions and realizations of the open-loop on-line control of fermentation processes.

The fermentor-calculator system necessary for control and optimization is realized by Hungarian made equipments. Data logger and desk calculator are coupled to the well-instrumented fermentation equipment.

The program that realizes the static optimal control searches the optimum value by adaptiv simplex method.

The authors determined the minimum value of the generation time of Hansenula anomala yeast strain with respect to temperature and pH by the aid of the fermentor-calculator system in the case of continuous turbidostat cultivation.

A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban I.

Folyadékkeverési folyamatos buborék- és habkolonnapárok között elhelyezett átvezetőcsőben illetve szelektív válaszfalon

BALLA LÁSZLÓ*
SISAK CSABA*

Bevezetés

A folyadék—gáz rendszerek egyik típusa az ún. dinamikus habrendszer, amely úgy hozható létre, hogy a folyadékrétegen minimálisan 0,5 $m \cdot s^{-1}$ üres készülék-keresztmetszetre számított sebességgel megfelelően eloszlatott gázt vezetnek keresztül [1, 2]. 0,5 $m \cdot s^{-1}$ alatt az általánosabban ismert buborékrendszerről beszélünk. A két rendszert látszólag csak az átáramló gáz sebesség-intervallumai különböztetik meg, ez az eltérés azonban minőségi különbséget is jelent, mivel 0,5 $m \cdot s^{-1}$ alatt a gázbuborékok gyakorlatilag különállóak, a dinamikus habrendszer szerkezete viszont — mint a neve is mutatja — habszerű.

Az elmúlt évtizedben az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében a buborék-, ill. habkolonnák új, speciális típusait dolgozták ki — a szelektív válaszfalas készülékeket [3, 4, 5]. Mint azt korábbi publikációinkban részletesen ismertettük, a szelektív válaszfalas eljárás lényege, hogy a kolonnák között (rendszerint függőlegesen) elhelyezett merev, permeábilis válaszfalon (pl. szitaszöveten) keresztül intenzív anyagforgalom tapasztalható, amely a rendszerre jellemző pulzáló mozgás hatására jön létre. A válaszfal szelektív, azaz a gázfázisra nézve a transzportot megakadályozza [5].

Az eljárás alapkészüléke két buborék-, illetve habkolonnából és a közéjük függőlegesen beépített szitaszövet válaszfalból áll. A kolonna—válaszfal—kolonna összetételű egységek megfelelő kapcsolásával kaszkádkészülékek alakíthatók ki, amelyek rendszerint horizontális elrendezésűek. Leggyakrabban alkalmazott típusuk az ún. ellenáramú szelektív válaszfalas habkolonnakaszkád [5, 6].

A kaszkádkészülékek szerkezetéből adódóan a folyadékfázis áramlásrendszere összetett: nyilvánvalóan mások és mások az áramlási körülmények a kolonnákban, a kolonnákat összekötő átvezetőcsövekben és a szitaszövet-válaszfalakon. A készüléket alkotó egységek lényegében egy-egy keresztáramú, egyrétegű buborék-, ill. habkolonnáknak felelnek meg. A buborékkolonnák folyadékfázisának keveredési viszonyait széles körben tanulmányozták. A közlemények általában részlegesen kevertnek tekintik ezeket a készülékeket [7, 8, 9]. Ezzel ellentétben a válaszfalas kaszkádokat alkotó egységekről korábbi vizsgálataink bebizonyították, hogy jó közelítéssel tökéletes keveredésűek, és ez a tény működési és szerkezeti sajátosságaikkal magyarázható [4, 10].

A kaszkádok áramlástanának további vizsgálata során az átvezetőcsövekben fellépő visszakeveredési és a válaszfalakon keresztül lejátszódó átkeveredési folyamatok tanulmányozására irányítottuk figyelmünket. Mivel a kaszkádkészülék lényegében válaszfalas és átvezetőcsővel összekötött buborék- és habkolonnapárokból épül fel, vizsgálataink tárgyául ezeket a kolonnapárokat választottuk. Mindenekelőtt arra a kérdésre kerestünk választ, hogyan befolyásolják a készülék működésére és méreteire jellemző paraméterek a válaszfalon keresztüli átkeveredést (a továbbiakban: átkeveredést) és az átvezetőcsőben fellépő visszakeveredést (a továbbiakban: visszakeveredést).

Elméleti rész

A visszakeveredéses és az átkeveredéses kolonnapárra azonos modellt alkalmaztunk. A modell egydimenziós, sémája az 1. ábrán látható.

A modellben

— $w_a - w_1 = w_2 - w_b = w$;
— az egységek teljesen kevertek;
— a Θ térfogatáramok mindkét irányban azonos nagyságúak.

A modellre az alábbi mérlegegyenletrendszer írható fel stacionárius állapotban:

$$w_a \cdot c_{01} + \Theta \cdot c_2 = w_1 \cdot c_1 + w \cdot c_1 + \Theta \cdot c_1 \qquad (1)$$

$$w_b \cdot c_{02} + \Theta \cdot c_1 = w_2 \cdot c_2 + \Theta \cdot c_2. \qquad (2)$$

Az átvezetőcsöves kolonnapárra alkalmazva a modellt legyen

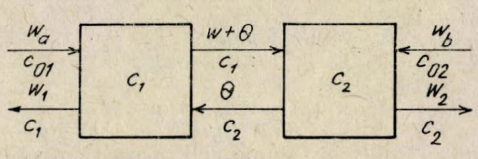
$$\Theta = w^*, \qquad (3)$$

ahol w^* a visszakeveredési térfogatáram. Könnyen belátható, hogy az így definiált visszakeveredési térfogatáram azonos értelmű a belső recirkulációs modell nem dimenziómentes alakjának [11] paraméterével.

A válaszfalas kolonnapár esetében legyen

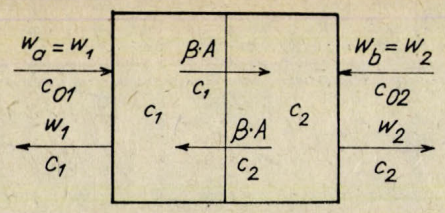
$$\Theta = w^{**}, \qquad (4)$$

ahol W^{**} az átkeveredési térfogatáram. Az átkeve-



1. ábra. A kolonnapár modellje

* Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Veszprém



2. ábra. A válaszfalas kolonnapár átadási modellje

redési térfogatáram analóg a válaszfalas kolonnákra kidolgozott átadási modell paraméterével, a $\beta \cdot A$ szorzattal [5] (2. ábra).

A keveredési térfogatáramok mindkét egység anyagmérlegéből számíthatók.

Kísérleti rész

A kolonnapárok keveredési viszonyainak tanulmányozására két módszer kínálkozott:

a) A készülékek tartózkodási idő-eloszlásán alapuló módszer.

b) Stacionárius működési körülmények között használható módszer [4, 10], amelynek elve a következő: Stacionárius állapotban működő, több egységből álló készülékeknél a vizsgált fázisra felírt egységenkénti anyagmérlegből számíthatók a keveredési jellemzők, ha teljesülnek az alábbi feltételek:

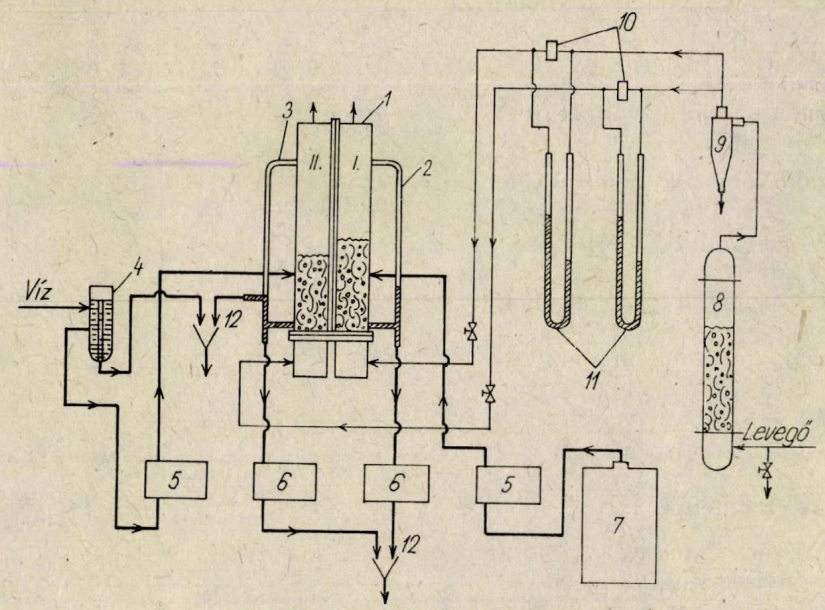
— az egységek a vizsgált fázisra nézve jó közelítéssel teljesen kevertek, azaz a keveredési jellemzők adott irányú anyagáramokként a szomszédos egységek közötti „érintkezési felületekhez" rendelhetők.

— valamely, célszerűen választott egységbe stacioner áramban jelzőanyagot adagolva és ugyanezen egység vizsgált fázisából a bevezetett árammal azonos nagyságú áramot elvezetve a készülék keveredési viszonyai nem változnak meg.

Összehasonlítva a kétféle módszer alkalmazhatóságát, az utóbbi módszer mellett döntöttünk. A kísérleti berendezés vázlatát a 3. ábrán mutatjuk be.

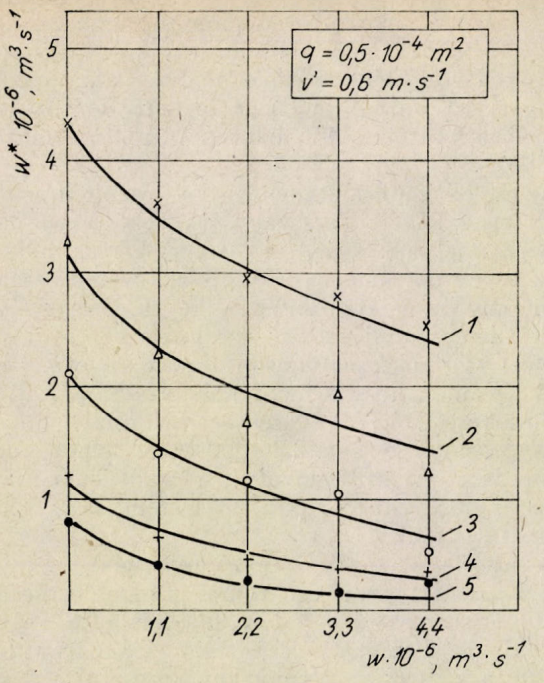
Az *1* poli(metil-metakrilát)-ból készült készülék vagy visszakeveredéses vagy átkeveredéses kolonnapár, amelynek egységei 50 cm^2 keresztmetszetűek és 60 cm magasak. A visszakeveredéses kolonnapár vizsgálata esetén a két kolonnát elválasztó lemez nyílásában vízszintes helyzetű cső helyezkedett el, amelynek hosszúságát, átmérőjét és a készülék hossza mentén helyzetét is változtatni lehetett. Az átkeveredéses kolonnapár tanulmányozásakor a két kolonna közti lemez adott felületdarabját szitaszövet (perforált lemez) foglalta el, amelynek lyukméretét, felületnagyságát változtathattuk.

A kísérletek során a jelzőanyagként használt konyhasóoldatot a *7* tartályból, a vizet pedig a *4* túlfolyón keresztül a hálózatból adagoltuk a készülékbe az *5* szivattyúk segítségével. A folyadékelvétel a *2* és *3* szerelvényeken keresztül a *6* szivattyúkkal történt. Az *I.* kolonnából a folyadék egy része a válaszfalon vagy az átvezetőcsövön keresztül a *II.* kolonnába áramlott át. Az átáramló folyadék mennyiségét az elvételekkel szabályoztuk. A *II.* kolonnából a folyadék egy részét túlfolyóval vettük el. A túlfolyó H_0 magasságának beállításával értük el a folyadék kívánt nívómagasságát. A levegő, amelyet a sűrítettlevegő-hálózatból vettünk, egy lefúvató elágazás után a *8* telítőkolonnába áramlott. A telített levegő a *9* ciklonon és a *10* mérőperemeken át jutott a kolonnákba. A levegőáram nagyságát, — amely mindkét kolonnában azonos volt — fojtások segítségével szabályoztuk. A kolonnákból kilépő sóoldatokból szakaszosan vettünk mintát a *12* mintavételi helyeken. Az



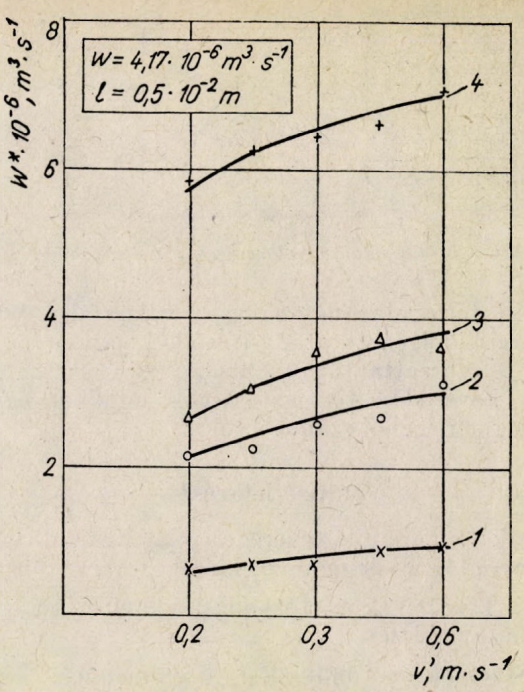
3. ábra. A kísérleti berendezés vázlata

1 habkolonnapár; *2*, *3* folyadékelvétel; *4* túlfolyó; *5* betápláló szivattyú; *6* elvevő szivattyú; *7* sóoldattartály; *8* telítőkolonna; *9* ciklon; *10* mérőperem; *11* manométer; *12* mintavételi hely



4. ábra. A visszakeveredési térfogatáram változása az átáramló folyadék térfogatáramának függvényében különböző átvezetőcső-hosszúság értékeknél

1 $l = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ m; *2* $l = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ m; *3* $l = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ m; *4* $l = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ m; *5* $l = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ m



5. ábra. A keveredési térfogatáram változása a lineáris gázsebesség függvényében különböző átvezetőcső-keresztmetszet értékeknél

1 $q = 0{,}20 \cdot 10^{-4}$ m²; *2* $q = 0{,}38 \cdot 10^{-4}$ m²; *3* $q = 0{,}53 \cdot 10^{-4}$ m²; *4* $q = 1{,}17 \cdot 10^{-4}$ m²

oldatok koncentrációját konduktometriásan határoztuk meg. A mintavételt a kísérlet indítása után néhány perccel kezdtük el, és az állandósult állapot beállásáig percenként vettünk mintát.

A visszakeveredés vizsgálata során az alábbi paramétereket változtattuk:

— az átvezetőcsövön átáramló folyadék mennyisége, w;
— az üres készülékkeresztmetszetre számított lineáris gázsebesség, v';
— a szekunder oldalon kilépő folyadék nívómagassága, H_0;
— az átvezetőcső hosszúsága, l;
— az átvezetőcső keresztmetszete, q.

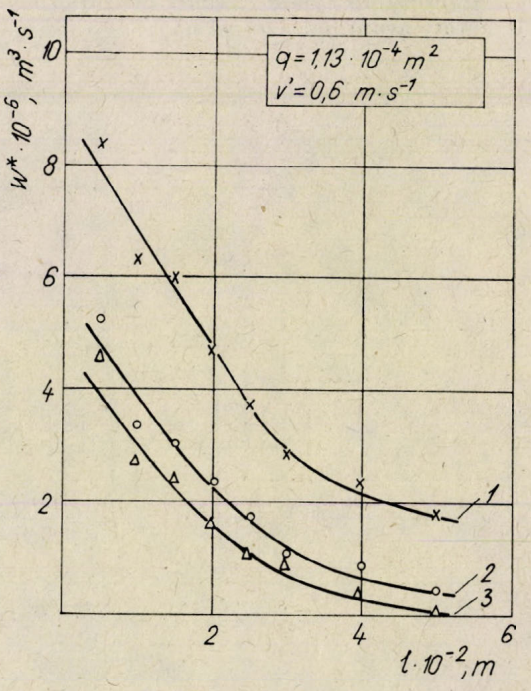
Az átkeveredés vizsgálata során változtatott paraméterek a következők voltak:

— a válaszfalon átáramló folyadék mennyisége, w_F;
— az üres keresztmetszetre számított lineáris gázsebesség, v';
— az *I.* és *II.* kolonnákba belépő folyadékáramok koncentrációi, c_{01} és c_{02};
— a *II.* kolonnából kilépő folyadék nívómagassága, H_0;
— a válaszfal lyukmérete, d_p;
— a válaszfal felülete, A.

A vizsgálatok eredményei

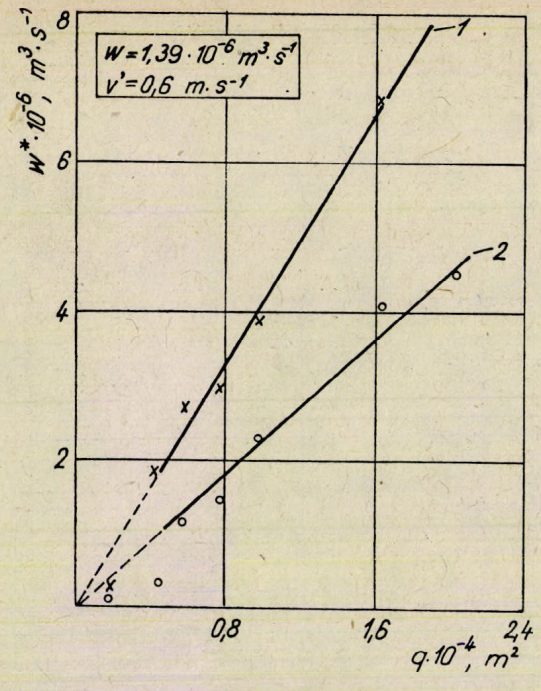
A w^* *visszakeveredési térfogatáram* változását a w átáramló folyadékmennyiség függvényében a 4. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a $w^* - w$ görbék csökkenő tendenciát mutatnak, és ez megfelel annak a ténynek, hogy az átvezetőcsőben a nagyobb folyadéksebesség kevésbé teszi lehetővé folyadékrészek visszajutását a *II.* kolonnából az *I.* kolonnába.

A lineáris gázsebességnek a visszakeveredésre gyakorolt hatását szemlélteti az 5. ábra. A gázsebesség növekedésével a w^* kismértékben növekszik, amelynek oka a gázsebesség-növekedésből adódó pulzációnövekedés [5, 6].

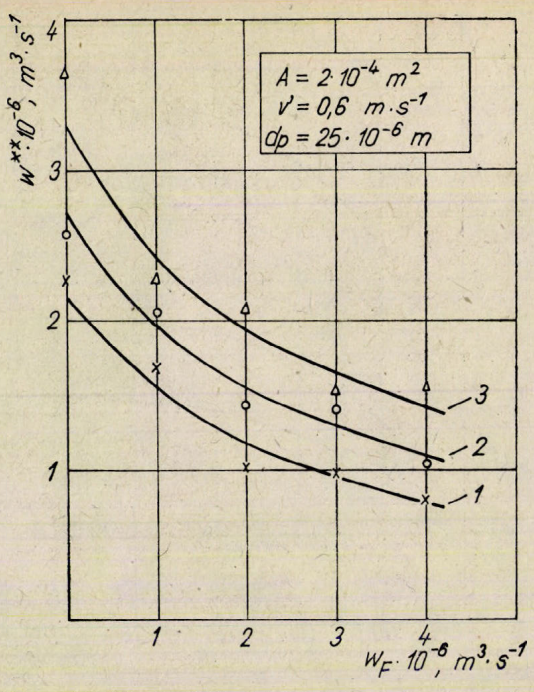


6. ábra. A visszakeveredési térfogatáram változása az átvezetőcső hosszúságának függvényében különböző átáramló folyadékmennyiség értékeknél

1 $w = 0{,}00 \cdot 10^{-6}$ m³ · s⁻¹ *2* $w = 2{,}22 \cdot 10^{-6}$ m³ · s⁻¹ *3* $w = 4{,}44 \cdot 10^{-6}$ m³ · s⁻¹

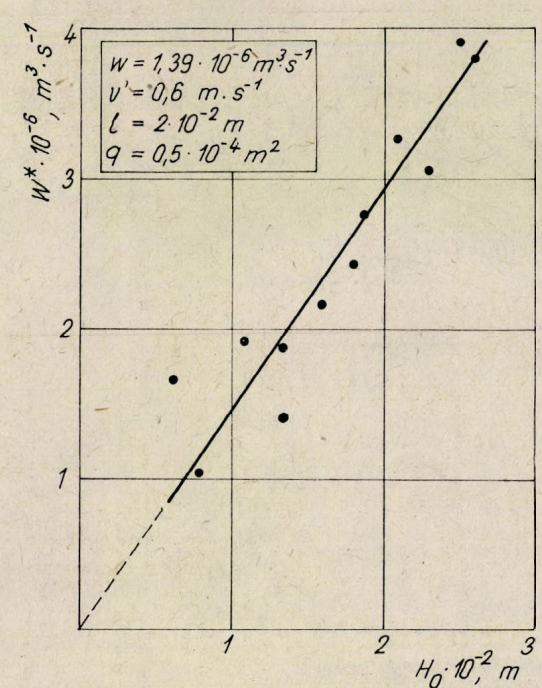


7. ábra. A visszakeveredési térfogatáram változása az átvezetőcső keresztmetszetének függvényében különböző átvezetőcső-hosszúság értékeknél
1 $l = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m; *2* $l = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m



9. ábra. Az átkeveredési térfogatáram változása átáramló folyadék térfogatának függvényében különböző szekunder oldali folyadék nívómagasság értékeknél
1 $H_0 = 13{,}5 \cdot 10^{-2}$ m; *2* $H_0 = 18 \cdot 10^{-2}$ m; *3* $H_0 = 22 \cdot 10^{-2}$ m

A w^* és az átvezetőcső l hosszúságának összefüggését vizsgálva megállapítható, hogy a w^* az $l > 2 \cdot 10^{-2}$ m csőhosszúságig jó közelítéssel lineárisan csökken, nagyobb csőhosszúságoknál viszont a görbe fokozatosan a vízszintes tengelyhez simul (6. ábra). A jellegzetes lefutás lehetséges magyarázatának tartjuk a következőket: A rendszerre jellemző pulzáció amplitúdója az alkalmazott gázsebességnél kb. $2 \cdot 10^{-2}$ m [6], tehát $l < 2 \cdot 10^{-2}$ m



8. ábra. A visszakeveredési térfogatáram változása a szekunder oldali folyadékszint függvényében

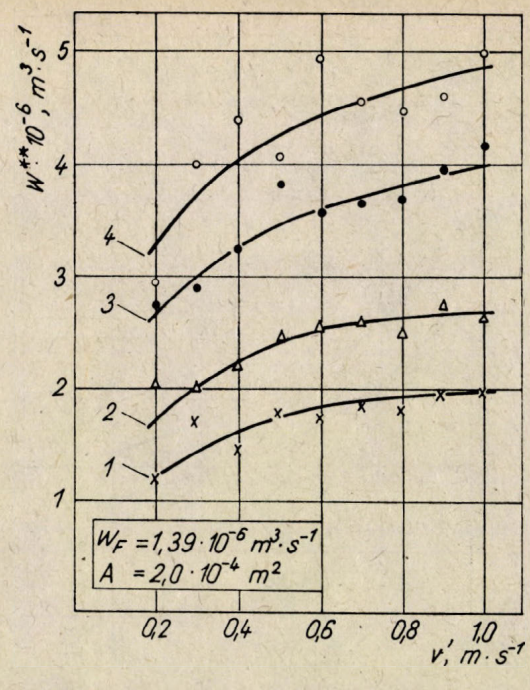
esetén elsősorban a pulzáció hatására lép fel visszakeveredés, viszont $2 \cdot 10^{-2}$ m-nél hosszabb csőben főleg az axiális irányban jelentkező turbulens diffúzió következménye a visszakeveredés.

A visszakeveredési térfogatáram változását az átvezetőcső keresztmetszetének függvényében a 7. ábra mutatja. Az összefüggés csak $5 \cdot 10^{-5}$ m²-nél vastagabb csövek esetén tekinthető egyértelműen lineárisnak. Vékonyabb csövekben ugyanis a buborékáthaladás gyakorlatilag megakadályozza a visszakeveredés lehetőségét [6].

A *II.* kolonnában levő folyadék nívójának H_0 magassága ill. a H_0-lal arányos habmagasság szintén egyenesen arányos a visszakeveredési térfogatárammal (8. ábra). A w^* ilyen változásának valószínűleg az a magyarázata, hogy a folyadékszint emelkedésével nő a pulzáló mozgás amplitúdója, frekvenciája viszont nem csökken ezzel arányosan.

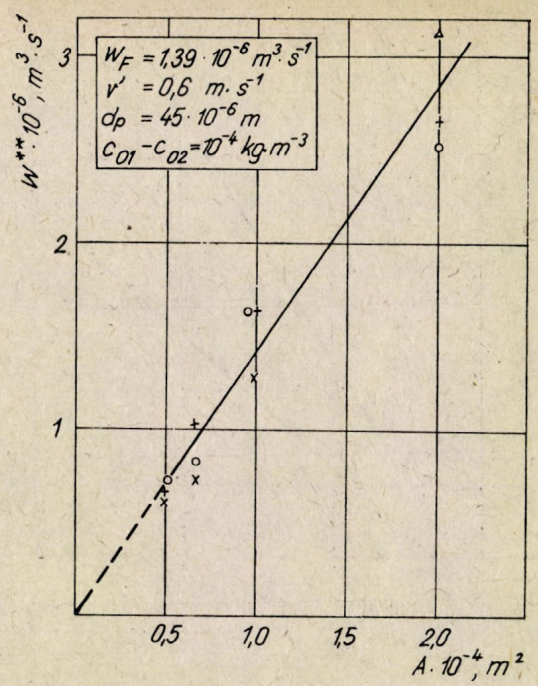
A w^{**} *átkeveredési térfogatáram* változását a válaszfalon átáramló folyadék w_F térfogati sebességének függvényében a 9. ábrán mutatjuk be. A görbék lefutása a 4. ábrán látott $w^* - w$ görbékre emlékeztet. Az ábrából leolvasható, hogy nagyobb H_0-értékekhez nagyobb w^{**}-értékek tartoznak.

Az átkeveredési térfogatáram növekszik a lineáris gázsebesség növekedésével, amint ezt a 10. ábra mutatja. A növekedés mértéke a buborék-tartományban ($v < 0{,}5$ m · s^{-1}) erőteljesebb, a habtartományban gyengébb, sőt kisebb lyukméretű szitaszöveteknél ($25 \cdot 10^{-6}$ m, $45 \cdot 10^{-6}$ m) telítési értékhez tart. Ez az eredmény összhangban van a sűrűszövésű szitaszövet-válaszfalakra korábban kapott adatokkal [4]. Ugyancsak a 10. ábrán látható, hogy a w^{**} észrevehetően nő a d_p lyukméret növekedésével annak ellenére, hogy a különböző lyukméretű válaszfalak szabadfelületei azonosak.



10. ábra. Az átkeveredési térfogatáram változása a lineáris gázsebesség függvényében különböző szitaszövet-lyukátmérő értékeknél

1 $d_p = 25 \cdot 10^{-6}$ m; *2* $d_p = 45 \cdot 10^{-6}$ m; *3* $d_p = 160 \cdot 10^{-6}$ m; *4* $d_p = 315 \cdot 10^{-6}$ m



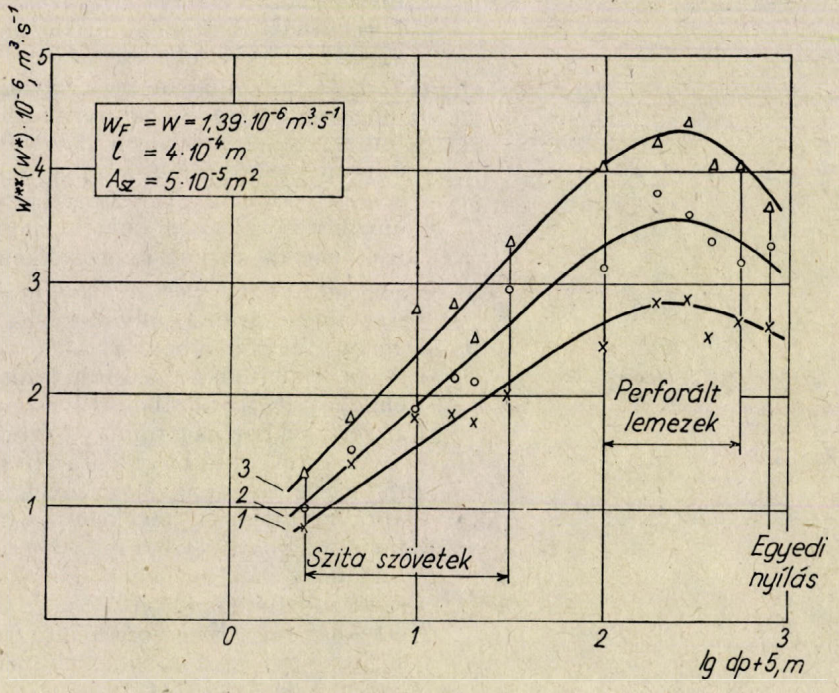
11. ábra. Az átkeveredési térfogatáram változása a belépő folyadékkoncentrációk függvényében különböző primer oldali belépő koncentráció értékeknél

× $c_{01} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ kg · m^{-3}; O $c_{01} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ kg · m^{-3}; + $c_{01} = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ kg · m^{-3}

A jelenség feltehetően a fázishatár-felületi jelenséggel van összefüggésben.

A 11. ábrából kiderül, hogy az átkeveredési térfogatáram gyakorlatilag független a belépő folyadékkoncentrációktól és lineárisan nő a választal A felületének függvényében. Ezek az eredmények összhangban vannak a korábban $w_F = 0$ esetre vonatkozó adatokkal [4, 10].

Az eredmények alapján nyilvánvaló, hogy nemcsak a két keveredési paraméter analóg fogalom, hanem a kétfajta keveredési folyamat — az átvezetőcsövön fellépő visszakeveredés és a szelektív



12. ábra. Az átkeveredési (visszakeveredési) térfogatáram változása a választal-lyukátmérő logaritmusának függvényében különböző lineáris gázsebesség értékeknél

1 $v' = 0{,}2$ m · s^{-1} *2* $v' = 0{,}4$ m · s^{-1}; *3* $v' = 1{,}0$ m · s^{-1}

válaszfalon keresztüli átkeveredés — is szoros rokonságban van egymással, amint ez a 4. és 9., az 5. és 10., valamint a 7. és 11. ábrák összevetésekor kitűnik. A hasonlóság oka minden bizonnyal a keveredési folyamatok azonos mechanizmusában rejlik. A visszakeveredés és az átkeveredés egyaránt az eljárásra jellemző — a nyomásesés-ingadozásból származó [5] — pulzáció eredménye [6]. A két keveredési folyamat közötti különbségek főként arra a tényre vezethetők vissza, hogy az átvezetőcsövön gázátmenet is történik a két kolonna között, míg a szitaszövet anyagú szelektív válaszfalon a gáz nem áramlik át.

Feltételeztük, hogy átkeveredési (visszakeveredési) szempontból folytonos átmenet valósítható meg egy A_{sz} szabadfelületű szitaszövet-válaszfal is egy $q = A_{sz}$ keresztmetszetű, a szitaszövettel azonos vastagságú nyílás (átvezetőcső) között. Az ellenőrző kísérletek során a szabványos szitaszöveteket alkalmaztuk $3{,}15 \cdot 10^{-6}$ m-ig, illetve $1 - 8 \cdot 10^{-3}$ m lyukátmérőjű, $4 \cdot 10^{-4}$ m vastagságú perforált lemezeket, amelyek teljes szabad felülete egyaránt $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ m² volt. Az eredményeket reprezentáló 12. ábrán jól látható, hogy az átkeveredési (visszakeveredési) térfogatáram valóban folytonos görbék szerint változik a lyukátmérő logaritmusának függvényében. A görbék $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m-es lyukátmérőnél maximumon mennek át. A maximumhoz tartozó lyukátmérőt valószínűleg egy olyan határértéknek tekinthetjük, amelynél nagyobb lyukátmérők esetén már van gázátkeveredés is, tehát a folyadék számára a szabadfelület csökken. A görbesereg lefutása további igazolását adja az átkeveredési és a visszakeveredési folyamat analógiájának.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 19.

Jelölések:

A a szelektív válaszfal felülete, m²;
A_{sz} a szelektív válaszfal szabadfelülete, m²;
c_1, c_2 egyensúlyi folyadékkoncentráció az *I.*, ill. a *II.* kolonnában, kg·m⁻³;
c_{01}, c_{02} az *I.*, ill. a *II.* kolonnába belépő folyadék koncentrációja, kg·m⁻³;
d_p a szelektív válaszfal lyukmérete, m;
H_0 a túlfolyónyílás magassága a *II.* kolonnában, m;
l az átvezetőcső hosszúsága, m;
q az átvezetőcső keresztmetszete, m²;
v' a kolonna üres keresztmetszetére számított lineáris gázsebesség, m·s⁻¹;
w az átvezetőcsövön átáramló folyadék térfogati sebessége, m³·s⁻¹;
w_a, w_b folyadékbetáplálás az *I.*, ill. a *II.* kolonnába, m³·s⁻¹;
w_F a szelektív válaszfalon átáramló folyadék térfogati sebessége, m³·s⁻¹;
w_1, w_2 folyadékelvétel az *I.*, ill. a *II.* kolonnából, m³·s⁻¹;
w^* visszakeveredési térfogatáram, m³·s⁻¹;
w^{**} átkeveredési térfogatáram, m³·s⁻¹;
β a szelektív válaszfalon keresztüli anyagforgalom jellemzésére szolgáló anyagátadási tényező, m·s⁻¹;
Θ a kolonnapár modelljének keveredési térfogatárama, m³·s⁻¹.

IRODALOM

[1] *Pozin, M., E. stb.:* Pennüj szposzob obrabotki gazov i zsidkosztyej. Leningrád, Goszhimizdat 1955.
[2] *Káldi—Blickle:* Veszp. Vegyip Egy. Közl. *6*, 251 (1962).
[3] *Blickle—Balla—Bács:*
157 288 sz. magyar
1 243 646 sz. angol
1 583 578 sz. francia
1 291 389 sz. szovjet
1 263 248 sz. szovjet
3 607 104 sz. USA
3 796 788 sz. USA
305 958 sz. osztrák
70 562 sz. NDK
853 742 sz. olasz
5601 sz. csehszlovák
1 792 156 sz. NSZK szabadalom.
[4] *Balla L.:* Dinamikus habok közötti szelektív válaszfalon történő anyagátadás tanulmányozása. Műszaki doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem. 1969.
[5] *Blickle—Balla:* Chem. Anlagen+Verfahren. *1974* (9), 57, 61.
[6] *Sisak Cs.:* Válaszfalas habkolonnakaszkádok folyadékkeveredési viszonyainak tanulmányozása. Műszaki doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem. 1977.
[7] *Káldi—Blickle:* Veszp. Vegyip. Egy. Közl. *6*, 273 (1962).
[8] *Deckwer—Graeser—Langemann—Serpemen:* Chem. Eng. Sci. *28*, 1223 (1973).
[9] *Kafarov—Kruglik—Trofimov:* Zh. Prikl. Khim. (Leningrád) *46*, 1712 (1973).
[10] *Nagy E.:* Anyagátadás körülményeinek vizsgálata buborékoló kolonnában. Műszaki doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem, 1974.
[11] *Haddad—Wolf:* Canad. J. Chem. Eng. *45*, 100 (1967).

РЕЗЮМЕ

Каскады барботажных и пенных колонн с селективными переборками могут рассматриваться как комплекты таких колонных пар, которые либо соединены переходной трубой, либо разделены селективной переборкой. На гидродинамику жидкой фазы каскадных установок значительное влияние оказывают процессы перемешивания жидкости, происходящие в упомянутых трубах и на селективных переборках. В целях моделирования авторами были составлены характеристики перемешивания, а затем рассматривались зависимости между параметрами перемешивания и наиболее важными параметрами, влияющими на работу барботажных и пенных колонн. На основании полученных результатов были выявлены сходные черты между процессами перемешивания, характерными для переходных труб и для селективных перегородок.

SUMMARY

Bubble and sieve-plate column cascades equipped with selective partitions can be considered as pairs of columns connected by connecting tubes or selective partitions. Liquid mixing processes, taking place in these connecting tubes or on these partitions, significantly influence the liquid-phase hydrodynamics in these systems. The mixing characteristics presented here have been designed to model these processes. The relationships between the mixing characteristics and the major bubble and sieve-plate column operating parameters were determined. Similarities in the mixing processes, occurring in the connecting tubes and on the selective partitions, were identified.

Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben II.

A beadagolt szilárdanyag és oldat jellemzőinek hatása a képződött szemcsék fizikai tulajdonságaira

DENCS BÉLA*
ORMÓS ZOLTÁN*

Az eljárás paraméterei

Az oldatból, gázzal fluidizált rétegben történő szemcseképzés gyakorlati megvalósítása során alapvető szempont az, hogy a stacioner körülmények között előállított szemcsés anyag fizikai tulajdonságai megfeleljenek a felhasználás követelményeinek. A keletkező szemcsés anyag fizikai tulajdonságait az eljárás független változó paramétereivel — a paraméter értékek változtatásával — befolyásolhatjuk. Ezért az eljárás független változó paraméterei és a kilépő szemcsés anyag fizikai jellemzői között fennálló függvénykapcsolatok ismerete rendkívül fontos.

Oldatból, gázzal fluidizált rétegben előállított szemcsés anyag fizikai tulajdonságait a következő független változó paraméterek határozzák meg:

Műveleti jellemzők:
— a szilárd alapanyag tulajdonságai,
— az oldat koncentrációja.

Eljárási jellemzők:
— a beadagolt szemcsék méreteloszlása,
— a beadagolt szemcsék tömegáramának a rétegből kilépő szilárdanyag tömegáramához viszonyított aránya,
— az oldat adagolási (porlasztási) sebessége,
— az oldat diszpergálásának mértéke,
— a belépő levegő nedvességtartalma és hőmérséklete,
— a minimális rétegmagasság (rétegátmérő arány),
— a rétegkiterjedés mértéke.

A berendezés jellemzői:
— a fluidizációs tér alakja és jellemző mérete,
— a rétegtartó alátét minősége,
— a porlasztó alátéttől mért távolsága és a porlasztás iránya,
— az elvétel módja és helye,
— a kisegítő eljárás berendezéselemeinek jellemzői (pl. a mechanikus keverő alakja, méretei, fordulatszáma stb.).

A fluidizációs mozgást biztosító levegő áramlási sebessége függő változó, amelynek értékét a réteg szemcseméret-eloszlása és a rétegkiterjedés mértéke együttesen határozza meg.

Kísérleti eredmények

Az előző közleményünkben [1] (és más helyen is [2]) ismertetett kísérleti berendezésben, az ott bemutatott vizsgálati módszer szerint karbamid modellanyaggal végeztünk kísérleteket a fontosabb független változó paraméterek és a stacioner állapotban keletkezett szemcsés anyag fizikai jellemzői [3] között fennálló függvénykapcsolatok tendenciáinak meghatározása céljából. A kísérletek során a fluidizációs mozgást és a szárítást biztosító levegő hőmérséklete, a rétegkiterjedés mértéke, a kiindulási szemcsék mérete, az oldat koncentrációja, a porlasztási sebesség, a réteget jellemző geometriai arány, valamint a keverő fordulatszáma a következő volt:

T''_{be} =100 °C,
Y/Y_m =1,6—1,8,
d_0 =(0,63—0,8)·10^{-3} m,
$\bar{d}_0$ =0,72·10^{-3} m,
c' =500 kg/m³,
w' =3,4—3,7·10^{-4} m³/h,
Y_m/D =0,75,
n =80 min^{-1}

Amennyiben a fenti paraméterértékektől eltérünk, ezt az ábrákon külön feltüntettük.

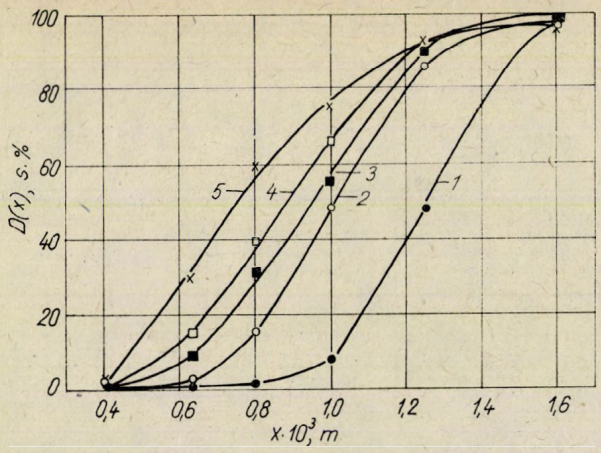
A szilárdanyag-adagolás nagyságának és a szemcsék méretének hatása

A stacioner állapot létrehozásának egyik módja az, hogy megfelelő tömegáramú és szemcseméretű szilárdanyagot vezetünk be folyamatosan a fluidizált rétegbe [4—6]. A bevezetett szilárdanyag mennyiségének jellemzésére definiáltuk a szilárdanyagadagolási arány fogalmát [1, 2]:

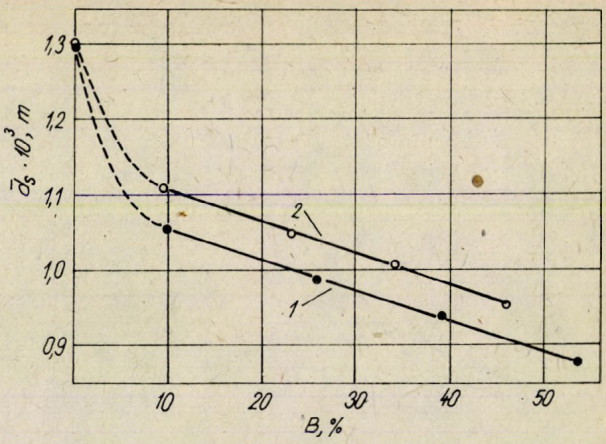
$$B = \frac{\dot{G}_{be}}{\dot{G}_{be} + c'w} 100 \quad (\%) \qquad (1)$$

A szilárdanyag-adagolás nagyságának hatását 9,2—54% tartományban vizsgáltuk. A beadagolt szilárdanyag két különböző méretintervallumban levő [d_{be} =(0,4—0,63)·10^{-3} m, (0,63—0,8)·10^{-3} m] szűk szemcsefrakciójuk karbamid volt. A paraméterek ilyen értékeinél a stacioner állapot minden esetben beállt. Megvizsgáltuk a stacioner állapotban keletkezett szemcsésanyag fizikai tulajdonságait. A szemcseméret-eloszlás jellemzésére a kumulatív áthullási görbét (amely a különböző lyukméretű szitákon áthulló szilárdanyag mennyisége — a teljes anyagmennyiségre vonatkoztatva s%-ban kifejezve — a sziták lyukméretének függvényében) használtuk fel. A különböző szilárdanyag-adagolási arány mellett kapott termékgranulátum szitaanalízisei alapján számított kumulatív (áthullási) eloszlásgörbéket az 1. és a 2. ábrán mutatjuk be. Az összehasonlítás kedvéért az ábrákon feltüntettük az ugyanilyen körülmények között szilárdanyag adagolás nélkül végzett (instacioner) kísérlet eloszlásgörbéjét is. Látható, hogy már kis szilárdanyag adagolás esetén is jelentős eltérés mutatkozik a termék szemcseméret-eloszlásában az azonos idő elteltével kapott in-

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém



1. ábra. Kumulatív áthullási görbék különböző szilárdanyag adagolási arány mellett
karbamid; $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; $1B = 0\,\%$; $2B = 9{,}6\,\%$; $3B = 26{,}0\,\%$; $4B = 39{,}0\,\%$; $5B = 54{,}0\,\%$



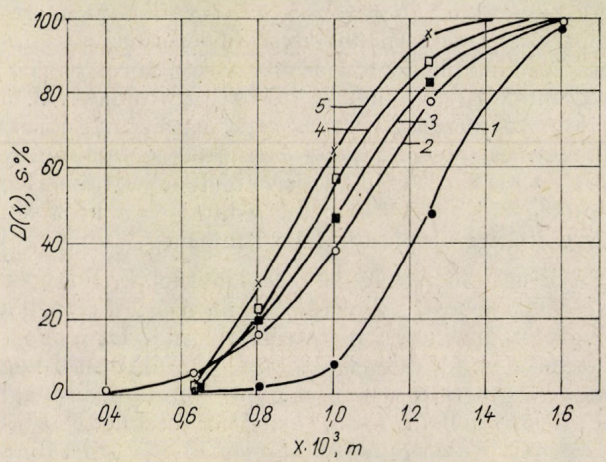
3. ábra. Az átlagos szemcseméret változása a szilárdanyag adagolási arány függvényében stacioner állapotban
karbamid; *1* $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m; *2* $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m

stacioner eloszláshoz képest. Ugyanakkor az is megállapítható, hogy a szilárdanyag adagolási arány növelésének hatására az eloszlás görbék balra, tehát a kisebb szemcsék tartománya felé tolódnak el.

A keletkezett termék átlagos szemcseméretе a szilárdanyag adagolási arány növelésének hatására a kezdeti, feltehetőleg nem lineáris, meredeken csökkenő szakaszt követően közelítőleg lineárisan csökken. Ugyanilyen függvénykapcsolatot állapítottunk meg különböző méretű szemcsék beadagolása esetén is (3. ábra).

Az egyenesek helyzete a beadagolt szemcsék méretétől függ. Kisebb szemcseméret esetén az egyenes lejjebb helyezkedik el, vagyis a beadagolt szemcsék méretének csökkenése a termék átlagos szemcseméretének csökkenéséhez vezet. Így azonos átlagos szemcseméretű termék előállításához lényegesen kisebb szilárdanyag adagolási arány szükséges akkor, ha kisebb szemcséket adagolunk gócként a fluidizált rétegbe.

Kisebb [$d_{be} = (0{,}2—0{,}4) \cdot 10^{-3}$ m] szemcsefrakció beadagolásával is végeztünk kísérletet, de a kapott eredmények nem támasztották alá egyértelműen



2. ábra. Kumulatív áthullási görbék különböző szilárdanyag adagolási arány mellett
karbamid; $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m; $1B = 0\,\%$; $2B = 9{,}2\,\%$, $3B = 23{,}2\,\%$; $4B = 34{,}0\,\%$; $5B = 45{,}9\,\%$

az eddigiekben ismertetett változások tendenciáit. Ennek az volt az oka, hogy a fluidizációs mozgást biztosító levegő a gócként beadagolt szemcsék jelentős részét szállóporként magával ragadta. Emiatt a tényleges szilárdanyag adagolási arány a tervezettnél jóval kisebb volt.

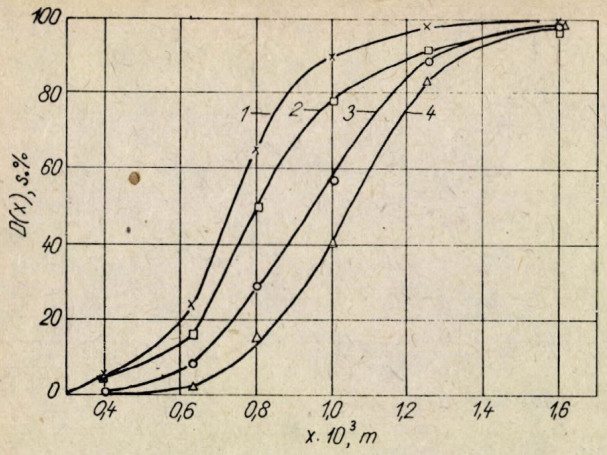
Megállapítottuk, hogy a beadagolt szemcsék nagyságát csak jól definiált mérettartományban változtathatjuk. A tartomány alsó határát a levegő áramlási sebessége, a felső határát pedig az előállítandó granulátum megengedett legnagyobb mérete, a szemcsék növekedési sebessége és az átlagos tartózkodási idő együttesen határozza meg.

A termékgranulátum átlagos porozitása, az átlagos szemcsesűrűség, valamint a halmaz sűrűségi jellemzői nem mutatnak jellegzetes változást a szilárdanyag adagolás ill. a beadagolt szemcsék méretének függvényében. Érdemesnek tartjuk kiemelni, hogy a granulátum szilárdsági és gördülékenységi jellemzői igen jók. A kopási szilárdság 80—90%, a gördülékenységi tényező pedig 0,35—0,5 között ingadozik.

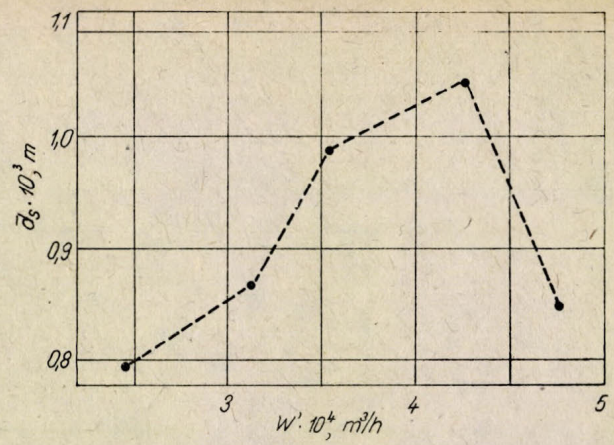
Az oldatkoncentráció hatása

Az oldatból fluidált rétegben történő közvetlen szemcseképzési eljárás gyakorlati megvalósítása során a feldolgozandó oldat koncentrációja egyike azoknak a paramétereknek, amelyek igen széles tartományban változhatnak. Megvizsgáltuk, hogy milyen kapcsolat van az oldat koncentrációja és a keletkezett termékgranulátum fontosabb fizikai tulajdonságai között. Karbamid modellanyaggal végeztünk kísérleteket, a vizsgált koncentráció-tartomány 300—600 kg/m³ volt.

A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy az oldat — koncentráció növelésének hatására a szemcseméret-eloszlás görbe a nagyobb szemcsék tartománya felé tolódik el (4. ábra). Például 300 kg/m³-es oldatkoncentráció esetén az $1 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb szemcsék mennyisége a termékben kb. 10%, ugyanez 600 kg/m³-es koncentráció esetén már kb. 60%. Ennek megfelelően a keletkezett granulátum átlagos szemcseméretе 1,6-szeresére növekszik (5. ábra). Az átlagos szemcseméret és az oldat koncentráció közötti függ-



4. ábra. Kumulatív áthullási görbék különböző oldatkoncentráció esetén stacioner állapotban
karbamid; $B = 23 \pm 2\,\%$, $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m; $1c' = 300$ kg/m³; $2c' = 400$ kg/m³; $3c' = 500$ kg/m³; $4c' = 600$ kg/m³

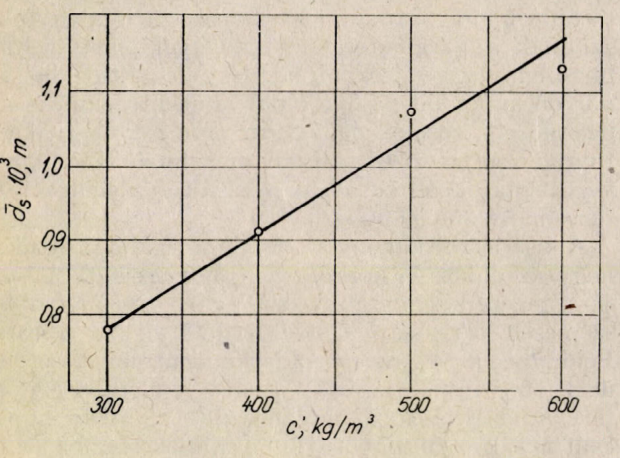


6. ábra. Az átlagos szemcseméret változása az oldat adagolási sebességének függvényében stacioner állapotban
karbamid; $B = 23 \pm 2\,\%$; $\bar{d}_{be} + 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m

vénykapcsolatot lineáris összefüggéssel közelíthetjük a vizsgált tartományban.

A koncentráció növelésének hatására bekövetkező szemcseméret-növekedés a szemcsefelületen végbemenő kristályosodási folyamat sebességével van összefüggésben. A gócképződés és a kristálynövekedési folyamat hajtóereje a túltelítési és az egyensúlyi oldatkoncentráció különbsége. Esetünkben a túltelítési koncentráció az oldószer elpárolgása révén alakul ki. Nagyobb kezdeti koncentrációjú oldatból kiindulva azonos idő elteltével magasabb túltelítési koncentráció, tehát nagyobb hajtóerő érhető el. Így a kristályosodási folyamatok sebessége felgyorsul. Ennek következtében a folyadék kötőhidak által összetartott agglomerátumok stabilizálódásának valószínűsége megnövekszik, ami pedig az átlagos szemcseméret növekedéséhez vezet.

A termékgranulátum porozitása, kopási szilárdsága és gördülékenysége nem mutat egyértelmű változási tendenciát az oldatkoncentráció növelésekor. A porozitás 15—20 tf%, a kopási szilárdság 80—90%, a gördülékenységi tényező pedig 0,43—0,48 között ingadozik.



5. ábra. Az átlagos szemcseméret változása az oldatkoncentráció függvényében stacioner állapotban
karbamid; $B = 23 \pm 2\,\%$; $\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m

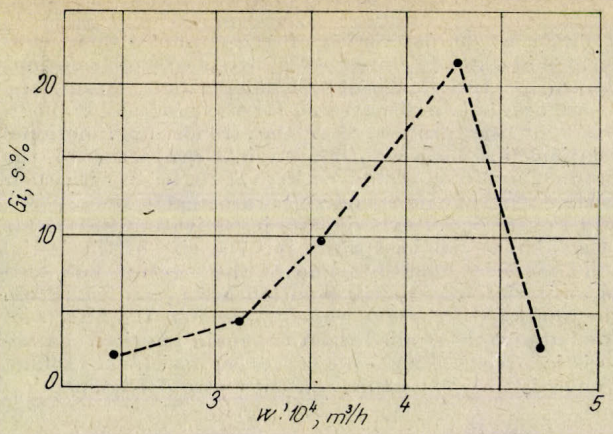
A termék átlagos nedvességtartalma, amely megegyezik a fluidizált réteg átlagos nedvességtartalmával, a vizsgált koncentrációtartományban 1 s%-ról 0,2 s% alá csökkent. Ez véleményünk szerint két különböző okra vezethető vissza. Az egyik az, hogy a koncentráció növelésével állandó porlasztási sebesség mellett az elpárologtatandó oldószer mennyisége csökken. A másik pedig az, hogy a szemcseméret-növekedés következtében azonos rétegkiterjedés (azonos fluidizációs mozgás) kialakításához nagyobb levegősebesség szükséges. Ezért növelni kell a levegő térfogatáramát, amely azonos egyéb paraméterek mellett az átlagos rétegnedvesség-tartalom csökkenését eredményezi.

Az oldatból fluidizált rétegben történő közvetlen szemcseképzési eljárással feldolgozható oldatok koncentrációira vonatkozóan technikai jellegű korlátozó feltételt nem találtunk. Az oldat koncentráció csökkenésével az egységnyi termék előállításának energiaszükséglete növekszik. Ezért híg oldatok feldolgozásának rendszerint gazdaságossági korlátjai vannak.

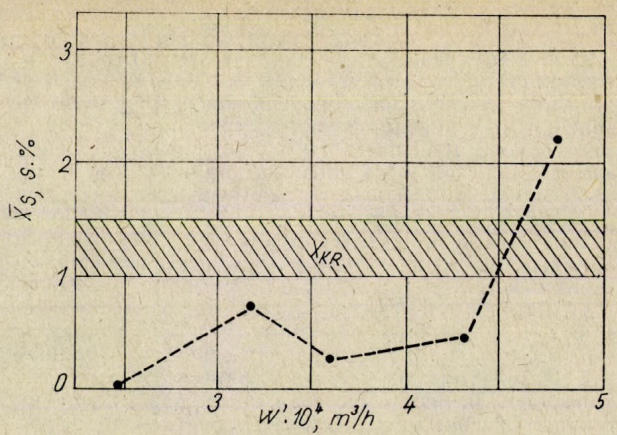
Az oldat adagolási sebességének hatása

Az oldat adagolási sebessége állandó koncentráció mellett meghatározza a közvetlen szemcseképzési eljárás termelékenységét, ezért ez a szemcseképzés egyik legfontosabb paramétere. Karbamid modellanyag 500 kg/m³-es vizes oldatával, 5 különböző adagolási sebességgel végeztünk kísérleteket. A vizsgált adagolási sebességtartomány $(2{,}4—4{,}8) \cdot 10^{-4}$ m³/h volt, amelyet a hőmérleg segítségével az előkísérletek adatai és a készülék hőveszteség alapján határoztunk meg.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az adagolási sebesség növelésének hatására a rétegből elvezetett szemcsék mérete növekszik. Ez a megállapítás mindaddig igaz, amíg a fluidizált réteg nedvességtartalma nem nagyobb mint az anyagi minőségre jellemző ún. kritikus rétegnedvességtartalom. Amennyiben a réteg nedvességtartalma meghaladja ezt a kritikus értéket, a rétegben levő folyadékkötőhidak által összetartott kis szilárdságú agglomerátumok szilárd kötőhidak által ösz-



7. ábra. Az (1,3 – 3,2)10^{-3} m-es szemcsefrakció relatív mennyiségének változása az oldat adagolási sebességének függvényében, stacioner állapotban
karbamid; $B = 23 \pm 2\%$; $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m



8. ábra. A termék átlagos nedvességtartalmának változása az oldat adagolási sebességének függvényében stacioner állapotban
karbamid; $B = 23 \pm 2\%$; $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m

szetartott granulátumokká történő stabilizálódása (száradása) már nem következik be. A kritikus nedvességtartalom értékének túllépése kezdetben ugrásszerű szemcseméret-csökkenéshez, majd fokozódó mértékű fluidizációs rendellenességek létrejöttéhez, végül pedig üzemzavarhoz vezet.

A 6. ábrán a $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ m³/h folyadékporlasztás mellett végzett kísérlet esetében a réteg nedvességtartalma meghaladta a kritikus értéket. Ezzel a kísérlettel a réteg kismértékű túlnedvesítésének következményeit kívántuk megvizsgálni. Ettől eltekintve a porlasztási sebesség szemcseméret-növelő hatása jól látható. A termékgranulátum átlagos szemcseméretе a $2{,}4 \cdot 10^{-4}$—$4{,}3 \cdot 10^{-4}$ m³/h adagolási sebesség tartományban az egyre fokozódó agglomeráció következtében több mint 30%-kal megnövekszik.

Kiszámítottuk, hogy az általunk alkalmazott kísérleti körülmények mellett ideális felületi rétegződés esetén mekkora szemcseméret-növekedés mehet végbe. $\bar{d}_0 = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m átlagos méretű szemcsékből kiindulva a szemcsék az átlagos tartózkodási időtől függően $\bar{d}_{ki} = (1{,}0$—$1{,}3) \cdot 10^{-3}$ m-re növekedhetnek. Ezt, valamint a mikroszkópos vizsgálatok eredményeit figyelembe véve megállapítottuk, hogy az agglomerációs mechanizmussal képződő és növekedő szemcsék nagy valószínűséggel csak az $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb szemcsék között találhatók. Az adagolási sebesség hatását vizsgálva tanulmányoztuk az $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb szemcsék mennyiségének változását. Azt tapasztaltuk, hogy az adagolási sebesség növelésének hatására az $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m fölötti szemcsék mennyisége nagymértékben növekszik (2 s%-ról 22 s%-ra). A kritikus rétegnedvesség-tartalmat túllépve ez a mennyiség ugrásszerűen (22 s%-ról 3 s%-ra) csökken (7. ábra).

Ez is alátámasztja az előzőekben leírtakat, miszerint a túlnedvesítés következtében a folyadék kötőhidak által összetartott laza szerkezetű agglomerátumok stabilizálódása nem következik be.

Az adagolási sebesség hatással van a fluidizált réteg, ill. a kilépő termékgranulátum átlagos nedvességtartalmára. Ez utóbbit vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a porlasztási sebesség növelésével a ($2{,}4$—$4{,}3 \cdot 10^{-4}$ m³/h tartományban kismértékben, $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ m³/h fölött pedig ugrásszerűen növekszik a termék nedvességtartalma, $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ m³/h porlasztási sebességnél pedig már meghaladja a kritikus nedvességtartalom értéket (8. ábra).

A termékgranulátum porozitása 15—25 tf% között növekszik, a kopási szilárdsága 80—85% között ingadozik, a gördülékenységi tényezője pedig kb. 0,55-ről 0,4-re csökken az oldat adagolási sebesség növelésének hatására.

A kézirat beérkezett: 1978. dec. 13.

Jelölések:

B szilárdanyag adagolási arány, %,
c' oldatkoncentráció, kg/m³,
d szemcseméret, m,
D készülék (réteg) átmérője, m,
$D(x)$ az x lyukméretű szitán áthullott szemcsék relatív mennyisége, s%,
G_i az i-edik szemcsefrakció relatív mennyisége, s%,
$\dot{G}$ szilárdanyag tömegárama, kg/h,
n a mechanikus keverő fordulatszáma, min^{-1},
T'' levegő hőmérséklete, °C,
x szita lyukmérete, m,
X szárazanyagra vonatkoztatott nedvességtartalom, s%,
X_{KR} kritikus nedvességtartalom, s%,
Y a fluidizált réteg magassága, m,
Y_m minimális rétegmagasság, m,
W' oldat adagolási (porlasztási) sebesség, m³/h.

Indexek:

o kezdeti érték
be belépő érték
$^-$ átlagos érték
s stacioner érték

IRODALOM

[1] *Dencs—Ormós:* Magy. Kém. Lapja *34*, 254 (1979).
[2] *Dencs—Ormós:* Hung. J. Ind. Chem. *6*, 301 (1978).
[3] *Ormós, Z.:* Hung. J. Ind. Chem. *1*, 207 (1973).
[4] *Volkov—Pavlov—Bagina—Uhlov—Samoljov—Fedotov:* Khim. Prom *42*, 450 (1966).
[5] *Sahova—Polakov—Mihajlov—Tihanov:* Khim. Prom. *49*, 299 (1973).
[6] *Mortenzen—Hovmand:* Production of non-dusty granular products by fluid bed spray granulation, 18 th Chemical Engineering Exhibition — Congress 20th. to 26th june, 1976, Frankfurt (Main, ACHEMA' 76).

РЕЗЮМЕ

Физические свойства гранулятов (зерен), полученных при стационарных условиях из раствора в псевдоожиженном газом слое, определяются величинами независимо изменяющихся параметров процесса. Поэтому в ходе практического осуществления процесса совершенно необходимо знать тенденции функциональных соотношений между упомянутыми параметрами и физическими свойствами гранулятного продукта. В данной статье приводятся независимо изменяющиеся параметры процесса, а также результаты опытов, целью которых являлось исследование влияния, оказываемого долей подачи твердого вещества, размером введенных зерен, концентрацией раствора и скоростью ввода (распыления) раствора. На основе полученных результатов было установлено влияние, оказываемое изменением величин исследованных параметров на основные физические свойства зерен (размер зерен, пористость, твердость на износ, способность к качению, влагосодержание).

SUMMARY

Physical characteristics of the granules (particles) formed in a steady state gas fluidized bed from solutions depend on the values of the independent parameters. Therefore, it is indispensable for the practical embodiment of the process that the trends or functional relationships between the physical properties of the product granules should be known together with their parameters. The independent parameters of the process, and the results of experiments investigating the effects of solid material feed ratio, particle size of the initial solid material, concentration of the solution and feed (atomization) rate of the solution are presented. From the analysis of the experimental results, the effects of the parameters studied upon the main physical characteristics (particle size, poristy, wear resistance, rolling properties, and moisture content) were determined.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

NEMCSAK KENYÉREN... Kilenc országban működő 645 tőkésvállalat 4000 vezetőjének javadalmazását vizsgáló angol statisztikából kiderül, hogy jövedelmük nemcsak bérből, hanem természetbeni juttatásokból is áll. A statisztika nem öleli fel azokat a felsőbb vezetői juttatásokat, amelyek másodállásokból (pl. igazgatói tagságokból), részvényjövedelemből, licencia-díjból vagy tantiemből erednek.

A táblázatos összeállításban a „legelőnyösebb", illetőleg „legelőnytelenebb" oszlopokban a betűjel (amely a gépkocsin alkalmazott országjelzésnek felel meg) a juttatás szempontjából e csoportokba sorolható országokra, a mellékük írt számok a juttatás gyakoriságára, illetőleg — ha zárójelben vannak — annak mértékére utalnak százalékban.

Juttatás neme	*Legelőnyösebb*	*Legelőnytelenebb*
Jövedelemadó-kulcs	USA, F (37)	GB (72)
Inflációs pótlék	CH, D	GB, E
Vállalati nyugdíj-kiegészítés	GB 90	I 5,4
Reprezentációs költségszámla	GB 31	F 12
Feleség útiköltségét fizetik	GB 23	I 2,7
Reprezentatív irodaberendezés	A 85	I, F 50
Szolgálati gépkocsi	GB 80	I 40
Autóhasználat magánútra	GB 72	I 50
Idegennyelv-tudás	DK 57	GB 17
Külön ebédlőhelyiség	GB 40	F 2
Saját W. C.	GB, E 26—23	

(*Forrás:* Financial Times 1978. március 20. p. 9.)

S. Gy.

Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben III.

A réteggeometria, a mechanikus keverés és az anyagi minőség hatása a képződött szemcsék fizikai tulajdonságaira

DENCS BÉLA*
ORMÓS ZOLTÁN*

Bevezetés

Az oldatból, fluidizált rétegben előállított szemcsés anyag fizikai tulajdonságait az eljárás paramétereinek megváltoztatásával befolyásolhatjuk. Az eljárás független változó paraméterei közül — amelyeket a Magyar Kémikusok Lapjában [1] és más helyen is [2] rendszereztünk ill. ismertettünk — a minimális rétegmagasság/rétegátmérő-arány változtatásának a keletkezett granulátum szemcseméretére gyakorolt hatását számos kutató vizsgálta. Megállapításaik, miszerint az említett geometriai arány növelésének hatására a szemcseméret csökken [3, 4], ill. növekszik [5, 6] ellentmondásban vannak. A mechanikus keverést, oldatból, gázzal fluidizált rétegben történő szemcseképzésnél kisegítő eljárásként tudomásunk szerint ezideig nem alkalmazták. A mechanikus keverésnek (adott keverőtípus esetén a fordulatszámnak) a képződött szemcsék fizikai tulajdonságaira gyakorolt hatásáról irodalmi adatok nem állnak rendelkezésünkre. Ugyancsak nincsenek adatok az anyagi minőség (az oldott komponens kémiai és fizikai jellemzői) megváltozásának a szemcseképzésre, ill. a szemcsék fizikai tulajdonságaira gyakorolt hatásáról. Az elmúlt időszakban végzett kutatómunkánk, amelynek eredményeit jelen közleményben ismertetjük, éppen ezért az előzőekben említett független változó paraméterek hatásának vizsgálatára irányult.

Kísérleti eredmények

Berendezés és módszer

Előző közleményeinkben [7, 8] ismertetett kísérleti berendezésben, az ott bemutatott vizsgálati módszer szerint karbamid, kálium-karbonát, nátrium-nitrát, ammónium-nitrát, (tri)kálium-foszfát és nátrium-dikromát modellanyagokkal végeztünk kísérleteket. A kísérletek során a fluidizációs mozgást és a szárítást biztosító levegő hőmérséklete, a rétegkiterjedés mértéke, a kiindulási szemcsék mérete, az oldat koncentrációja, az oldat adagolási (porlasztási) sebessége, a réteget jellemző geometriai arány, valamint a keverő fordulatszáma a következő volt:

T''_{be} =100
Y/Y_m =1,6—1,8
d_0 =(0,4—0,63)·10^{-3} m
$\bar{d}_0$ =0,52·10^{-3} m
c' =500 kg/m^3
w' =3,5—3,7·10^{-4} m^3/h
Y_m/D =0,75
n =80 min^{-1}

Amennyiben a fenti paraméterértékektől eltértünk, az ábrákon külön feltüntettük.

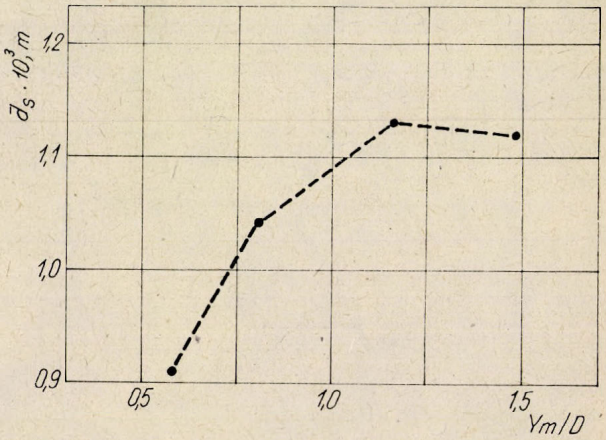
A stacioner állapotot — a stacioner szemcseméret-eloszlást — szilárdanyag beadagolással hoztuk létre. A szilárdanyag adagolási arányt B= 20—26% között tartottuk, a beadagolt szemcsék mérete pedig d_{be}=(0,4—0,63)·10^{-3} m ($\bar{d}_{be}$=0,52××10^{-3} m) volt.

A minimális rétegmagasság/rétegátmérő arány hatása

A fluidizációs eljárásoknál, így az oldatból fluidizált rétegben történő szemcseképzésnél is igen fontos a nyugvó réteg geometriai arányának (Y_m/D arány) helyes kiválasztása. Ez nemcsak a fluidizált réteg áramlási és keveredési viszonyait befolyásolja, hanem hatással van a képződött granulátumok fizikai tulajdonságaira is. A nyugvó réteget jellemző geometriai arány a minimális rétegmagasság/rétegátmérő aránya. Vizsgálataink célja az volt, hogy megállapítsuk az említett geometriai arány és a termék fizikai tulajdonságai közti függvénykapcsolatok tendenciáit.

A karbamid modellanyaggal végzett kísérletek során a minimális rétegmagasság/rétegátmérő arányt a 0,5—1,6 tartományban változtattuk, úgy hogy állandó rétegátmérő mellett a minimális rétegmagasságot (a réteg tömegét) növeltük. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy az arány növelésének hatására az átlagos szemcseméret kezdetben növekszik, majd az anyagi minőségtől (a szemcsék szilárdságától) függően vagy határértékhez tart vagy maximumon megy keresztül (1. ábra).

Az átlagos szemcseméret ilyen változása két egymással ellentétesen ható tényező eredménye-



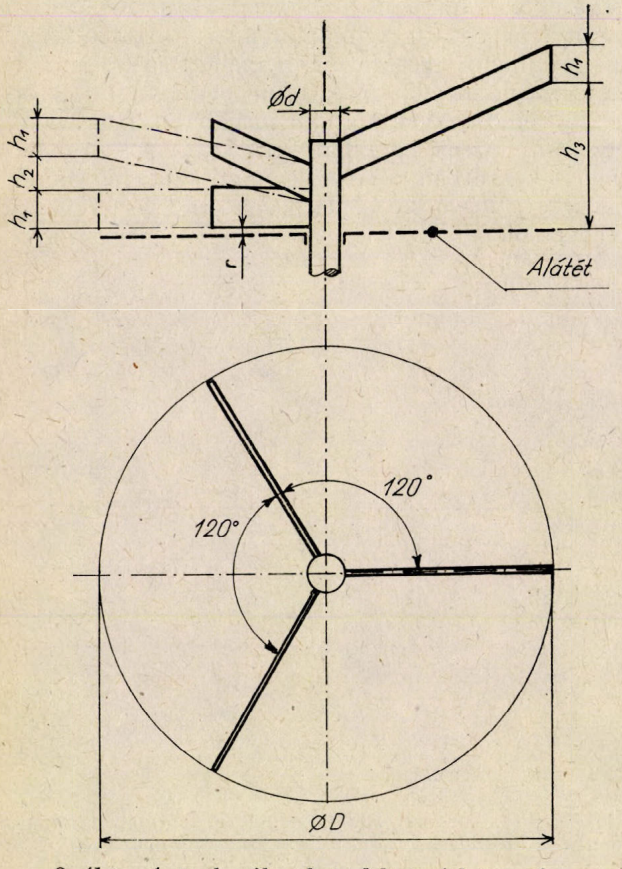
1. ábra. Az átlagos szemcseméret változása a nyugvó réteget jellemző geometriai arány függvényében stacioner állapotban
Karbamid; d_0=(0,63—0,8)·10^{-3} m

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém

ként jön létre. A rétegmagasság növelésekor nő az átlagos tartózkodási idő és ez az átlagos szemcseméret növekedéséhez vezet. Ugyanakkor a rétegmagassággal arányosan növekvő rétegsúly egyre nagyobb mechanikai igénybevételt jelent. Ennek következtében egyre nagyobb mértékű aprózódás lép fel a fluidizált rétegben, amelynek hatása már túlkompenzálhatja az átlagos tartózkodási idő okozta szemcseméret-növekedést.

Az átlagos szemcseméret — Y_m/D függvény maximumhelye az anyagi minőség függvénye. Elképzelhetők és vannak is olyan kristályszerkezettel és egyéb tulajdonságokkal rendelkező anyagok, amelyeknek a szilárdsága (ellenállóképessége a mechanikai igénybevételekkel szemben) lényegesen nagyobb vagy kisebb mint a vizsgált karbamid modellanyagé. Ennek következtében a mechanikai igénybevétel hatására bekövetkező aprózódás lényegesen kisebb vagy nagyobb Y_m/D arányok esetén is végbemehet olyan mértékben, hogy túlkompenzálja az átlagos tartózkodási idő növekedése miatt létrejövő szemcseméretnövekedést. Így a szóbanforgó függvény maximum helye mindkét irányban eltolódhat. Ha a maximumhelytől balra kezdjük vizsgálni az Y_m/D arány növelésének hatását az átlagos szemcseméretre, akkor növekvő, ha ugyanezt a maximumhelytől jobbra végezzük, csökkenő tendenciát kapunk. Ez a magyarázata annak, hogy az irodalomból ismert ide vonatkozó kutatási eredmények ellentmondanak egymásnak.

A termék más fizikai tulajdonságai közül, a porozitás a vizsgált tartományban 17—25 tf% között növekvő tendenciát mutat, a kopási szilárdság 80—90% között, a gördülékenységi tényező 0,4—0,5 között ingadozik, a nedvességtartalom pedig 1,1 s%-ról 0,1 s%-ra csökken, az Y_m/D arány növelésének hatására. A nedvességtartalom csökkenése a szilárdanyag átlagos tartózkodási idejének növekedése miatt következik be.



2. ábra. A mechanikus keverőelem vázlatos rajza

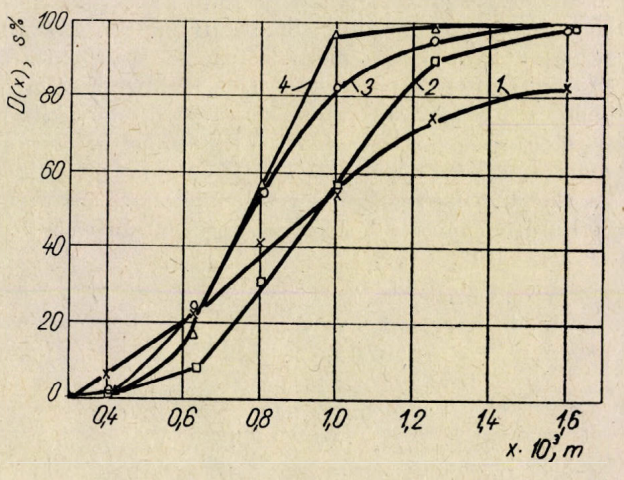
A mechanikus keverés hatása

A mechanikus keverés jól alkalmazható a fluidizációs eljárások kisegítő eljárásaként a fluidizációs rendellenességek megszüntetésére. Ezen kívül a mechanikus keverés hatással van a fluidizált réteg áramlási és keveredési viszonyaira, valamint a rétegben levő szemcsék fizikai tulajdonságaira.

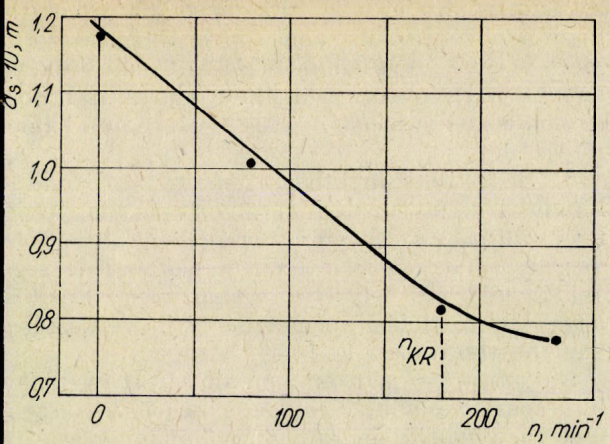
Karbamid modellanyag esetén vizsgáltuk adott típusú mechanikus keverő fordulatszáma és a keletkező termék fizikai tulajdonságai közti függvénykapcsolatot. A keverőelem vázlatos rajzát a 2. ábrán mutatjuk be. A mechanikus keverő fordulatszámát 0—240 min^{-1} tartományban változtattuk.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a mechanikus keverő fordulatszámát növelve a keletkezett granulátum szemcseméret-eloszlása a kis szemcsék tartománya felé tolódik el, ugyanakkor az eloszlás szórása jelentős mértékben csökken a vizsgált tartományban (3. ábra). Ennek következtében nagy fordulatszámoknál a termék fő tömege igen szűk méretfrakcióba esik. Például 240 min^{-1} esetén a termék 95 s%-a $(0{,}4—1{,}0)\cdot 10^{-3}$ m között van, míg 0 fordulatszám esetén ugyanebben a frakcióban a terméknek csak 50 s%-a található.

A képződött granulátumok átlagos szemcsemérete a fordulatszám növelésével csökken (4. ábra). A 0—180 min^{-1} tartományban a fordulatszám szemcseméret csökkentő hatása közelítőleg lineáris. A fordulatszámot tovább növelve az átlagos szemcseméret már egyre kisebb mértékben csökken és láthatóan határértékhez tart. Azt a fordulatszám-értéket, ameddig az átlagos szemcseméret lineárisan csökken kritikus fordulatszámnak neveztük el.



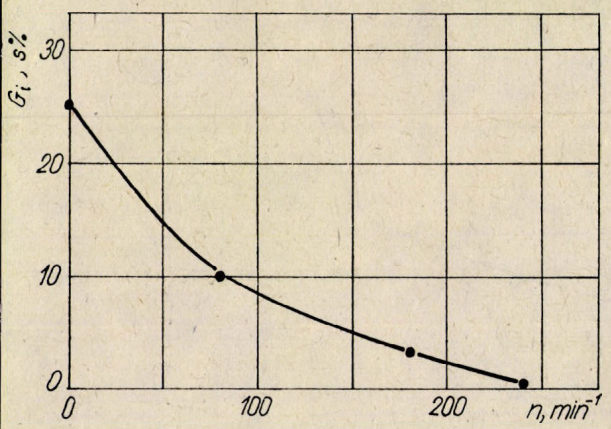
3. ábra. Kumulatív áthullási görbék különböző fordulatszám esetén stacioner állapotban
Karbamid; $d_0 = (0{,}63—0{,}8)\cdot 10^{-3}$m; $1n = 0$ min ; $2n = 80$ min^{-1}; $3n = 180$ min^{-1}; $4n = 240$ min^{-1}



4. ábra. Az átlagos szemcseméret változása a fordulatszám függvényében stacioner állapotban
Karbamid; $d_0 = (0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m

A kritikus fordulatszám értéke az anyagi minőségen kívül elsősorban a keverő típusától függ. A fordulatszám növelésének szemcseméret-csökkentő hatása abban rejlik, hogy a nedves kötőhidak által összetartott még nem stabilizálódott agglomerátumok mennyiségét csökkenti még azelőtt mielőtt stabilizálódhatnának. Ezt támasztja alá az $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb szemcsék — amelyek nagy valószínűséggel agglomerátumok [8] — mennyiségének csökkenése a keverő fordulatszám növelésének hatására (5. ábra). A vizsgált tartományban ez a mennyiség 25 s%-ról 1 s% alá csökkent.

A mechanikus keverő fordulatszámának bizonyos határon túl történő növelésével megváltoznak a szemcsék áramlási és keveredési viszonyai a fluidizált rétegben. A teljesen kevert állapot egyre inkább valamiféle rendezettebb állapot irányában változik. Ez a mechanikus keverő által létrehozott centrifugális erőtér hatására megy végbe. Bizonyos keverőtípusoknál meghatározott fordulatszám felett a fluidizációs mozgás háttérbe szorul, helyette egy körgyűrű keresztmetszetű forgó réteg alakul ki a készülék belső fala mentén. Esetünkben ez a jelenség 300 min^{-1} fordulatszám érték körül következett be. Véleményünk szerint az átlagos



5. ábra. Az $(1{,}3 - 3{,}2) \cdot 10^{-3}$ m-es szemcsefrakció relatív mennyiségének változása a fordulatszám függvényében stacioner állapotban
Karbamid; $d_0 = (0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m

szemcseméret határértékhez tartása a fordulatszám növekedés hatására — többek között — éppen a fent leírt jelenség, tehát a fluidizált réteg áramlási és keveredési viszonyainak megváltozása miatt alakul ki.

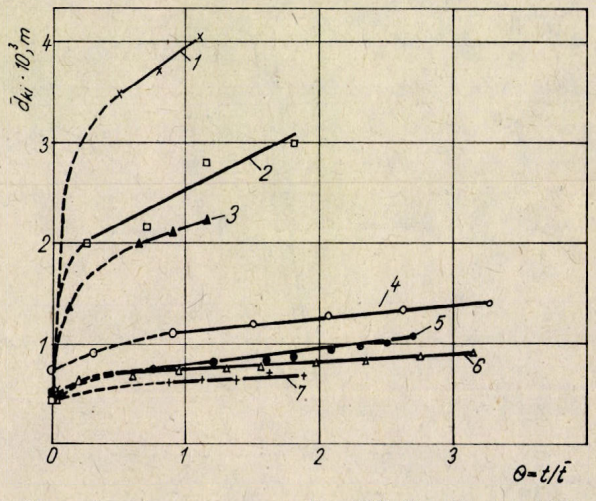
A mechanikus keverő fordulatszámát növelve a keletkezett termékgranulátum porozitása 22 tf%-ról 8 tf%-ra csökken, a kopási szilárdsága 85—90% között, a gördülékenységi tényezője 0,46—0,51 között, a nedvességtartalma pedig 0,13—0,52 s% között ingadozik.

Az anyagi minőség hatása

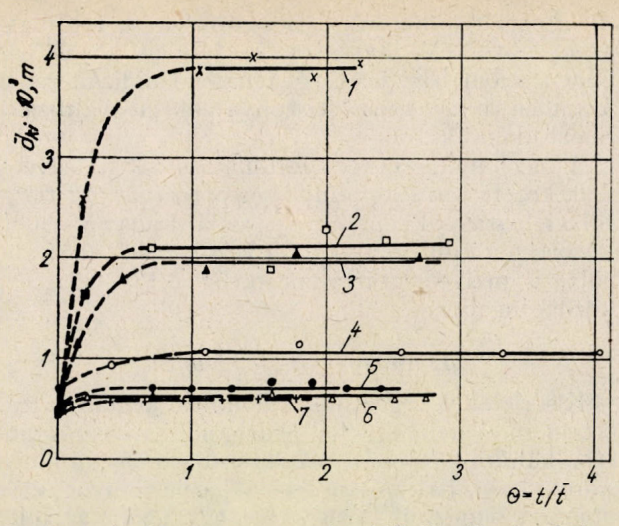
Kísérleteket végeztünk különböző kémiai összetételű modellanyagokkal [karbamid, nátrium-nitrát, kálium-karbonát, nátrium-dikromát, ammónium-nitrát, (tri)kálium-foszfát] szilárdanyag adagolással és anélkül. A kísérletek egyik célja az volt, hogy megállapítsuk, létre jön-e a stacioner állapot szilárdanyag adagolás nélkül. A másik pedig, hogy tisztázzuk az anyagi minőség hatását a szemcsék növekedési mechanizmusára, illetve a keletkezett termék fizikai tulajdonságaira.

Szilárdanyag beadagolás nélkül a stacioner állapot a vizsgált modellanyagok esetén nem alakult ki. Ezt mutatja a termék fontosabb fizikai tulajdonságainak időbeli változása, amely egy meghatározott tendencia szerint megy végbe. Közülük a legszemléletesebb az átlagos szemcseméret időbeli változása (6. ábra). Az átlagos szemcseméret a dimenziómentes időkoordináta függvényében egyértelműen növekvő tendenciát mutat. Az átlagos szemcseméret a vizsgált tartomány kezdeti szakaszában nagy sebességgel, a tartomány további részében azonban közelítőleg lineárisan növekszik.

Ugyanezeket a kísérleteket elvégeztük úgy is, hogy $d_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m-es szemcséket vezettünk folyamatosan a fluidizált rétegbe a stacioner állapot kialakítása céljából. A szilárdanyag adagolási arány $24 \pm 2\%$ volt. A képződött termékgranulátum fizikai tulajdonságainak vizsgálata alapján



6. ábra. Az átlagos szemcseméret időbeli változása különböző modellanyagok esetén instacioner állapotban
$B = 0\%$; *1* trikálium-foszfát; *2* ammónium-nitrát; *3* nátrium-dikromát; *4* karbamid; $d_0 = (0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m; *5* kálium-karbonát (két kristályvizes); *6* karbamid; *7* nátrium-nitrát



7. ábra. Az átlagos szemcseméret időbeli változása különböző modellanyagok esetén stacioner állapotban
$B = 24 \pm 2$ %; $\bar{d}_{be} = (0{,}4—0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m; *1* trikálium-foszfát; *2* ammónium-nitrát; *3* nátrium-dikromát; *4* karbamid, $\bar{d}_0 = (0{,}63—0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m; *5* kálium-karbonát (két kristályvizes); *6* karbamid; *7* nátrium-nitrát

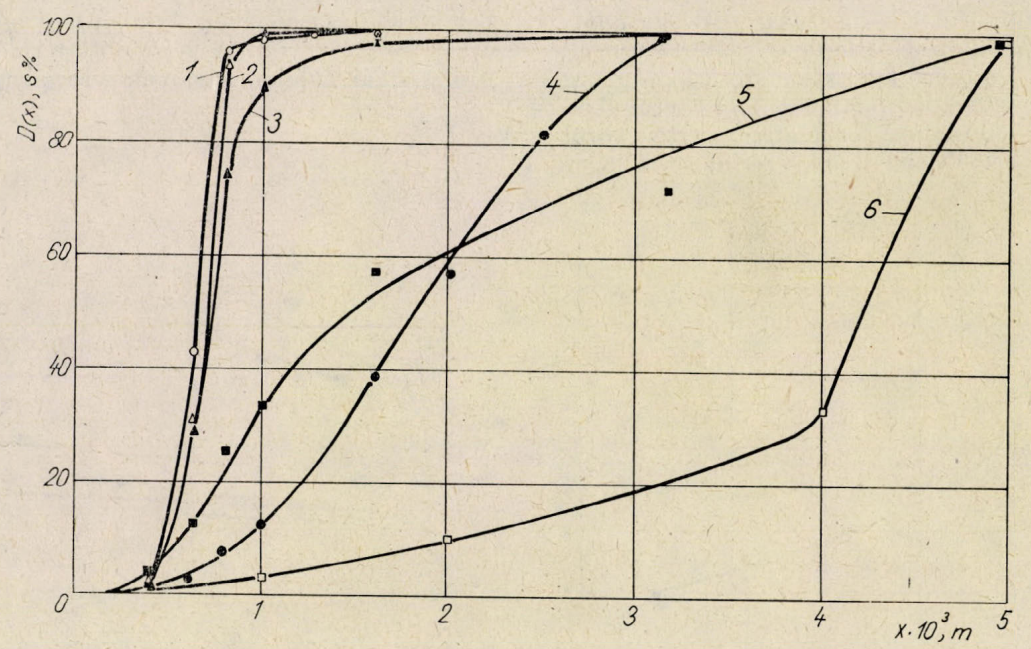
megállapítottuk, hogy a szemcseképzési folyamat mindegyik modellanyag esetén stacionerré vált. Az elvezetett termék szemcseméret-eloszlása, átlagos szemcsemérete, porozitása és az összes méretfüggő fizikai tulajdonsága már az átlagos tartózkodási idő 1—2-szeresénél állandó értékre állt be. Az összehasonlítás kedvéért ismét az átlagos szemcseméret időbeli változását mutatjuk be (7. ábra).

A 6. és 7. ábrán levő egyenesek meredeksége ill. helyzete alapján következtetni lehet a szemcsék növekedési mechanizmusára. $\bar{d}_{be} = 0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m átlagos méretű csemcsék beadagolása mellett karbamid, nátrium-nitrát, és kálium-karbonát (két kristályvizes) esetén az egyenesek a kis szemcsék tartományában vannak, meredekségük pedig közel azonos. Ez utóbbi arra enged következtetn hogy a növekedésük azonos mechanizmus szerin megy végbe. A szemcseméret-tartomány pedig amelyben az egyenesek találhatók arra utal, hog ez a növekedési mechanizmus elsősorban a felüle rétegződés.

$\bar{d}_0 = 0{,}72 \cdot 10^{-3}$ m átlagos méretű karbamidb kiindulva a növekedési mechanizmus alapvetőe nem változik, az egyenes meredeksége közelítőle megegyezik az alatta levő egyenesek meredeksége vel. Az egyenes helyzete azonban megváltozik, nagyobb kiindulási szemcseméret következtébe kissé feljebb tolódik.

Nátrium-dikromát, ammónium-nitrát és (tri)ká lium-foszfát esetén az egyenesek a nagyobb szem csék tartományában vannak, ugyanakkor a mere dekségük is nagyobb. Mindkét tényező alapján arr következtethetünk, hogy a növekedés elsősorba szemcsékből való felépüléssel történik. Számítá sokkal igazoltuk azt, hogy a kísérleti körülmé nyeink mellett felületi rétegződéssel legfeljebl $(0{,}3—0{,}4) \cdot 10^{-3}$ m-es méretnövekedés lehetséges Tehát a kiindulási, $0{,}52 \cdot 10^{-3}$ m-es szemcse az át lagos tartózkodási idő eltelte után nem lehe $1 \cdot 10^{-3}$ m-nél nagyobb. A fenti modellanyagol esetén azonban már az átlagos tartózkodási id tört részénél a kiindulási szemcseméréthez viszo nyítva többszörös méret-növekedés következett be Ez egyértelmű bizonyítéka az agglomerációs nö vekedési mechanizmusnak, amely mellett termé szetesen a felületi rétegződés is van, de ez utóbb szerepe a méretnövekedésben elhanyagolható.

Megvizsgáltuk és összehasonlítottuk a stacione állapotban keletkezett termékgranulátum fizika tulajdonságait a hat különböző modellanyag ese tén. Mivel a kísérleteket azonos körülmények kö zött végeztük a bekövetkező változások oka a anyagi minőség megváltozásában keresendő.



8. ábra. Kumulatív áthullási görbék különböző modellanyagok esetén stacioner állapotban
1 karbamid; *2* nátrium-nitrát; *3* kálium-karbonát (két kristályvizes); *4* nátrium-dikromát; *5* ammónium-nitrát; *6* trikálium-foszfát

1. táblázat

A stacioner állapotban kilépő szemcsés anyag fizikai tulajdonságai különböző szemcsenövekedési mechanizmus esetén

Modellanyag	$\bar{d}_s \cdot 10^3$, m	ε_{ps}, tf%	K_s, %	φ_s	$\bar{X}_s$, s%
növekedés felületi rétegződéssel					
$CO(NH_2)_2$	0,64	6,8	85,7	0,5	1,03
$NaNO_3$	0,66	8,8	84,7	0,56	0,03
$K_2CO_3 . 2H_2O$	0,77	9,2	72,4	0,52	7,6
növekedés szemcsékből történő felépüléssel					
$Na_2Cr_2O_7$	1,91	27,5	91,3	0,42	0,01
NH_4NO_3	2,20	30	92,3	—	1,8
K_3PO_4	3,86	22,3	96,6	0,40	2,4

A stacioner szemcseméret-eloszlás a modellanyagtól függően igen eltérő lehet (8. ábra). Változhat az a mérettartomány, amelyben a görbék találhatók, ugyanakkor a görbék alakja és ezzel együtt az eloszlás jellege is nagyon különböző lehet. Karbamid, nátrium-nitrát és kálium-karbonát (két kristályvizes) esetén, amikor a szemcsék növekedése elsősorban felületi rétegződéssel történik, az említett méretintervallum kb. $(0{,}4—1{,}6) \times \times 10^{-3}$ m, a görbék alakja pedig közelítőleg megegyezik. Nátrium-dikromát, ammónium-nitrát és (tri)kálium-foszfát modellanyagoknál a szemcsékből történő felépülés (agglomeráció) az elsődleges növekedési mechanizmus, ekkor a méretintervallum sokkal szélesebb; $(0{,}2—3{,}2) \cdot 10^{-3}$ illetve $(0{,}2—5) \cdot 10^{-3}$ m. A görbék alakja pedig az agglomeráció sebességétől függően teljesen eltér egymástól és a felületi rétegződéssel növekvő anyagok eloszlásgörbéitől.

A keletkezett termék többi fizikai tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltuk össze:

A keletkezett szemcsés anyag fizikai tulajdonságai nemcsak modellanyagonként, hanem a növekedési mechanizmus szerint is eltérőek. Szemcsékből való felépülés esetén az átlagos szemcseméret 3—5-ször, a porozitás pedig 3—4-szer nagyobb mint felületi rétegződés esetén. Ugyanakkor a kopási szilárdságra és a gördülékenységi tényezőre is jól mérhető rendszeres eltérés adódik. Mindezt azért hangsúlyozzuk, mert ezek az eltérések lehetőséget nyújtanak arra, hogy a termék néhány jól megválasztott fizikai tulajdonságának vizsgálata alapján egyszerűen eldöntsük azt, hogy a különböző anyagok szemcsemérete elsősorban milyen mechanizmus szerint növekedik.

Összefoglalva az anyagi minőség hatására vonatkozó tapasztalatainkat azt mondhatjuk, hogy elsősorban az anyagi minőségtől függ a szemcsék növekedési mechanizmusa, amely aztán alapvetően befolyásolja a keletkezett termékgranulátum fizikai tulajdonságait.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 18.

Jelölések:

- B szilárdanyag adagolási arány, %,
- c' oldat koncentráció, kg/m³,
- d szemcseméret, m,
- D készülék (réteg) átmérő, m,
- $D(x)$ az x lyukméretű szitán áthullott szemcsék relatív mennyisége, s%,
- G_i az i-edik szemcsefrakció relatív mennyisége, s%,
- K kopási szilárdság, %,
- n a mechanikus keverő fordulatszáma, min^{-1},
- t idő, h,
- $\bar{t}$ a szilárdanyag átlagos tartózkodási ideje, h,
- T'' levegőhőmérséklet, °C,
- x szita lyukmérete, m,
- X száraz anyagra vonatkoztatott nedvességtartalom, s%,
- Y a fluidizált réteg magassága, m,
- Y_m minimális rétegmagasság, m,
- w' oldat adagolási (porlasztási) sebesség, m³/h,
- Θ dimenziómentes időkoordináta ($=t/\bar{t}$),
- ε_p porozitás, tf%,
- φ gördülékenységi tényező (−).

Indexek:

- o kezdeti érték
- be belépő érték
- ki kilépő érték
- $-$ átlagos érték
- s stacioner érték

IRODALOM

[1] *Dencs—Ormós:* Magy. Kém. Lapja. *32*, 347 (1978).
[2] *Dencs—Ormós:* Hung. J. Ind. Chem. *6*, 313 (1978).
[3] *Kozlovszkij—Kaganovics—Nalimov:* Khim. Prom. *46*, 122 (1970).
[4] *Nalimov—Kaganovics—Kozlovszkij*: Zh. Prikl. Khim. *43*, 581 (1970).
[5] *Todes—Kozlovszkij—Brounstejn—Nalimov:* Zh. Prikl. Khim. *44*, 199 (1971).
[6] *Todes—Kozlovszkij—Radin—Brounstejn—Nalimov:* Teor. Osn. Khim. Tekhnol. *7*, 126 (1973).
[7] *Dencs—Ormós:* Magy. Kém. Lapja. *34*, 254 (1979).
[8] *Dencs—Ormós:* Hung. J. Ind. Chem. *6*, 301 (1978).

РЕЗЮМЕ

На физические свойства гранулятов (зерен), получаемых в стационарных условиях из раствора в псевдоожиженном газом слое, можно повлиять например благодаря изменению геометрических пропорций неподвижного слоя и числа оборотов механической мешалки, расположенной в слое. Влияние, оказываемое изменением указанных параметров на физические свойства гранулятов продукта, исследовалось на модельном материале — мочевине. При одних и тех же условиях авторами были выполнены опыты с модельными веществами различного химического состава. На основании полученных данных было установлено, что физические показатели образовавшихся зерен в зависимости от механизма роста зерен имеют резко различные значения. Механизм роста зерен, в то же время, определяется в первую очередь качеством материала (физическими и химическими показателями растворенного компонента).

SUMMARY

Physical characteristics of the particles (granules) formed from solutions in steady-state gas-fluidized beds can be affected, among others, by the geometrical ratio of the stationary bed and the rotation speed of the mechanical agitator in the bed. The effects of the above parameters upon the physical characteristics of the product granules were tested on urea as model compound. The results obtained in this study are presented here. Experiments were carried out with other model compounds as well. It can be concluded that physical characteristics of the particles differ basically, first of all, according to the various growth mechanisms. The particle growth mechanism is governed, on the other hand, primarily by the quality (chemical and physical characteristics) of the dissolved component.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

IPARTÖRTÉNELMI LEITERJAKAB. Egy Amerikában, 1963-ban kiadott fotokémiai könyv lábjegyzete közli, hogy fotokróm anyagot a történelemben először *Nagy Sándor* használt, időszámításunk előtt a IV. században. Ez a hivatkozás több kutató érdeklődését fölkeltette. A forrás után nyomozva, egy hetilap Glossza rovatáig jutottak, amely azt közölte, hogy *Nagy Sándor* köpenyének széle fotokróm anyaggal volt átitatva, amely a nap fényességétől függően színét változtatta, és így *Nagy Sándor* volt az első karóratulajdonos.

A glossza szerzője a következő magyarázatot adta: szóviccről volt szó, ami a harmincas években híres dzsesszzenekarról jutott eszébe, amelynek ismert neve Alexander's Rag-Time Band. Alexander, azaz Sándor, így egyedül csak makedón *Nagy Sándor* lehet. A kötőjel önkényes áthelyezésével a zenekar nevének szó szerinti fordítása: Sándor rongyból készült időszalagja.

Hasonló veszélyre persze már *Karinthy Frigyes* figyelmeztetett a fordítással (ferdítéssel) foglalkozó krokijában, ahol *Ady Endre* „Tisza-parton" című versének kezdősorait: „Jöttem a Gangesz partjairól, hol álmodoztam a déli verőn" többször fordította oda-vissza magyarról németre és viszont. Végeredményül azt kapta, hogy „A Herz-féle szalámiban sokkal sűrűbb a só".

Kötőjel áthelyezésével már én is megpróbálkoztam. A hazai vegyipar átszervezésekor, a hatvanas évek elején, az egyik iparágban egyetlen országos nagyvállalatot hoztak létre, amelyet az érintett iparágra jellemző, hárombetűs anagrammával jegyeztek, mert tapintatból el akarták kerülni, hogy az új vállalatban az azt alkotó legnagyobb és legpatinásabb gyáregység hegemóniája már a névben is szembetűnjön. Sajnos az eltörölt név a higany mellett a múlt századi nyelvújításból az egyetlen, a vegyiparban fennmaradt szó volt. Amikor a kedélyek lecsillapodtak és az új vállalat a tőkés világpiacon saját képében is fel akart lépni, új nevet is keresett és erre pályázatot írt ki. Azt javasoltam, vegye fel ismét az eredetit, de mivel ez a külföldi olvasót visszahökkenti, írja emígyen: Rug-gyant-A, ami amerikaiul príma óriáspokrócot jelent ugyan szó szerinti fordításban (és némileg erőszakolt helyesírással), de legalább érthető és kimondható. Nem is tudom, miért nem nyertem meg a pályázatot? Ezért van az, hogy nemzetközi sportesemények, akár tengerentúli televíziós közvetítésekor bánatosan szemlélem a bika emblémát, noha jelenleg az őz jobb lenne. Ugyancsak némi leiterjakabbal, az angolból „deer" helyett „dear"-ként visszafordítva, „drágá"-nak is lehetne értelmezni; ebben lenne ráutaló tartalom is.

(Forrás: TR; 1979. január 30. p. 25. Ady Endre művei. Szépirodalmi könyvkiadó, Bp., 1972. I. p. 27. Karinthy Frigyes: Így írtok ti. Szépirodalmi Könyvkiadó, 1973. II. p. 250.)

S. Gy.

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, LENIN KÖRÚT 9—11.

Üzemi szűrés tervezése

(Modell és méretnövelés az iparban)

TETTAMANTI BÉLA*

Adott ipari művelet vagy készülék tervezéséhez a laboratóriumi mérések csak akkor használhatók fel, ha a méretnövelést meg tudjuk oldani. Az átdimenzionáláshoz viszont matematikai összefüggés szükséges.

A természettudományok néhány közvetlenül belátható, vagy kísérletből adódó axiómából vezetik le a bonyolultabb jelenségekre vonatkozó összefüggéseket. Ehhez azonban pontosan ismerni kell e jelenségek okozati összefüggéseit. Egy kicsit is összetettebb esetben ez lehetetlen. Ilyenkor a folyamatok egzakt leírását a modellalkotás módszere teszi lehetővé. Ez azt jelenti, hogy a valóságot egy nála mindenképp egyszerűbb elképzeléssel helyettesítjük, amely elfogadható akkor, ha az elképzelt rendszer vagy folyamat matematikai leírása kielégítő hűséggel írja le a valóságot is. Ezt a fizikai valósághoz kötött modellalkotást fizikai modellezésnek nevezzük, és a modell alapján levezetett matematikai összefüggések felállítását matematikai modellezésnek. Sok esetben a metematikai egyenletek megérzésen, analógiákon, vagy méréseken alapszanak, és nem áll mögöttük fizikai elképzelés — modell.

A fentieket szeretnénk megvilágítani a szűrési műveleten keresztül, elsősorban a modell axiomatikus jellegét kiemelve.

Elméleti áttekintés

Elnevezések

E közleményben szereplő kifejezéseket az alábbi definíciók szerinti értelemben használjuk:

Szűrőelem (-zsák, -lap, -lemez, -gyertya, -nemez, -szövet): a szűrőkészülék porózus eleme.

Szűrőlepény (-torta): a szűrés során a szűrőelemen kialakult nedves, szilárd réteg (esetleg iszap).

Szűrőközeg vagy *-réteg* („szűrőágy"): az a réteg, mely a szilárd anyag és az anyaglúg elválasztásának funkcióját (a szűrést) végzi. Ez lehet maga a szűrőelem vagy (és) a szűrőréteg is.

Szűrendő folyadék (csapadékos oldat, zagy, magma): az anyalúg és a szűrendő szilárd részecskék szuszpenziója.

Szűrlet vagy *szűredék* a csapadéktól, ill. szuszpenziótól tisztán elválasztott, leszűrt anyalúg.

Szűrési segédanyag szűkebb értelemben véve, a szűrést pusztán mechanikai úton meggyorsító segédanyag, ezért nem soroljuk ide a flokkulálószereket, pl. $Al(OH)_3$.

Művelettipusok

A szűrési művelet két alapvető típusra osztható:

A/típus: Szitaszűrés, amelynek az a jellemzője, hogy a szűrőelem pórusmérete kisebb a szűrendő szilárd részecskék szemcseméreténél. A tisztítási művelet teljesen analóg a szitálással. Ma már tetszőleges és jól definiált lyukméretű szűrőelemeket tudnak készíteni, egészen a molekuláris méretekig.

5 μm-ig	fémszita, szövetek, nemezek vagy zsugorított üveg-, kerámiai és műanyag elemek (szűrőpapír);
5 μm—5 nm-ig	műgyanta alapanyagú membránszűrők;
5 nm alatt 50 Å)	molekulasziták („negatív szűrés") és membránszűrők.

Elsősorban tisztítási műveletben van jelentőségük, steril anyagok előállításánál, ill. nagymolekulájú anyagok igen tiszta állapotban való kinyerésénél. Kapacitásuk általában kicsi a szennyeződésre nézve, de sok esetben a szűrőelemek regenerálhatók.

B/típus: Rétegszűrés, amelynél a szűrőelem pórusmérete nagyobb a szűrendő részecskéknél. A szemcsevisszatartás ülepedési effektus és adhézió, esetleg — járulékos módon — elektrosztatikus vonzás révén történik. Ennek megfelelően nem a szűrőelem pórusmérete, hanem a minősége és a felületek nagysága a döntő szűrési szempontból. E két tényező változtatására számos lehetőség kínálkozik. (Természetesen a pórusméret és a fajlagos felület a szűrőanyag geometriai méreteinek függvénye és így párhuzamosan változó paraméterek.)

Rétegszűréshez sorolandó még egy speciális, de igen gyakran előforduló eset, melynél a csapadék viszonylag nagyobb koncentrációban van jelen (>0,1—0,2 s%). A szűrőközeg funkcióját itt a szűrés előrehaladtával mindinkább a képződő szűrőlepény veszi át, és a szűrőelemnek csak támasztó szerepe van (persze ennek konstans szűrési ellenállása azért megmarad).

Rétegszűrésnél használatos elemek:

rostok (papírok, nemezek),
porózus égetett anyagelemek,
zsugorított elemek (üveg, fémpor),
homokágyak stb.

Általában nehezen regenerálhatók.

Szűrés segédanyaggal

Mint láttuk, a rétegszűrésnél a szűrőközeg funkcióját a képződő szűrőlepény veszi át. Ez esetben a szűrőközeg minősége, a csapadékszemcse alakja és nagysága által adott. Ezen tulajdonságok megváltoztatása csak bizonyos határig lehetséges (pl. kristálynöveléssel, flokkulálással). Itt kap szerepet a szűrési segédanyag, amelyek hozzákeverve a szűrendő zagyhoz döntő módon megváltoztathatjuk a képződő szűrőlepény szerkezetét. (E mód-

* Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest

szert „bekeveréses szűrésnek" vagy „body feed"-nek nevezik.) A szűrhetőség javulásához bizonyos esetekben hozzájárul a segédanyag elektromos töltése is, oly módon, hogy flokkulálja a szemcséket. (Pl. a kolloidikából ismert, hogy szilikátok töltése vizes közegben negatív, ugyanakkor a fehérjék töltése az izoelektromos pont alatt pozitív.)

A szűrési segédanyagok másik felhasználási területe az előréteges szűrés („precoat-képzés"). Ez a módszer elvileg semmiben nem különbözik a szokásos rétegszűréstől, csupán a szűrőközeget a szűrési segédanyagból alakítjuk ki, közvetlenül a szűrés előtt. Értelemszerűen így nem érhető el nagyobb szűrési sebesség, mint a bekeveréses módszerrel, de azzal ellentétben az előréteges szűrésnél nincs zavaros előszűrlet. Így a két módszert általában kombinálják, főleg a folyamatos működésű berendezéseknél, ahol a lepényeltávolítás is könnyebbé válik ilyen módon. (Szakaszos szűrésnél inkább megfelelő szűrőelemet használnak, mert kezelésük egyszerűbb.)

Kvantitatív összefüggések

A szűrés elméletének gyakorlati alkalmazásához kvantitatív összefüggésekre van szükség. Egzakt összefüggések levezetésére természetesen csak határeseteknél van lehetőség, melyek nem mindig valósulnak meg.

A szűrőréteg (-közeg) ellenállásának és a szűrés időbeli lefolyásának kiszámításához a Hagen—Poiseuille-törvény alkalmas.

A szűrőréteg N kapillárisán átfolyó folyadék térfogatárama lamináris áramlást feltételezve:

$$W=\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=N\frac{r^4\pi}{8\mu l_k}\Delta p \qquad (1/a)$$

és

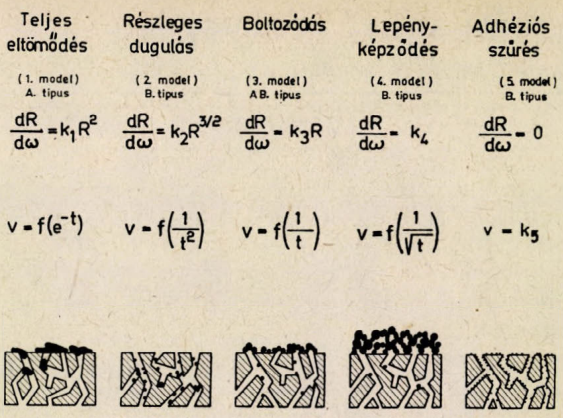
$$v=\frac{W}{F}=\frac{N}{F}\cdot\frac{r^4\pi}{8\mu l_k}\cdot\Delta p=\frac{1}{F}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} \qquad (1/b)$$

ahol: v	fajlagos térfogatáram	(m^3/m^2s)
W	térfogatáram	(m^3/s)
V	szűrlettérfogat	(m^3)
l_k	kapilláris (pórus) hossza	(m)
r	kapilláris (pórus) sugara	(m)
F	felület	(m^2)
μ	viszkozitás	(kg/ms)
Δp	nyomáskülönbség	(kg/ms^2)
N	kapillárisok (pórusok) száma	(–)
w	V/F	(m)

A részletes levezetést mellőzve, vegyük sorra az egyes határeseteket [8]. A következő modellek különböztethetők meg (1. ábra):

1. modell. Pórusok teljes eltömődése (A típus). A levezetés alapját képező modell ez esetben a következő:

Bármely pórus elzáródásához egy-egy szemcse elég, mely annak bejáratánál akad meg, vagy behatol a pórusba. A változó paraméter az (1/a) képletben így az N-pórusszám. Ha m a póruseltömődési hányad, akkor V térfogat szűrlet leszűrődése után a szabad pórusok száma: $N-mV$.



1. ábra. A szűrés öt alapvető modellje

Tehát:

$$v=\frac{W}{F}\cdot(N-mV)=A(N-mV), \qquad (2)$$

$$W_0=\frac{r^4\pi}{8\mu}\cdot\frac{\Delta p}{l_k};\quad \frac{W_0}{F}=\text{konst.}$$

Innen levezetve kapjuk az alábbi összefüggést a lepény ellenállásának változására:

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}V}=k_1R^2\frac{1}{F}, \qquad (3)$$

ahol: k_1 konstans (1/s)
R szűrőréteg ellenállása (s/m)
(a szűrési sebesség reciproka)

$$k_1=\frac{r^4\pi\Delta p}{8\mu l_k}\cdot m.$$

2. modell. Pórusok részleges dugulása (B típus). Az előző esetnél egy fokkal jobb szűrési viszonyokat tételez fel az alábbi elképzelés: a pórusok teljes dugulása helyett csak azok fokozatos szűkülése következik be oly módon, hogy több egymás után lerakódó részecske behatolván a kapillárisba egyre csökkenti annak vastagságát (részleges dugulás). Változó paraméter tehát az r-pórussugár.

$$v=\frac{W}{F}=\frac{N}{F}\cdot\frac{\pi\Delta_p}{8\mu l_k}\cdot r^4=B\cdot r^4. \qquad (4)$$

r csökkenését differenciális formában is felírhatjuk:

$$\frac{V_0\cdot\mathrm{d}V}{F}=-n\cdot2\pi r\cdot l_k\cdot\mathrm{d}r,$$

ahol:

$$n=\frac{N}{F}$$

$V_0=1\ m^3$ szűrletből lerakódott lepény térfogata (m^3/m^3).

Ezt integrálva és behelyettesítve a (4) képletbe, némi átalakítással kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}V}=k_2R^{3/2}\cdot\frac{1}{F}, \qquad (5)$$

ahol: k_2 konstans ($m^{-1/2}\cdot s^{-1/2}$)

$$k_2=V_0\sqrt{\frac{\Delta p}{2\mu l_k\pi n}}$$

3. modell. Szemcsék boltozódása (átmenete a rétegszűrés felé, A—B típus). Még nagyobb szűrési sebességet kapunk akkor, ha a szemcsék nem hatolnak be a pórusokba, így nem is tömik el azokat teljesen, hanem boltozódnak a pórusok bejáratánál. Kis mennyiségük következtében nem képeznek lepényt.
Ez esetben:

$$\frac{dR}{dV} = k_3 \cdot R \cdot \frac{1}{F}, \qquad (6)$$

ahol: k_3 konstans (m^{-1})

E képlet az itt szereplő egyéb szűrési eseteknél levezetett formulák analógiájára írható csak fel. A hozzárendelt fizikai modellel való kapcsolata tudomásunk szerint nem bizonyított.

4. modell. Lepényképződés (B típus). Ha a szűrendő anyag jelentős mennyiségű a zagyban, akkor viszonylag nagyobb mennyiségük folytán egyre vastagodó lepényt képeznek, a szűrőelem elveszti szűrési funkcióját, s csak támasztó szerepet tölt be. Ez tehát a 2. és 3. modell szélsőesete. Itt r a névleges kapillárissugár állandó értéket vesz fel, viszont l_k értéke nő az idővel, ez lesz a változó paraméter.

$$v = N \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \mu F} \cdot \frac{1}{l_k} = C \frac{1}{l_k},$$

innen levezethető:

$$\frac{dR}{dV} = k_4 \cdot \frac{1}{F}, \qquad (7)$$

ahol: k_4 konstans (s/m^2)

$$k_4 \quad \frac{\alpha \mu h_0}{\Delta p} = \frac{8 \cdot h_0 \mu}{r^4 \cdot \Delta p \pi n}$$

h_0 1 m^3 szürletből képződött lepény magassága: $h_0 = V_0/F$

5. modell. Adhéziós szűrés (B típus). A szemcsék mérete legalább egy nagyságrenddel kisebb a pórusok méreténél, s így azokba behatolva gyakorlatilag a pórus keresztmetszetét nem változtatják, és így semmilyen hatással nincsenek a szűrési sebességre. (A 2. modell szélső esete.)

Ekkor: $$\frac{dR}{dV} = 0 \qquad (8)$$

k_5 konstans (m/s)

$$k_5 \quad \frac{n \pi r^4 \Delta p}{8 \mu l}$$

Azaz a szűrési ellenállás, következésképp a szűrési sebesség állandó.

Általánosan felírható tehát a szűrés minden esetére érvényes összefüggés:

$$\frac{dR}{dV} = k \cdot R^a \cdot \frac{1}{F} \qquad (9)$$

$$-\infty \leq a \leq 2$$

Figyelemre méltó — és ez rámutat a modellalkotás lényegére —, hogy az azonos pórusátmérőjű, egyforma hosszú kapillárisok egyáltalán nem helytálló feltételezésével mégis használható eredményre jutottunk. Ez azt jelenti, hogy a modell, ill. a valóságot elvben leíró képletek között arányossági tényezővel kifejezhető viszony áll fenn. Ez az egyes képletekben szereplő konstansokban jelentkezik, melyek nagyságát épp ezért nem is ismerhetjük, és így meghatározásukhoz esetenként elvégzett laboratóriumi kísérletekre van szükség. A fizikai modell továbbfejlesztésével — ezt tette *Kozeny*, majd *Carman* [6] — a faktorok mibenlétére is részben fény derült. Modellük a lamináris áramlási képet megtartja, viszont a szabályos kapillárisok képet elveti. Ez utóbbi helyett a valóságot jobban megközelítve szemcsés halmaz feltételezését vezeti be. Figyelembe veszi ezenkívül azt is, hogy a halmazban kialakult csatornák rendezetlenek, zeg-zugosak. Levezetésükből így kiderül, hogy a konstansokban bizonyos anyagi és nem anyagi állandók mellett a

$$K = k' \frac{(1-\varepsilon)^2}{3} \cdot S^2 \simeq k' \cdot \frac{1}{\varepsilon^{4,5}} \qquad (10)$$

tényező jelenik meg, melyben ε a lepény, ill. szűrőréteg hézagtérfogata és S a szűrőréteg egységnyi térfogatának (fajlagos) felülete. A szűrési folyamatról most még pontosabb információkat nyerünk, de a modell a valósághoz képest továbbra is erősen idealizált (és továbbra sem sikerült kiküszöbölni az ismeretlen nagyságú tényezőt (k'). Mindenesetre a mélyebb megismerés révén a szűrési folyamatba való további beavatkozásra nyílt lehetőség, és ez épp a gyakorlat szempontjából döntő. Ez a lehetőség a porozitás növelése, mely mint a képletből látható, igen nagy mértékben csökkenti a szűrési ellenállást. A lepény porozitásának növelésére pedig — mint láttuk — legjobb módszer a szűrési segédanyag bekeverése.

Az 1. ábrában megadott összefüggések jóllehet csak határesetekre érvényesek szigorúan, a gyakorlatban mégis jól használhatók. Annál is inkább, mivel a gyakorlatban a legkülönbözőbb módszerekkel épp azért változtatjuk a paramétereket, hogy a szűrés a legkedvezőbb határeset, a rétegszűrés vagy az adhéziós szűrés tartományába kerüljön. Ez elsősorban ipari szempont, mivel az iparban elsődleges kritérium egy művelet teljesítőképessége.

Áttekintés a szűrési segédanyagok alkalmazásáról

Segédanyagok alkalmazásával foglalkozó közlemények döntő többsége azok előállításáról és tulajdonságairól nyújt áttekintést. A segédanyagok felhasználásáról csak kvalitatív jellegű általános megfogalmazásban beszélnek [1, 2, 3, 4, 5, 7]. A szűrési segédanyagok jellemzői az alábbiakban foglalhatók össze:

A ma használatos univerzális segédanyagok fajtái: [5, 8] diatomaföld, perlit, azbeszt, cellulóz, szűrőszén. Ezek kémiailag egyneműek, inertek és oldhatatlanok még agresszív közegben is [3, 5]. Adszorptív tulajdonságokkal nem rendelkeznek (a szűrőszén sem!) [1, 5]. Ez alól kivétel az azbeszt [5]. (N. B. Az aktív szén nem tévesztendő össze a szűrőszénnel; mely rendszerint jó szűrési

segédanyag is.) Erősen koptató tulajdonságú, merev szemcsékből állanak, összenyomhatatlan lepényt képeznek. Igen nagy hézagtérfogatokkal rendelkeznek ($\varepsilon > 90\%$).

Felhasználásukról az alábbi mondható el:

A megfelelő típusú és szemcseméretű segédanyagot az adott célnak megfelelően kísérletekkel kell kiválasztani.

Általános szabályként elfogadható, hogy

a) a szemcseméret közel azonos legyen a kiszűrendő szilárd részecskével,

b) bekeveréses felhasználás esetén mennyisége legalább annyi legyen, mint a szűrendő szilárd anyagé [1].

Az állandó teljesítménnyel végzett szűrés 30%-kal nagyobb összteljesítményt ad, mint az állandó nyomáson végzett szűrés [7].

Az adagolótartályban a keverésnek a lehető legkíméletesebbnek kell lennie.

Az optimális nyomásviszonyok megállapítása elsődleges fontosságú [9, 10].

Hatásuk az alábbi tényezőkből tevődik össze:

Elektrosztatikus töltésük révén növelhetik a flokkulációt [10, 11].

Merev strukturájuk révén csökkentik a lepény összenyomhatóságát, így nagyobb szűrési nyomás alkalmazható, ami nagyobb teljesítményt eredményez [10].

Igen nagy porozitásuk révén kis ellenállású lepényt adnak ($\varepsilon = 0{,}90—0{,}95$), és alkalmazásuk esetén ez a mechanikus hatás dominál.

Nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, rétegszűrő elemnek is kitűnően megfelelnek.

A szűrési segédanyagok felhasználási területét illetően is számos utalás található a szakirodalomban (sör-, cukorgyártás, fermentációs iparok). Ipari anyagokra vonatkozó kvantitatív összefüggések megállapításával azonban csak néhány szerző foglalkozott [10, 12, 13]. A közlemények nyerscukor, ill. vas- és alumínium-hidroxid szűrési viszonyait vizsgálták. Bár ezen anyagok szűrési szempontból hasonlóak az általunk vizsgált denaturált fehérjékhez, a szűrésükre vonatkozó adatok csak közelítő tájékoztatást nyújtanak, mivel méréseik nem vezettek egyértelmű matematikai modell felállításához. Legfeljebb a *Baumann* [14] által javasolt hatványösszefüggést érdemes megemlíteni, de ennek is igen korlátozott az érvényességi tartománya és mint a fizikai modell híján levő összefüggések általában, ez is elvi ellentmondáshoz vezet (ha ugyanis a segédanyag koncentrációja 0-hoz tart, a szűrési ellenállás is nullává válik). Azok a szerzők, akik fizikai modell felhasználása, ill. megalkotása révén próbáltak keverékanyagokra vonatkozó matematikai összefüggésekhez eljutni, rendszerint merev részecskék keverékével dolgoztak. Ezek jól igazolták a Carman—Cozeny-modellt és a szűrési segédanyagok tulajdonságainak általános mechanikai leírását, de igen távol állnak a vegyészi gyakorlatban felmerülő problémáktól.

Mindenesetre az egyértelműen megállapítható, hogy szűrési segédanyag megfelelően adagolva több nagyságrenddel csökkenti a szűrési ellenállást, és hasonló hatás várható minden pelyhes flokkulátomból álló erősen összenyomható lepényt adó anyag esetén.

D. N. Sutherland és *P. Hidi* 1965-ben kielégítő megoldáshoz jutottak [12]. Modelljük a következő: A szűrés folyamán egymásra ülepedő segédanyag-csapadék-rétegek eredménye egy állandó újraképződő szűrőágy, melyet a szennyezések részlegesen eltömnek.

A levezetésben használt további feltevés: A szennyezés nem befolyásolja lényegesen a lepény térfogatát, azaz intersticiálisan épül be a lepénybe. Ez akkor lehetséges, ha a kontinuus fázis a segédanyag, azaz több mint 50%-át teszi ki a száraz lepénynek. Ez azt is jelenti, hogy a lepénystruktúrát alapvetően a szűrési segédanyag határozza meg. Mint azt *Carman* (1938) [10, 11] mérései is jól alátámasztják, a fenti feltételezések a valóságnak jól megfelelnek.

E modell előnye, hogy a szennyezések a szűrési segédanyag által képezett porózus lepényben csupán a csatornák egy részét tömik el (de azokat teljesen), és így nincs szükség ipari rendszereknél olyan rosszul definiált paraméterek figyelembevételére, mint az alak, porozitás és fajlagos felület, melyek figyelembevétele a Carman—Cozeny-modell használatakor elengedhetetlen. E modell, mivel differenciális mivoltánál fogva dinamikusan írja le a szűrés folyamatát, kiterjeszthető egyéb rendszerekre is, megfelelő módosításokkal.

A levezetés eredményeképpen egy exponenciális összefüggést kapunk:

$$R = R_s \cdot \exp\left(K \frac{1}{C}\right), \qquad (11)$$

ahol

$$K = \frac{k d_s \varrho_s (1 - \varepsilon_s)}{\varepsilon_s}$$

A fenti összefüggés érvényességét a szerzők szennyezett cukoroldattal végzett mérései igazolják, melyekkel saját méréseink is összhangban vannak (lásd később).

Üzemi szűrés tervezése

A gyakorlatban felmerült megoldandó feladat napi 20—21 m^3 kb. 0,5 s% denaturált fehérjecsapadékot tartalmazó zagy szűrése volt, ahol az értékes anyag a kiszűrt csapadék. A kísérletek első fázisában az a cél, hogy a laboratóriumi mérésekkel meghatározhatók legyenek a szűrés optimális paraméterei.

A dekantálás után szűrésre kerülő zagynak a csapadékkoncentrációja viszonylag magas (1—2%), tehát a rétegszűréshez és annak speciális fajtájába sorolható az elvégzendő művelet, melynél a szűrt csapadék maga képezi a szűrőágyat.

A fehérjecsapadék azonban kenőcsös jellegénél fogva csak olyan kis szűrési sebességet tesz lehetővé, mely gyakorlatilag nem jöhet számításba. A lepény struktúráját ilyen esetben rendszerint csak egy módon, segédanyag bekeverésével változtathatjuk meg. Hogy ilyen mechanizmussal valóban elérhető a szűrési teljesítmény nagyságrendekkel való növelése, az *Carman—Kozeny* elmélete alapján könnyen látható [1, 6, 8, 13, 15].

$$\frac{dp}{dl} = \frac{-k\mu(1-\varepsilon)^2 \cdot S^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{W}{F} \qquad (12)$$

$$C = \frac{5(1-\varepsilon)^2 S^2}{\varepsilon^3} = K\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot S^2 \simeq K' \cdot \frac{1}{\varepsilon^{4,5}}$$

ε	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,8	0,9
$\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$	810	80	18,2	5,6	0,5	0,26	0,078	0,014

A laboratóriumi kísérletek megfelelő értékeléséhez az üzemi méretekre való átültetéshez azonban kvantitatív összefüggésekre van szükségünk. Ehhez a szűrés általános egyenletéből kell kiindulnunk:

$$\frac{dR}{dV} = K \cdot R^a \text{ (v. ö. a 9. képlettel)} \qquad (13)$$

A mérések tanúsága szerint a értéke 0 volt, tehát a lepényképzés zavarmentesen megvalósuló határesetével állunk szemben. Így a szűrés időtartamára az alábbi összefüggést írhatjuk fel:

$$i = \frac{C}{F^2 \Delta p} \cdot V^2 + \frac{2C}{F^2 \Delta p} \cdot V \cdot V' \qquad (14)$$

$$i = \frac{C}{F^2 \Delta p} \cdot (V^2 + 2V \cdot V')$$

$$R = \frac{2CV}{F\Delta p}; \quad K = \frac{2C}{F\Delta p}$$

$$2C = \frac{8h}{nr^4\pi} = K_n \cdot \Delta p$$

A mérések összehasonlítására a képletek alapján a szűrési állandó kínálkozik.

A fenti képletből az is kiderül, hogy a szűrési idő nő a szűrlettérfogat növekedésével, ezért ha lehet, célszerű a szűrést megelőzően dekantálnunk. A térfogat csökkentésével ugyan arányosan nő a zagykoncentráció, és így a C is ($C = k \cdot h_0/\mu = K/V$), a dekantálás mégis előnyös művelet, mivel a szűrési idő a térfogattal négyzetesen csökken. Az adott esetben az anyagot 16—20 órás állás után mintegy 20—25%-ára lehetett dekantálni laboratóriumi körülmények között. Ezután kevertük hozzá a megfelelő mennyiségű segédanyagot. Az így kapott szuszpenzióból kivett mintával végeztük a méréseket.

Mindez üzemi méretben elvégezve az alábbi számokkal szemléltethető:

V_{zagy} = 4,3 m³ (ennyi zagyot kapunk naponta a dekantálás után)

F = 40 m² (az üzemben alkalmazott szűrő felülete)

V = 0,75 V_{zagy} = 3,0 m³

p = 1 att

esetén, ha: C = 200 h att/m², a szűrési idő: i = 1,5 óra.

A C = 200-as érték, mint később látni fogjuk, könnyen elérhető (segédanyag nélkül a szűrési állandó C = 10 000—15 000 körüli érték).

A segédanyag kiválasztása

A mérések elsősorban a megfelelő szűrési segédanyag kiválasztását teszik lehetővé. Ehhez a fő szempontok:

— ár,
— térkitöltés (szűrő kapacitása miatt),
— fizikai-kémiai tulajdonságok,
— műveleti jellemzők

(ez utóbbi azt jelenti, hogy az adott anyag mechanikailag tiszta szűrletet tud-e biztosítani, és azt milyen szűrési sebességgel).

Mivel az egyes sarzsok minőségileg erősen különböznek egymástól, a különböző sarzsokból vett mintákkal végzett szűrési mérések nagy szórást mutatnak. Az összehasonlíthatóság végett így célszerű relatív méréseket végezni. Az önkényesen kiválasztott segédanyag, mely összehasonlító alapként „standard" anyagként szolgált, a Celite hyflow super volt. E segédanyaggal kapott szűrési állandót tekintettük mindig 100%-nak. E módszerre elsősorban a különféle segédanyagok összehasonlításánál volt szükség. Technológiai szempontból többet mond a szűrési állandó abszolút értéke. A mérési eredmények az 1. táblázatban láthatók.

A mérések a továbbiakban három fajtára korlátozódtak:

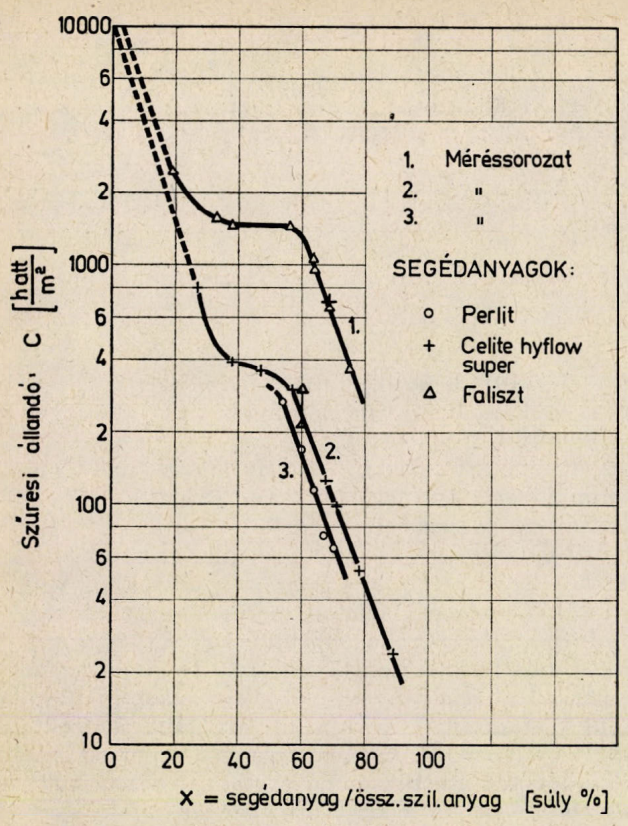
Celite h. s. (diatomaföld),
Dicalite 4108 (perlit),
faliszt.

Ezt a választást az indokolja, hogy e három fajta képviseli az iners szűrési segédanyagok leghatásosabb csoportját.

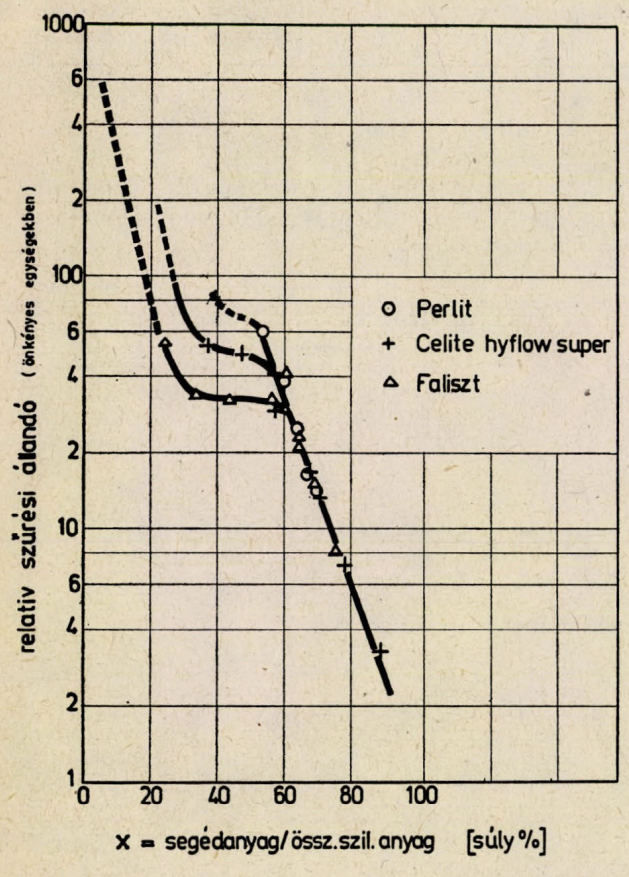
1. táblázat

Különböző szűrési segédanyagok jellemzőinek összehasonlítása

A segédanyag megnevezése	Ár (1972), Ft/kg	Relatív szűrési állandó, %	Fizikai—kémiai jellemzők
1. Celite h. s. (diatoma)	14,60	100	iners
2. $CaSO_4)H_2O$	0,80	888	iners
3. Kieselgur (magyar)	1,00	655	iners
4. Dieflow 2 (diatoma)	15,00	456	iners
5. Bentonit	0,4	230	adszorbeál
6. Solca floc (cellulóz)	—	150	duzzad
7. Dicalite 4158 (perlit)	11,00	103	iners
8. Faliszt	4,60	100	duzzad, színez
9. Dicalite 478 (perlit)	11,00	90	iners
10. Dicalite 4108 (perlit)	11,00	80	iners
11. Szűrőperlit (magyar)	7,50	33	iners



2. ábra. Szűrési állandó változása a segédanyag koncentrációjának függvényében



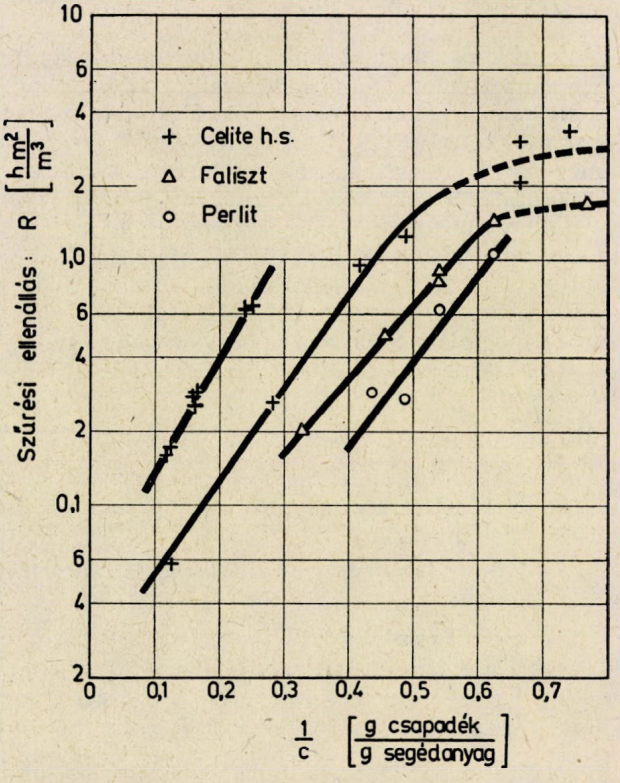
3. ábra. Eltérő gyártási sarzsokból vett mintákkal kapott eredmények összehasonlítása

Szűrési segédanyag mennyisége

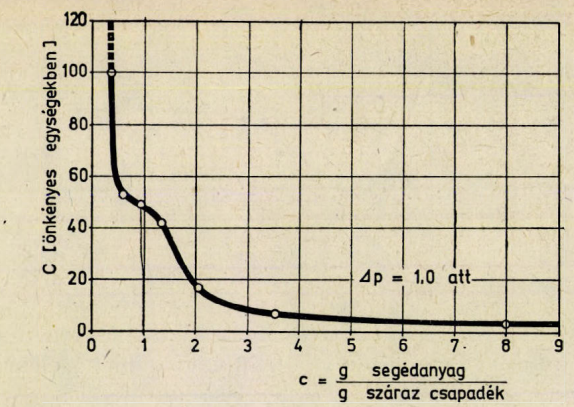
A következő fontos paraméter a kiválasztott segédanyag koncentrációja (x). Segédanyag-koncentráción most és a továbbiakban azt értjük, hogy a száraz szűrőlepényben (csapadék + szűrési segédanyag) mekkora a segédanyag %-os súlyaránya. A segédanyag bekeverése nélkül végzett mérések eredményeképp C-re 10 000—15 000 körüli értéket kaptunk. A kapott összefüggés a 2. ábrán látható. Hogy a görbék nem fekszenek egymáson, az annak tudható be, hogy az egyes méréssorozatokat más-más sarzsból vett anyaggal végeztük, különböző segédanyaggal. Ha a három görbét egymásba csúsztatjuk, fedik egymást (3. ábra). Ez is arra mutat, hogy a három különböző segédanyag azonos mechanizmussal, mégpedig a lepénystruktúra porózussá tételével segíti a szűrést. A 3. ábrából az is látható, hogy $x = 50$ súly% segédanyag-koncentráció fölötti tartományban az összefüggés lineáris:

$$\log C = -B \cdot x + A,$$

ahol A és B laboratóriumi méréssel meghatározható állandók. A képlet elvileg épp úgy használható, mint *Hidi* és *Sutherland* [12] által felállított összefüggés. Ők azonban képletüket fizikai modellen alapuló differenciálegyenletük megoldásaképpen kapták, aminek helyességét nyers cukoroldatok szűrésével igazolták is. Érdemes tehát megvizsgálni, saját méréseink mennyiben támasztják alá ezt a levezetést. Mint a 4. ábrán látható, a (11) képletnek megfelelően az esetünkben használt denaturált fehérjék szűrési ellenállásának logaritmusa és a segédanyag-koncentráció között — az



4. ábra. Szűrési ellenállás változása a segédanyag-koncentráció reciprokának függvényében

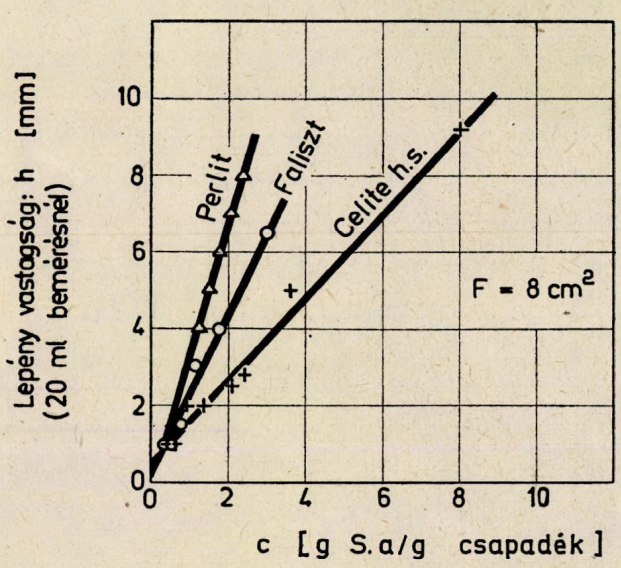


5. ábra. Szűrési állandó változása a segédanyag-koncentráció függvényében

elmélet érvényességi határain belül — mi is lineáris összefüggést kaptunk: *Hidi* és *Sutherland* elmélete tehát fehérjecsapadékok szűrésére is kiterjeszthető. A képlet lehetővé teszi azt is, hogy a szűrési segédanyag jellemző paramétereit összefüggésbe hozzák hatásukkal.

Ha a szűrési állandó logaritmusát „gramm segédanyag/gramm csapadék" arány (c) függvényében ábrázoljuk (l. 5. ábra), közvetlenül is látható, hogy 2,5 g s. a./g csapadék (kb. 70 s.%) koncentráció felett már egyre kevésbé érdemes növelni a bekevert segédanyag mennyiségét. (Természetesen csak gazdasági megfontolások miatt.) Mivel 65 s.%-os segédanyag-koncentráció esetén az üzemi technológia szempontjából már elfogadható szűrési sebességet kapunk, az alkalmazott segédanyag-koncentrációt ezen a ponton rögzíthetjük.

A három segédanyagot egymással összehasonlítva azt kapjuk, hogy azonos hatás eléréséhez a falisztből és a Celite h. s.-ből azonos mennyiség, perlitből pedig mintegy 60%-kal kevesebb kellett (súlyra vonatkoztatva).



6. ábra. A lepény vastagsága a segédanyag-koncentráció üggvényében különböző fajta segédanyagok bekeverése esetén

A 6. ábrán az egyes segédanyagokra a lepényvastagságot is megadtuk. A 6. ábra azonos szűrőfelületen ($F = 8$ cm^2) különböző segédanyagokkal elért lepényvastagságot mutatja a segédanyag/csapadék arányának függvényében.

A nyomás és a szűrési sebesség összefüggése

Figyelembe véve a csapadék minőségét, várható, hogy a szűrés során kapott lepény erősen összenyomható, porozitása nyomás hatására erősen csökken. Ez nincs ellentmondásban a szűrési segédanyagokról mondottakkal, ugyanis a képződött szűrőlepény tulajdonságait nemcsak a segédanyaghanem a fehérjecsapadék is nagymértékben befolyásolja. Valóban 0,5 és 3,0 att nyomáshatárok között végzett mérések azt mutatják, hogy a szűrési állandó a nyomás 1,5-ödik hatványával nő, a szűrési idő pedig ennek megfelelően 0,5-ödik hatványával (7. ábra). Így nyilvánvaló, hogy az optimális nyomás az alacsonyabb nyomástartományba esik.

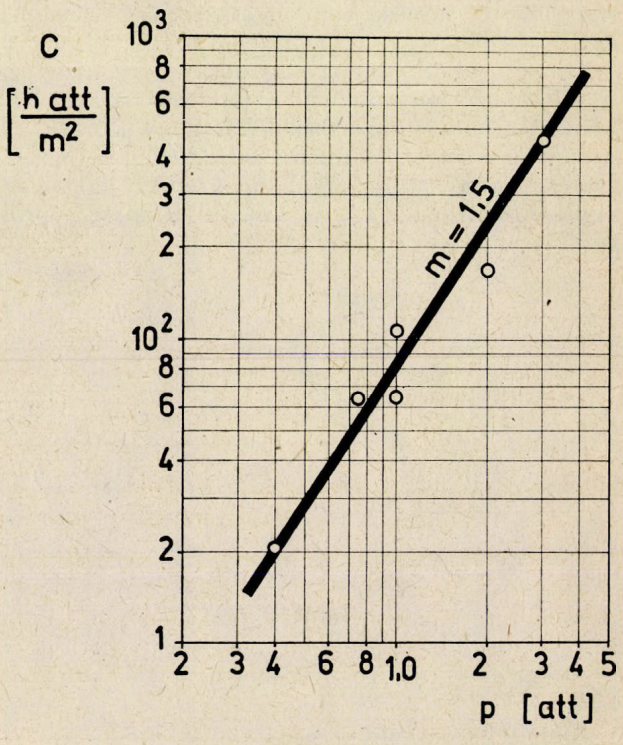
A művelet szempontjából az optimális viszonyokat a $C/\Delta p$ hányados minimuma jelenti.

A $C/\Delta p$ *vs.* Δp diagramon (8. ábra) ez a minimum 0,8 és 1,1 att abszcisszaérték közé esik. Jellemző, hogy különböző segédanyagokkal végzett mérések pontjai azonos görbére esnek, jelezvén, hogy az összenyomhatóság a fehérjecsapadék és nem a segédanyag tulajdonsága.

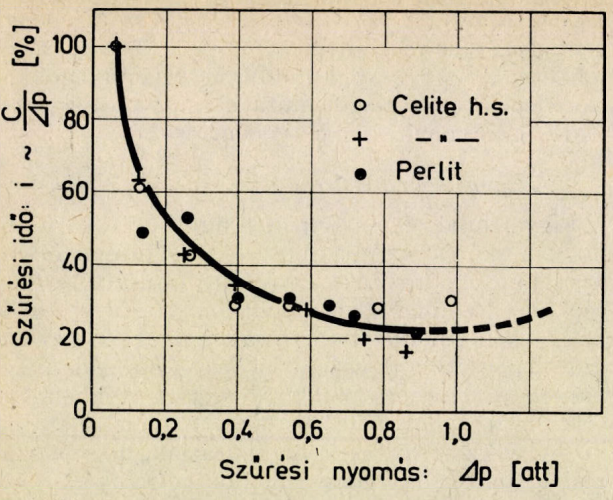
Természetesen a szűrés befejeztével a lepényt a rendelkezésre álló legnagyobb nyomással kell kifúvatni az anyalúg jobb eltávolítása céljából.

A segédanyag szemcsemérete

A Johns—Mainville cég különböző kereskedelmi néven különböző szemcseméretű diatomaföldet hoz



7. ábra. Szűrési állandó függése a nyomástól



8. ábra. A szűrési nyomás hatása a szűrési időre

forgalomba [16]. Ezek felhasználásával elvégzett mérések eredménye a 2. táblázatban látható. Növekvő szemcseméretttel nő a szűrési sebesség. (A hézagtérfogat elvileg nő, és a fajlagos felület csökken!). A perlit segédanyagféleségekre nyilván hasonló összefüggés kapható. Megemlítendő, hogy a szemcseméret növekedésével valamelyest nő a zavaros előszűrlet mennyisége.

Egyéb paraméterek és a mérések pontossága

Nyilvánvalóan a szűrési sebesség még számos kémiai-biokémiai paramétertől függ. (Pl. adott esetben a marhatüdőből nyert denaturált fehérje zsírtalanítása és kicsapása között eltelt „állásidő", melynek hatását a 9. ábra mutatja.) Egyéb paraméterek (pl. flokkulációs idő, szárazanyag-tartalom stb.) valószínűleg hasonló mértékben befolyásolják a szűrés sebességét, nem beszélve a kiindulási nyersanyag minőségbeli ingadozásától. Ilyen a szűrési segédanyagtól független, a szűrt anyagra jellemző tulajdonságok ingadozása eredményezi a különböző anyagoknál tapasztalt szűrési sebességben mutatkozó viszonylag nagy szórást. 19 különböző sarzsból származó anyaggal végzett mérés szórása ±15%. (Megjegyzendő, hogy az egyes méréseket ±1%-os hibával lehetett reprodukálni.)

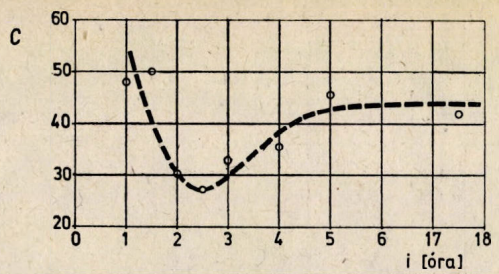
2. táblázat

Szűrési sebesség változása a segédanyag-szemcseméret függvényében

Celite	560	545	535	503	hyflo	standard
Átlagos szemcseméret ($\mu m = 1^{-4}$ cm)	—	30	23—25	20	15—17	10
C (h·att/m²)	205	295	350	375	415	425

Az említett paraméterek hatásával — mint láttuk — hasonló nagyságrendű változást érhetünk el azonban a segédanyag-koncentráció kis változtatásával.

Ennélfogva ezekkel részletesen foglalkozni nem érdemes, már csak azért sem, mert a tapasztalt



9. ábra. A flokkulációs idő hatása a szűrésre

ingadozást az üzemi technológia még eltűri. Emellett a segédanyag adagolásának növelése esetén kis költségtöbblettel jobb eredményt kapunk, mint sok egyéb paraméter gondos kézbentartásával. Ha mindezek után összehasonlítunk néhány üzemi mérést a hozzájuk tartozó laboratóriumi méréssel (3. táblázat), a gyakorlat számára elfogad-

3. táblázat

Néhány üzemi eredmény összehasonlítása a laboratóriumi méréssel

Térfogat, liter	Üzemi szűrési állandó, h·att/m²	Szűrési idő, h	Laboratóriumi szűrési állandó, h·att/m²
2700	120	1,1	110
3600	70	1,2	50
2100	120	0,5	80

ható egyezést kapunk. A meglevő különbségek elsősorban annak tulajdoníthatók, hogy technikai okokból a laboratóriumi méréseket vízszintes szűrőfelületen végeztük, míg az üzemi szűrőprés szűrőfelülete függőleges helyzetű volt. Ha figyelembe vesszük még, hogy a léptékugrás a laboratóriumi és üzemi méret között több mint 3 nagyságrend volt, nem is várható az adott esetben jobb egyezés.

És ezzel el is jutottunk egy művelet modellezésétől az ipari megvalósításig.

A kézirat beérkezett: 1979, jan. 8.

IRODALOM

[1] *Depauw, M. E.*: Filtration and Separation *5*, (3-), 228—37 (1968).
[2] *Neu, E. L.*: Filtration and Separation *3* (1) 38—41 (1966).
[3] *von der Heide, R.*: Chemiker Ztg. *75*, 516—19 (1951).
[4] *von der Heide, R.*: Chemiker Ztg. *75*, 579—41 (1951).
[5] *Thomas, M.*: Chem. Eng. *68* (6), 141—6 (1931).
[6] *Carman, P. C.*: Trans. Inst. Chem. Eng. *23*, 150 (1937).
[7] *Smith, G. R. S.*: Chem. Eng. (N. Y.) *74* (3), 154—61 (1957).
[8] *Szabó Z.*: Szűrés (könyv). Műszaki könyvkiadó, *1966*, Budapest.
[9] *Wilke, M.*: Parfümerie und Kosmetik (Tagung 19. April 1969.).
[10] *Carman, P. C.*: Ind. Eng. Chem. *30*, 1163—7 (1938).
[11] *Buzágh A.*: Kolloidkémiai praktikum, Tankönyvkiadó, Budapest.
[12] *Sutherland, D. N.—Hidi, P.*: Trans. Inst. Chem. Engrs. *44* (4), T 122—127 (1966).

[13] *Carman, P. C.:* Ind. Eng. Chem. *31.* 1047—50 (1939).
[14] *Baumann, E. R.—Cleasly, J. L.:* J. Am. Wat. *54,* 1109 (1962).
[15] *Tettamanti K.—Sawinsky J.:* MKL XXVIII. (8) 369.
[16] Johns-Mainville prospect cit.: *Kranich, M.—Zilli, R.:* Soap and Chem. Spec. *42,* (12), 73—4 (1966).

РЕЗЮМЕ

В работе рассматривается автором связь между математическими и физическими моделыми фильтрационного процесса. Теоретические представления иллюстрируются и практическим примером. Изучается фильтруемость денатурированных белковых осадков в зависимости от концентрации вспомогательных фильтрующих материалов и других параметров.

SUMMARY

The paper examines the relation between the mathematical and the physical models of the filtering operation. The theoretical considerations are illustrated by a practical example. The filtrability of denaturated protein precipitates is investigated in function of the concentration of filter aid material and other parameters.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

ALKALMAZOTT TERMÉSZETTUDOMÁNYOS TÖRVÉNYEK

Newton III. törvénye: minden emberi behatásra a világmindenség egyenlő mértékben, de ellentétes értelemben reagál.

Sodd törvénye: a tárgyak, magukra hagyva, vérszomjassá válnak.

Murphy törvénye: minden lehetséges baj be szokott következni.

Gumperson egyenlete: egy esemény bekövetkeztének valószínűsége fordítva arányos a kívánatosságával.

Fertidge törvénye: elveszett tárgyakat csak úgy találunk meg, ha nem keressük őket; ha mégis keresnénk őket, a legutolsó helyen akadunk rájuk.

Chisholm törvénye: ha úgy tűnik, minden rendben van; gondolkodjunk el azon, hogy mit nem vettünk észre.

Rotschild szabálya: bármilyen bonyolult problémára van egyszerű megoldás, csak meg kell keresni; e megoldásról azonban később ki szokott derülni, hogy hamis.

Pitt hipotézise: ha valami balul üt ki, ennek mindig két oka van, de a második csak azután válik nyilvánvalóvá, miután az elsőt kiküszöböltük.

Horner szabálya: a szerzett tapasztalat fordítva arányos a közben okozott kárral.

Cahn axiómája: ha minden próbálkozás sikertelen, olvasd el a használati utasítást.

Skinner szabálya: észlelések úgy vezetnek a várt eredményre, ha nem vesszük figyelembe közülük azokat, amelyek nem egyeznek meg az elvárásainkkal.

(Forrás: Chemtech 1978. júl. p. 392.)

S. Gy.

INZULINTERMELŐ BACIKULUSZ. Az Entrópia rovatban beszámoltam már arról, hogy a kaliforniai Hope Egészségügyi Központnak sikerült egy baktériumtörzset génmódosítással inzulintermelésre késztetnie.

Ez a felfedezés az ipari inzulintermelésben áttörést jelenthet, hiszen ma még ebből a célból vágóhídi hasnyálmirigyeket extrahálnak. Erre az áttörésre nem túl távoli jövőben azért is szükség van, mert a szervnyerés csak a nagy vágóhidakon szervezhető meg, a cukorbetegek száma pedig világszerte rohamosan nő. Egy cukorbeteg életben tartására átlagosan évente 0,6 gramm inzulinra van szükség, amit 4,4 kg hasnyálmirigyből kell kinyerni.

A génmódosítással inzulin-bioszintézisre késztetett laboratóriumi baktériumtörzs ipari alkalmazásának kidolgozását az Eli Lilly gyógyszergyár finanszírozza.

(Forrás: C. A. 1978. szeptember 15. p. 15.)

S. Gy.

MIKOR TARTSUNK KATALÓGUST? Professzor és hallgatói kedvenc társasjátéka a katalógus. Makacsul tartja magát az a hit, hogy az előadott anyag érdekessége, vagy a professzor előadókészsége határozzák meg alapvetően a látogatottságot. 213 amerikai notórius előadásmulasztó egyetemi hallgató távolléte okainak statisztikai elmzése e logikus feltételezés érvényességét cáfolja. A távollétnek csak két mértékadó oka van:

— az első előadást korán tartják (édes a reggeli álom),
— túl igényes az előadásmód (megerőltető követni).

(Forrás: Chemtech 1978. júl. p. 444.)

S. Gy.

Lapunk példányonként megvásárolható

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 78. szám alatti

hírlapboltokban

Szerkeszti: LEMPERT KÁROLY

Biológiailag aktív szénhidrát-származékok

NÁNÁSI PÁL*

Bevezetés

A magyar szénhidrát kémiai kutatás alapját *Zemplén* és munkatársai vetették meg, és a napjainkban művelt irányzatok jelentős része (pl. flavonoidok, oligoszacharidok kutatása) már az ő munkájukban is jelentkezik. Nagyrészt ennek köszönhető, hogy Magyarországon a szerves kémián belül jelentős helyet foglal el a szénhidrátkémiai kutatás, természetesen a tudományág fejlődésének megfelelő új irányzatokkal bővülve.

Nem feladatunk, hogy a *Zemplén*-iskola tevékenységét értékeljük, sokkal inkább az, hogy megpróbáljuk röviden összefoglalni azokat a kutatási irányzatokat és eredményeket, amelyek az utóbbi évtizedekben hazánkban megjelentek illetve kialakultak. Megvizsgálandónak tartjuk, hogy ezek milyen mértékben kapcsolódnak azokhoz az irányzatokhoz, melyek ma a kutatás élvonalában vannak, vagy perspektívában ilyennek látszanak. Míg századunk közepe táján a szénhidrát-kémiában világviszonylatban stagnálás volt észlelhető, új lendületet vett a kutatás, elsősorban a nagyszámú cukortartalmú antibiotikum felfedezése, különleges szerkezetű nukleozidok szintézise és újabban immunológiai szempontból fontos (immun-determináns) oligoszacharidok izolálása és tanulmányozása révén. Az érdeklődés előterébe tehát a kiemelkedő biológiai aktivitású, sőt farmakológiai érdekeltségű származékok kerültek.

Nem meglepő tehát, hogy az 1976. évben Kyotóban rendezett Nemzetközi Szénhidrát Kémiai Szimpózium záró előadásában *Whistler* többek között az alábbi prognosztikai megállapításokat tette a következő néhány évre vonatkozólag:

A legintenzívebb kutatás a szénhidrátok biokémiájának és klinikai alkalmazásának irányában várható. Hangsúlyt nyernek az antimetabolitok, enzim és transzport-inhibitorok, erős fiziológiai aktivitású szénhidrát-származékok pl. antitumor ágensek. A glikoproteinek és glikolipidek mono- és oligoszacharid komponenseit igen intenzíven fogják kutatni és megvalósítják kémiai és biokémiai szintézisüket és ipari alkalmazásukra is sor kerül. A poliszacharidok és modifikált termékeik egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert, mint biológiailag aktív anyagok és mint iparilag előállított és hasznosított termékek.

Bár egy ilyen tudományos prognózis sok bizonytalanságot tartalmaz a közben eltelt két esztendő eredményei mennyiségi és minőségi szempontból vizsgálva lényegében igazolják a várakozást. Megállapíthatjuk a megjelent szakcikkek és az 1978. évi londoni Nemzetközi Szénhidrát Kémiai Szimpózium és több biokémiai profilú szimpózium tapasztalatai alapján, hogy a kiemeltnek tartott területeket egyre nagyobb intenzitással és eredményességgel kutatták.

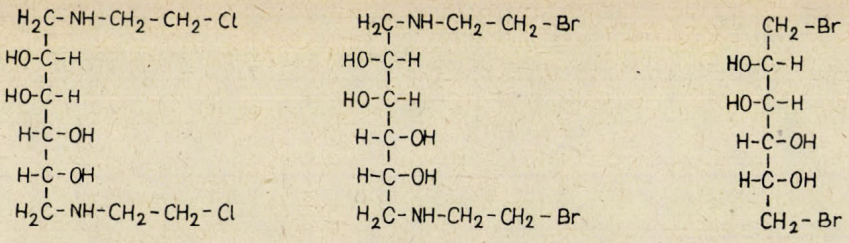
Talán már korábban célszerű lett volna tisztázni, hogy milyen vegyületek kerüljenek ebbe az összefoglalóba. Közismert, hogy a legegyszerűbb cukrok és származékaik, de az összetettek között is igen sok egészen a legkülönbözőbb poliszacharidokkal bezárva jelentős szerepet játszik a biokémiai folyamatokban. Ennek ellenére nem lehet célunk ezekkel ebben a vonatkozásban foglalkozni ebben a közleményben, jóllehet oldékonyságuk, speciális elhelyezkedésük a szövetekben vagy szerkezetüktől, konformációjuktól, illetőleg molekuláris konfigurációjuktól függő felszívódásuk és transzport folyamatokban való részvételük döntő tényező a farmakonként célba vett származékok kutatásának stratégiájában.

A szénhidrát-származékok farmakonként való alkalmazásának egyik alap koncepciója az, hogy a szervezetben előforduló és általában vízoldékony vegyületekről van szó, melyek tehát nem testidegenek, részt vesznek transzport-folyamatokban, egyes testidegen származékaik tehát eleve szóba jöhetnek antimetabolitként. A másik az, hogy a cukrok és származékaik vízoldékonysága és transzportálhatósága önmagában is csábít arra, hogy karrier anyagként használjuk farmakon anyagok szervezetbe való bejuttatására.

Úgy gondoljuk, hogy a fenti, és más szempontok alapján előállított legfontosabb származékokról kell említést tennünk elsősorban, ideértve természetesen a nem humán eredetű, főleg mikroorganizmusokból és növényekből izolált természetes gyógyhatású anyagokat, vagy módosított változataikat is, melyek a gyógyászatban alkalmazást nyertek. Az óriási anyag hézagos bemutatására van csak lehetőség és ezen belül is szinte teljesen a magyar eredményekre szorítkozva, aminek áttekintését elsőrendű célnak tekintjük. Éppen ezért helyet biztosítottunk ha csak rövid formában is azoknak a magyar szénhidrátkémiai kutatási eredményeknek is, melyek első pillantásra nem közvetlenül farmakológiai céllal folynak, de azzal kapcsolatban vannak, illetve jelentős élettani hatású vegyületekkel kapcsolatosak. Teljesen mellőzni kellett sajnos, az egyelőre elvi jelentőségű kutatási eredmények bemutatását, valamint a nem biológiai vonatkozású, főleg poliszacharidokkal kapcsolatos munkák ismertetését.

Az anyagot valamilyen rendszerbe kellett foglalni, helyesebben megpróbáltuk csoportosítani. Ehhez nem választottunk valami egzakt kémiai

* Kossuth Lajos Tudományegyetem, Biokémiai Tanszék, Debrecen



I II III

1. ábra. Cukoralkohol származék citosztatikumok
I Degranol; II Mielobromol; III 1,6-di-bróm-1,6-didezoxi-mannit

rendszert, hanem csupán azt az elvet igyekeztünk követni, hogy az egyszerűbb felépítésű származékoktól haladjunk a bonyolultabbak felé.

Cukoralkohol származékok

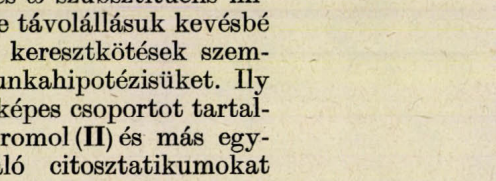
Vargha és *Kuszmann* a nitrogénmustár ismert citosztatikus hatását figyelembe véve 1955-től szisztematikus vizsgálatokat kezdett cukoralkoholokkal való kapcsolásukra. Fontos felismerésük alapján, mely szerint az α és ω szubsztituens minimális távolsága limitált, de távolállásuk kevésbé döntő, a DNS-en kialakuló keresztkötések szempontjából alakították ki munkahipotézisüket. Ily módon szintetizálták a hatóképes csoportot tartalmazó Degranol (**I**) és Mielobromol (**II**) és más egyszerű szerkezetű (**III**) kiváló citosztatikumokat *(Horváth, Institoris)* [1, 2] (1. ábra).

E származékok hatásmechanizmusának vizsgálata ahhoz a felismeréshez vezetett, hogy in vivo körülmények között a tényleges alkilező komponensek az epoxidok, melyek a halogénezett és észter származékokból in vivo keletkeznek. A vizsgálatokat tioszármazékokra is kiterjesztették. Ezek a vegyületek általánosan használatosak a daganatok kezelésében.

O-glikozidok

Az egyszerű, szintetikusan előállított glikozidok

Közöttük megemlítendő a Glivenol (**IV**) néven forgalomba hozott készítmény, mely gyulladásgátlóként használatos:

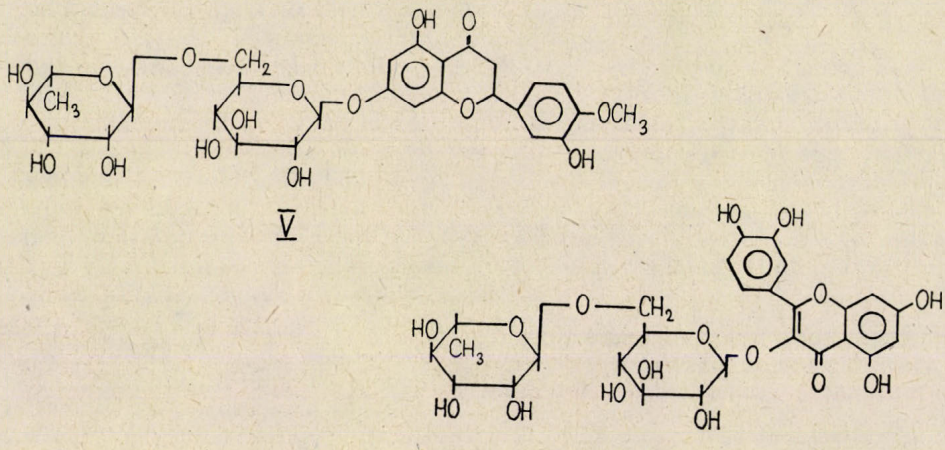


IV

Nagy mennyiségben állítják elő (annak ellenére, hogy hatásossága vitatott), miért is a KLTE Biokémiai Tanszéke a Chinoin Gyógyszergyárral együtt néhány hasonló szerkezetű származék szintézisét valósította meg.

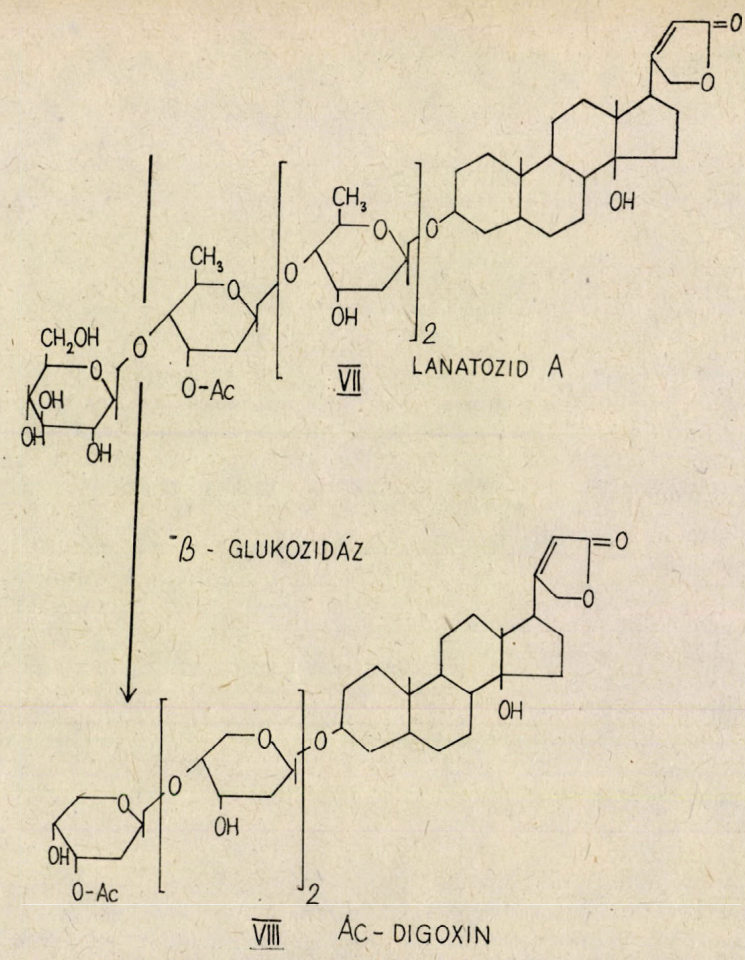
Flavonoid glikozidok

Nagy számban izoláltak és izolálnak jelenleg is elsősorban a növényvilágból flavonoid csoportba tartozó vegyületeket. Ezek permeábilitás szabályozó hatása régóta ismert és ezért szintetikusan is előállítanak egyeseket. Rendkívül változatosan glikozilezett formákat is találunk, melyekben oligoszacharid komponensek is előfordulnak (**V**), ezért szintézisük nem könnyű feladat *(Farkas)* [3]. A gyógyászatban elsősorban a növényekből előállított termékek pl. Rutin (**VI**), illetőleg glikozid keverékek szerepelnek (2. ábra). Az újabb kísérletek elsősorban a flavonoidváz módosítására irányulnak (pl. N-tartalmú származékok) amitől specifikus hatás kialakulása várható *(Bognár és mtsai)* [4].



V VI

2. ábra. Természetes flavonoid glikozidok
V Heszperidin; VI P-vitamin; Rutin



3. ábra. Szteroid-glikozidok enzimatikus hasítása
VII Lanatozid A β-glükozidáz; **VIII** Ac-Digoxin

Az 1977-ben tartott Nemzetközi Bioflavonoid Szimpozium (1977) a magyar kutatók kiemelkedő eredményeit mutatja.

Ismeretes, hogy néhány idetartozó vegyület rendkívül édes ízű, ezért szintetikusan végrehajtott szerkezetmódosítással gyakorlatban jól használható vegyületek előállításával kísérleteznek a Chinoin Gyógyszergyárban *(Farkas)*.

Szteroid glikozidok

Erős fiziológiai hatásukról ismeretesek és a gyógyászatban kiterjedten használatosak (Digitalis glikozidok, Strofantin stb.). Kémiai vonatkozásban még ma is mutatkoznak feladatok ezen a területen, ugyanis az egyszerűbben adagolható ún. szekunder glikozidok használata került előtérbe, melyeknek előállítása kémiai, vagy enzimológiai úton oldható meg (3. ábra **VII**, **VIII**) [5] *(Tétényi, Nánási, Lenkey)*.

Ismeretes, hogy a cukorkomponens oligoszacharid, maga is jelentős fizológiai hatást fejt ki és ez néhány antibiotikumnak is komponense.

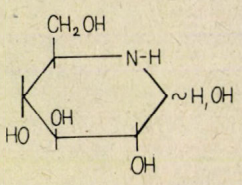
A hormon hatású szteroid származékok, valamint gyulladásgátló készítmények félszintetikus úton való előállítása nagy mennyiségű alapanyagot igényel, aminek természetes forrása elsősorban növényi eredetű szteroid glikozidok körében keresett. E területen jelentős magyar sikerek születtek *(Bognár—Bite—Makleit)* [6].

Ciklodextrin komplexek

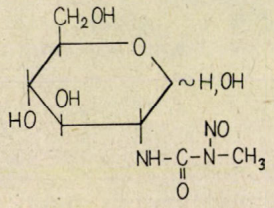
A nagyobb tagszámú oligo- és poliszacharidok szerkezeti okokból kifolyólag zárványkomplexeket képeznek. Az oligoszacharidok között szerkezeti és zárványkomplex képzési szempontból egyaránt speciális helyet foglalnak el a ciklodextrinek. A különböző számú glukóz egységből felépülő ciklodextrinek között, melyek fermentációs úton történő rentábilis előállítását a Chinoin Gyógyszergyár már megoldotta, a β jelzésű (**IX**) kiemelkedően fontos helyet foglal el komplex képzési szempontból. Ennek vizsgálata és gyakorlati felhasználása vonalán a Chinoin Gyógyszergyár *(Szejtli)* vezetésével több hazai kutatócsoport jelentős eredményeket ért el [7]. Ennek során eredményesen alkalmazták mint farmakon karriert, prosztaglandinok, különböző telítetlen zsírok és zsírsavak oxidációval szembeni védelmét biztosító komplexet, növényvédőszerek alkalmazását kedvezően biztosító komplexet stb. (**X**) és a gyógyszer- és élelmiszeripar legkülönbözőbb területein alkalmazható stabilizáló készítményt (4. ábra).

Aminocukrok

A különleges szerkezetű aminocukrok között számos antibiotikus hatású származék ismeretes. Példaként bemutatjuk az igen egyszerű szerkezetű *Nojirimicint* (**XI**) [8] és *Streptozotocint* (**XII**) [9]. Itt említendő kiemelkedő magyar tudományos eredmény a Risztomicin antibiotikum (mono- és oligoszacharid glikozid) lebontásakor nyert Risztozamin (**XIII**) nevű új aminocukor szerkezet felderítése és szintézise *(Bognár, Staricskai)* [10, 11]:



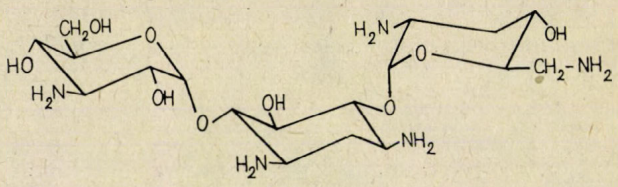
XI



XII

Aminoglikozid-típusú antibiotikumok

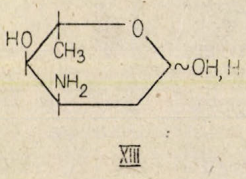
A mintegy 1200 ismert szerkezetű antibiotikumnak nagyobbik fele szénhidrát tartalmú. Ez a tény önmagában is jelzi, a szénhidrát származékok biológiai hatékonyságát. A streptomicinnel analóg módon ezen csoportban a cukorrész általában ciklitolokhoz kapcsolódik és idegen komponenst nem tartalmaz. A Streptomicin mellett egyre elterjedtebben alkalmaznak az orvosi gyakorlatban más származékokat is. Ezeknél többnyire bonyolultabb oligoszacharid részt találunk, ami úgy látszik a hatásspektrum szempontjából döntő jelentőségű. Az újabb felhasználási statisztikák ezek előtérbe kerülését jelzik a Streptomicinnel szemben. Ezek között kiemelendő a nálunk is gyártott „Tobramicin" (**XIV**) [12].



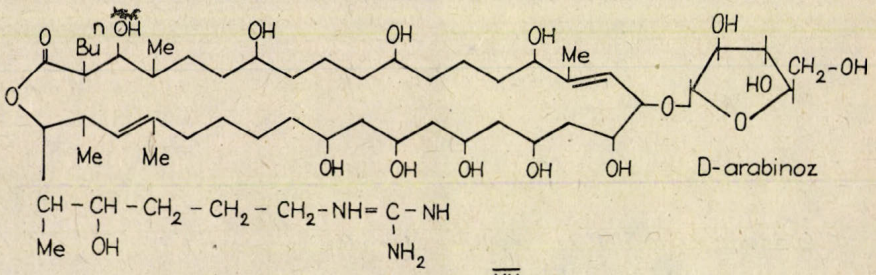
XIV

Bár nehezen sorolható ebbe a vegyületcsoportba itt említjük a *Primicint* (**XV**), mely mint neve is jelzi, az első magyar antibiotikum, melynek felfedezése magyar kutatók műve *(Vályi Nagy—Szilágyi)*.

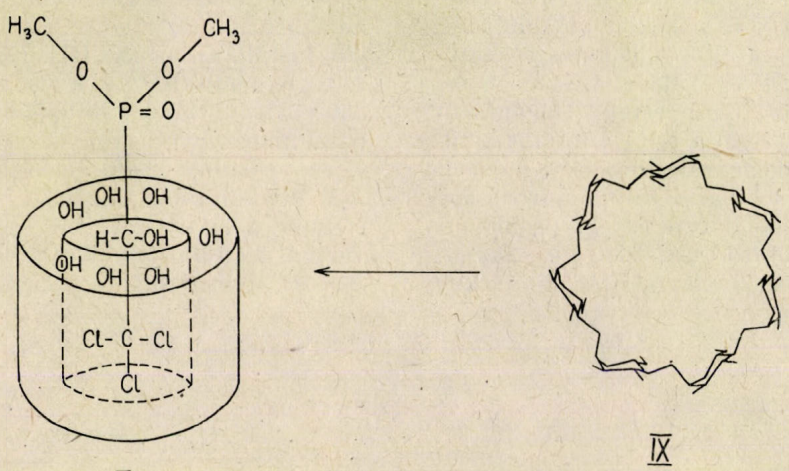
A molekula az ún. makrolid antibiotikumok csoportjába tartozik, tehát egy nagy mólsúlyú nem cukorszerű molekulát tartalmaz, melyhez D-arabinóz kapcsolódik [13]. Az ebbe a csoportba tartozó antibiotikumok cukortartalmúak, de ez az egész molekula kisebb részét teszi ki.



XIII



XV



X **IX**

4. ábra. β-ciklodextrin zárványkomplex szerkezete
IX β-ciklodextrin; **X** Trichlorforn-ciklodextrin komplex

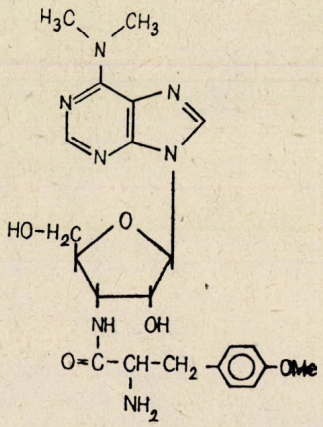
N-glikozidok és nukleozidok

Egyszerű N-glikozidok

Könnyen előállíthatók és a primer aromás aminok származékai elég stabilisak is. Kézenfekvő gondolat, ilyen szerkezetű farmakonok N-glikozilezése, ahol a szénhidrát-komponens vízoldékonyságot biztosít. Szulfonamidok, karbamid származékok valamint aminosav származékok esetében jó eredményt ért el *Bognár és mtsai* [14]. A hidrazonok és heterociklikus származékok valamint P-tartalmú vegyületek esetében pedig *Meszmer* és *Pintér* [15].

Antibiotikum nukleozidok

Így tartjuk számon a nukleinsavak építőköveitől eltérő szerkezetű természetben előforduló nukleozidokat ill. származékaikat ha megfelelő hatással rendelkeznek. Ezek egyik ismert példája a Puromicin (**XVI.**)



XVI

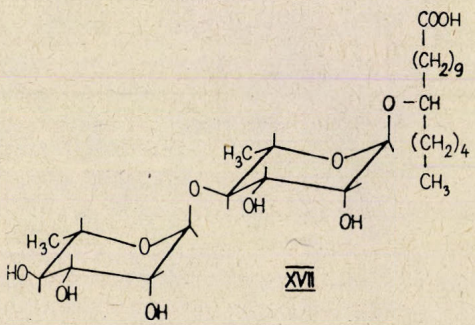
Kémiailag módosított szerkezetű nukleozidok és nukleinsavak

A nukleozidok és nukleotidok körében igen sok vizsgálatot folytattak és folytatnak világszerte, kémiailag módosított származékok előállítására, melyektől elsősorban antimetabolit hatás várható. Ennek következtében főleg a daganatos megbetegedéseknél alkalmazást is nyertek. Hazánkban ezen a területen elsősorban a KKKI folytat alapkutatást, főleg a nukleinsavak szerkezeti módosítására és ennek molekuláris tanulmányozására *(Ötvös)*. Intenzíven foglalkozik ezzel a problémakörrel a Gyógyszer Kutató Intézet is *(Kuszmann)*. Másrészt megkezdődtek a vizsgálatok szintetikus vonalon a C-nukleozidok területén is *(Bognár—Farkas)* [16].

Glikolipidek

A cerebrozidokat, foszfatidokat és ganglozidokat mint az idegszövet, mindenekelőtt az agy szürkeállományának alkotórészeit ismerték fel. Elterjedésük azonban sokkal általánosabb, mert ezeket mind az állati, mind a növényi sejtmembránok és sejtfalak specifikus alkatrészeit tartják ma már számon. Különösen a vörös vérsejtek sejtmembránjai glikolipidjeinek tanulmányozása révén vált ismeretessé antigén tulajdonságuk. Úgy tűnik, hogy a vírusfertőzések bekövetkezésében a sejtmembránok neuraminsav-tartalmú glikolipidjeinek döntő szerepe van. Egyeseket közülük már gyógyszerként is forgalomba hoztak.

Az utóbbi néhány évben kísérleteket végeztek az egyszerűbb származékok szintézisére is, amiben magyar kutatók is közreműködtek. Néhány növényi glikolipid szintézisének megoldása sikerült

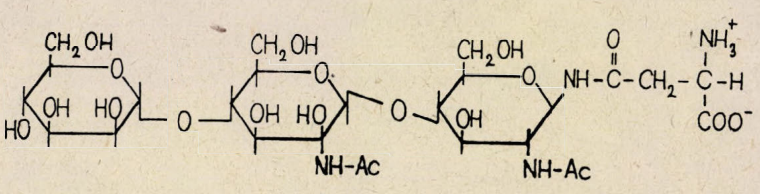


XVII

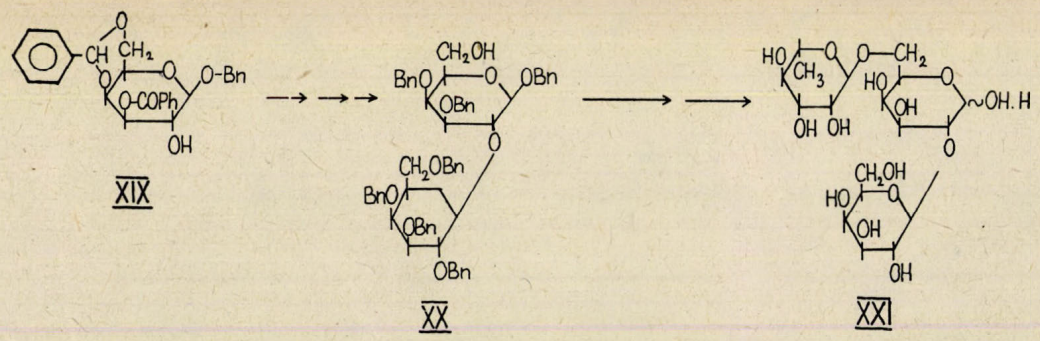
(Lipták, Wagner), melyeknél az aglikon komponens magas szénatomszámú oxizsírsav, a cukorrész pedig különböző diszacharid volt. Ezek között külön kiemelendő a Muricatin B (**XVII**) szintézise, amely az első természetes növényi glikolipid-szintézis [17]:

Gliko-proteinek

Igen elterjedtek az élő világban azok a proteinek, amelyek mono-, oligo ill. poliszacharid oldalláncokat tartalmaznak (**XVIII**). Ezek bontásakor nyertek glikopeptideket, és ezek szerkezetvizsgálata azt mutatja, hogy általában szerinhez vagy aszparaginhoz kapcsolódnak a szénhidrátok [18]. Ezek jellemző komponensei az aminocukrok. A bonyolultabbak kémiai szerkezetéről keveset tudunk, kémiai szintézisük pedig még megoldásra vár. A legintenzívebben vizsgált típusok a vércsoport anyagokhoz tartoznak.



XVIII



5. ábra. Elágazó láncú oligoszacharid szintézise

Immun poliszacharidok és immun-determináns-oligoszacharidok

Immun poliszacharidok

Legnagyobb mennyiségben mikroorganizmusok tokanyag komponenseiként fordulnak elő és savanyú jellegűek (uronsav poliszacharidok). Jellemző rájuk, hogy ismétlődő oligoszacharid egységekből épülnek fel, melyek szerkezetét nagy vonásokban mintegy 10 esetben már ismerjük. (Pl. Klebsiella Tip 9), részben magyar kutatók vizsgálatai nyomán *(Mészáros)*. Egyes esetekben a kémiai szintézist is sikerült megvalósítani *(Kochetkov, Lindberg)* [19, 20]. Kiemelendő a sejtfalból izolálható mannóz-tartalmú poliszacharid, a Gyógyszer Kutató Intézetben kifejlesztett készítmény *(Cseh)* mely Mannozim néven kerül forgalomba és általában a szervezet immun rendszerének javítására használják.

Immun determináns oligoszacharidok

A baktérium sejtfal poliszacharidok, lipopoliszacharidok, és vércsoport poliszacharidok antigén tulajdonságainak felismerése arra a következtetésre vezetett, hogy ez a tulajdonság a molekula felépítésében jelentkező ismétlődő egységekhez van kötve. Ezek a tri-hexaszacharidok csoportjába tartozó fragmentek nagy varietást mutatnak az őket felépítő monoszacharidok, ezek kötéstípusai, és anomér konfigurációja szempontjából. Alkalmasak immun reakció kiváltására, ezért biológiai jelentőségük kézenfekvő. Ez a felismerés egyike azoknak a tényezőknek, melyek a biológia és kémiai kutatás figyelmét ismét a szénhidrátok felé fordította.

Bonyolult szerkezetük miatt csak néhányat sikerült az utóbbi években szintetizálni közülük *(Lemieux, Kochetkov, David, Sinaÿ)*. Nehezítette ezt a munkát, hogy nem állt rendelkezésre általánosan alkalmazható eljárás elágazó oligoszacharidok szintézisére. Felismerve a kérdés kulcsfontosságát a továbbhaladás szempontjából magyar kutatók általánosan alkalmazható módszert dolgoztak ki erre a célra *(Nánási, Lipták és mtsai)*. Ennek alapját a cukorbenzilidén acetálok $LiAlH_4$—$AlCl_3$-dal történő sztereoszelektív hidrogenolízise biztosítja, melynek segítségével a C_2 és C_3 valamint a C_4 és C_6 helyzetben a szükségletnek megfelelő blokkolást sikerül biztosítani.

Ennek a módszernek a széleskörű alkalmazhatóságát számos példán bizonyították pl. az. 5. és 6. ábrán látható oligoszacharidok (**XIX—XXII**) szintézisével [21, 22].
A módszer ma már nemzetközi viszonylatban is alkalmazást nyert.

Poliszacharidok

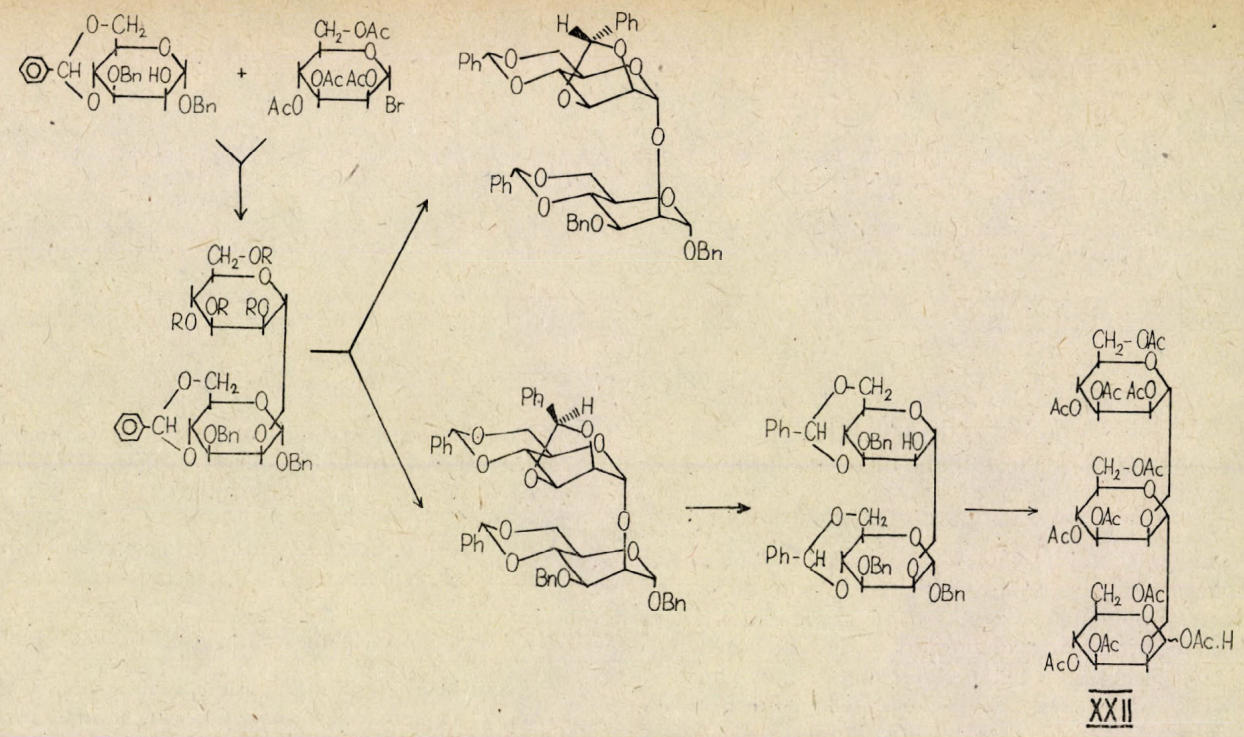
A szulfatált poliszacharidok farmakológiai jelentőségét mi sem bizonyítja jobban, minthogy analóg szintetikus anyagok előállítására világszerte törekszenek. Ma még azonban a természetes anyagok izolálása és esetleges módosítás utáni felhasználása a követett eljárás, amiben magyar kutatók is jelentős eredményeket értek el. Pl. Fibrinogén *(Bagdi, Gerendás, Laky, Mester)*.

A biológiailag aktív szulfatált poliszacharidok között a Heparin mellett egyre nagyobb érdeklődés mutatkozik a kondroïtin-szulfát iránt. Turkadon néven arterioszklerozis ellenes szerként forgalomba is került, melynek ismétlődő szerkezeti egységét a 7. ábra tünteti fel **(XXIII—XXIV)**.

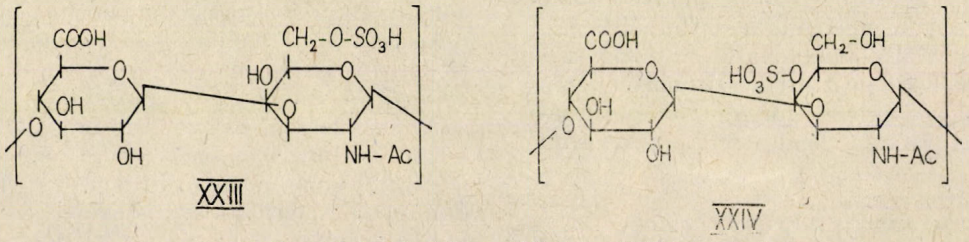
Jelentősnek tűnik azonban, sok irányú reakciókészsége miatt is, farmakon karrierként való felhasználása, ezért tiszta kondroitin-4-szulfát előállítását sikerült megvalósítani egy kutatócsoportnak Magyarországon *(Kiss, Szejtli, Zsadon)* további vizsgálatok céljaira [23]. Érdekes, hogy a készítménynek jelentős hisztoprotektív hatása mutatkozott. A kémiailag tiszta készítmény ipari előállítása lehetővé teszi, hogy mint nem testidegen anyagot farmakon karrierként alkalmazzák, jó vízoldékonysága miatt intravénás bevitel mellett is.

Nem kívánunk kitérni a szénhidrát biokémiában elért jelentős magyar eredményekre (*Tankó és mtsai*. Pl. *Tankó—Robison*-észter). De legalább érintenünk kell a jelenleg is nagy intenzitással, *Holló* vezetésével folyó kutatásokat, mindenekelőtt a keményítő bioszintézisének és enzimes degradációjának vizsgálatát (*Holló—László* [24]).

A magyar szénhidrát kémiai kutatás egészét áttekintve határozottan állíthatjuk, hogy nem öncélú tevékenységről van szó és az is megállapítható, hogy a természetben előforduló származékok kutatása nagymértékben, a szintetikus munkák pedig csaknem teljes egészükben biológiai (farmakológiai) aktivitással rendelkező származékok előállítását tűzték ki célul. (Pl. különféle szénhidrát-fém komp-



6. ábra. Elágazó láncú oligoszacharid szintézise



7. ábra. A kondroitin-szulfátok ismétlődő egységei

lexek előállítása és vizsgálata [25], *Deák.*) Ez összhangban van a társadalmi igényekkel és abból a felismerésből fakad, hogy a különböző természetes vegyületek biológiai szempontból nagy jelentőségűek, sok közülük erős biológiai aktivitással rendelkezik, és a gyógyászatban is alkalmazást nyert. Farmakológiai szempontból tekintve nagyon jelentős tulajdonsága a vegyületcsoportnak, a szerkezettől függő specifikus, sőt szelektív felszívódás, transzport és metabolizálódási készség, ami a gyógyszer molekulák tervezése szempontjából ma még kellőképpen nem méltányolt és tudatosan csak ritkán figyelembe vett tényező.

Magyarországon jelenleg a szénhidrát kémiai kutatás súlypontját a szénhidrát-tartalmú antibiotikumok szerkezetkutatása, természetes glikozidok izolálása és szerkezet vizsgálata, immunológiai szempontból értékes oligoszacharidok szintézise, poliszacharidok kémiai és enzimológiai kutatása, valamint szénhidrát származékok biológiai alkilező szerként való alkalmazása képezi. Ezeken kívül azonban a legperspektivikusabbnak ítélt területek csaknem mindegyikén folyik eredményes kutatás.

E kutatások egyre inkább törekszenek az ipari és biológiai háttér biztosítására. Úgy tűnik, hogy a magyarországi kutatáson is érezhető a nemzetközi szinten jelentkező fellendülés, és remélhető, hogy továbbra is megtartja a múltban kivívott hírnevét.

Anyag- és irodalomgyűjtés lezárva: 1978. január.
A kézirat beérkezett: 1978. aug. 1.

IRODALOM

[1] *Vargha L.—Kuszmann J.:* A kémia újabb eredményei. Budapest, Akadémiai Kiadó 1974. *17*, 110.
[2] *Vargha L.—Horváth T.:* Acta Unio Intern. Contra Concer *20*, 76 (1964).
[3] *Farkas L.—Kálmán A.—Nógrádi M.—Vermes B.:* Acta Chim. Hung. *91*, 445, (1976).
[4] *Bognár R.—Jászberényi Cs. L.—Tőkés A.:* Magyar Kémiai Folyóirat *80*, 114 (1974).
[5] *Lenkey B.—Nánási P.—Bodnár E.—Tétényi P.:* Proc. 18th Hung. Ann. Meet. Biochem., 143 (1978).
[6] *Bognár R.—Makleit S.:* Pharmazie *20*, 40 (1965).
[7] *Szejtli J.:* Stärke *29*, 26 (1977).
[8] *Inouye, S.—Tsuruoka, T.:* Tetrahedron *23*, 2125 (1968).
[9] *Herr, R. R.—Jahnke, H. K.—Argondelis, A. D.:* J. Am. Chem. Soc. *89*, 4808 (1967).
[10] *Bognár R.—Sztaricskai F.—Munk M. E.—Tamás J.:* J. Org. Chem. *39*, 2971 (1974).
[11] *Sztaricskai F.—Pelyvás I.—Bognár R.—Bujtás G. Y.:* Tetrahedron Lett. 1111 (1975).
[12] *Takagi, Y.—Miyake, T.—Tsuchiya, T.—Umezawa, S.—Umezawa, H.:* J. Antibiot. *26*, 403 (1973).
[13] *Vályi-Nagy T.—Uri J.—Szilágyi I.:* Nature, *174*, 1105 (1954).
[14] *Tóth B.—Nánási P.:* Acta Biol. Debr. 135, VI. T. (1963).

15] *Pintér I.—Kovács J.—Messmer A.:* Carbohydr. Res. *53*, 117 (1977).
16] *Farkas I.—Szabó I. F.—Bognár R.:* Carbohydr. Res. *56*, 404 (1977).
17] *Lipták A.—Chari V. M.—Kreil B.—Wagner H.:* Phytochem. *17*, 997 (1978).
18] *Hickman S. et al.:* J. Biol. Chem., *247*, 2156 (1972).
19] *Kochetkov, N. K.—Malyshevy, N. N.—Torgov, V. T.—Klimov, E. M.:* Carbohydr. Res. *54*, 269 (1977).
20] *Erbing, Ch.—Kenne, L.—Lindberg, B.—Lönngren, J.:* Carbohydr. Res. *50*, 115 (1976).
21] *Lipták A.—Nánási P.:* Tetrahedron Lett. 921 (1977).
22] *Lipták A.—Nánási P.:* Közlés alatt.
23] *Dósa É.—Szejtli J.—Kiss L.—Zsadon B.:* Acta Pharm. Hung. *47*, 102 (1977).
24] *László E.—Holló J.—Bánky B.:* Carbohydr Res. *25*, 355 (1972).
25] *Deák Gy.:* Acta Chim. Hung. *93*, 199 (1977).

РЕЗЮМЕ

Автором подитожены важнейшие результаты исследований проведенных в последние годы, и дан прогноз направлений исследования на международном уровне. В ряде достижений исследований в Венгрии подчеркнуто в сообщении следующее: Производные сахарных спиртов в качестве цитостатических веществ; синтез практически используемых флавоноидных гликозидов; превращения гликозидов дигиталиса; получение комплексов циклодекстрина; подтверждение структуры ристозамина и его синтез; примицин — первый венгерский антибиотик; новый метод разработанный для синтеза иммун-детерминантных олиго- и полисахаридов, а также и олигосахаридов с разветвляющейся цепью; химическое и энзимологическое испытание амилозы.

SUMMARY

The main achievements and forcast of the research in this field is summarized on world-wide level. Among the domestic results of research the following are emphasized. Sugar-alcohol derivatives as cytostatica, synthesis of lavonoid glycosides for practical application, transformation of digitalis glycosides, preparation of cyclodextrine complexes, structure-verification and synthesis of Risztozamin, Primicin as the first Hungarian antibiotics. Novel process elaborated for the synthesis of immune determinant oligo- and polysaccharides and branched-chain oligosaccharides, the chemical and enzymatic investigation of amylose.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

K + F DILEMMA. A haladást előrevivő innovációk folyama világszerte apad. Az új eljárások java nem úttörő, hanem megkerülő jellegű. E folyamat gazdasági okai a következők:

A kutatás és fejlesztés eszközigényessége és időszükséglete meghaladja az egyén kockáztatóképességét; ilyet már csak nagy szervezetek tudnak vállalni. Ezekben a nagy szervezetekben a feltaláló rosszul érzi magát, viszont nem is fogékony a szervezetek problémáira, amelyek ma elsősorban elhárító jellegűek (pl. környezeti ártalom).

Az innováció kockázatát vállaló szervezeti felső vezető szükségszerűen nem ért eléggé a problémához, ezért a szervezet állandó vezérkarának véleményét kéri ki, amelyik viszont konzervatív, mert rendszerint a folyamatos termelésért és értékesítésért felel, ezt pedig egy újítás bevezetésének fáradsága megzavarja. Ha mégis engedélyezné a fejlesztést, úgy ehhez költségkeretet is rendel, amit a szervezet könyvelése folyamatosan ellenőriz.

A feltaláló gondolatának szárnyalását már az a puszta tény is bénítja, hogy elképzelését papírra kell vetnie, nem is beszélve arról, hogy állandóan számon kell tartania, mennyi pénzt költött már el. (Turistaútjainkat is ez keseríti meg.) A kutatási főnök elvárja azt is, hogy a feltaláló rendszeresen tájékoztassa őt, ez pedig arra vezet, hogy a feltaláló gondolatvilágát saját előítéletével bekorlátozza.

Egy kutatási terület a vezetők szemében annál kevésbé kockázatos, mennél divatosabb. Ez elvonja a kutatókat azokról a területekről, ahol még áttörések lehetségesek.

Ez az elemzés *Vladimir Haenseltől* származik, az UOP kutatásért felelős elnökétől, a benzin-aromatizáló platforming eljárás feltalálójától.

(*Forrás:* Chemtech 1978. júl. p. 414.)

MADÁRRIASZTÓ. Csarnoképületek nemcsak arra alkalmasak, hogy raktározzanak bennük vagy allaktor berendezéseket (pl. műanyagfeldolgozó, gumiipari, csomagoló gépsorok) védjenek meg az időjárás viszontagságai elől, de kedvelt fészekrakó helyei madaraknak is, amelyek egyrészt piszkítanak, másrészt ürülékük korrodáló hatása mállasztja a tetőszerkezet betonelemeit; ezek pedig, a gépek mozgórészére hullva, nemcsak elszennyezik a terméket, hanem géptörést is előidéznek. A madarak ezért nem kívánatos társbérlők termelőüzemekben és raktárakban; úgy is kell velük elbánni: azaz kellemetlenné kell tenni ott-tartózkodásukat.

A módszer az iteráló ultrahanggenerátor, melynek reflektora körbe forog és a fészkelésre alkalmas tető alatti teret rendszeresen végigpásztázza. A madarak ugyanúgy reagálnak rá, mint az egyetemi hallgatók, ha csikorgó krétával ír a professzor a táblára és ennek következtében a módszer az állatvédő egyesületek részéről éppoly kevéssé támadható, mint ahogy a hallgatók sem indokolhatják távollétüket az előadásról azzal, hogy professzoruk firkálása idegesítő.

(*Forrás:* Chemtech 1978. júl. p. 387.)

A VEGYIPAR DÁVIDJA. A svájci vegyipar, amely a fejlett tőkés országok vegyipari termelésének 1,5 százalékát adja, 1977-ben az ipari munkások 9%-át foglalkoztatta 368 üzemében és 3,34 Mrd Svfr aktív szaldóval 8,47 Mrd Svfr vegyi terméket exportált, ami Svájc exportjának 20,1%-a volt. A nyersanyagot importálni kellett; a vegyianyag-import átlagára 1,50 Svfr volt kilónként, míg az exporté 11,39 Svfr. A svájci vegyipar 1977-ben kutatásra és fejlesztésre 2 Mrd Svfr-t költött, ami alágazatonként az értékesítés 7—15 százalékát tette ki.

DR. LOUIS VON PLANTA, a Ciba-Geigy elnöke a svájci vegyipar tőkeexportjának tendenciájáról szólva kifejtette, hogy noha a valutaárfolyamok változása csak a Svájcban termelő és az árut exportáló vállalatokat érinti, az telepítéspolitikájukat nem határozza meg. Változatlanul a nyersanyagellátási és a piaci tendenciák, továbbá a környezetvédelmi szempontok határozzák meg az újonnan létesítendő és bővítendő telephelyek elhelyezkedését a világon, de hosszú távon figyelembe kell venni a telephely országában várható drágulást és a fizetési mérleg alakulását az anyaországgal szemben is.

(*Forrás:* Eur. Ch. 1978. aug. No. 3. p. 389, 392.)

S. Gy.

Újabb módszerek és eredmények a karotinoidok kutatásában

SZABOLCS JÓZSEF*

Bevezetés

A természetben a karotinoidok nagyon elterjedtek, s bár kis koncentrációban fordulnak elő, a természet évente kb. 10^8 tonnát szintetizál. Bioszintézisük az evolúció korai szakaszában kialakult, s a baktériumok, algák és magasabb rendű növények ezt a képességüket mindmáig megőrizték. Az állatvilágra jellemző karotinoidok másodlagos termékek, a táplálékból felvett karotinoidok átalakulása során keletkeznek. Bizonyos karotinoidokat az állatvilág A-vitaminná bont le és ezzel „teremtődik" meg látásuk.

Amit a karotinoidokról a kortárs vegyészek általában tudnak, az abból az időszakból (1920—1950) származik, melyet *Karrer*, *Richard Kuhn*, *Heilbron* és *Zechmeister* neve fémjelez [1, 2, 3]. A karotinoid-kémia fejlődése azonban az 1960-as években újra dinamikussá vált; nőtt a formagazdagság, kialakultak a szintézisutak, óriásit lépett előre a szerkezetkutatás és a karotinoid-biokémia [4, 5]. Jelen dolgozatban ezt a megújulást és gyarapodást szándékozunk, szerves kémiai szempontból, összefoglalni. — A karotinoid-kémia történetének áttekintéséhez az 1. táblázat nyújt segítséget.

Fogalmi meghatározás és nevezéktan

A karotinoidok két nagy csoportra oszthatók, szénhidrogénekre (karotinoidok) és oxigén-származékaikra (xantofillok). Az összes karotinoid formailag az aciklusos 8 izoprénegységből álló, szimmetrikus, $C_{40}H_{56}$ összetételű szénhidrogénből, az ún. likopinból (tetraterpén) vezethető le hidrogénezéssel, dehidrogénezéssel, ciklizációval, oxidációval, degradációval, átrendeződéssel, újabb izoprénegységek addíciójával, ill. e folyamatok egyidejű kombinációjával, olymódon, hogy a kromofor két centrális metilcsoportja megmarad.

Az új nevezéktan a IUPAC 1972-es ajánlásán alapszik [6, 7], mely néhány alapnévből kiindulva és az előzőekben említett kémiai változtatásokat figyelembe vevő előtagokat alkalmazva szemiszisztematikus rendszert alkot. Az egyértelműséget 13 főszabály biztosítja.

Mielőtt röviden az új nevezéktan szellemét bemutatnánk, nézzük meg néhány fontosabb végcsoport új jelölését (1. ábra). Amint látjuk, az aciklusos végcsoport a ψ, a ciklohexén a — kettős kötés helyétől függően — a β, ill. ε, a ciklopentán K és az arilvégcsoport a φ és χ előtagokat kapja. A számozás a hagyományos számozásnak felel meg. Így a „régi" likopinnak a ψ, ψ-karotin, a β-karotinnak a β, β-karotin, az α-karotinnak a β, ε-karotin, a γ-karotinnak a β, ψ-karotin nevek felelnek meg. Ezekután könnyen elnevezhető pl. a loraxantin, melynek β, ε, vagy a kriptokapszin, melynek β, K végcsoportjai vannak. Viszonylag bonyolultabb, de teljesen racionális a fukoxantin elnevezése is, ahol a hidrogénezés, dehidrogénezés és oxidáció kombinálásával az allénkötést, az epoxi-, a keto- a hidroxi- ill. az acetoxi-funkciókat is egyértelműen megadhatjuk (2. ábra).

Minthogy az új nevezéktan sokszor körülményes neveket eredményez, a régi nevek ma is használatosak.

Izolálás

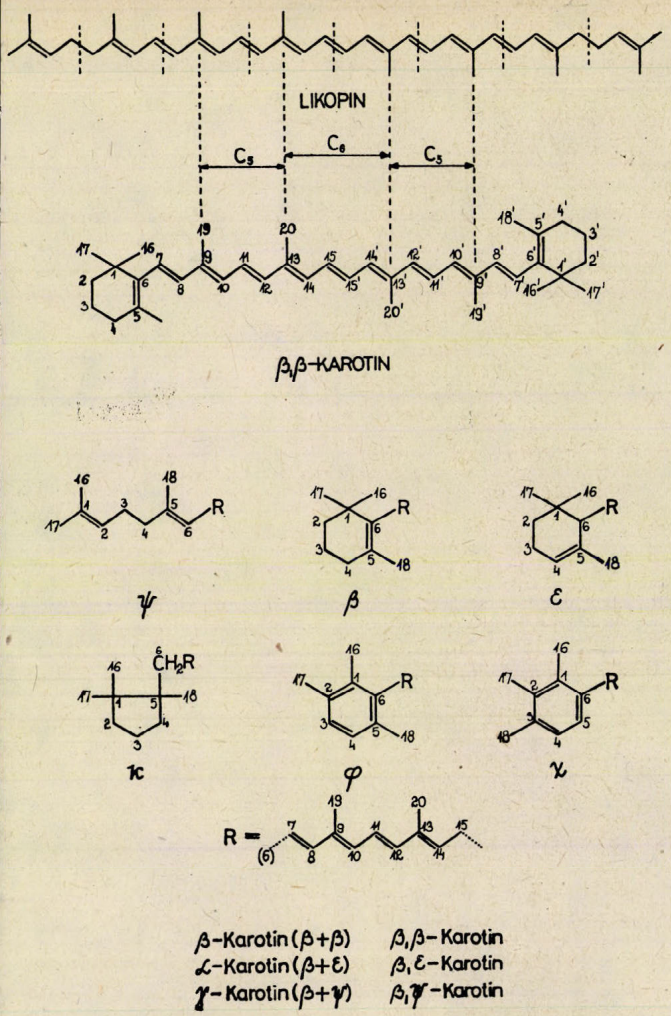
A karotinoidok izolálása, kissé elnagyolva, extrakción, szétválasztáson és kristályosításon alapszik. Ezeket a műveleteket azonban úgy kell elvégezni, hogy a fényre, hőre, oxigénre, némelyikre savra, máskor lúgra érzékeny karotinoidok ne menjenek tönkre, ne alakuljanak át. Elválasztásra főként papír-, vékonyréteg- és oszlopkromatográfiát használunk. A petroléter és különböző víztartalmú metanol közötti megoszlás („Entmischung") jelentősége a különféle polaritású karotinoidok elválasztásában egyre csökken, s ezt a tendenciát automatizált változata, az ellenáramú megoszlás [8] sem ellensúlyozza. Az elválasztási módszerek közül külön is említést érdemel a nagy-

1. táblázat

A karotinoid-kémia fejlődésének néhány tudománytörténeti adatai

KORSZAKOK		FONTOSABB ÁLLOMÁSOK
KLÁSSZIKUS KORSZAK	XIX. szd.	NÉHÁNY IZOLÁLÁS
		(WACKENRODER: KAROTIN)
		AZONOSÍTÁS FÉNYABSZORPCIÓ ALAPJÁN
		NÉVALKOTÁS (BERZELIUS /1836/: XANTOFILL)
	1900 — — 1927	OSZLOPKROMATOGRÁFIA SZÜLETÉSE
		(TSWETT /1906 1911/: KLOROFILL ÉS XANTOFILLOK ELVÁLASZTÁSA)
		TAPASZTALATI KÉPLETEK MEGÁLLAPÍTÁSA
		(LIKOPIN KAROTIN: $C_{40}H_{46}$ /WILLSTÄTTER ISKOLA/)
		ESETLEGES SZEREP A FOTOSZINTÉZISBEN
		(WILLSTÄTTER-STOLL)
	1928 — — 1949	SZERKEZETKUTATÁSOK (P. KARRER R. KUHN ÉS L. ZECHMEISTER)
		POLIEN-ELV (ZECHMEISTER). IZOPRENSZABÁLY (RUZICKA)
		β-KAROTIN SZERKEZETE (P. KARRER, 1931)
		A-VITAMIN HATÁS
		SZINTETIKUS ALAPELVEK KIBONTAKOZÁSA
	P. KARRER UND E. JUCKER: KAROTINOIDE (1948)	
	(KB. 80 KAROTINOIDOT ÍRTAK LE; 15-NEK A SZERKEZETE ISMERT)	
JELEN	1950 — —	ÚJ ELVÁLASZTÁSI MÓDSZEREK
		ÚJ SPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZEREK
		TOTÁLSZINTÉZISEK
		ABSZOLUT KONFIGURÁCIÓ MEGHATÁROZÁSOK
		BIOSZINTÉZIS
		TECHNIKAI FELHASZNÁLÁS
		STB.
	(KB. 400 KAROTINOID ISMERT)	

* Pécsi Orvostudományi Egyetem, Kémiai Intézet, Pécs



1. ábra. A karotinoidok származtatása és a fontosabb végcsoportok

nyomású folyadékkromatográfia, mely analitikai méretekben a sztereoizomerek elválasztásában egyre gyümölcsözőbbnek bizonyul (3. ábra).

Szerkezetkutató módszerek

A karotinoidok szerkezetkutatására a klasszikus periódusban számos speciálisnak mondható módszer alakult ki [1]; mikrohidrogénezés, geronsavváizogeronsavvá való lebontások, ozonizációs izopropilidéncsoport meghatározás stb. A modern fizikai-kémiai szerkezetvizsgáló módszerek ezeket az eljárásokat jórészt elsorvasztották. Ma a karotinoidok szerkezetkutatása, a szerves kémia általános megújhodásának megfelelően, spektroszkópiai módszereken nyugszik.

Ultraibolya és látható spektroszkópia

A kromoforok vizsgálatára még ma is az UV-látható spektroszkópiát használjuk a leggyümölcsözőbben [9, 10]. Az abszorpciós maximumok hullámhossza arányosan nő a kromoforban levő kettőskötések számával (4. ábra). A maximumok hullámhossza azonban sok egyéb tényezőtől is függ, főként szerkezeti adottságoktól és az oldószertől. Az 5. ábra adataiból látható, hogy a β, β-karotinnak, a β, ψ-karotinnak, és a ψ, ψ-karotinnak azonos kromoforja van, λ_{max}-aik mégis lényegesen különbözőek. Ez annak a következménye, hogy a gyűrűs végcsoportokban levő kettős kötés π-elektronjai nem tudnak szterikus gátlás miatt a kromoforlánc π-elektronjaival tökéletes koplanaritásba kerülni.

A λ_{max}-ok számítására több elméleti módszert dolgoztak ki [11]. Leggyakrabban *Hirayama* képletét [12] használjuk, mely szerint

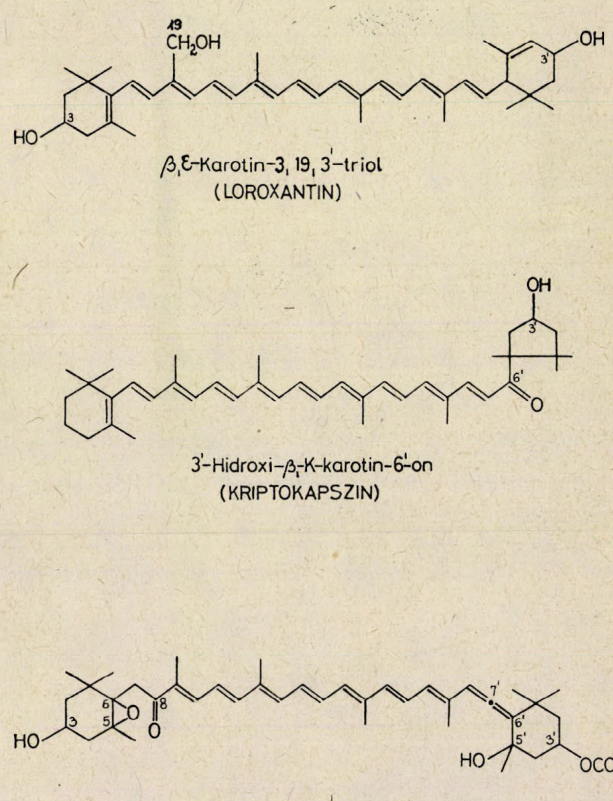
$$(\lambda_{max})^2 = (A - B \times 0{,}920^N) \times 10^4 \text{ nm}^2$$

A és B állandók a polién típusán kívül az oldószertől függnek, N pedig a konjugált kettős kötések számából és milyenségéből (szubsztitúció típusából) tevődik össze ($N = n_1 + n_2 + \ldots n_i$).

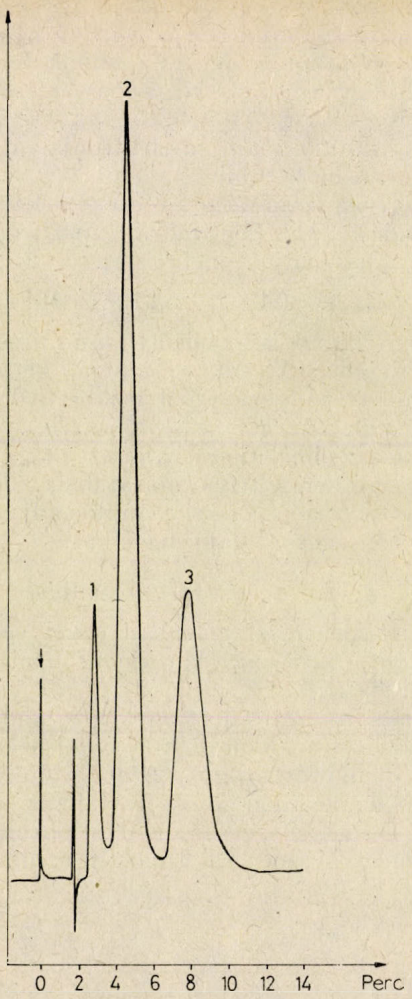
Sajnos az elméletileg számított λ_{max}-értékektől számos esetben eltérés mutatkozik. Jó modellvegyülettel történő összehasonlítás adja még ma is a legbiztonságosabb információkat.

Infravörös spektroszkópia

Az IR-spektroszkópia bár közel sem játszik olyan fontos szerepet a karotinoid-kémiában, mint a többi spektroszkópiás módszer, jól használható speciális szerkezeti adottságok vizsgálatára [9, 10 11]. Jellemző például az 1928 cm^{-1}-nél megjelenő sáv az allénkötést, vagy a 2170 cm^{-1}-nél a gyenge elnyelés az acetilén-kötést tartalmazó karotinoidokra. Természetesen az oxo- és hidroxi-funkciók is jellemző abszorpciós sávokat eredményeznek.



2. ábra. Példák a nevezéktanra



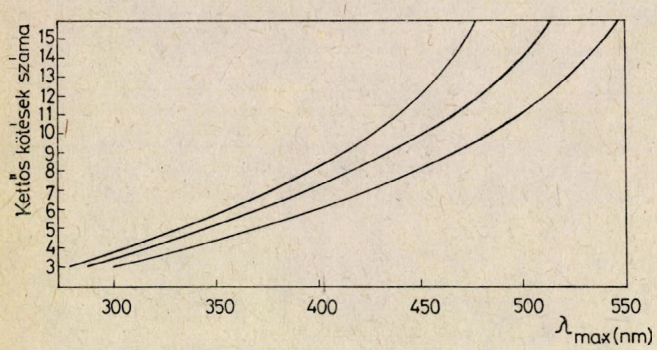
3. ábra. Sztereoizomerek elválasztása nagynyomású folyadékkromatográfiával

1. anti-anti-violaxantin-diacetát ($R=Q=b$); 2. szűn-anti-violaxantin-diacetát ($R=a$; $Q=b$); 3. szűn-szűn-violaxantin-diacetát ($R=Q=a$)
Kolonna: 200×4,2 mm belső átmérő
Töltet: HPLC-Sorb ALOX60-D10
Eluens: 2 % THF/Benzol
Áramlási seb.: 1,04 ml/min
p: 17 bar
Detektor: 430 nm 0,1 A.U.F.S.

A *cisz* kettős kötések (780, 830 és 1380 cm^{-1}) is számtalanszor felismerhetők a karotinoidok egyébként elég egyszerű IR-spektrumában.

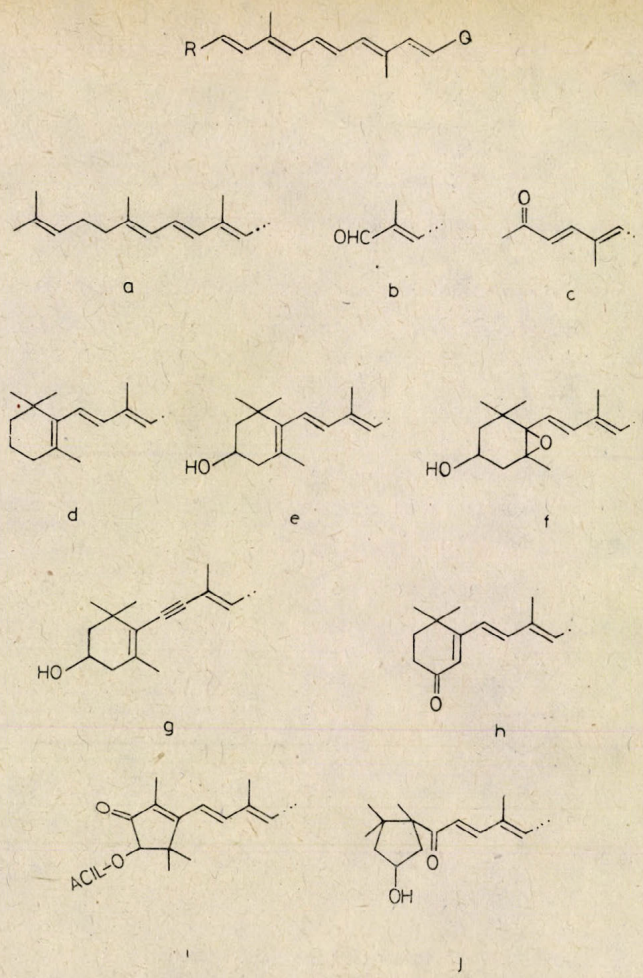
Tömegspektroszkópia

A legalapvetőbb és talán legsikeresebb modern módszer a karotinoidok körében [9, 10, 12]. A csekély anyagmennyiség, amelyet a módszer igényel, lehetővé teszi a rendkívül kis mennyiségben előforduló karotinoidok vizsgálatát is. Modern készülékekben az ionok tömege 2 ppm pontossággal nehézség nélkül mérhető, ami lehetővé teszi a molekulaképlet egyértelmű meghatározását. A karotinoidok túlnyomó többsége kellő intenzitású molekulaiont ad. Némely esetben a hidroxilcsoport eliminálódik, jelenlétét azonban IR-spektroszkópiával könnyű igazolni.



4. ábra. A ciklusos poliének abszorpciós maximumainak függése a kromofor hosszúságától, Weedon szerint [5]

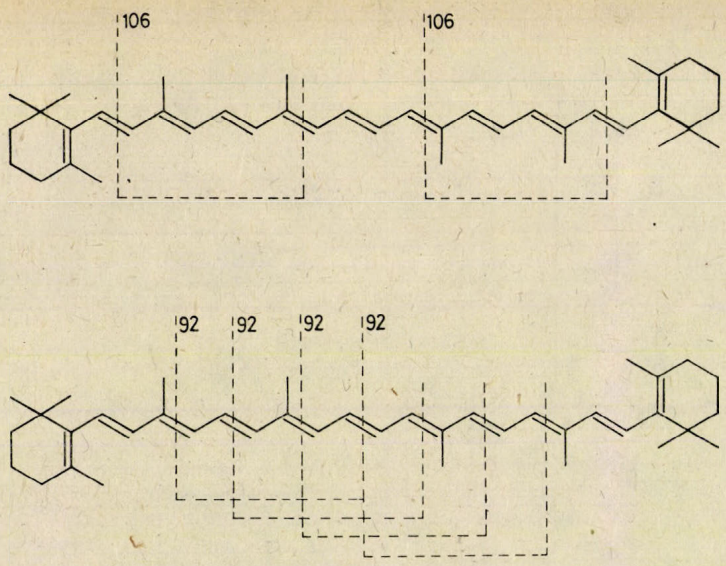
A karotinoidoknak számos fragmentációs útja van, e helyen csak a konjugált polién-lánc jellemző fragmentációját mutatjuk be (6. ábra). Jellemző erre, nyolc vagy több konjugált kettős kötés esetén, a toluol ($m/z=92$), ill. xilol ($m/z=106$) molekulaionjának megjelenése. A láncmetilek szubsztitú-



5. ábra. Néhány karotinoid abszorpciós maximumai

	λ_{max} (nm) petroléterben	
β,β-karotin (R = Q = d)	477	449
β,Ψ-karotin (R = a; Q = d)	490	459
Ψ,Ψ-karotin (R = Q = a)	507	476
Zeaxantin (R = Q = e)	477	449
Kapszorubin (R = Q = j)	510	479
Kapszantin (R = e; Q = j)	506	475
β-kriptoxantin (R = d; Q = e)	477	449
Citranaxantin (R = d; Q = c)	495	463
Kantaxantin (R = Q = h)		463
Anteraxantin (R = e; Q = f)	473	445
Violaxantin (R = Q = f)	469	442
Rubixantin (R = a; Q = e)	490	460
β-citraurin (R = e; Q = b)	487	457
Retikulataxantin (R = e; Q = c)	490	463
Alloxantin (R = Q = g)	479	450
Aktinioeritrin (R = Q = i)	529	496

A szövegben szereplő karotinoidok szerkezete:



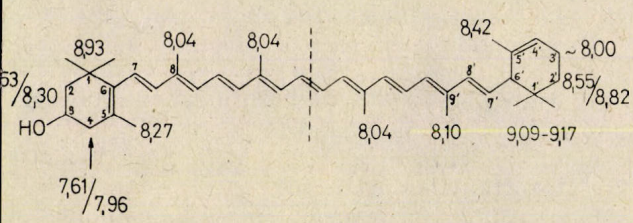
6. ábra. A polién-láncra jellemző fragmentáció

ciója toluol, ill. xilol származékokat adhat. Például a loroxantinban (2. ábra) a 9-hidroxi-metilcsoportra először a tömegspektrum utalt, azaz a toluol helyett keletkező benzilalkohol.

A toluol és xilol fragmentációs mechanizmusát alátámasztja a 15—15′ helyzetben (centrálisan) deuterált β-karotin tömegspektruma. Ilyenkor toluol-D_2, toluol-D_1 és xilol keletkezik, de sohasem lehet megfigyelni jelölt xilolt és jelöletlen toluolt [9, 13].

PMR spektroszkópia

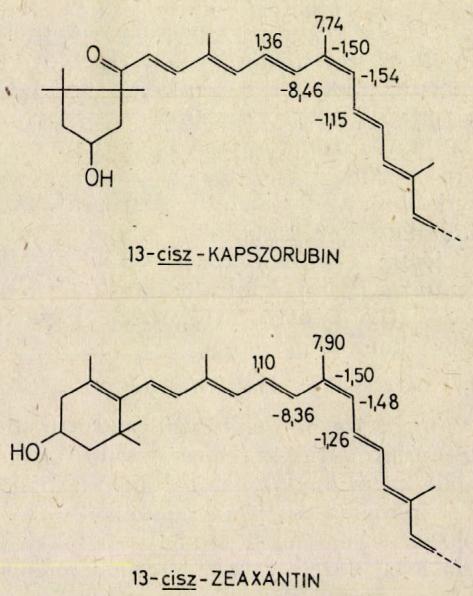
Legtöbb felvétel deuterált kloroformban tetrametil-szilán belső standarddal 60 és 100 MHz-es spektrométeren készült. A $\tau = 9{,}3—6{,}2$ tartományban megjelenő metiljelek élesek, csak ritkán van dublett [9, 10]. A karotinoidok többsége 10 metilcsoportot tartalmaz, közülük 4 a láncban van ($\tau = 8{,}03$) és a maradék 6 jellemző a végcsoportokra, az ún. fejekre (7. ábra). Az oxigénfunkcióhoz α-helyzetben levő protonok, —CHO, —OCH_3 csoportok jól azonosíthatók. A metilén és vinilprotonok spin-spin csatolódások miatt általában nehezen értékelhetők, 220 MHz-es készülékeken azonban ezeket is analizálni lehet. Spin-spin csatolódásokat jól fel lehet használni a karotinoidok körében is sztereokémiai vizsgálatokra. Így állapították meg például a karotinoid prekurzor fitoenben (7,8,11,12,7′,8′,11′,12′-oktahidro-likopin) a centrális kettős kötés *cisz* helyzetét ($J_{cisz} = 10{,}6$ Hz; $J_{transz} = 14{,}6$ Hz) [14].



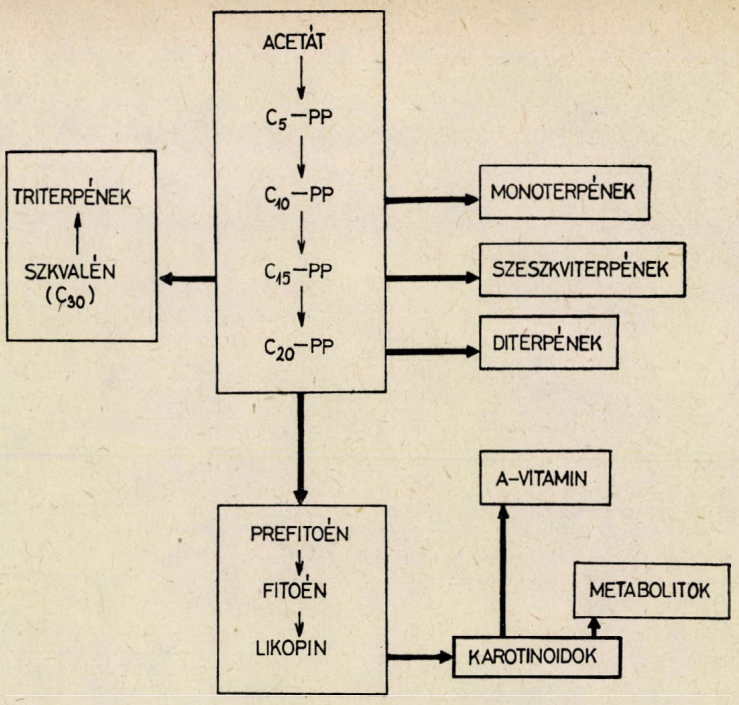
7. ábra. A β-ε-karotin-3-01 fontosabb PMR jelei

^{13}CMR-spektroszkópia

A spektrumok szingulettekből állnak, sokszor 40-nél is több jelből. Kezdetben az asszignációkat a modellvegyületek segítségével, (pl. β-jonon, A-vitamin-acetát) végezték el. A β-karotin asszignációja már megtörtént [5, 15]. Általában az sp^3 hibridállapotú C-atomok jeleinek kijelölésével nincs probléma, de az sp^2 C-atomoknál számos esetben még bizonytalanság van. A ^{13}CMR-spektroszkópia különösen nagy előnyökkel kecsegtet a geometriai izomerek vizsgálatánál. A poliénláncban a *cisz* helyzetű kettős kötések jól definiált kémiai eltolódásokat okoznak a *cisz* kötésű, és a *cisz* kötés közelében levő C-atomok rezonanciájában. A zeaxantin és kapszorubin 13-*cisz* izomerjeinek szterikus eltolódását mutatja pl. a 8. ábra.



8. ábra. A ^{13}CMR spektroszkópia felhasználása a ciszkarotnioidok konfigurációjának vizsgálatában, a 13-ciszkapszorubin és a 13-cisz-zeaxantin izomerizációs kémiai eltolódásai



PP=PIROFOSZFÁT; C_5-PP=IZOPENTENIL-PP;
C_{10}-PP=GERANIL-PP; C_{15}-PP=FARNEZIL-PP;
C_{20}-PP=GERANIL-GERANIL-PP; FITOEN=
7,8,11,12,7',8',11',12'-OKTAHIDROLIKOPIN

9. ábra. A bioszintézis lánca

Optikai rotációs diszperzió (ORD) és cirkuláris dikroizmus (CD)

Az optikailag aktív karotinoidoknál, bár az optikailag aktív abszorpciós sávokat okozó elektronátmenetek pontos természetét nem tudjuk, közelítőleg azonos a helyzet: a többnyire 9 konjugált kettős kötésből álló kromoforra a végeken egy, vagy két királis végcsoport perturbációja hat. Így a *Cotton*-effektust a kromofor két végén levő királis végcsoportok additíve okozzák [4, 16]. A karotinoidok erős fényabszorpciója miatt általában 250—350 nm tartományban, dioxánban vagy metanolban mérünk.

Az újabban kifejlesztett dikrográfokkal jól reprodukálható spektrumokat kapunk még az abszorpciós maximumok közelében is [5]. Mind az ORD, mind a CD sikerrel alkalmazható a karotinoidok relatív konfigurációjának vizsgálatában (l. a sztereokémiai fejezetet).

Röntgendiffrakció

Négy, természetben előforduló karotinoid röntgendiagramját határozták meg eddig [4, 5, 17]. A vizsgált karotinoidok érthető módon, egyszerűségből, szimmetrikus felépítésűek voltak. Általában nehézatommal jelölt modellvegyületek tanulmányozásával közelítik meg a problémákat. Sajnos számos esetben nem sikerül megfelelő nagy és ép kristályt előállítani. A röntgendiffrakciós konformáció vizsgálatokra még visszatérünk (l. a sztereokémiai fejezetet).

Szintézis

Bioszintézis

A karotinoidok bioszintézise [4, 5, 18] a terpenoidok biogenezisének jól ismert útján halad egészen a C_{20}-as geranil-geranil-pirofoszfát egységig. A karotinoidok ösvényén két molekula geranil-geranil-pirofoszfát dimerizálódik prefitoen-pirofoszfáttá (C_{40}-pirofoszfát), melyből pirofoszforsav eliminációval fitoen (7,8,11,12,7',8',11',12'-oktahidrolikopin) keletkezik. A fitoenből dehidrogéneződéssel, ciklizációval, hidroxilezéssel stb., keletkeznek a különféle karotinoidok. A biogenezis elnagyolt vázlatát a 9. ábrán láthatjuk.

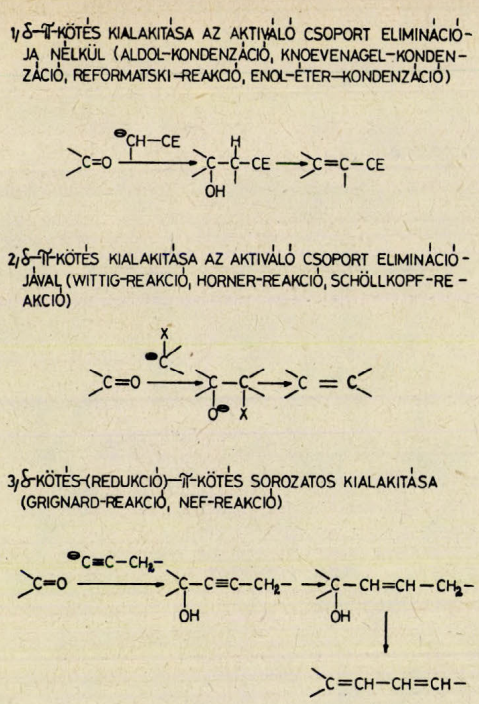
Laboratóriumi szintézis

Három évvel az A-vitamin totálszintézise után (*Isler*, 1947) [19] a Karrer-iskola megvalósította a β-karotin totálszintézisét [20]. Azóta számtalan természetes és mesterséges karotinoidot szintetizáltak és az egyes kutatócsoportok munkássága alapján (*Karrer, Isler, Inhoffen, Weedon, Pommer* stb.) jól bevált szintézisutak alakultak ki [20—29]. A karotinoidok felépítésére a következő főbb reakciótípusok használatosak [4]:

Wurtz-reakció: főleg a karotinoid-szénhidrogének előállítására használják;

aldol-kondenzáció: a számos mellékreakció miatt korlátozottan alkalmazható,

Grignard- és Nef-reakció; fémacetilidek nukleofil addíciója karbonil vegyületekre;



10. ábra. Az olefinezési reakciók csoportosítása Kienzle szerint [38]

Wittig- és Horner-reakció; karbonilvegyületek kondenzációja trifenil-metilén-foszforánokkal és dialkil-foszfonátokkal, a legkedveltebb módszer;

olefinezés szulfonokkal *(Julia)*; szulfonok α-alkilezése után szulfinsav elimináció, használata újabban egyre gyakoribb;

enol-éter-kondenzáció; acetálok kondenzációja enol-éterekkel,

Reformatszkij-szintézis; α- és γ-halogénészterek, ill. nitrilek egyaránt használatosak;

szénlánchosszabbítás Knoevenagel—Doebner-szintézis útján: aktivált hidrogént tartalmazó vegyületek kondenzációja aldehidekkel;

Robinson—Mannich-szintézis: polién-ketonok bázis katalizálta reakciója metil-jodiddal kvaternerezett Mannich-bázisokkal;

redox-dimerizáció: szimmetrikus karotinoidok előállítására használják, ritkábban alkalmazott módszer.

A felsorolt reakciók 3 csoportra oszthatók aszerint, hogy az elsődlegesen képződő szén-szén kapcsolatok π-kötésekké alakítása közben az aktiváló csoport (E) eliminálódik-e, ill. történik-e redukció (10. ábra).

A szénváz felépítéséhez használt alegységek szénatomszáma szerint is csoportosíthatjuk a szintéziseket. A C_{40}-es karotinoidok szintézisére pl. a következő sémák valósultak meg:

a) Szimmetrikus építkezés ($C_x + C_y + C_x = C_{40}$):

$C_{20}+C_{20} = C_{40}$
$C_{19}+C_2+C_{19} = C_{40}$
$C_{18}+C_4+C_{18} = C_{40}$
$C_{16}+C_8+C_{16} = C_{40}$
$C_{15}+C_{10}+C_{15} = C_{40}$
$C_{14}+C_{12}+C_{14} = C_{40}$
$C_{13}+C_{14}+C_{13} = C_{40}$
$C_{10}+C_{20}+C_{10} = C_{40}$
$C_5+C_{30}+C_5 = C_{40}$

b) Aszimmetrikus építkezés ($C_x + C_y = C_{40}$):

$C_{21}+C_{19} = C_{40}$
$C_{25}+C_{15} = C_{40}$
$C_{30}+C_{10} = C_{40}$
$C_{35}+C_5 = C_{40}$
$C_{37}+C_3 = C_{40}$

A karotinoid-szintézis irodalma több száz intermediert tart számon. Egy új karotinoid szintézise ma már többnyire csak a kérdéses új szerkezeti részt, valamint kapcsolásra alkalmas funkciós csoportot tartalmazó kisebb alegység szintézisének a kidolgozására redukálódik.

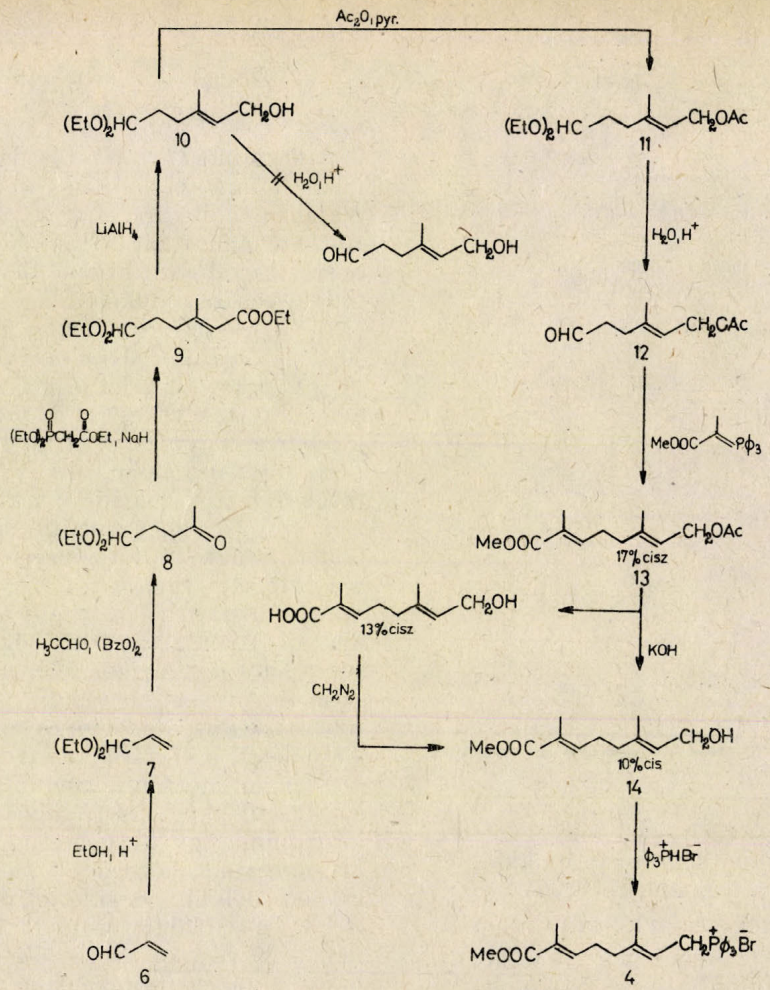
A C_{40}-es karotinoidokon kívül számos kisebb (C_{20}, C_{30}, C_{34}, C_{37}) és nagyobb szénatomszámú (C_{50}, C_{60}) karotinoidot is szintetizáltak [30, 31, 32], s előállítottak ^{14}C és ^{2}H izotópokkal jelölt [33, 34] különféle származékokat is.

Konkrét példaként a likoxantin (1) és likofill (2) totálszintézise szolgáljon; a két karotinoidot *Zechmeister* és *Cholnoky* izolálta [35], majd a szerkezetfelderítés után [36] a szintézist a norvég *S. L. Jensen* csoportja valósította meg [37] (11*a*, 11*b* ábra).

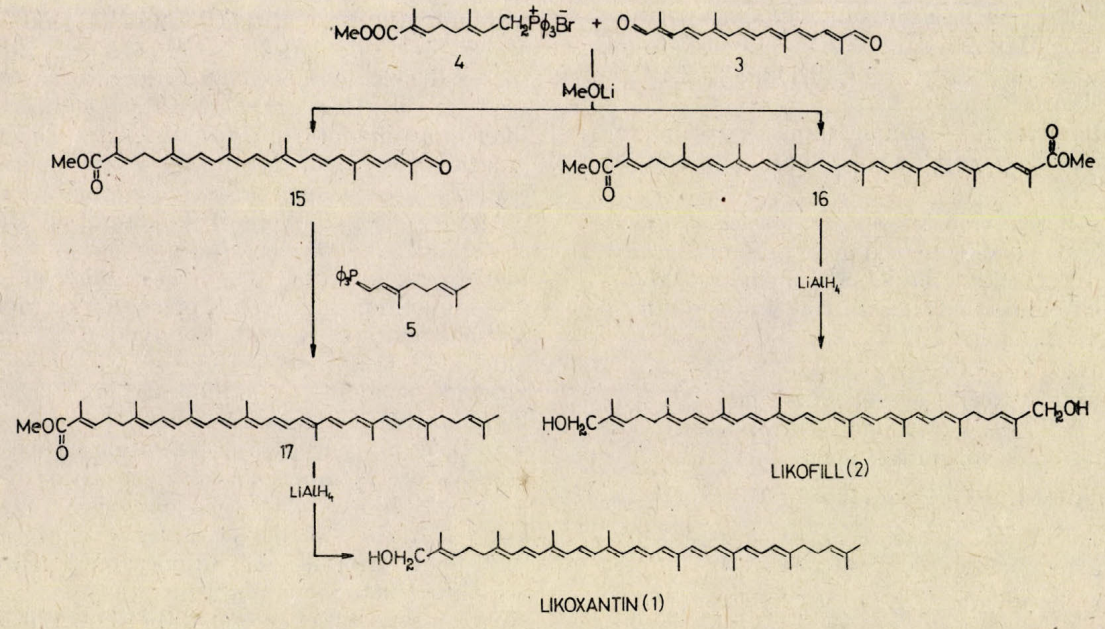
A totálszintézis a könnyen elérhető krocetindialra (3) van alapozva. A likofill (2) szintézise, a vegyület szimmetrikus felépítésénél fogva, az egyszerűbb, hisz a krocetindial (3) mindkét végéhez ugyanazt a végcsoportot, a tulajdonképpeni kulcsvegyületet, a (7-karbometoxi-3-metil-okta-2,6-dienil)-trifenil-metilén-foszforánt [a megfelelő Wittig-só(4)] kell kapcsolni. A likoxantin (1) esetében a krocetindial egyik végéhez ugyanazzal a partnerral (4), míg a másik véghez a megfelelő karbometoxi-csoport nélküli vegyülettel, a jól ismert geranil-trifenil-foszfónium-bromiddal (5) visszük rá a megfelelő végcsoportokat. A szintézis érdekessége, hogy a hidroxil-funkciókat karbometoxi-csoport segítségével építjük be a molekulákba, melyekből csak a kondenzáció után, hidrides redukcióval alakítjuk ki a primer hidroxilcsoportokat.

Az említett kulcsfontosságú (7-karbometoxi-3-metil-okta-2,6-dienil)-trifenil-foszfónium-bromidot (4) a norvég kutatócsoport akroleinből (6) építette fel. Az akroleint etanolban, katalitikus mennyiségű *p*-toluolszulfonsavval dietilacetállá (7) alakították, amely acetaldehiddel, nyomás alatt, dibenzoil-peroxid jelenlétében levulinaldehid-diacetált (8) eredményez. Horner-reakcióval, a levulinaldehid-dietil-acetálból (8) etil-(dietil-foszfono-acetát) segítségével a (9) α, β-telítetlen észter építhető fel (*cisz-* és *transz* izomerek keveréke), melyet $LiAlH_4$-del a megfelelő alkohollá (10) redukáltak. Minthogy a szabad alkohol acetál-csoportjának hidrolízise mellékreakciók miatt nem járt sikerrel, először ecetsav-anhidriddel előállították az acetátot (11), melyet azután sikerült könnyedén a megfelelő aldehiddé (12) hidrolizálni (68%). Az így nyert aldehid karbometoxi-etiliden-trifenil-foszforánnal kondenzálva, Wittig-reakcióban, 67%-os termeléssel (*cisz-* és *transz*), egy újabb α,β-telítetlen észterhez (13) vezetett, amelyből részleges hidrolízissel a megfelelő hidroxi-karbonsavészterhez (14) jutottak. A hidroxi-karbonsavésztert végül, metilén-kloridban, trifenil-foszfónium-bromid feleslegével a kívánt Wittig-sóvá alakították (4).

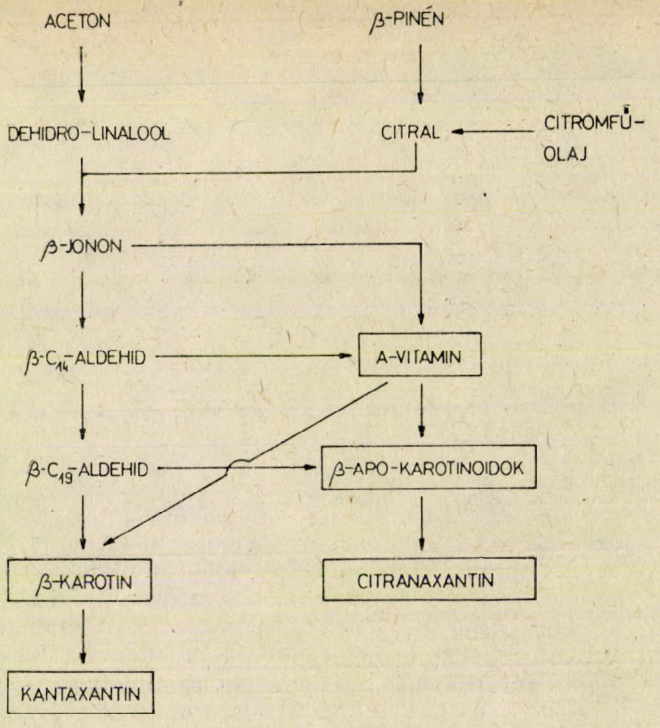
A kulcsvegyület szerepét betöltő Wittig-sóból (4) a reakcióelegyben felszabadított foszforán



11a ábra. A likoxantin és likofill szintézise [37]



11b ábra. A likoxantin és likofill szintézise [37]



12. ábra. A Hoffmann—La Roche ipari szintéziseinek vázlata, Isler szerint.[4]

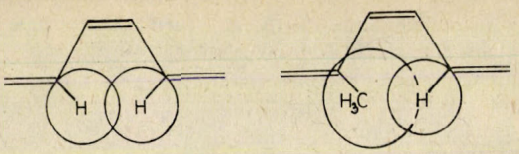
krocetindiallal (3) kondenzálva, 32%-os termeléssel, a C_{30}-monoaldehidet (15), ill. 2%-os termeléssel, kétszeres kondenzációval, a C_{40}-diesztert (16) adta. A dieszterből $LiAlH_4$-es redukcióval, 76%-os termeléssel, likofillhoz (2) jutottak, míg a C_{30}-monoaldehid geranil-trifenil-foszforánnal (5), kvantitatíve kondenzálódva, a karbometoxi-likoxantin analógjához (17) vezetett. Ezt $LiAlH_4$-del redukálva, a likoxantin (1) 79%-os termeléssel képződött. Talán megemlíthető még, hogy a likofillt (2) is célszerűbb a C_{30}-monoaldehidből (15) a karbometoxi-partner (4) külön lépésben előállított (tehát nem a Wittig-sóból a reakcióelegyben felszabadított) foszforánja segítségével előállítani, mert ilyenkor a termelés eléri a 60%-ot. (Amint említettük a Wittig-só kétszeres kondenzációja eredetileg csak 2%-os termeléssel járt!)

Ipari szintézis

A-provitamin szükségletünk legfontosabb forrása a β-karotin. A karotinoidok mint természetes színezőanyagok is egyre keresettebbek az élelmiszeriparban. A növekvő népesség karotinoid szükségletét azonban a természetes források egyre kevésbé képesek fedezni, s így a kereskedelmi igény révén az elmúlt évtizedben kifejlődött a karotinoidok ipari szintézise is. (A Hoffman-La Roche és a BASF 5 karotinoidot állít elő ipari méretben.) Az ipari szintézisek gazdaságossági és környezetvédelmi szempontokat véve figyelembe, laboratóriumi szintézisekből indulnak ki [18, 38].

Az iparban szintén a Wittig-kondenzáció a legkedveltebb olefinezési módszer, annak ellenére, hogy sokszor nehéz a trifenil-foszfin-oxidot a termékektől elválasztani és elég költséges a trifenil-

*Egyelőre még a *cisz-transz* nómenklatúra használatos



13. ábra. A polién-lánc sztérikusan gátolt és nem gátol kettős kötései

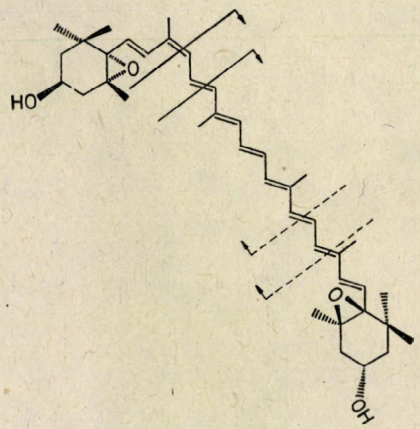
-foszfin regenerálása is trifenil-foszfin-oxidból. A karotinoidok ipari szintézisében szerepet játszó fontosabb kulcsvegyületeket és nyersanyagokat a 12. ábra foglalja össze.

Sztereokémia

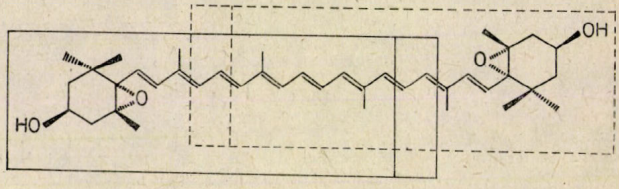
A karotinoidok sztereokémiája három részből tevődik össze: geometriai izoméria a szén-szén kettős kötéseknél [40], királis csoportok abszolút konfigurációja és konformációs viszonyok a szén-szén egyszeres kötéseknél.

*Geometriai izoméria**

A karotinoidok geometriai izomériája felé igazán akkor fordult a figyelem, amikor kiderült, hogy a gerincesek látásmechanizmusában a látóbíbor prosztétikus csoportja a retinal egyik *cisz* izomerje



Violeoxantin



Violaxantin

14. ábra. A violaxantin és violeoxantin kíméletes lebontása

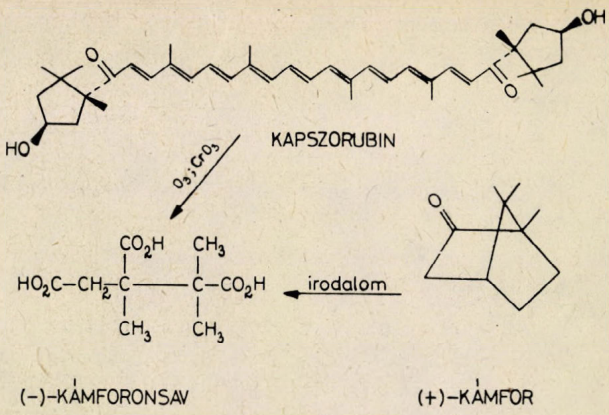
2. táblázat

A violeoxantin metilcsoportjainak ^{13}CMR-kémiai eltolódásai (δ_{TMS}-0) kloroformban [43]

Megnevezés		1-metilek		5-metil	9-metil	13-metil
9-*cisz*-A-vitamin-acetát		29,0		21,9	20,7	12,7
13-*cisz*-A-vitamin-acetát		29,0		21,8	12,7	21,0
Violeoxantin	*transz*-oldal	24,9	28,7	20,0	12,8	13,1
	cisz-oldal	24,9	29,7	20,0	21,1	13,1

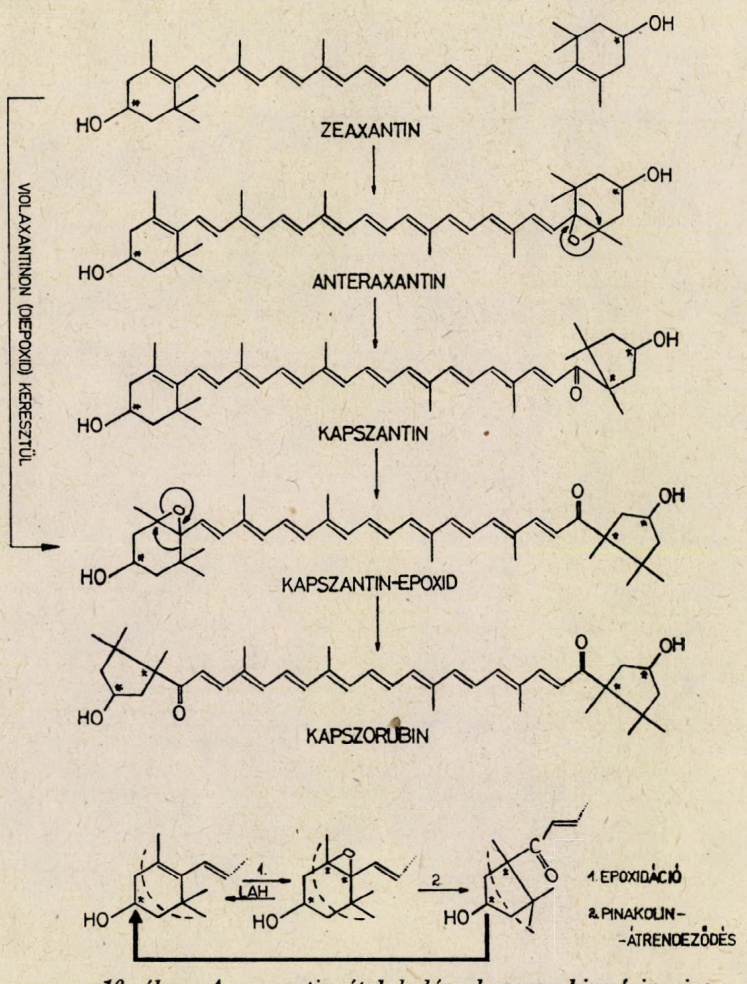
[40, 41]. A C_{40}-es karotinoidoknál elméletileg fellépő *cisz* izomérek száma igen nagy, a 11 kettős kötést tartalmazó likopinnál pl. 1056. *Pauling* [42] 3 évtizeddel ezelőtt már rámutatott arra hogy a poliénláncban *cisz-transz* izomerizáció szempontjából vannak sztérikusan gátolt kettős kötések. A metil-szubsztituált kettős kötések és a centrális kettős kötés nem gátolt, a diszubsztituált kettős kötések (7,11,11′,7′) azonban gátoltak (13. ábra). A likopinnál így csak 72 *cisz*-izomer lehetséges, eddig mintegy 40-et izoláltak.

A karotinoidok geometriai izomériája köréből csupán egyetlen kérdést ragadunk ki: hogyan lehet a *cisz* helyzetű kettős kötések helyét megállapítani? Nézzük a sárga árvácska főkarotinoidjának, a violeoxantinnak a példáját, amelyben csak egyetlen *cisz* kettős kötés van (14. ábra). A violeoxantin a *csupa-transz*-violaxantin *monocisz* izomerje; reverzibilisen egymásba izomerizálhatók. A *monocisz*-

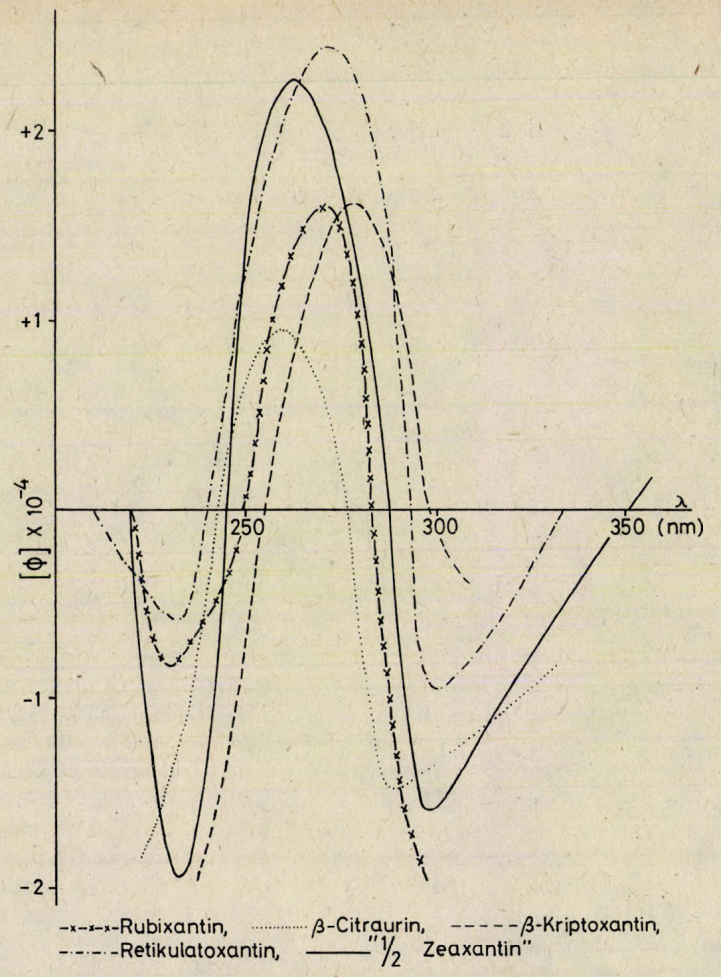


15. ábra. A kapszorubin és (+)-kámfor sztereokémiai kapcsolata

szerkezetre a hipszokróm eltolódás mértéke és a főmaximumnál 140 nm-rel rövidebb hullámhossznál levő *cisz-csúcs* kis extinkcióértéke utal [42]. A sztérikusan gátolt kettős kötések miatt csak a 9,13,15,13′ és 9′-s kettős kötéseknél lehet *cisz* konfiguráció. Minthogy a molekula szimmetrikus, a 9′-s és 13′-s helyzetek azonosak a 9, 13-as helyzetekkel. A kérdés tehát röviden a következő: a violeoxantin 9-, 13-, vagy 15-*mono-cisz*-violaxantin-e? A kérdés ^{13}CMR-spektroszkópiával megoldható. A *monocisz*-violeoxantin ^{13}CMR-spektruma



16. ábra. A zeaxantin átalakulása kapszorubinná in vivo



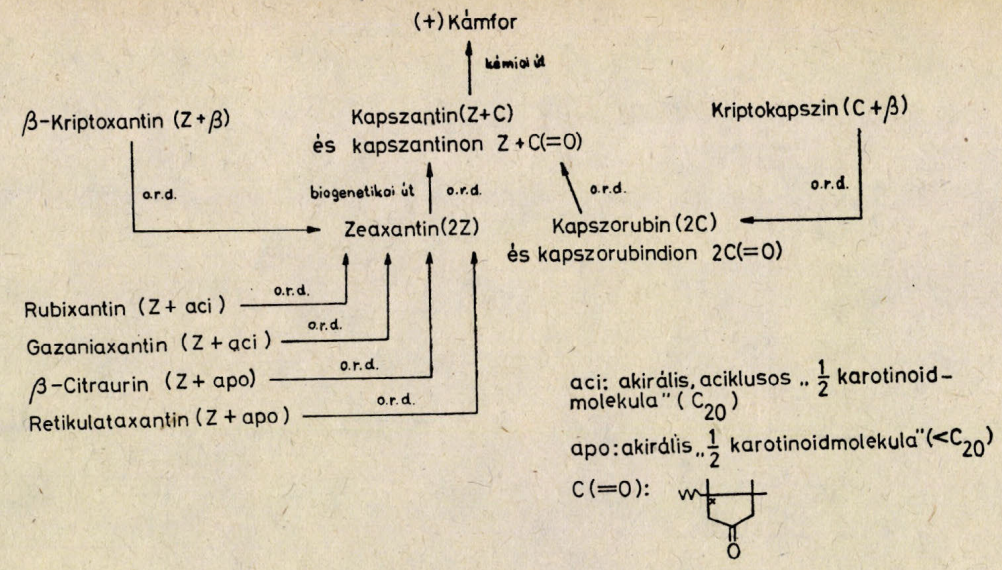
17. ábra. Néhány relatív konfiguráció meghatározása

a sp^3 tartományban gyakorlatilag megegyezik a *csupa-transz* violaxantinéval, az sp^2 tartományban azonban szignifikáns eltérés van. A 9- és 13-*monocisz* A-vitamin-acetátok (szintetikus termékek) ^{13}CMR-spektrumával való összehasonlítás kétségtelenné teszi a violeoxantin egyetlen *cisz* kettős kötésének 9-es helyzetét (2. táblázat) [43].

Hasonló eredményre vezet az oxidatív lebontás is (12. ábra). A *csupa-transz* violaxantin szimmetrikus felépítésénél fogva, óvatosan vezetett oxidációnál, mindkét molekulavégről csak *csupa-transz* C_{27}- és C_{25}-epoxi fragmentumot, pontosabban C_{27} és C_{25}-epoxi-aldehidet szolgáltat. A *monocisz*-violeoxantin az egyik oldalról ugyancsak *csupa-transz* C_{27}- és C_{25}-epoxi-aldehidet, a másik oldal azonban a megfelelő *monocisz* fragmentumokat eredményezi. Ezek a fragmentumok csak a *cisz* kettős kötés 9-es helyzetével magyarázhatók [44].

Abszolút konfiguráció

A karotinoidok abszolút konfigurációjának vizsgálata a kapszorubin kámforonsavas lebontásával indult meg [45, 46]. A kapszorubin ozonizálásával kombinált krómsavas lebontásnál nyert kámforonsav forgatóképességéből a kapszorubin 5-ös szénatomjának (amelyet a belőle képződő kámforonsav tartalmaz) a konfigurációjára lehetett következtetni (15. ábra). Az irodalomból ismert volt ugyanis [47], hogy a (+)-kámfor, melynek abszolút konfigurációját röntgendiffrakcióval már meghatározták, (−)-kámforonsavvá bontható le. Így nyilvánvaló, hogy a (−)-kámforonsav konfigurációja, mely a kapszorubinból keletkezik, megegyezik a (+)-kámforéval, azaz *R*. Ez a kapszorubin —(−)-kámforonsav—(+)-kámfor lánc a köldökzsinór, mely a karotinoidok konfigurációviszonyítását a terpéncsaládhoz fűzi (16. ábra). A kapszorubin 5-ös szénatomjának *R*-konfigurációjából és egyetlen kiragadott tényből, hogy a kapszorubin ciklopentángyűrűjéhez kapcsolódó kromofor karbonilcsoportja és ugyancsak a ciklopentángyűrűn, γ-helyzetben levő hidroxilcsoport között nincs hidrogénkötés, következik a hidroxilcsoport és kromofor *transz* térállása, ill. továbbmenőleg a hidroxilcsoporthoz kapcsolódó 3-as szénatom *S*-konfigurációja [48]. Figyelembe véve továbbá a növényanalitikai adatokat (16. ábra), kétségtelen, hogy a kapszorubin a violaxantinból keletkezik *pinakolin*-átrendeződéssel, a violaxantin pedig zeaxantinból *epoxidációval*. Mind a *pinakolin*-átrendeződés, mind az *epoxidáció* során a kapszorubin 3-as, *S*-konfigurációjú szénatomjának a kötésrendszere érintetlen marad, tehát a rendkívül elterjedt zeaxantin 3-as szénatomjának is azonos kell hogy legyen a konfigurációja a kapszorubin 3-as szénatomjáéval.

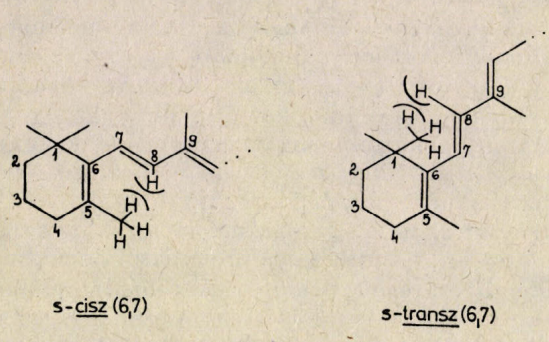


18. ábra. A zeaxantin-kapszorubin csoport konfigurációs kapcsolata

A zeaxantin a kiroptikai vizsgálatoknál széles körben alkalmazható viszonyítási alapnak bizonyult [16]. A 17. ábrából látható pl. hogy a rubixantinnak, β-citraurinnak, β-kriptoxantinnak és retikulataxantinnak hasonló jellegű ORD-görbéi vannak. Az említett karotinoidok szerkezetéről csak annyit, hogy mindegyikük egy „1/2 molekula" zeaxantint tartalmaz és a molekulák másik fele akirális. Tehát molekulájukban csak egyetlen királis szénatom van, mely strukturálisan teljesen azonos az 1/2-zeaxantinéval, de konfigurációja lehet *R* és *S* is. Amint látjuk, az ORD-görbék jól egyeznek az 1/2 zeaxantin görbéjével; azonosak a *Cotton*-effektusok. Egyértelmű tehát a konklúzió: az említett karotinoidok is *S*-konfigurációjúak. Az eddigiek összefoglalásaként a 18. ábra egy korrelációs családfát mutat be [16].

Konformáció

Az aciklusos *csupa-transz* karotinoidok fényabszorpciós tulajdonságai egyértelműen arra utalnak (5. ábra), hogy a polién-lánc lényegileg planáris, s az egyszeres kötések *s-transz* konformációjúak. Így a π-orbitálok jól átfedik egymást, és a π-elektronok delokalizálódnak. A β-ciklohexenil végcsoportnál azonban, pl. a β-karotinnál a szterikus akadályozottság miatt a β-ciklohexenil-gyűrű síkja ferde a kromofor síkjára. A β-karotin abszorpciós maximumai 24 nm-rel rövidebbek az azonos kromoforú likopinénál. A szterikus akadályozottság az 5-ös CH_3-csoport és a 8-as H-atom közötti kölcsönhatás következménye. Ha ezt megszüntetjük, a koplanaritás elé nem gördül akadály és batokróm eltolódás áll elő (19. ábra). Szépen illusztrálható ez az alloxantin példáján. Az alloxantin a zeaxantintól abban különbözik, hogy a 7-8,7'-8' kettős kötések helyén acetilén funkciók vannak. Az acetilén-kötés geometriájánál és természetesen a 8-as H-atom „hiányánál" fogva az említett akadályozottság megszűnik és a gyűrűben levő kettős kötés planáris helyzetbe kerülve, batokróm eltolódást okoz. Ez a hatás kompenzálja az acetilénkötés egyébként ismert hipszokróm effektusát. Így válik érthetővé, hogy az alloxantin abszorpciós maximumai gyakorlatilag azonosak a zeaxantinéval. Megszűnhet ez a térbeli akadály akkor is, ha a β-karotinban a β-ciklohexenil gyűrűket hasonlóan szubsztituált kisebb tagszámú ciklopentil gyűrűkre cseréljük ki. Ez a vegyület természetben is előforduló aktinioeritrin, amelyben a kromofor koplanáris, teljes a delokalizáció.

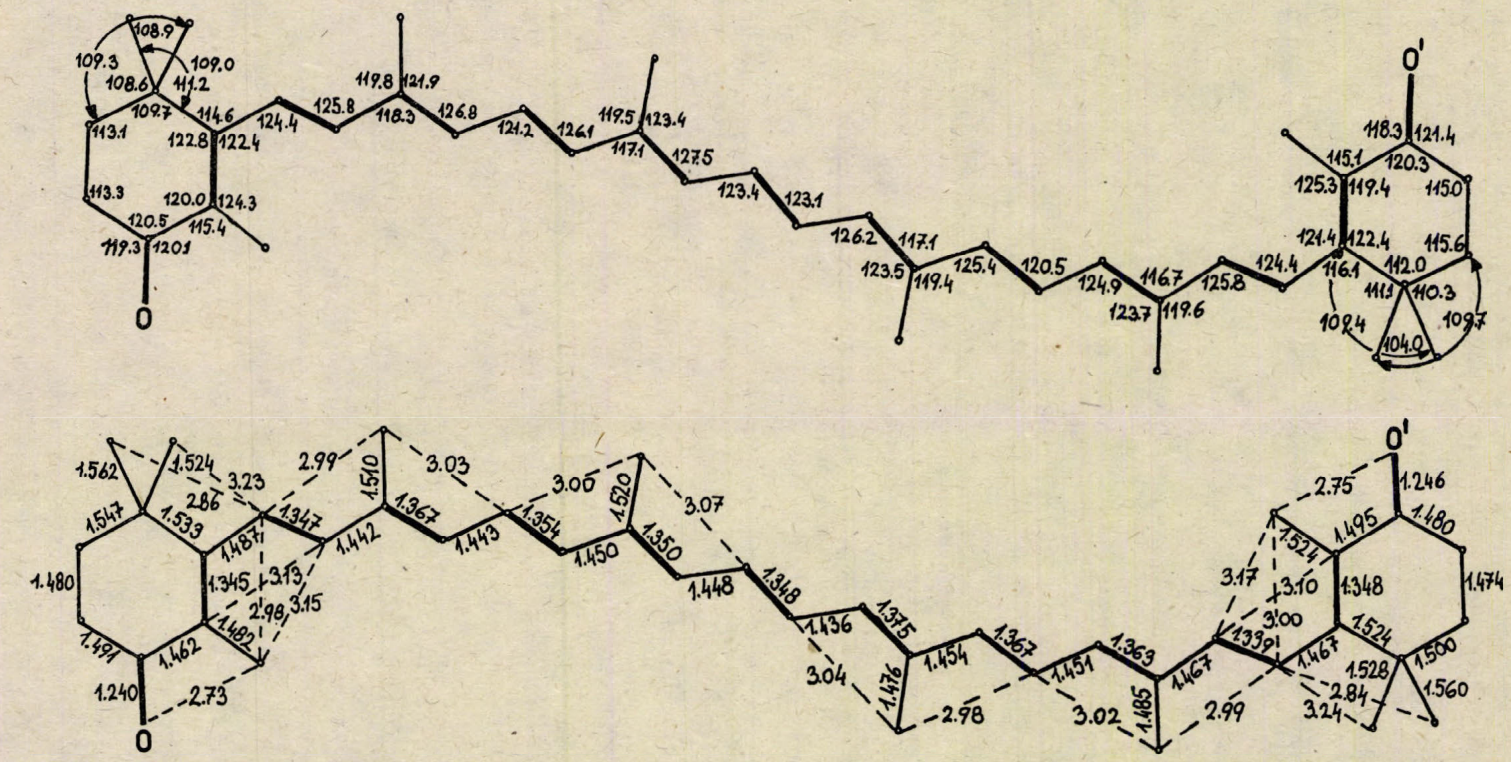


19. ábra. Szterikus kölcsönhatás a β-végcsoport és a polién-lánc között

A β-karotinban a tipikus félszék konformációjú β'-ciklohexenil gyűrűkhöz a kromofor a C_6-C_7 szigma kötéssel kapcsolódik, mely *s-cisz* konformációjú. Modell vegyületek PMR-spektrumának tanulmányozása, a hosszútávú spin-spin-csatolások értékei és az NOE (nukleáris *Overhauser*-effektus) módszer eredménye arra utal [49], hogy az *s-cisz* kötésnél a β-ciklohexenilgyűrű és kromofor síkja mintegy 30—70°-os szöget zár be.

A legtöbb konformációra utaló adatot a röntgendiffrakciós vizsgálatok szolgáltatják. A tapasztalatok arra utalnak, hogy a kristályrácsban nagyjából hasonló konformációs viszonyok uralkodnak, mint az oldott „szabad" molekuláknál. Mintegy 7 karotinoid röntgendiagramja áll rendelkezésünkre.

A 20. ábra a triklin-rendszerben kristályosodó



20. ábra. A kantaxantin (4,4'-diketo-β, β-karotin) kötéstávolságai és vegyértékszögei, Bart és MacGillavry szerint [50]

kantaxantin (4,4′-diketo-β,β-karotin) diffrakciós képét mutatja. Amint látható, a korábbi feltételezésekkel ellentétben, a kötéshosszak a kromoforban nem közelítenek egy középérték felé; az egész polien-láncon végigvonul egy hosszabb (1,4$_5$ Å) egy rövidebb (1,3$_5$ Å) kötéshossz. A *csupa-transz* zegzugos polienlánc azonban nem egyenes mentén vonul. A polien-láncban a metilcsoportokkal szembeni szögek szignifikánsan kisebbek 125°-nál és ilymódon a C_9, C_9, C_{13} és C_{13}, kettős kötésekkel szembeni vegyértékszögek megnőnek. Ez azt eredményezi, hogy a C_7 és C_{19}, C_{19} és C_{11}, C_{11} és C_{20}, C_{20} és C_{15} között a távolság 3 Å.

A zegzugos vonulat egy síkban futó S-alakú vonalat követ. (A zegzugos polién-lánc egyenes vonulata esetén az említett atomtávolságok 0,2 Åmel rövidebbek lennének [4].) Az S-hajlat valószínűleg a lánc-metilek és a $C_{11}C_{15}$ és C_{11}, C_{15}-ös szénatomokon levő hidrogénatomok közötti „non bonded" kölcsönhatások következménye. A kantaxantin két, gyűrűben levő kettős kötésének és a kromofor szomszédos kettős kötésének síkja mintegy 54°-os szöget zár be (52° ill. 56°). Lényegében hasonlóak a viszonyok a β-karotin polien-láncában is.

Köszönetnyilvánítás

A dolgozat írásakor a szerző hálával gondolt néhai *Cholnoky László* és *B. C. L. Weedon*[2] professzorokra, akik a karotinoid-kémia klasszikus, ill. modern módszereibe bevezették. Köszönetét fejezi ki továbbá *dr. Tóth Gyula*[1], *dr. Baranyai Márta*[1] és *dr. Molnár Péter*[1] munkatársaknak lelkiismeretes és szakszerű munkájukért. — A dolgozatban közölt ^{13}CMR-felvételért és értékeléséért *dr. Radics Lajosnak*[3] és a nagynyomású folyadékkromatográfiás elválasztásért *dr. Ohmacht Róbertnek*[1] és *Matus Zoltánnak*[1] tartozik köszönettel.

[1] POTE Kémiai Intézet, Pécs.
[2] Queen Mary College, University of London.
[3] KKKI, NMR-Laboratórium, Budapest.

A kézirat beérkezett: 1978. szept. 19.

IRODALOM

[1] *Zechmeister, L.:* Carotinoide. Berlin, Springer, 1934.
[2] *Karrer, P.—Jucker, E.:* Carotenoide. Basle, Birkhäuser, 1948.
[3] *Karrer, P.:* Fortschr. Chem. Org. Naturst. *5*, 1 (1948).
[4] *Isler, O.:* Carotenoids. Basel, Birkhäuser, 1971.
[5] *Goodwin, T. W.:* Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments. London, Academic Press, 1976.
[6] IUPAC Comission on the Nomenclature of Biological Chemistry: J. Amer. Chem. Soc. *82*, 5583 (1960).
[7] IUPAC Comission on the Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Comission on Biochemical Nomenclature, Rules for the Nomenclature of Carotenoids, Information Bulletin: Pure Appl. Chem. 1972.
[8] *Curl, A. L.:* J. agric. Fd. Chem. *10*, 504 (1962).
[9] *Schwieter, U.—Englert, G.—Rigassi, N.—Vetter, W.:* Pure Appl. Chem. *20*, 365 (1969).
[10] *Weedon, B. C. L.:* Fortschr. Chem. Org. Naturst. *27*, 81 (1969).
[11] *Liaaen-Jensen, S.—Jensen, A.:* Progr. Chem. Fats Other Lipids. *VIII.*, 129 (1965).
[12] *Enzell, C. R.:* Pure Appl. Chem. *20*, 497 (1969).
[13] *Kjosen, H.—Liaaen-Jensen, S.—Enzell, C. R.:* Acta Chem. Scand. *25*, 85 (1971).
[14] *Granger, P.—Maudinas, B.—Herber, R.—Villoutreix, J.:* J. mag. Res. *10*, 43 (1973).
[15] *Moss, G. P.:* Pure Appl. Chem. *47*, 97 (1976).
[16] *Bartlett, L.—Klyne, W. P.—Mose, P. M.—Scopes, P. M.—Galasko, G.—Mallams, A. K.—Weedon, B. C. L.—Szabolcs, J.—Tóth, Gy.:* J. Chem. Soc. C. *1969*, 2527.
[17] *Sterling, C.:* Acta cryst. *17*, 1224 (1964).
[18] *Isler, O.:* Experientia *33*, 555 (1977).
[19] *Isler, O.—Huber, W.—Ronco, A.—Kofler, M.:* Helv. Chim. Acta *30*, 1911 (1947).
[20] *Karrer, P.—Eugster, C. H.:* Helv. Chim. Acta *33*, 1172 (1950).
[21] *Inhoffen, H. H.—Siemer, H.:* Fortschr. Chem. Org. Naturst. *9*, 1 (1952).
[22] *Isler, O.—Lindlar, H.—Montavon, M.—Rüegg, R.—Saucy, G.—Zeller, P.:* Chem. Soc. Spec. Publ. *4*, 47 (1956).
[23] *Pommer, H.:* Angew. Chem. *72*, 911 (1960).
[24] *Weedon, B. C. L.:* Chem. in Britain *3*, 424 (1967).
[25] *Weedon, B. C. L.:* Pure Appl. Chem. *14*, 265 (1967).
[26] *Weedon, B. C. L.:* Pure Appl. Chem. *20*, 531 (1969).
[27] *Weedon, B. C. L.:* Pure Appl. Chem. *47*, 161 (1976).
[28] *Makin, S. M.:* Pure Appl. Chem. *47*, 173 (1976).
[29] *Fischli, A..—Mayer, H.:* Helv. Chim. Acta *58*, 1492 (1975)
[30] *Davies, J. B.—Jackman, L. M.—Siddons, P. T.—Weedon, B. C. L.:* J. Chem. Soc. C. *1966*, 2154.
[31] *Surmatis, J. D.—Ofner, A.:* J. Org. Chem. *26*, 1171 (1961).
[32] *Surmatis, J. D.:* U.S. Pat. 3,478,104 (1969).
[33] *Würsch, J.—Schwieter, U.:* Helv. Chim. Acta *39*, 1067 (1956).
[34] *Eidem, A.—Liaaen-Jensen, S.:* Acta Chem. Scand. B. *28*, 273 (1974).
[35] *Zechmeister, L.—Cholnoky, L.:* Ber. *69*, 422 (1936).
[36] *Cholnoky, L.—Szabolcs, J.—Waight, E. S.:* Tetrahedron Letters *1968*, 1931.
[37] *Kjosen, H.—Liaaen-Jensen, S.:* Acta Chem. Scand. *25*, 1500 (1971).
[38] *Schwieter, U.—Isler, O.:* Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. 3rd Ed. *18*, 225. Munich, Urban and Schwarzenberg, 1967.
[39] *Kienzle, F.:* Pure Appl. Chem. *47*, 183 (1976).
[40] *Zechmeister, L.:* Cis-trans Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolyenes. Vienna, Springer, 1962.
[41] *Wald, G.:* Nature *219*, 800 (1968).
[42] *Pauling, L.:* Fortschr. Chem. Org. Naturst. *3*, 203 (1939).
[43] *Moss, G. P.—Szabolcs, J.—Tóth, Gy.—Weedon, B. C. L.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *87*, 301 (1975).
[44] *Szabolcs, J.:* Pure Appl. Chem. *47*, 147 (1976).
[45] *Cholnoky, L.—Szabolcs, J.:* Experientia *16*, 483 (1960).
[46] *Faigle, H.—Karrer, P.:* Helv. Chim. Acta *44*, 1904 (1961).
[47] *Freudenberg, K.—Lwowski, W.:* Ann. Chem. *594*, 76 (1955).
[48] *Barber, M. S.—Jackman, L. M.—Warren, C. K.—Weedon, B. C. L.:* J. Chem. Soc. *1961*, 4019.
[49] *Cholnoky, L.—Györgyfy, K.—Nagy, E.—Pánczél, M.:* Nature *178*, 410 (1956).
[50] *Bart, J. C. J.—MacGillavry, C. H.:* Acta Crystallogr., Sect. B. *24*, 1569 (1968).

РЕЗЮМЕ

Автором рассмотрен период развития химии каротиноидов за прошедшие 3 десятилетия, с 50-ю литературными ссылками. Особое внимание посвящено роли спектроскопических методов в структурных и стереохимических исследованиях, а также и методу синтеза каротиноидов. В сообщении обсуждены вопросы и номенклатуры, изоляции, промышленных синтезов и биосинтеза.

SUMMARY

A general review, with 50 references, is given about the development of the field of carotenoids during the past three decades. Attention is directed to the use of spectroscopic techniques for structural and stereochemical studies and to synthetic methods in the field of carotenoids. Nomenclature, isolation, technical syntheses and biosynthesis are also touched upon.

Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) születésének kétszázadik évfordulójára

SZABADVÁRY FERENC*



Egy-egy tudomány legmagasabb csúcsaira kevesen jutnak fel. *Berzelius* kétségtelenül feljutott a kémia legmagasabb ormára. Egy kézen meg lehetne számolni azokat, akik e tudomány sok évszázados fejlődése során vele azonos nagyságrendűt alkottak. A kémikus még napjainkban is naponta olyasmiket alkalmaz — elméletben és gyakorlatban egyaránt —, amiket *Berzelius* alkotott meg, vagy vezetett be. Születésének 200. évfordulóján nagyon indokolt, hogy a mai kémikusok visszapillantsanak működésére, életére.

Életrajzi adatok

Berzelius akkor született, amikor hazája, Svédország nagyon szegény volt. Évszázadon át erejét felülmúló nagyhatalmi szerepet játszott Európában, amibe belebukott. Amire felnőtt, ügyes királyai szinte észrevétlen felszámolták a feudalizmust és elindították az országot a polgári fejlődés lassú útján, miután belebonyolódott Európa Napoleon elleni háborújába. Azóta se volt több háborúja. Az ipari forradalom következtében megnőtt a világban a vas iránti kereslet. Svédországnak nagyon sok vasérce volt. A bányászat, kohászat és ezekhez kapcsolódóan az analitikai kémia már a XVIII. században jelentősen fejlődött az országban.

* Országos Műszaki Múzeum, Budapest

Berzelius 1779. aug. 20-án született Väfversundában. Apja tanító volt, már 1783-ban meghalt. Anyja csakhamar férjhez ment egy sokgyermekes lelkészhez, 1787-ben szintén meghalt. *Berzelius* árván maradt. Mostohaapjánál, majd nagybátyjánál nevelkedett. E család ..." bár istenfélő volt, de a ház asszonya már korán és sokszor lerészegedett és nem egyszer közölte, hogy csekély örökségem egyáltalán nem fedezi ellátásom költségeit" — írta *Berzelius* visszaemlékezéseiben. „Ha gyermekkorról volt szó, sohasem oszthattam mások örömteli visszaemlékezéseit" — írta egy más helyen. *Berzelius* 1793-ban beiratkozott a linkönpingi gimnáziumba, tanulmányai költségeit nagyrészt házitanítóskodásból fedezte. Beiratkozott azután az ősi upsalai egyetem orvoskarára. Bár egy év múlva tanulmányait anyagi okokból meg kellett szakítania, később sikerült szerény ösztöndíjhoz jutnia. Már tanulmányai során elsősorban a kémia kötötte le érdeklődését. 1802-ben orvosi oklevelet nyert. A stockholmi Collegium Medicumban, egy katonai felcserképző iskolában vállalt tanársegédi állást. Megélhetési okokból emellett hatósági orvosi állást is vállalt. Közben kutatott, szüntelenül. Annyi ideje azonban volt, hogy társával megpróbáljon egy ecetüzemet létesíteni. „Sajnos sem ő, sem én nem láttunk soha azelőtt ecetgyárat... A mi gyárunkban az ecetsav szerfelett lassan képződött és nem lett elég erős" — írta erről később ironikusan, miután tönkrementek és társa Oroszországba szökött, rá meg 1000 tallér adósság maradt, amelyet sok évig nyögött.

1807-ben ő lett a kémiaprofesszor a felcseriskolán, melyet a háború idején orvosképző főiskolává szerveztek át. (Ez a mai Karolinske Institutet amelyik évente odaítéli az orvosi Nobel-díjakat.) A fiatal tudós közben kezdett hírnévhez jutni. 1808-ban a Svéd Tudományos Akadémia tagjává választotta, 1820-ban titkára lett. A királytól 1818-ban nemesi címet kapott. Sokat utazott külföldön, személyes ismeretségben állt Európa vezető tudósaival, amiben nagy nyelvtudása (németül, angolul, franciául tudott) hasznos segítője volt. Később megpróbált egy újabb ipari vállalkozást, betársult egy kénsavgyárba, amelyik csakhamar leégett. A gyárból a kémia fejlődése húzott hasznot: annak iszapjában, tehát saját tulajdonában fedezte fel a szelént. 1832-ben főiskolai nyugdíjazását kérte, hogy csak a tudományos kutatásnak élhessen. Ez addig teljesen lekötötte napjait. Reggel 6-tól este 11-ig kísérletezett vagy írt, vagy előadott, szóval hivatásában munkálkodott.

Sok elismerés, megtiszteltetés érte. Ezeknek nem tulajdonított túlzott jelentőséget. „Annyi kitüntetésem van, hogy ellepné kabátom; jókora derültséget okoznék, ha így csilingelve jelennék meg valamely tudományos fórumon" — írta. Bár

ifjúkorában egyszer azt írta, hogy nem fog megnősülni, hogy a családdal járó kicsinyes mindennapi gondokat elkerülje s azok ne akadályozzák tudományos munkájában, ezen elhatározásához csak 57 éves koráig maradt hű. 1835-ben megnősült, felesége akkor 24 éves volt. Házasságát kissé zavartan adta barátai tudtára. Így írt pl. *Liebignek:* „Az agglegény élete, különösen idősebb korban, sápadt és örömtelen. Kezdtem közömbös lenni az élet iránt. Ez igen kellemetlen állapot, melyet azonban le lehet küzdeni, ha az ember megházasodik. Menyasszonyom, koromhoz képest kissé fiatal, még nem töltötte be 25. esztendejét. De több esze van, mint a legtöbb öreg nőnek és ez remélem pótol legalább egy évtizedet." A házasság alkalmából *Berzelius* bárói rangot kapott a királytól. Az evvel adományozott címerben egy laboratóriumi mérleg, egy fáklya s az orvosi kígyó látható. Ezentúl inkább már csak figyelte (és bírálta) a tudományt, mint művelte. „Gyakran nagyon szép elgondolások jutnak eszembe, de ahelyett, hogy mint azelőtt, félnék attól, hogy valaki megelőz a vizsgálatokkal, inkább azt kívánom, bárcsak valaki elvégezné őket. Szenvedélyesen szeretném tudni az eredményt, anélkül, hogy rá tudnám magam arra szánni, hogy saját munkával jussak hozzá... Ez nem más, mint az öregség jele és azt hiszem, előbb-utóbb minden természetkutató így jár"... — írta 1837-ben rezignáltan, s valószínűleg minden korok tudósaira érvényesen. Utolsó éveiben agyvérzés érte s lábaira megbénult. 1848. aug. 7-én hunyt el.

Munkamódszer és működés

Sem előtte, sem azóta kémikusnak akkora tekintélye tudományában nem volt, mint *Berzeliusnak*. Dicsérete felemelt, bírálata pályákat tört ketté. Tekintélyének kétségtelenül saját eredményei adták legfontosabb alapját, továbbá „Jahresbericht"-jei. Ez az ún. referáló folyóiratok őse. 1821-től kezdve *Berzelius* évente feldolgozta annak az évnek kémiai-ásványtani publikációit s egy, a Svéd Akadémia által kiadott évkönyvben ismertette őket. Ezt rögtön lefordították németre is. De nemcsak ismertette, hanem véleményezte is. S a szerzők Európa-szerte aggódva várták, hogy fog nyilatkozni munkájukról a „nagy öreg". Nem mindig volt igazságos és méltányos. Hasznos elméletekkel gazdagította pályája delelőjén a kémiát. Aztán, mint a tudományban mindig, eljárt felettük az idő. Mint a tudósok többnyire, ő sem tudott ebbe belenyugodni. Tényekkel szemben szenvedélyes szavakkal védte saját nézeteit s bírálta az újakat hangoztatókat. Sokan egyre nyomasztóbbnak érezték tekintélyét. *Liebig* így panaszkodott róla egy levelében *Wöhlernek* 1839-ben: „Szomorú látni, hogy az éltető tűz miként alszik el benne fokról fokra... Egy marék hamu elég ahhoz, hogy megszűnjön! pislákolni... Miért nem vonul vissza (tudniillik *Berzelius*) és adja át az arénát olyanoknak, akik még nyerhetnek azon?"

Berzelius többnyire egyedül dolgozott, később maga mellé vett laboratóriumában rövidebb-hosszabb időre egy-egy tanítványt. Az egyik ilyen tanítvány, *Wöhler*, visszaemlékezéseiben leírta laboratóriumát és munkakörülményeit. „Alig tudtam kivárni másnap reggel azt az időt, amelyet illőnek ítéltem Berzelius felkeresésére. Barátságosan fogadott, mondván, hogy már régóta várt. A legtökéletesebb német nyelven beszélt. Amikor laboratóriumába vezetett, úgy éreztem, mintha álmodnék, kételkedvén abban, hogy valóban igaz, hogy e klasszikus helyiségbe, vágyaim netovábbjába kerülök. Másnap már dolgozni kezdtem. Személyes használatomra kaptam egy platinatégelyt, egy mérleget súlyokkal, egy mosópalackot és mindenekelőtt meghagyta nekem, hogy készítsek egy forrasztócsövet, melynek használatát igen fontosnak tartotta. Ám a szeszt az égőkbe és olajat az üvegfúvóasztalhoz már saját költségemen kellett vennem; a közönségesebb vegyszereket és üvegholmikat közösen használtuk, de pl. vérlúgsót egész Stockholmban nem lehetett kapni. Lübeckből kellett hozatnom. Egyedül voltam akkoriban a laboratóriumban vele, előttem *Mitscherlich* és *Rose* voltak, utánam *Magnus* jött. A laboratórium két közönséges szobából állott a lehető legegyszerűbb berendezéssel, sem kemence, sem fülke, sem víz- vagy gázvezeték nem volt. Az egyik szobában két közönséges hosszú fenyőfaasztal állott; az egyiknél *Berzelius* dolgozott, a másiknál én. A falakon pár polc kémszerekkel, a szoba közepén üvegfúvóasztal és higanykád. A sarokban álltak a mérlegek, és egy nagy szekrény műszerekkel. A közeli konyhában, hol Anna főzött, volt egy kicsi, ritkán használt kemence és egy folytonosan fűtött homokfürdő. Volt még egy kis műhely esztergapaddal. *Berzelius* általában derűs volt, munka közben rendszeresen beszélt, szívesen mondott vicceket és hallgatta is azokat, kivéve amikor gyakori fejgörcse rájött. Ilyenkor néha napokra elzárkózott és nem jött le. Egyébként csak akkor hiányzott, ha elutazott, vagy amikor évente egyszer, több hétre elzárkózott íróasztalához s nagy halom folyóirat között évi beszámolóját írta. Elsőnek egy zeolitot adott nekem elemezni, de előbb megelemezte előttem, hogy módszerét és apró fogásait megmutassa. Ezután egy lievritet kaptam. Az elemzést addig kellett ismételnem, míg az eredmények meg nem egyeztek"...

Annyi mindent tett *Berzelius*, hogy egy rövid közlemény keretében reménytelen dolog tevékenységét részletesen ismertetni. Csak a legfontosabbakra térhetünk ki a kémia mai ágazatai szerint csoportosítva.

Általános kémia

Berzeliusnak kétségen kívül legjelentősebb alkotása az atomsúlyok megállapítása. *Dalton* atomelméletét a XIX. század első éveiben fejtette ki, s ekkor vezette be a relatív viszonyszám, az atomsúly fogalmát. Ezeket analitikai eredményekből igyekezett megállapítani. *Dalton* nem volt laboratóriumi ember, atomsúlyainak számszerű értékei nagyon rosszak voltak. Erre *Berzelius* gyorsan rájött és elhatározta, hogy ő ezeket pontosan fogja meghatározni, mégpedig úgy, hogy egyetlen korábbi analitikai eredményt se fog figyelembe

venni, minden analízist újra fog végezni. 1807-ben kezdett a munkához. 1814-ben jelentette meg első atomsúlytáblázatát, melyet a következő tíz évben még többször pontosított. 54 elem atomsúlyát állapította meg. Azóta sokan foglalkoztak atomsúly-meghatározásokkal, tovább pontosítottak, de az első tizedes értékig *Berzelius* értékeit nem kellett változtatni azóta sem. (Bár az előfordult, hogy egyes esetekben a helyes érték felét vagy kétszeresét adta meg, hiszen a vegyületben levő atomszám csak feltételezésen alapult.) *Berzelius* alapnak ugyan az oxigén = 100-at javasolta, de értékeit a *Dalton* által javasolt hidrogénatom-egység szerint is megadta.

Kémiai írásunk a vegyjeleken alapszik. A mai vegyjeleket ugyancsak *Berzelius* javasolta 1811-ben. Vegyjeleket a vegyületek összetételének jelölésére már *Lavoisier* javasolt, aztán *Dalton* is De egyik sem tudott megszabadulni gondolkodásában a sok ezeréves alkimista szimbólumoktól: mindegyikük különböző rajzos jeleket ajánlott. *Berzelius* tért át a betűjelekre s arra, hogy a betű mellé írt kis számmal (amelyet nem alul, hanem felül helyezett el) egyúttal az atomok számát jelölje a molekulában, így vegyi képletei a vegyület összetételének mennyiségi kifejezését tükrözték.

Szervetlen kémia

Berzelius fedezte fel a cériumot (1803), a szelént (1817) és a tóriumot (1828). A cériumot *Klaproth* tőle függetlenül is felfedezte és publikációja egy hónappal megelőzte *Berzeliusét*. Az elnevezésben viszont *Berzelius* javaslata lett a maradandó a *Klaproth* által adott ochroit név helyett.

Mint már említettük, a szelént saját kénsavgyárának kamaraiszapjában fedezte fel, ahol a kénsavat faluni piritből állították elő. Az elkülönített szelénessavból káliummal az elemi szelént is előállította. Egy addig ismeretlen ásványban — melyet később torit-nak nevezett el — fedezte fel a tóriumot, melyet káliummal ugyancsak fémállapotban sikerült előállítania.

Elsőnek *Berzelius* állított elő káliumos redukcióval cirkóniumot, szilíciumot, tantált (1824) és titánt (1825), melyek ásványaikban már korábban ismertek voltak. Az új elemeknek számos vegyületét is előállította és vizsgálta.

Analitikai kémia

Valószínűleg jogos a kijelentés, hogy *Berzelius* volt a súlyszerinti és forrasztócsöves analízis legnagyobb mestere. Az atomsúly-meghatározások igazolják ezt legkiválóbban — hiszen sok ezer vegyület összetételének pontos meghatározása képezte ezeknek alapját. Igen sok az olyan elválasztási módszer, amelyet ő írt le először. Részletesebben ezekre itt nincs mód kitérni. Tőle származik a hidrogén-fluorid alkalmazása szilikátok feltárásához, ill. a kovasavtartalomnak meghatározására. *Berzelius* az elsők között látta át a méterrendszer alkalmazásának előnyeit és ezt használta munkásságában. 1841-ben szemrehányást tett az angol kémikusoknak a régi, logikátlan és elavult mértékekhez való ragaszkodásuk miatt. Érdekes viszont hogy a még életében nagyobb analitikai jelentőséghez jutó titrimetriás módszereket végig ellenezte, csak praktikus, de nem tudományos vizsgálathoz alkalmazható módszernek tartotta őket. A szerves kémiai elementáranalízisben *Berzelius* Gay-Lussac módszerét tökéletesítette, amennyiben az égetésnél keletkező víz mennyiségét is mérte súly szerint, részben recipiensben, részben kalcium-kloriddal elnyeletve és így állapította meg a vegyület hidrogéntartalmát. *Liebig* az ő eljárását fejlesztette tovább. *Berzelius* üvegtechnikusként nagyon ügyes volt. A kémcső és a választótölcsér az ő találmánya.

Elektrokémia

Berzelius igen korán, 1803-ban kezdett kísérletezni az akkor alig 3 éve feltalált Volta-oszloppal. Megállapította, hogy elektromos áram hatására az oldott szervetlen vegyületek megbomlanak, részben a negatív, részben a pozitív pólus felé vándorolnak. (Függetlenül tőle és őt megelőzvén *Cruikshanks* Angliában ugyanezt megállapította.) 1808-ban *Berzelius* alkalmazta elsőként elektrolízishez a higanyt katódként. Higanykatód alkalmazásával sikerült alkálifémeket előállítania az amalgámokból. Elektrokémiai vizsgálatai vezették elektrokémiai-dualisztikus elméletének kidolgozására. Ez az elmélet bonyolultabb annál, mint amit általában gondolnak róla, s nincs is helyünk kimerítőbb ismertetésére. Alapgondolata, hogy minden elem atomja negatív *és* pozitív pólussal rendelkezik, de ezek közül az egyik túlsúlyban van. Az elemeket elektropoláros sorrendbe állította. A sorban az elem a nála előbbre levőkkel szemben elektropozitív, az utánuk következőkkel szemben elektronegatív. Az elektromos erők vonzása révén jönnek létre a vegyületek, melyek szükségszerűen tehát szintén negatív vagy pozitív elektromos túlsúllyal rendelkeznek s ennek megfelelően reagálhatnak tovább más vegyületekkel.

Mivel ez az elmélet az elektrolíziskor fellépő akkor megismert jelenségeket is értelmezni tudta, természetesen gyorsan elterjedt és évtizedekig uralkodó volt.

Szerves kémia

A szerves kémia *Berzelius* korában indult el önálló fejlődése útján, s a szerves vegyületek sok fejtörést okoztak a kémikusoknak. *Berzelius* tulajdonképpen az életerő-elmélet híve volt e téren, s ebben tanítványának és legjobb barátjának, *Wöhlernek* karbamidszintézise sem rendítette meg. (Igaz, hogy *Wöhler* maga sem adta fel az életerő elméletét azonnal.) Az egyre több megismert szerves vegyület persze nem viselkedett az elektrokémiai dualisztikus elméletnek megfelelően, *Berzelius* hiába akarta erre „késztetni" őket. A gyökelméletet még valahogyan össze tudta saját elméletével egyeztetni, a *Dumas* által megismert klórhidrogén szubsztitúciós jelenségeket már nem. Ezért *Berzelius* inkább az új felismeréseknek nem hitt, semmint saját elmélete korlátait ismerte

volna be. Vitáit nemegyszer személyeskedve folytatta. Sok tanulsággal jár e viták tanulmányozása, mert megmutatja, milyen rossz utakra viheti a legnagyobbakat is a tudományos elfogultság.

Gyakorlatban *Berzelius* keveset foglalkozott szerves kémiával. Ő fedezte fel a piruvinsavat és a tejsav képződését az izmokban. Azonos összetételű és atomszámú, de különböző tulajdonságú szerves vegyületek viselkedésbeli eltérését az atomok különböző helyzetével magyarázta. E vegyületek számára 1832-ben az „izomér" elnevezést javasolta. Valamivel később megkülönböztette ezektől a „poliméreket", olyan vegyületeket, melyeknek százalékos összetétele ugyan azonos, de „atomszámuk" (molekulasúlyuk) nem.

Irodalmi munkássága

A már említett évkönyvek egy-egy kötete 700—1000 nyomtatott oldal terjedelmű volt. Ezt 27 éven át évente megírta. „Lärbok i kemien" c. 6 kötetes tankönyve 1808—1818 között jelent meg először svédül. A könyvet németre, franciára, olaszra, spanyolra és hollandra fordították le. A német fordításnak egyedül öt kiadása jelent meg 1816—1856 között. Ezenfelül ásványtan-könyve jelent meg és egy könyve a forrasztócső analitikai alkalmazásáról. Mindegyik svédül, németül, franciául és angolul is. Ezenkívül mintegy 200 közleményt publikált. Ráért még kiadósan levelezni is Európa számos tudósával. Ami ebből előkerült, azt 6 nagy kötetben publikálta századunkban a svéd akadémia. Naplót is vezetett. Halála óta ebből különböző részletek megjelentek, továbbá önéletrajza is. Bámulatos irodalmi aktivitás! Ragyogó tollú író volt. Levelei, naplói élvezetes, sok humorral, iróniával átszőtt írások, maradandó jellemzései kornak és személyeknek.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 29.

РЕЗЮМЕ

К случаю 200-летного юбилея рождения Енс Якоб Берцелиуса описано его поприще, далее его сочинения в области общей, неорганической, аналитической, органической и Электрохимии, и оценена его литературная деятельность.

SUMMARY

On the occasion of the bicentenary of Berzelius his life and work in general, inorganic, analytical, electro- and organic chemistry has been reported.

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR
Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606 Postafiók 223. Telefon: 221-293.
Révai, Eger. F. v.: Vilcsek János. 79 1301
Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlap-üzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 240,— Ft, egyes szám ára: 20,— Ft.

Index: 25,541

E 674

magyar kémikusok lapja

1979/8

XXXIV. ÉVFOLYAM
353—408 OLDAL
MGKLAL 34 (8)
353—408 (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 8. SZÁM 1979.

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő), KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

TARTALOM

Honti György: Nitrogén és energia — — — — — — — — — 353

Bakos Miklós: A nemzetközi mértékegység-rendszerre (SI) való áttérés — — — — — — — — — — — — — — — 365

Dencs Béla—Ormós Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben IV. Az átlagos szemcseméret és a szilárdanyag adagolási arány meghatározása — — — — — — — — — 370

Tóth László—Péter István—Vincze György—Szalahetdinov Fatek: Benzol-kihozatal növelése szovjet reformáló katalizátorokkal — 375

Krasznai István—Mező Árpádné: Matematikai statisztika alkalmazása a minőségellenőrzésben — — — — — — — — — 381

Nyeste László—Sevella Béla: Fermentációs rendszerek matematikai modellezése I. Általános elvek — — — — — — — — — 385

Kiss György: Szilárd—gáz reakciók kinetikájának leírási lehetőségei 392

Mosó Imre—Seybold Károly—Károlyi László—Cserfalvi Tamás: Mérési módszer felszíni vizek lúgosságának folyamatos meghatározására — — — — — — — — — — — — — — 394

A szerves kémia újabb eredményei

Nyitrai József: Az umpolung és alkalmazása a szerves szintézisben 401

1979 OKT 17

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS TÁJÉKOZTATÁSI KÖZPONT

CONTENTS

Gy. Honti: Nitrogen and Energy 353

M. Bakos: Change-over to the International System of Units 365

B. Dencs—Z. Ormós: Particle Formation from Solutions in Gas Fluidized Bed, Part IV. Determination of Average Particle Size and Solid Material Feed Ratio 370

L. Tóth—I. Péter—Gy. Vincze—F. Szalahetdinov: The Increase of Benzene and Toluene Yield with Soviet Reforming Catalysts 375

I. Krasznai—Mrs. Á. Mező: Application of Mathematical Statistical Method in the Control of Quality 381

L. Nyeste—B. Sevella: The Mathematical Modelling of Fermentation Systems. Part I. 385

Gy. Kiss: Possibilities to Describe the Kinetics of Solid-Gas Reactions 392

I. Mosó—K. Seybold—L. Károlyi—T. Cserfalvi: Measuring Method for Continuous Determination of Alkalinity in Surface Vaters 394

Newest Results of Organic Chemistry

J. Nyitrai: Umpolung and its Application in Organic Synthesis 401

СОДЕРЖАНИЕ

Дь. Хонты: Азот и энергия 353

М. Бакош: Переход на международную систему единиц измерения (СИ) 365

Б. Денч—З. Ормош: Образование зерен из растворов в псевдоожиженном газом слое, IV. Определение среднего размера зерен и пропорции подачи твердого вещества 370

Л. Тот—И. Петер—Д. Винце—Ф. Салахетдинов: Увеличение выхода бензола и толуола при использовании советских катализаторов ришорминга 375

И. Краснаи – А-не Мезё: Рриименение математико-статистическая обработка в качественный контроль 381

Л. Неште – В. Шевелла: Математический моделирование ферментационных сис-систем Часть 1. 385

Дь. Киш: Возможности описания кинетики реакций между твердой и газовой фазами 392

И. Мошо—К. Сейболд—Л. Карои—Т. Черфальви: Метод для непрерывного измерения щелочности поверхностных бод 394

Новые результаты органической химии

Й. Нитраи: «Умполунг» и его применение в органическом синтезе 401

Összefoglalások

Honti György: **Nitrogén és energia**

A légköri nitrogén megkötése növekvő energia terheket ró az emberiségre. Az energetikailag legkedvezőbb út keresése jellemezte a nitrogénipar eddigi történetét és ez mutat utat a jövőt előkészítő műszaki fejlesztési munkának is. A közlemény ebből a szempontból elemzi a korszerű ammónia-szintézis technológiát és megkísérli felvázolni a közeljövő műszaki lehetőségeit, majd pedig a távolabbi perspektívákat.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 353 (1979)]
661.53—039.617(203—82) : 620.9

Bakos Miklós: **A nemzetközi mértékegység-rendszerre (SI) való áttérés**

A közlemény az SI-mértékegységek alkalmazásának szabályait és az átszámítási tényezőket ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 365 (1979)]
006.032.06 : 389.1(100)SI

Dencs Béla—Ormós Zoltán: **Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben IV.** *Az átlagos szemcseméret és a szilárdanyag adagolási arány meghatározása*

A szerzők közleményükben két gyakorlatban is hasznosítható számítási módszert mutatnak be. Az ipari gyakorlatban, ill. a kutatások alkalmával sok esetben szükség lehet arra, hogy adott műveleti és eljárási jellemzők esetén előre kiszámítsuk a stacioner állapotban kilépő szilárdanyag átlagos szemcseméretét. Erre a célra alkalmas a bemutatott számítási módszer akkor, ha az alapanyag szemcsói elsősorban felületi rétegződéssel növekednek. A módszer pontossága a szerzők véleménye szerint kielégítő. Egy konkrét feladat megvalósítása során rendszerint előírják, hogy milyen átlagos szemcseméretű terméket kell gyártani. A másik számítási módszer lehetővé teszi az előre megadott átlagos szemcseméretű termék előállításához szükséges szilárdanyag adagolási arány közelítő számítását.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 370 (1979)]
66.096.5.07 : 66.099.2—912.002.3 : : 66—911.45
66.099.2—492.3—188 : 66.028

Tóth László—Péter István—Vincze György—Szalahetdinov Fatek: **Benzol- és toluol-kihozatal növelése szovjet reformáló katalizátorokkal**

A dolgozat beszámol a Nagynyomású Kísérleti Intézetben a könnyűbenzin reformálás területén végzett kutatás eredményeiről, és azok üzemi hasznosításáról. A laboratóriumi méretű reformáló kísérletek sokoldalú információt szolgáltattak az AP-56 és AP-64 jelű, szovjet gyártmányú katalizátorok felhasználásbeli tulajdonságairól. Az Intézet és a Dunai Kőolajipari Vállalat közös fejlesztő munkájának eredményeként évente 7500 tonnával több benzol és 6000 tonnával több toluol előállítására nyílt lehetőség, változatlan feldolgozó kapacitás mellett.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 375 (1979)]
665.644.4.097.3(47—82)AP—56,—64

Krasznai István—Mező Árpádné: **Matematikai statisztika alkalmazása a minőségellenőrzésben.** *Gyártásközi ellenőrzés*

A szerzők beszámolnak arról a munkáról, amelynek során az iparilag gyártott gyógyszertabletták súlyszórásának matematikai statisztikai feldolgozását valósították meg.

Az egyedi és átlagsúlyértékekből a súlyszórás (tablettázógép működési pontosság) és a toleranciahatár meghatározható.

Ezeket az adatokat értékelik a „Súlyellenőrző és szabályzó lapon", a gyártásközi ellenőrzéshez javasolják a „Valószínűségháló" bevezetését.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 381 (1979)]
615.012 : : 661.122.099.2 : 658.562.6 : : 519.213

Nyeste László—Sevella Béla: **Fermentációs rendszerek matematikai modellezése I.** *Általános elvek*

Szerzők közleményükben a fermentációs rendszerek matematikai modellezésével, a fermentációs modellek jellemző sajátosságaival foglalkoznak.

A matematikai modellezés általános definícióiból, valamint a fermentációs rendszer néhány jellemző vonásából kiindulva, majd a fermentációs rendszerrel kapcsolatos nomenklatúra-rendszer közlése után a fermentációs matematikai modellezés alapelveivel foglalkoznak. Kitérnek a modellezés fizikai és biológiai alapelveire, s ezen alapelveknek a modellekben való megjelenési formáira. Megadják a véleményük szerint legmodernebb fermentációs modellrendszerezés alapjait. Későbbi közleményükben ki fognak térni e modellcsoportok konkrét tartalmi kérdéseire is.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 385 (1979)] 663.15:519.673 663.15:510.67

Kiss György: **Szilárd—gáz reakciók kinetikájának leírási lehetőségei**

A szilárd—gáz reakciók általában többlépéses folyamatok, amelyek leírásánál figyelembe kell venni azok termodinamikai, kinetikai és topokémiai sajátságait. Egyszerűsíti a helyzetet a sebesség-meghatározó lépés elvének alkalmazása. A szerző megadja az elv alkalmazásával felírt kinetikai egyenletek egy általános alakját nem izoterm mérési körülményekre. Az egyenlet alapján összefoglalja az eddig alkalmazott, illetve lehetséges mérési és adatfeldolgozási eseteket.

Mosó Imre—Seybold Károly—Károlyi László—Cserfalvi Tamás: **Mérési módszer felszíni vizek lúgosságának folyamatos meghatározására**

A szerzők általánosított titrálási egyenlet felállításával és ennek számítógépes feldolgozásával kerestek megoldást a vízben levő lúgosság meghatározására. Megállapították, hogy ha megfelelően választják meg a titráló ecetsav koncentrációját, akkor — az egy-pont titrálási módszert felhasználva — lineáris összefüggést lehet nyerni az oldat pH-ja és a bázistartalma között.

A módszer használhatóságát először laboratóriumi titráló berendezéssel, majd folyamatos működésű összeállítással igazolták.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 394 (1979)]

556.5 : 543.257.1

Nyitrai József: **Az umpolung és alkalmazása a szerves szintézisben**

Umpolungnak (átpolarizálásnak) nevezünk minden olyan módszert, amellyel a normális reaktivitást megfordíthatjuk. Így lehetővé válik, hogy olyan szénatomon, amely eredetileg nukleofilekkel támadható, elektrofil szubsztitúciót hajtsunk végre és megfordítva. Ezt az átpolarizálást a funkciós csoport maszkírozásával érjük el. Az umpolung módszer alkalmazása általában a funkciós csoport maszkírozásából, a megfordított polaritású szénatomon végrehajtott reakcióból, majd demaszkírozásból áll. A módszer számos új vegyület, köztük természetes szerves anyag szintézisét tette lehetővé.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 401 (1979)]

547.057.022.1 : 539.124/.125.185„761"

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

SÖRÖZŐ KARDHAL. Nyílt tengeri halászok mázsás kardhalat fogtak, amelynek felső csőre tövénél a sérülés után képződött másodlagos csontozásba ágyazva, olyan műanyagkarikát találtak, amely az élelmiszer-áruházak önkiszolgáló polcairól szokványosan leemelhető, 6 sörösüvegből álló egységcsomag összefogó karikája volt.

A hónapokkal azelőtt „elfogyasztott" sörnek persze a kardhalban nyomát sem találták, viszont a műanyagkarika sértetlen volt és nem bomlott el. A környezetvédelem egyelőre még nem követeli, hogy a sörösüvegek csomagolását biodegradábilis anyagból készítsék.

(*Forrás:* CEN; 1979. jan. 15. p. 158.)

FÜGGÖNY FÖLTÁMADÁS. A múlt század polgári otthonainak státus-szimbólumát, a nehéz függönyt, a nagyablakos, világos, modern lakásokból már régóta száműzték. Ezek a nagy ablakfelületek azonban nemcsak nappal engedik be a fényt, hanem éjjel a szoba hőjét kisugározzák a környezetbe. A fűtési energiatakarékosság érdekében visszatérhetnek a függönyök, természetesen nem a régi, nehéz, sötét plüsből készültek, hanem olyanok — gyakran átlátszó műanyagfóliából —, amelyek összehúzva sugárzásgátlók; biztonsági okokból azonban ezeknek a függönyöknek nehezen éghető műanyagból kell készülniök.

(*Forrás:* CEN; 1979. jan. 15. p. 158.)

AMMÓNIA-SZINTÉZISGÁZ NYOMÁSLENGETÉSSEL. Gázelegyek komponensei adszorberágyon egymástól nyomáslengetéssel elválaszthatók, ha abszorbciós koefficiensük különböző. Egy idő óta, kis berendezésekben már szétválasztják így a levegőt oxigénre és nitrogénre.

Földgáz vízgőzös reformálásával és azt követő magas hőmérsékletű szén-monoxid konverzióval nyert bontott gáz ammóniaszintézisre szén-monoxid és szén-dioxid tartalma miatt közvetlenül nem használható fel. Komponensei közül a hidrogén adszorpciós koefficiense messze a legkisebb. E jelenség alapján dolgozott ki az angol *Humphreys* és *Glasgow* mérnökcég olyan ammóniaszintézisgáz-előállítási eljárást 1000 t/nap ammónia kapacitásra, amelynek 2 db, egyenként 10 fokozatú molekulaszitás nyomáslengető hidrogénleválasztó berendezése van.

A nyomáslengetéses berendezés másik termék gázárama bontatlan metánt, CO_2-t és CO-t tartalmaz: ezt a reformáló kemencék fűtésére használják fel. A hidrogéngyártásból nyert nitrogénnel keverik. Az energetikailag önellátó berendezés fajlagos energiahordozó fogyasztása 32,8 GJ/t NH_3, szemben a hagyományos (tehát alacsony hőmérsékletű szén-monoxid konverzióval és szénsavmosással is rendelkező) szintézisgáz előállítás 35,3 GJ/t NH_3 energiaigényével.

Mivel az eljárás során a CO_2-t nem nyerik ki, a nyomáslengetéses szintézisgáz-előállítás a karbamid-üzemek egyik komponensét nem

szolgáltatja, így csak ammonnitrát műtrágyák előállításánál használható, beruházási költsége viszont a hagyományos gáztisztítással működő eljárásénak (a hírek szerint) csak 3/4-e.

Ammóniaszintézisgáz előállítására nyomáslengetéses üzemet még nem építettek; siker esetén azonban ez újabb áttörést jelenthet az amúgy is már nagyon kidolgozott ammóniagyári óriásberendezésekben.

(*Forrás:* CE; 1978. nov. 6. p. 688.)

ZSÁKBAN MELEGET. A nap melegét télire egyelőre csak kémiai energiaként rögzítetten, tehát tüzelőanyag vagy élelmiszer formájában lehet eltenni, de éjszakára hovatovább tartalékolni tudjuk.

Családi házakat vagy csarnoképületeket eddig éjjel úgy fűtöttek a tetőn elhelyezett elnyelőkre sugárzott napfénnyel, hogy köztük és a fűtőtestek között hőközlő közeget keringettek, a hőtárolás feladatát pedig kristályosodó anyaggal töltött edényekre bízták (vö. MKL. 1977. No. 11. Entrópia Rovat „Reakcióhőkonzerv napsugárerőműhöz"). Ez a megoldás azonban drága berendezést és mindenekelőtt a hőközlő közeget keringető forgógépet igényel.

Az újabb javaslatok is a kristályosodási rejtett hő felhasználásán alapuló tárolókkal dolgoznak, ezek alkotják azonban a térhatároló külső épületszerkezetet. Műanyag burkolatokba (fal esetén: polietilén bevonatú alumíniumfólia; ablak előtt elhelyezett vízszintes tengelye körül forgatható zsaluk esetén: extrudált polikarbonát) hőközlő közegül glaubersót (nátrium-szulfát tetrahidrát) zárnak, amelynek 32 °C olvadáspontját konyhasó adagolással 23 °C-ra csökkentették és amelyet szilikagéllel kocsonyásítottak. A kísérletek szerint ezek a hőtároló falak eddig 2000 olvadás-dermedés ciklust bírtak ki (5 év).

A Massachussetts-i műegyetemen (Boston New Yorktól északra az Egyesült Államok atlanti-óceáni partvidékén egy 30 m^2 alapterületű barakkot építettek ilyen hőtároló panelekből és ezt az építészkar előadótermeként használják; vele a fűtési energia 85%-át takarítják meg így.

(*Forrás:* CEN; 1978. szept. 11. p. 23.)

VIGASZ, FÉLREISMERT ZSENIKNEK. Az izzólámpa feltalálásának (1879. szeptember 30.) centenáriumára kiadták *Edison* rövid életrajzát, amelyben megemlítik, hogy mielőtt a modern ipartörténelem legnagyobb feltalálójává vált volna (1093 szabadalom tulajdonosa, közöttük az izzólámpáé, a gramafoné, a mikrofoné és a mozivetítőé), az elemi iskolából kizárták, mert tanítói szerint szellemi fejlődésében elmaradott volt. Nem is tanult soha tovább iskolában.

A *kiadvány Norbert Wiener* matematikus méltatását is tartalmazza, aki szerint *Edison* legnagyobb találmányát nem is védte szabadalom; ez pedig Menlo Park-i kutató laboratóriumának szervezeti felépítése és munkamódszere volt, amely a kutatástörténetben először alkalmazta több szakma tudatosan vezérelt munkamegosztáson alapuló csoportmunkáját. Nem véletlen, hogy Edisonhoz szoros barátság fűzte a kor másik nagy szervezőjét, *Henry Ford*-ot, aki először alkalmazta az iparban a futószalagot és a tömegcikkipar szervezési módszereit.

(*Forrás:* CEN; 1978. szeptember 11. p. 74.)

FÓLIA-SZÁRNYON. Gyermekkori játékunk a kartonpapírból kivágott szélkerék, amelyet a középső részén kihajtogatott körcikkekbe kapaszkodó szél — a növényi ördögszekérhez hasonlóan — árkon-bokron keresztül sebesen tovahajtott.

Ez a szerkezet a modellje egy űrszél-kereknek, amelynek közös tengely két végére szerelt, összesen 12 szárnya, egyenként 8 m széles, 7,5 km hosszú, 2,5 ezred mm vastag, alumíniumréteggel felgőzölt műanyagfólia-csíkból áll. A szélkerék szárnayk szilárdságát a forgás közben támadt centrifugális erő adja, amelyet ugyanúgy, mint az előrehaladást: a napsugárzás nyomása (10 μPa) idézi elő, az összesen 0,65 km^2 szárnyfelületen 6,5 N erőt támasztva.

A napszél-kereket rakétával kell a kozmoszba földkörüli pályára juttatni 11 km/sec végsebességgel. Néhány száz nap „nekifutás" után a napszél-kerék 60 km/sec végsebességet ért el. A haladás irányát a szélkerék tengelyének hajlásszögével lehet megváltoztatni. A szélkerék a Földről a Marsra és oda-vissza az utat 3 év alatt megtehetné.

A tervet 1977-ben dolgozták ki, megvalósítása 500 millió dollárt igényelne, ez még az amerikai űrhajózási hivatalnak is túl sok.

(*Forrás:* Schw,. Bauz; 1978. dec. 7. p. 947.).

ROBBANÁSSAL A FALNAK. Gyökös reakciókkal öngerjesztve gyorsuló robbanási folyamatok az aktív gyökök elpusztításával korlátozhatók. A legegyszerűbb inhibitor a tartály fala. Ez azonban, a jelenlegi nagyméretű tároló- és szállító tartályok esetében, térfogatukhoz képest elenyészően csekély. A felület mesterséges megnövelésének hagyományos módszerét a sújtólégbiztos bányalámpa *Dawy* hálójában vagy a disszugáz tartályok kovaföld töltetében ismerhetjük fel.

A nagyméretű, cseppfolyósított gáz tároló és különösen szállító berendezésekkel az utóbbi időben bekövetkezett súlyos katasztrófák olyan megoldásra vezettek, hogy cseppfolyós földgáz, propilén, etilén-oxid, butadién, vagy vinil-klorid tartályokba expandált alumínium fóliát gyűrnek bele 12 kg/m^3 töltési sűrűséggel.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28. p. 42.)

S. Gy.

AMMÓNIA KONDENZÁCIÓS HŐERŐMŰ. Minden hőerőmű a *Carnot* körfolyamaton alapszik, minek következtében hatásfokát a körfolyamat hőhordozója felső és alsó hőmérsékleti határának K-ben kifejezett hányadosa határozza meg. A felső határt a kazán szerkezeti anyagának hőmérséklet- és nyomásálló képessége korlátozza (ezért lenne hatásfokjavítás elérhető higany hőhordozó közeges erőművi körfolyamattal), az alsó határt pedig a hőhordozó kondenzációs hőmérséklete, amit rendszerint a hűtővíz vagy a környezeti levegő határol be.

Most építik Kaliforniában a hagyományos gőzhőhordozós, de ammónia elgőzöltetéssel kondenzáló hőerőmű protípusát. Ettől a rendszertől azt várják el, hogy fajlagos beruházási költsége, a hagyományos megoldáshoz képest, beépített kW-onként 100 $-ral csökkenjen. Az erőművi kondenzátorban elgőzölögtetett ammóniát komprimálják, zárt rendszerben, léghűtőben cseppfolyósítják és a kondenzátor nyomására expandálják.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28, p. 41.)

ISZAPÉGETŐ ÖNGENERÁTOR. Szerves ipari hulladékok, ha 20—50% száraz anyagot tartalmaznak pl. szűrőlepények), saját égéshőjükkel ellenáramban hamvaszthatók el egy keverőkaros, emeletes kemencében, amelynek alsó szakaszába elégtelen mennyiségben adnak be égéslevegőt és póttüzelésként a kemenceközépben keletkezett pirolízisgázt, amely a felső tányéron kiszárított hulladékból ered. Az alsó szakaszban keletkezett redukáló füstgáz a kemencében felfelé halad és annak középső részében forró öblítőgázként elkokszosítja a hulladékot, amely az alsó részben később hamuvá ég el.

(*Forrás:* CIT 1978. No. 8. p. A 436.)

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 8. szám

Nitrogén és energia

HONTI GYÖRGY*

Bevezetés

Az emberi élet elsődleges és legfontosabb energiaforrása a táplálék. 1900 óta a Föld lakossága megnégyszereződött. Míg a legegyszerűbb mezőgazdasági technológiák alkalmazása során egy tápanyagkalória előállításához csupán 0,1 kcal mesterségesen bevitt energiára volt szükség, napjainkban a nagy hozamot biztosító élelmiszer-termelés felhasználása 100-szor több: 10 kcal/tápanyag-kalória, aminek jelentős részét a műtrágyagyártás és ezen belül is elsősorban a nitrogén megkötése, az ammónia szintézise emészti fel.

A földkéreg minden egyes hektárja felett 77 000 t szabad nitrogén van, de durván $8 \cdot 10^6$ kJ szükséges ahhoz, hogy megkössük egy hektár művelhető talaj jó gabonatermeléséhez a szükséges mennyiséget. A világ jelenlegi nitrogénműtrágya-felhasználása kb. 70 millió tonna nyersolajjal egyenértékű energiafogyasztást jelent.

A nitrogénipar fejlődése a technológia energetikai hatékonyságának története, és minden nagyobb fejlődési lépés energetikai fejlődést jelentett. Ha tehát energetikai szempontból vizsgáljuk a kérdést, legelőször ellenőrizni kell, várható-e valamilyen más olyan, nem ammónia-szintézisen keresztül vezető út a nitrogén megkötésére, amely potenciálisan kisebb energia-fogyasztással lenne megvalósítható.

A nitrogénmolekula kötésének felszabadítására és az elem vegyületben történő megkötésére 3 lehetséges út nyílik:

I. A levegő két elemét nitrogén-oxidokká egyesítjük.
II. A nitrogén és hidrogén reakciójával ammóniát állítunk elő.
III. Komplex vegyületek szerkezetében nitrogént kötünk meg.

Jelentős kutatási erőfeszítéseket tettek valamennyi felsorolt irányban és mindhárom módszer ipari eljáráshoz vezetett. Ezek: az elektromos ívfényes, az ammóniaszintézis és a ciánamidos technológia. Napjainkban az ammóniaszintézis kiszorított minden egyéb technológiát, de a nitrogén-oxidok plazma- és atomreaktorokban történő közvetlen előállítása és a nitrogén különböző szerves fémkomplexekkel történő megkötése a legfrissebb fejlesztési munkák tükrében nem zárhatók ki a perspektivikus lehetőségek közül.

Az 1. táblázat valamennyi technológiai úthoz megadja az elméleti szabadenergia-változásokat, az

1. táblázat

Ammóniagyártás szabadenergia változása**

Megnevezés	Közvetlen oxidáció	Ammónia-szintézis	Komplex
	$\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}O_2=NO$	$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2O=NH_3+\frac{3}{4}O_2$	$\frac{1}{2}N_2+X\ XN$ $XN+\frac{3}{2}H_2O=NH_3+\frac{3}{2}O_2$
Elméleti standard szabadenergia-változás, 10^3 kcal/t N	1 480	5800	8 100 ($CaCO_3 \rightarrow CaC_2$-$C(CN)_2$ út)
Legjobb ipari eredmény, 10^3 kcal/t N	160 000	9800	55 000
Energetikai hatékonyság	1 %	60 %	15 %
A műszakilag elérhető min. 10^3 kcal/t N	1 900 (Visconsin technológia)	9200	
	8 %	63 %	

* Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest

** A táblázatban szereplő adatok közelítő értékek és csupán iránymutatásként szolgálnak.

elért ipari eredményeket a hozzá tartozó hatékonyságokkal és a műszakilag reálisnak tűnő optimumlehetőségeket.

Elméletileg úgy tűnik, hogy a nitrogén-oxid út kínálja a legjobb lehetőséget: ehhez kb. negyedannyi energia szükséges, mint az ammónia-úthoz. Az egyensúlyi viszonyok azonban igen magas hőmérsékletet igényelnek és a kihozatal még így is igen alacsony. A fellépő, ellenkező-irányú reakciók megakadályozására pedig hirtelen befagyasztás szükséges, tehát a nagy energiaveszteség elkerülhetetlen. Az ívfényes eljárás 1%-nál magasabb hatékonyságot még sohasem adott, ezt a *Visconsin*-eljárás is csak 6—7%-ra tudta emelni. Amennyiben eddig ismeretlen új tudományos felfedezések nem nyitnak lehetőségeket, akkor ez az eljárás még magenergiával vagy magneto-hidrodinamikai úton is lényegesen több energiát fog fogyasztani, mint az ammónia-szintézis.

Iparilag a kalcium-ciánamidos út és biológiailag a nitrogénmegkötő mikroorganizmusokkal megvalósított komplexkötés módszere termodinamikai szempontból az ammóniaszintézis megkerülése. Azonos nyersanyagokból, azonos végtermékhez jutunk, tehát az elméleti energiaigény azonos, csak nagy nyomások és hőmérsékletek helyett enyhe viszonyok (normál hőmérséklet és nyomás) mellett lehet elvileg a kötést létrehozni. Az összes energiaszükséglet ily módon mindig nagyobb, mint közvetlen úton, de biológiai módszerekkel természetes energiaforrások is felhasználhatók (végső soron nap-energia) és az ember által biztosított energiafelhasználás kisebb lehet. Ezen a területen figyelemreméltó kutatásokat folytatnak, de itt elsősorban a talaj és a növények biológiai nitrogénmegkötésének jelentős fokozása remélhető, ami az ipari nitrogénmegkötés iránti igényt csökkenti. Ez is azonban csak hosszabb távlatban várható. Ezért, *ha energiamegtakarításra törekszünk, ma az ammóniaszintézis tökéletesítésével kell foglalkoznunk.*

A történelem és korszerű technika számos ammóniaszintézis eljárás kidolgozásához vezetett, amelyek a felhasznált nyersanyagban, a gáz előállítási, tisztítási eljárásokban és a berendezésekben térnek el egymástól. Itt nem térhetünk ki sem történetükre, sem mai helyzetükre, az érdeklődők számára a [2—6] részletes áttekintést nyújt.

A technológiák különbözősége lényegében véve a szintézis*gáz* gyártásában jelentkezik: ez a döntő és meghatározó lépés. *Bosch* 1932-ben Nobel-előadásán már megállapította:

„... a termelési költségek legnagyobb tételét a hidrogén teszi ki... a hidrogén/nitrogén elegy ammóniává történő konverziója kisebb ráfordítást igényel..."

A szintéziskör teljes történelme során nem ment át alapvető változáson, a szintézisgáz előállítása ezzel szemben számos forradalmian új technológiát hozott.

A szintézisgáz előállítására szolgáló módszerek

A hidrogén-előállítási lépés elméletileg azonos standard energiaváltozással jár (7300 kcal/t N), függetlenül attól, hogy milyen nyersanyagot és milyen technológiát alkalmazunk; a víz elektrolitikus bontásától a metán vízgőzös bontásáig.

Egészen más kép adódik azonban akkor, ha a másodlagos hatásokat is figyelembe vesszük és a különbségek még nagyobbak akkor, ha tekintettel vagyunk a műszaki lehetőségekre is.

A veszteségek minden technológiánál a következő forrásokra vezethetők vissza:

— a mechanikai vagy villamos energia hasznosítás Carnot-ciklus hatásfoka;
— inherens irreverzibilitások: az elválasztási folyamatok, a kompresszió stb. a második főtétel alapján korlátozott elméleti hatásfoka;
— gyakorlati okok, műszaki színvonal, költségoptimum (pl. a hőszigetelés és veszteség közötti költségegyensúly stb.) okozta irreverzibilitások és veszteségek.

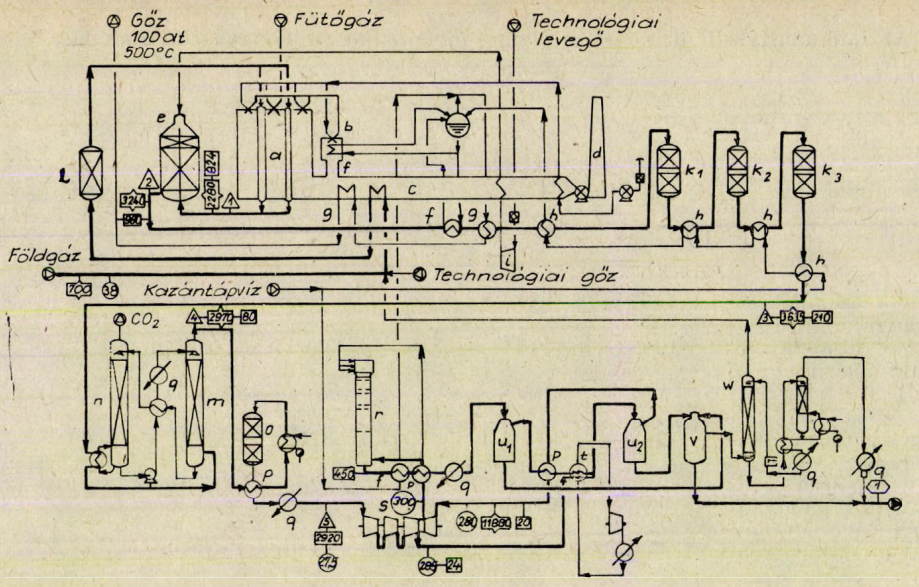
A legjobb technológia energetikailag tehát a legkevesebb mechanikus energiát, elválasztást és kompressziót igénylő folyamat. Így a közepes (30—40 at) nyomáson működő vízgőzös metánbontás bizonyult energetikai szempontból a leghatékonyabbnak, mivel csak egy szétválasztási lépést tartalmaz (CO_2 eltávolítás) és a kompresszió is csak 30—35 at-ról 180—300 at-ra szükséges.

A parciális oxidációs technológia egyetlen lehetséges versenytársa ma a vízgőzös bontásnak, a többi sokkal rosszabb energiafogyasztással jár. Ez az eljárás azonban az elgázosításhoz oxigént és a tisztításhoz cseppfolyósnitrogén mosást alkalmaz. A levegőszétválasztás és a folyékony nitrogénes mosás elméleti hatásfoka igen rossz a gyakorlatilag szükséges irreverzibilitások miatt és mindezt az energiát mechanikus formában (kompresszió) kell bevinni, ezért ezzel az eljárással bármilyen nyersanyag esetében csak rosszabb hatásfok érhető el. Igaz viszont, hogy minden nyersanyag felhasználható.

A nyersanyag is befolyásolja az energiafelhasználást alapvetően a C : H arány függvényében: legkedvezőbb a metán, majd a benzin és a fűtőolaj következik, míg a szén a legkedvezőtlenebb energetikai szempontból is. Az elgázosítási nyomásszint a harmadik lényeges energiafogyasztási tényező. Ezért a nagynyomású elgázosító technológiák (100 at felett) energetikai szempontból esetleg versenyképesek lehetnek a vízgőzös bontással, ha a kompressziós munka megtakarítása ellensúlyozni tudja a hátrányokat.

A vízgőzös bontás mind napjainkban, mind a belátható jövőben energetikai szempontból a legjobb technológia, és itt kiugróan a legjobb nyersanyag a földgáz. A szén nyersanyagként történő felhasználása energiaveszteséget jelent: 50%-kal több kalóriára van szükség azonos mennyiségű ammónia előállítására, a beruházási költség pedig több mint kétszeres.

Figyelembe véve azt, hogy pl. villamos energia előállításánál a szén és a földgáz között mindössze 10—15% hatékonyság és 25—30%-os beruházáskülönbség mutatkozik, nyilvánvaló, hogy amennyiben jóminőségű fűtőanyag helyettesítésére van szükség, akkor a szenet elektromos áram termelésére, nem pedig ammóniagyártásra kell felhasz-



1. ábra. Integrált ammóniagyártás folyamatábrája [26]

a primer bontó; *b* segéd kazán; *c* véggázvezeték; *d* kémény; *e* szekunder bontó; *f* gőztermelő; *g* gőztúlhevítő; *h* kazántápvíz előmelegítő; *i* technológiai levegő kompresszor; *k* CO-konverter; *l* kéntelenítő; *m* CO_2-abszorber; *n* CO_2-deszorber; *o* metánosító; *p* hőcserélő; *q* hűtő; *r* ammónia konverter; *s* szintézisgáz konverter; *t* mélyhűtő; *u* ammónia szeparátor; *v* közbenső expanziós tartály; *w* lefújt gáz mosó

Az ábra meghatározott helyein a gázösszetétel:

Δ	1	2	3	4	5
			tf. %		
CO_2	10,80	8,27	18,30	0,10	0
CO	9,77	12,64	0,32	0,39	0
H_2	67,51	56,15	60,96	74,53	74,08
N_2	2,15	22,28	19,84	24,28	24,70
CH_4	9,60	0,33	0,29	0,36	0,86
Ar	0,11	0,33	0,29	0,36	0,36
NH_3	0	0	0	0	0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

nálni. Az energetikai különbségek olyan döntőek, hogy ez igen nagy távolságra történő ammónia szállításokat is igazolhat.

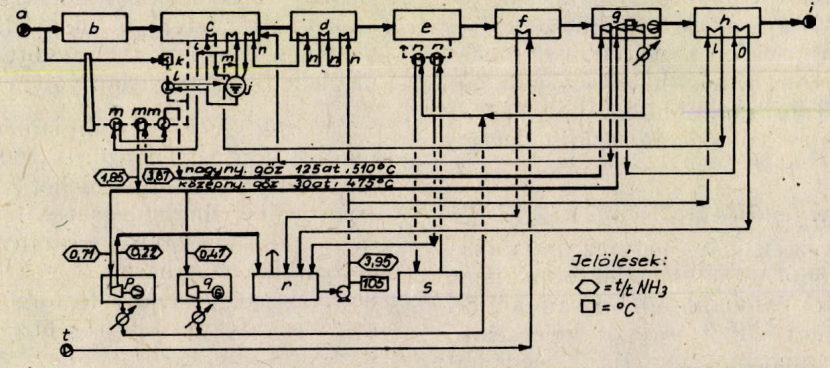
E kép megváltoztatásához alapvetően új eredményekre van szükség a technológiában és/vagy az elektromos energia előállításában. A nukleáris energia belépése nem ilyen.

Így tehát az ipari ammóniagyártás energiamegtakarítási lehetőségeinek vizsgálata során mindenek előtt a vízgőzös bontás lehetőségeit kell megvizsgálni, a parciális oxidációt második helyen véve figyelembe.

A metán vízgőzös bontása

A technológia részletes leírását az irodalomban [2—6] találjuk. Az 1. ábrán jellegzetes technológiai folyamatábra, míg a 2. ábrán korszerű üzem jellegzetes energetikai folyamatábrája látható.

A 2. táblázat a technológia energetikai jellemzőit foglalja össze.



2. ábra. Korszerű ammóniagyár energetikai rendszere [26]

a földgáz; *b* kéntelenítő; *c* vízgőzös bontás; *d* CO-konverzió; *e* CO_2 eltávolítás; *f* metánosítás; *g* kompresszió; *h* szintézis; *i* NH_3; *j* gőztároló; *k* segéd égő; *l* elpárologtató, *m* túlhevítő; *n* tápvíz előmelegítő; *o* reboiler; *p* levegő kompresszor; *q* áramtermelés; *r* tápvíz levegőmentesítő; *s* kondenz kezelés; *t* sótalanított tápvíz

2. táblázat

Az ammóniagyár fejlődése és az átlagos földgáz és energiafogyasztás alakulása*

Fejlődési állapot	Fontosabb technológiai tökéletesítések	Év	Üzemméret, t/nap (egy sorban)	Bontó nyomása, at	Szintézis nyomása, at	Betáplálás és fűtőanyag, 10^6 kcal/t N	Áramfelhasználás, kWh/t N	Áramfelhasználás, 10^6 kcal/t N (240 kcal/kWh)	Összes energiafogyasztás, 10^6 kcal/h
1	A bontó nyomásának első emelése 5-at-ra.	1952-ig	135[1]	—	32,0	12,3	1540	3,7	16
2	A szintézisgáz 30 at-ra történő komprimálására először alkalmaznak centrifugál kompresszort	1953	147[2]	5	320	12,1	1312	3,15	15,25
3	Első egysoros 270 t/nap kapacitású egység	1955	90—270	10	320	10,8	1125	2,7	13,5
4	Kis ráfordítás-igényű szén-dioxid eltávolító technológiák alkalmazása és a bontó nyomásának további növelése.	1960—1962	90—325	20	320	10,3	910	2,18	12,5
5	Tökéletesített cső-anyagok a bontóhoz.	1963	290	30	320	10,1	843	2,0	1,21
6	A bontó nyomásának további növelése. A reakcióhő fokozott mértékű kinyerése. Alacsony hőmérsékletű CO-konverzió bevezetése.	1964	550	20	320	12,5	248	0,6	13,1
7	Először alkalmaznak centrifugál kompresszort szintézisgáz 140 at-ra történő komprimálásához. Első 550 t/nap kapacitású egysoros üzem. Először alkalmazzák az integrált energiavisszanyerő és hasznosító rendszert, és minden kompressziós feladatra turbókompresszort. Egy sor kapacitása eléri az 1550 t/nap-ot.	1965 1970	550—1550	31—35	150—230[3]	10,5—10,8	20	0,05	10,55—10,85

* A táblázatban szereplő adatok közelítő értékek és csupán iránymutatásként szolgálnak.
1 Három párhuzamos szintéziskörrel.
2 Két szintéziskörrel.
3 A szintézisnyomás az üzem kapacitásával változik.

Miképpen vált lehetővé ezen eredmények elérése? Alapvető a nyomás volt, bár más tényezők, mint a nyersanyagok és gépészeti eredmények (szerkezeti anyagok és berendezés), a szétválasztási eljárások kiküszöbölése (kivéve a CO_2 eltávolítást), hatékonyabb CO_2 mosórendszerek, ugyancsak jelentős mértékben hozzájárultak a sikerhez.

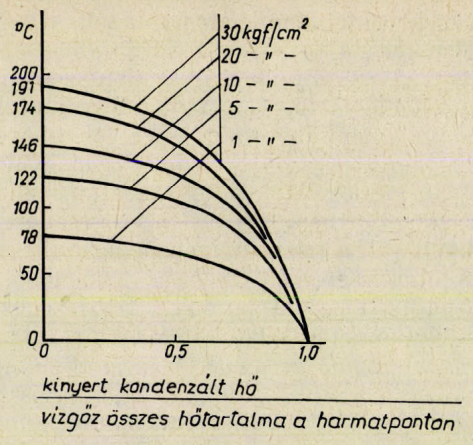
A szintézisgáz-termelésben a nagyobb nyomásnak két fő hatása van: a nagyhatékonyságú hővisszanyerő-rendszer forradalmi integrálása a technológiába és a kompressziós energiaszükséglet jelentős csökkenése.

Az eddigi fejlődés eredménye

Gyakran megjegyezték már, hogy az ammóniaüzem valójában erőmű, amely melléktermékként ammóniát állít elő. Valóban, 50 t/h ammóniatermelésnél több mint 200 t/óra gőz keletkezik. A technológiai folyamatábra (1. ábra) meglehetősen bonyolultnak látszik; szoros kapcsolat gondoskodik a fölös hő visszanyeréséről és a megfelelő helyen való felhasználásáról. A füstgázok és technológiai gázok hulladékhőjének nagy részét kb. 100 atmoszférás, 500 °C-nál magasabb hőmérsék. letre túlhevített gőz előállítására használják. A füstgázok hőtartalmát hagyományos módszerekkel, jó hatékonysággal lehet visszanyerni, míg a 900 °C-nál magasabb hőmérsékletű technológiai gázok hőhasznosítása konstrukciós problémákat okozott a „tűztér" oldalon fellépő nyomás következtében, ami 20 évvel ezelőtt a kazángyártóknak meglehetősen szokatlan volt.

Energia. A jobb energiamérlegben a gőz nyomása is fontos tényező. A 100 at-ás tartomány a megfelelő túlhevítéssel lehetővé teszi ellennyomásos turbina alkalmazását a bontó belépő nyomásáig, 300—350 kWh/t visszanyeréssel. A technológiában fel nem használt gőz kondenzációs turbinákban szolgáltatja a fő forgógépek (kompresszorok, szivattyúk) hajtásához szükséges további hajtóerőt. A turbó-kompresszorok kisebb hatékonyságát túlkompenzálja alacsony áruk, alacsonyabb karbantartási költségük, megbízhatóságuk, kisebb helyszükségletük és a közvetlen meghajtás.

A technológiai gáz hőtartalmának jelentős része



3. ábra. Telített szintézisgázból kondenzációval visszanyert hő mennyisége [2]

a gőzfelesleg rejtett hője formájában van jelen. Ez a hő ipari méretekben csak meglehetősen magas hőmérsékletszinten hasznosítható. A 3. ábrán [2] látható, hogy ebből a szempontból a nyomás milyen döntő tényező. 30 at nyomással a teljes rejtett hő közel 60%-a visszanyerhető 130 °C felett, míg 10 atmoszféránál 146 °C felett kondenzációra egyáltalán nem kerülhet sor, atmoszférikus nyomáson pedig a harmatpont csak 78 °C, így gyakorlatilag hővisszanyerésre nincs mód. A gázban levő vízgőz teljes rejtett hőtartalma $1{,}95 \times 10^6$/kcal/t N, a teljes energia-mennyiség 16—17%-a; ennek 60%-os hatékonysággal történő visszanyerése mintegy 10%-kal javítja a teljes ammóniaüzem összesített hőmérlegét.

Kompresszió. A bontó magasabb nyomásszintje által elérhető, kompressziós-munka megtakarítás kezdetben nagy, de a növekmény fokozatosan csökken.

10,3	kWh/t N/at	8—14 at között
5,3	kWh/t N/at	14—21 at között
2,4	kWh/t N/at	21—35 at között
0,85	kWh/t N/at	35—49 at között

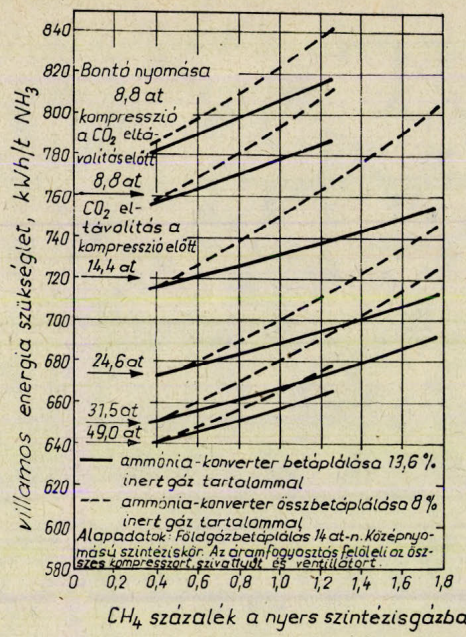
Mindezek az adatok 300 at nyomású szintéziskör nyomásra érvényesek.

A bontó magasabb nyomása következtében azonban vagy a visszamaradó metántartalom magasabb, vagy magasabb hőmérsékleten és/vagy gőz-karbon aránnyal kell üzemeltetni.

A magasabb visszamaradó metántartalomnak az összes energiafelhasználásra gyakorolt hatását a 4. ábrán láthatjuk, paraméterként a bontó nyomása és a szintéziskör iners-gáz tartalma szerepel. A gőz-karbon arány hatása némileg bonyolultabb.

A magasabb gőz-karbon arány nagyobb gőzfogyasztást jelent, és ez hátrányosnak tűnik. Rendszerint azonban kedvező jóval a minimális gőz-karbon arány felett dolgozni. Mind a metánbontóban, mind a CO konverzióban a gazdaságos felső határ annál az értéknél van, ahol az alacsony hőmérsékletű konverzióból kilépő gáz hőtartalma teljes egészében hasznosítható.

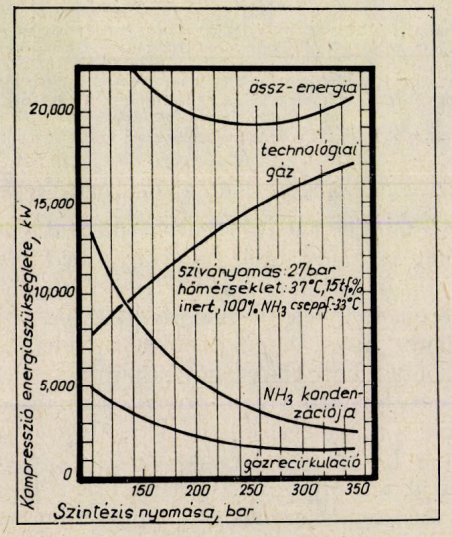
A bontó nyomásának optimuma a technikai (cső metallurgiai) határok által megszabott maximum: jelenleg 30—40 at.



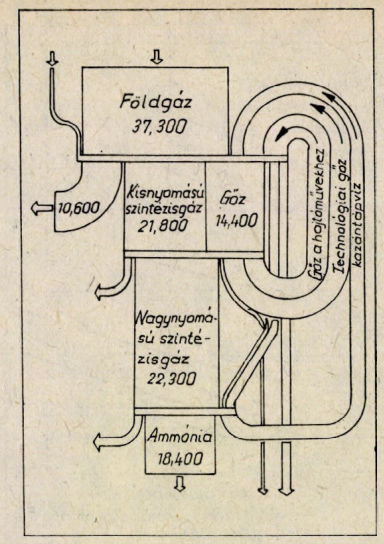
4. ábra. Maradó metántartalom hatása az összes felhasznált energiára [2]

—— ammónia-konverter betáplálása 13,6 % inertgáz tartalommal, - - - ammónia-konverter összbetáplálása 8 % inertgáz tartalommal Alapadatok: Földgázbetáplálás 14 at-n. Középnyomású szintéziskör. Az áramfogyasztás felöleli az összes kompresszort, szivattyút és ventillátort

A kompresszió végpontját a szintézis nyomása szabja meg. Minél alacsonyabb ez az érték, annál kisebb a szintézisgáz kompresszió, annál nagyobb azonban a recirkuláció és az ammónia-kondenzáció kompressziós munkája. Az optimum mindig az adott körülményekre specifikus. Az 5. ábrán [3] adott paraméterekhez tartozó példa látható. Általában az összes energiafelhasználás görbéje meglehetősen lapos, és az optimum megközelítése csupán kis energiamegtakarítást jelent. Ezért a szintézis nyomását általában más tényezők figyelembevételével állapítják meg: beruházási költség, kompresszor kialakítás (fokozatszám) és konverterméret.



5. ábra. A szintézisnyomás hatása a kompresszor energia igényére [3]

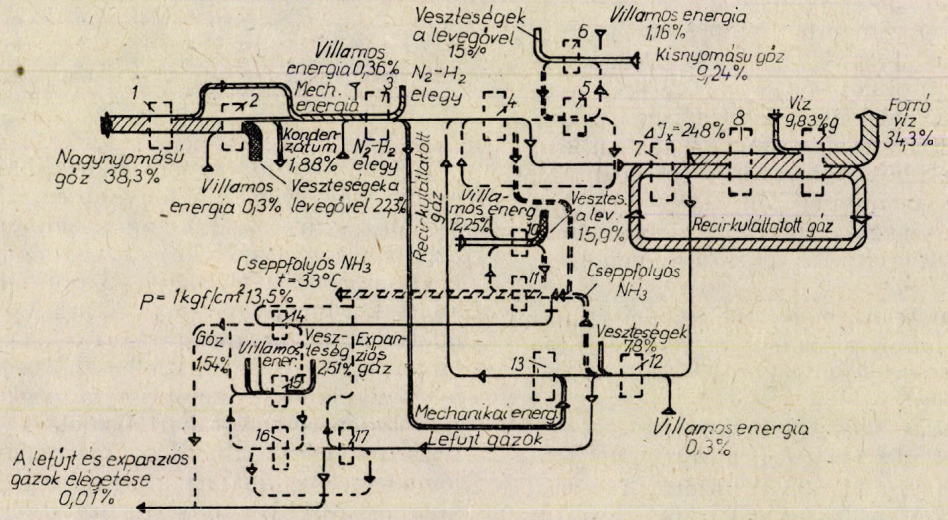


6. ábra. Vízgőzös bontáson alapuló 1200 t NH_3/nap kapacitású ammóniagyártás energetikai folyamatábrája, 100 kcal/h [3]

A mérlegek és diagramok kezelése során óvatosságra és kritikus szemléletre van szükség. Mélyrehatóan értékelés alapjául csak az elsődleges energiahordozókig visszanyúló és ilymódon az áramtermelés, az oxigéngyártás és az egyéb folyamatok során fellépő valamennyi veszteség figyelembevételével készült mérlegek szolgálhatnak. Igen gyakran lehet olyan mérlegekkel és következtetésekkel találkozni, amelyekben az elektromos energia 860 kcal/kWh-val, a tiszta oxigén pedig nulla energiatartalommal szerepel.

Vizsgáljuk meg hol vannak a veszteségek és milyen következtetések vonhatók le.

A primer bontó kemence. A termodinamikai hatékonyság magas: 87—89%, az energiavisszanyerő rendszer messzemenően ki van építve, ennek ellenére az összes exergia veszteség 55%-a ide koncentrálódik (3. táblázat) és itt lép fel a legnagyobb irreverzibilitás is (10. ábra). Ennek legfőbb oka a nagy hőmérséklet-különbség (ez gőztermelésnél a legnagyobb, kb. 600 °C). A jelenlegi és belátható lehetőségeink mellett a helyzet alapvető változása



7. ábra. A kompresszió és szintéziskör energiaáram-forgalmi diagramja [18]

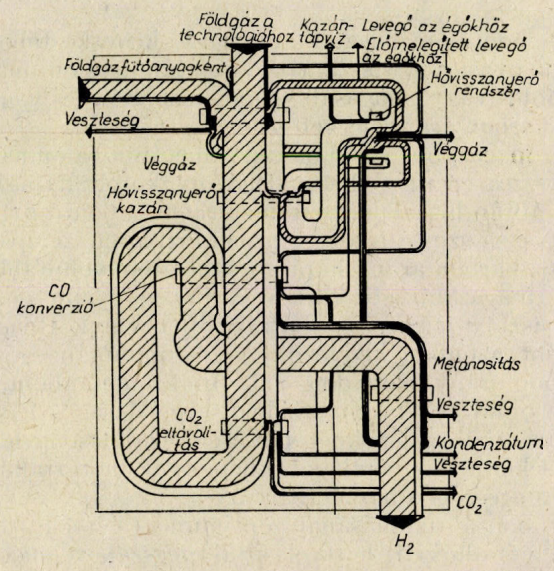
Teljes vonallal jelöltük a szintéziskört, szaggatott vonallal a cseppfolyós ammónia kezelését. *1* ellennyomású turbina; *2* kondenzációs turbina; *3* kompresszor; *4, 17* ammónia kondenzátor; *5, 11, 14, 16* elpárologtatók; *6, 10, 15* abszorpciós hűtőberendezés; *7* hőcserélő; *8* szintézis reaktor; *9* tápvíz előmelegítő; *12* léghűtéses kondenzátor; *13* kompresszor cirkulációs fokozata

További energiamegtakarítási lehetőségek

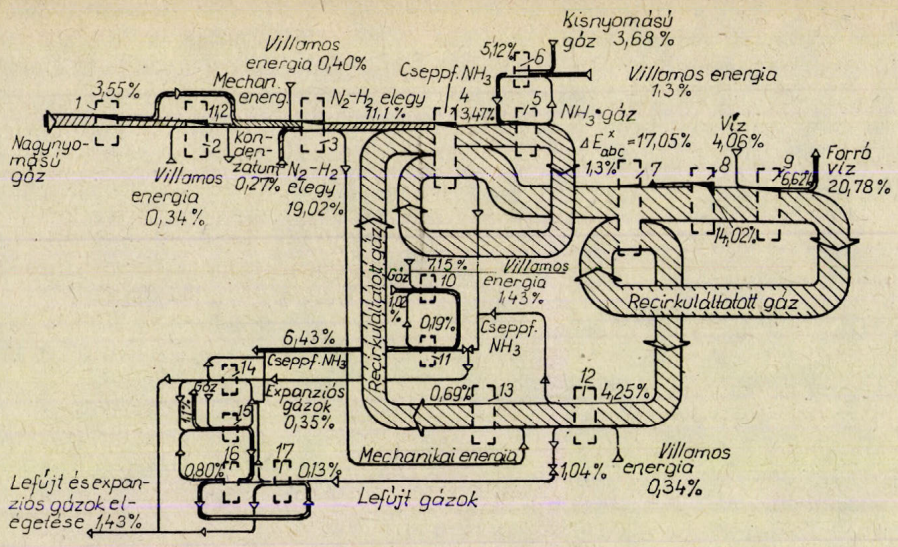
E technológia további energiamegtakarítási lehetőségeit az energiamérleg vizsgálata tárja fel.

A 6. ábrán a teljes energiaáram látható: a bevitt energia 49%-a a termék (NH_3) kémiai kötésében jelenik meg. A gőzkiadást figyelembe véve mintegy 60% hatékonyságot kapunk.

Ugyanez látható a 7. ábrán, de csupán a kompresszióra és a szintéziskörre. A 8. ábra a bontó, a 9. ábra a kompresszió és a szintéziskör energiaforgalmi diagramját, míg a 10. ábra a bontó hővisszanyerő rendszerének Q-t diagramját mutatja. A 3. táblázat mutatja a különböző egységeknél fellépő exergia veszteségeket.



8. ábra. Szintéziskör exergia diagramja [19]



9. ábra. Kompresszió és szintéziskör exergia diagramja [18]

1 ellennyomású turbina; *2* kondenzációs turbina; *3* kompresszor; *4, 17* ammónia kondenzátor; *5, 11, 14, 16* elpárologtatók; *6, 10, 15* abszorpciós hűtőberendezés; *7* hőcserélő; *8* szintézis reaktor; *9* tápvíz előmelegítő; *12* léghűtéses kondenzátor; *13* kompresszor cirkulációs fokozata

nem remélhető, de néhány százalékos javulás azonban megvalósítható:

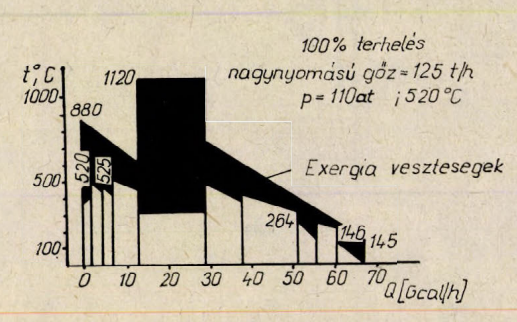
— az égők levegőjének előmelegítése az összes hatékonyságot 91—92%-ra növeli; a kéményhőmérséklet 25 °C-kal történő csökkentése 1% hatásfok növekedésnek felel meg (15%-os levegőfeleslegnél és 2% sugárzási veszteségnél), így 150—180 · 10^3 kcal/t N takarítható meg.
— A gőznyomás növelése 105—110 at felett már nem elég előnyös, de a túlhevítés 520—530 °C-ig növelhető.
— A bontó egység működésében fellépő exergia veszteségek további csökkentésének lehetősége szinte nulla, de a hidrogén-konverzió hatékonyságának javításával még némi megtakarításra lehetőség nyílik.

A szekunder bontó. A nagymértékű „exergia veszteség" második legnagyobb elemét a másodlagos bontó és a hozzátartozó hulladékhőértékesítő kazán okozza. Ez az elégetés, valamint a kilépő gáz és a gőztermelés hőmérséklet közötti nagy hőmérsékletkülönbség következménye, ezen a területen nagyobb mértékű javulás nem látszik lehetségesnek.

Az ammóniaszintézis-körben a legkorszerűbb technológia 0,6 · 10^6 kcal-t nyer vissza 1 t nitrogénre vonatkoztatva. Járulékos beruházással ezt az értéket mintegy 0,80 · 10^6 kcal-ra lehet növelni, meglehetősen valószínűtlen azonban, hogy ez a megtakarítás indokolhatná a több mint 500 000 dolláros járulékos beruházást.

Az üzem többi részében fellépő exergia veszteség viszonylag alacsony és néhány általános alapelv alkalmazásával csak ugyanilyen szűk tartományban csökkenthető.

Hatékonyabb gépi berendezések. A különböző gyártók által ugyanazon feladatra készített berendezések energiahasznosítási hatásfoka mintegy 10%-kal változhat. A gőzturbinagyártók csupán



10. ábra. A vízgőzös bontó hővisszanyerő rendszerének Q – t diagramja [2]

3. táblázat

Földgázalapú ammóniaüzem munka-vesztesége

Üzemrész megnevezése	Munkaveszteség 10^6 kcal/t N	A munkaveszteség az üzem teljes munkaveszteségének függvényében %
Előmelegítés és primer bontó (véggáz hulladék visszanyeréssel és a véggázvezeték külső fűtésénél gőztermeléssel)	2,43	55,0
Levegőkompresszor, szekunder bontó és hulladékhő értékesítő kazán	0,61	13,7
Magas és alacsony hőmérsékletű CO konverzió és metanosítás	0,13	3,1
CO_2 eltávolítás	0,26	6,1
Kompresszió és szintézis	0,37	8,4
Hűtő üzem	0,03	0,8
Gőzrendszer	0,37	8,4
Általános veszteség	0,20	4,5
Összesen:	4,42	100,0

az utóbbi időben kezdtek aerodinamikai elveket felhasználni a turbinák tökéletesítésére. Ezzel várhatóan 5—10% javulás érhető el és így elképzelhető, hogy egy 1000 t/nap kapacitású ammóniaüzemben 3—4 MW-tal csökkenthető az energiafogyasztás (kb. 100 kWh/t N ill. 200—250 000 kcal/t N).

A szén-dioxid eltávolító rendszerben az energiamegtakarítás legkézenfekvőbb formája kétfokozatú technológiák alkalmazása. A TEA/MEA technológiát néhány létesítménynél már használják. A Selexol és MEA egy másik érdekes kombinációt jelent. A cél az, hogy a szén-dioxid 70—80%-ának eltávolítása nyomáscsökkentéses regenerálással legyen megoldható, és ezután pedig egy hőtechnikai szempontból hatékony technológiát alkalmazzunk a végső 20—30% eltávolítására. Ilymódon a túlnyomórészt gőzzel, kisebb mértékben a technológiai gázzal fűtött visszaforralás elkerülhető, s járulékos szivattyúzási és újrakomprimálási munkákat is figyelembe véve, $0{,}18 \cdot 10^6$ kcal megtakarítás lép fel 1 t nitrogénre vonatkoztatva.

Az alacsonyabb szintű hő egy része visszanyerhető pl. központi fűtésben felhasználható melegvíz formájában, mint ahogy az a Benfield-megoldásnál történt és ahogy a hulladék szén-dioxidot hasznosították Finnország északi részén, a Kemira Oil üzemben. Egy 1000 t/nap kapacitású üzemben erre a felhasználási célra mintegy $20—30 \cdot 10^6$ kcal/óra állhat rendelkezésre.

A metánosító hőcserélőjét elhagyó gáz hőmérséklete rendszerint 130 °C. Ha tovább hűtenék, akkor mintegy 60 000 kcal/t N lenne kinyerhető. Gyakran azonban nem áll rendelkezésre olyan alkalmas közeg, amely lehetővé tenné ezen alacsony hőmérsékletű hőmennyiség visszanyerését.

Az összkép nem túlságosan bátorító: talán 10—15% összenergia megtakarítás remélhető a jelenlegi technológián belül a műszaki lehetőségek felhasználásával, de ezért is nagy árat kell fizetni, költséges járulékos berendezések vagy jobb gépek formájában.

Gázturbinás hajtás a forgógépek egy részénél, továbbá a turbinából származó oxigéntartalmú véggázok előmelegített levegőként történő felhasználása a kemence fűtőégőinél. Az energiaciklus nem csupán a turbina jobb termodinamikai hatásfoka következtében javul, hanem a magasabbszintű hőhasznosítás miatt is. Ez a módszer is jár néhány nehézséggel: a bontókemence konvekciós szakaszában már nincs szükség égéslevegő előmelegítőre és ilymódon elvész egy igen fontos alacsonyszintű hőhasznosítási lehetőség. A rendszer teljes átgondolására és új hővisszanyerő rendszer kialakítására van szükség, ha a gázturbina által biztosított alapvető előnyöket nem kívánjuk elveszíteni. Másik lehetőség a gázturbina véggázainak felhasználása abszorpciós hűtőrendszer működtetésére. Ez mintegy $0{,}42 \cdot 10^5$ kcal/t N megtakarítást jelenthet és valószínűleg ez képezi az utolsó nagy megtakarítási lehetőséget, mivel kb. azonos mértékű az összes többi területen lehetségesnek tűnő megtakarítások összegével. A hozzátartozó igen nagy beruházási költség azonban akadályt jelenthet.

A lefújt gáz visszanyerése. A legtöbb jelenleg alkalmazott technológia 92—95%-os hidrogén-hasznosításig jut el, a hidrogénveszteség zöme a lefújt gázban jelenik meg.

A lefúvatott gázt fűtőanyagként hasznosítjuk. Ez a megoldás drága. A veszteség csökkentésének legegyszerűbb módja az, hogy legalább egy részét visszavezetik a bontó technológiai gáztápjába, így 40% visszavezethető anélkül, hogy káros hatások mutatkoznának, ami durván 1%-os metán megtakarítást ad.

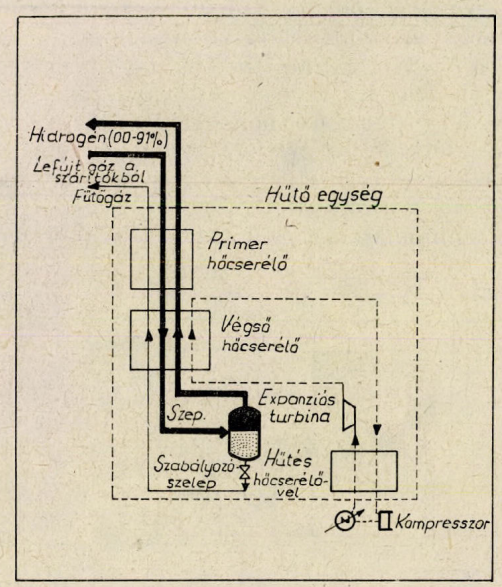
Másik lehetőség az, hogy csupán a hasznos alkotórészeket recirkuláltatják és az iners gázokat valamilyen elválasztási lépéssel eltávolítják. Két technológiai út ismeretes: a mélyhűtéses és az adszorpciós módszer. Az irodalom [22] egy abszorpciós módszert is ismertet.

A 11. ábra [11] a kriogén elválasztási technológia egyszerűsített folyamatábráját mutatja be. Ez az eljárás külső hűtőkört (kompresszor, hőcserélők és expanziós turbina) alkalmaz annak érdekében, hogy a szintézisgáz-kompresszor szívónyomásán kapja a tisztított hidrogént.

120 kW-os összes áramfelhasználással mintegy 1180 Nm^3/h földgáz takarítható meg (1000 t NH_3/nap kapacitású üzem). Ez mintegy 240 000 kcal/t N nettó megtakarítást jelent. A 4. táblázatban összefoglaltuk azokat a fő hatásokat, amelyek a lefújt gáz tisztított hidrogénjének az ammóniaüzembe történő visszacirkuláltatásából erednek.

Vannak olyan technológiák, amelyek nyomáslengetéses adszorpciót (pressure swing adsorption, PSA) alkalmaznak a lefújt gáz tisztítására. Nem sok információ áll rendelkezésre, de feltételezhetjük, hogy az energiamegtakarítás legalább akkora lesz, mint a mélyhűtéses technológia esetében, és úgy véljük, hogy a közeljövőben igen komoly versenytárssá válhat.

Az irodalomban számos további, a lefújt gáz hidrogéntartalmának kinyerésére szolgáló eljárás ismeretes.



11. ábra. Petrocarbon lefújt gáz hidrogén-recirkulációjának hűtőegysége [11]

4. táblázat

Lefújt gáz recirkuláltatásának hatása 1000 t/nap kapacitású ammónia üzemben

Megnevezés	1. eset	2. eset
Az ammóniaüzemrészleg	Telj.: 100 % Gázmegtakarítás: 35—40 Nm^3/t N	Telj.: 101,6 % Gázmegtakarítás: nincs
Primer bontó	4,5 % terhelés-csökkenés	2,0 % terhelés-csökkenés
Szekunder bontó	3,5 % terhelés-csökkenés	2,0 % terhelés-csökkenés
Levegőkompresszió	1,1—1,5 %	mintegy 1,0 % növekedés
CO konverzió	3,5 %	2,0 %
Metánosítás	3,5 %	2,0 %
CO_2 eltávolító egység	3,5 %	2,0 %
Szintézisgáz kompresszor	nincs	1,6—2,3 % növekedés
Szintézis reaktor	kicsit alacsonyabb üzemelési nyomás	1,6—2,3 % átbocsátás növekedés
Hűtőegység	nincs	1,6 % növekedés
Lefújt gáz fogyasztása	kicsit alacsonyabb iners tartalom, és így alacsonyabb gázsebesség.	

Korlátozott felhasználási területtel rendelkező technológiák

Tekintettel arra, hogy a metánbontóval működő technológiákban rejlő lehetőségek önmagukban már igen korlátozottak, az energetikai hatékonyság javítására számos új ötlet született, amelyek más technológiákkal való kapcsolatot teremtenek. Ez nagyobb energiamegtakarításokhoz vezethet, de a megoldások azokra a telephelyekre és esetekre korlátozódnak, ahol az ajánlott kapcsolatok megvalósíthatók. Ebből a csoportból három példát fogunk megvizsgálni:

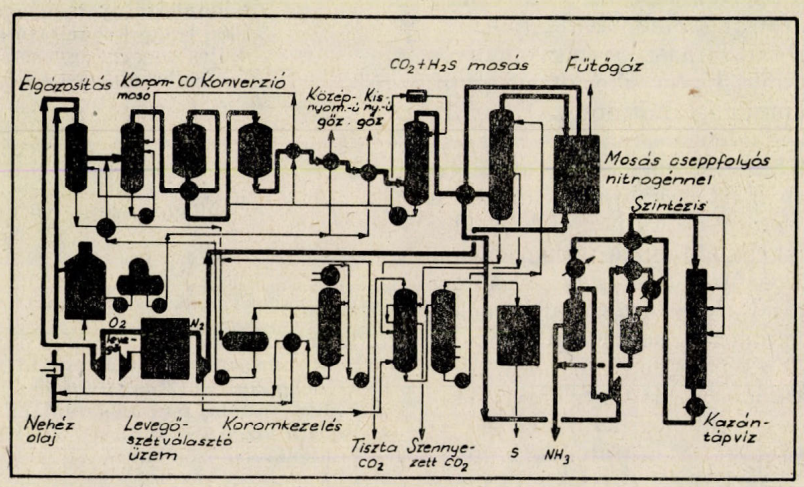
— Humphrey és Glasgow PSA eljárása
— Braun Purifier eljárása
— Snam Progetti kombinált ammónia-karbamid technológia

A Humphrey és Glasgow PSA eljárása [23]. Ez a technológia a hidrogén tisztítására nyomáslengetéses adszorpciót (pressure swing adsorption, PSA) alkalmaz, de a megvalósítása nagymennyiségű olcsó nitrogén beszerezhetőségét tételezi fel. Ez a feltétel nagy acélművek vagy finomítók szomszédságában áll fenn. Tekintettel kell lenni arra, hogy egy 1000 t/nap kapacitású ammónia üzemhez durván 900 t/nap nitrogén szükséges és ehhez 200—400 t/nap oxigéntermelést biztosító levegőszétválasztó üzem kell. A napjainkban létesített oxigénüzemekkel (2000 t/nap vagy ennél több oxigén) ez igen gyakran lehetséges.

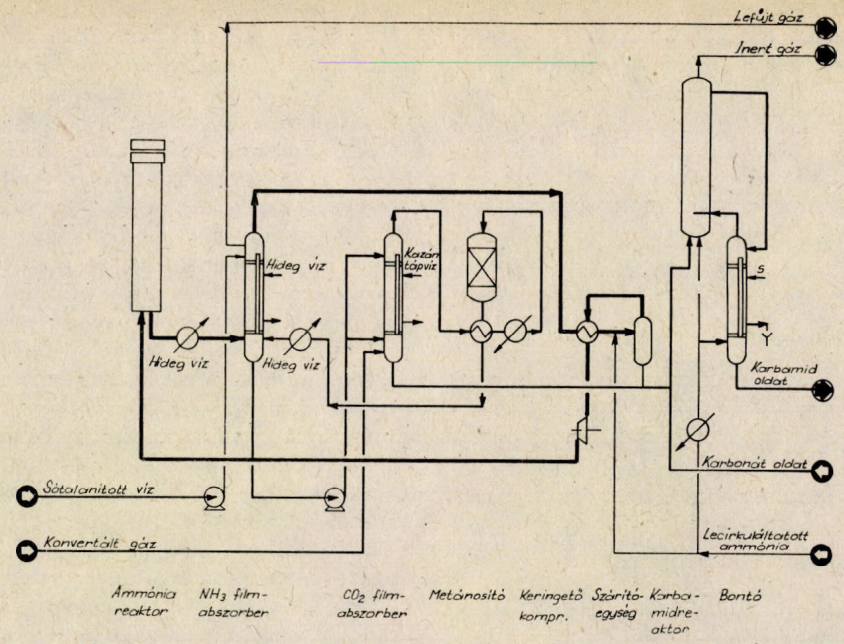
Technológiai nyersanyagként a bontóban földgázt használ, de szekunder bontóra nincs szükség, alacsony a gőz-karbon arány és kicsi a kilépési hőmérséklet. Hővisszanyerés, magas hőmérsékletű CO-konverzió és további hővisszanyerés, hűtés, szeparálás után a gáz hidrogén tartalmát 80% hatásfokkal nyerik ki a PSA-rendszer legújabb változatával azonos nyomásszinten, igen tiszta állapotban. Ez a közeli levegőszétválasztó üzem nitrogén melléktermékével megfelelő arányban keverve kapja a szintézisgáz-elegyet, amelyet csak komprimálni kell és bevezethető a szintéziskörbe.

Humphrey és Glasgow szerint az energiafelhasználás 10%-kal, a beruházási költség 25—30%-kal kisebb. Tudomásunk szerint ipari megvalósításra még nem került sor. A gyakorlati tapasztalat mutatja majd meg, hogy ilyen kapacitás mellett a PSA kielégítően és gazdaságosan működik-e.

A Braun Purifier technológia. A technológia tulajdonképpen a jólismert vízgőzös bontásos utat követi, de egy kriogén tisztítási művelettel egészíti ki a kompresszió előtt. A többlet beruházási költséget (mélyhűtéses egység) és a további energiafelhasználást (50%-kal több levegőkompresszióra van szükség) az igen enyhe paraméterek (a primer bontó kilépési hőmérséklete 730 °C, a szekunderé 900 °C) szerintük kompenzálják (12. ábra). [24, 25]. A szerzők állítása szerint jelentős gazdasági és energetikai megtakarítást értek el. A nyilvánosságra hozott igen kis számú adat alapján azonban úgy véljük, hogy a C. F. Braun et Co által kifejlesztett technológia alkalmazása elfogad-



12. ábra. Ammóniagyártás parciális oxidációval [25]



13. ábra. Integrált ammónia-karbamid gyártás folyamatábrája [27]

ható alternatíva volt az Esso Europort üzeménél, ahol a felhasznált földgáz 14% nitrogént tartalmaz (ez egy szokásos folyamatábra esetén nehézséget jelent), de a közölt fogyasztási adatok (58 millió cfd földgáz, 1000 short t/nap ammóniakapacitás esetén, azaz $10{,}5 \cdot 10^6$ kcal/t N) egyáltalán nem tekinthetők kiválónak.

Úgy véljük, hogy a technológia rendelkezhet bizonyos előnyökkel a nehezebben kezelhető nyersanyagok feldolgozásánál, de alapvető energiamegtakarítást nem remélhetünk tőle.

A Snam Progetti integrált ammónia-karbamid kombinált eljárása [27]. Az alapötlet igen szellemes (13. ábra). A legelső Haber-üzemhez hasonlóan, a szintéziskörből történő ammónia-leválasztást vizes abszorpcióval oldják meg. Ilymódon hűtésre nincs szükség, és a nyert ammóniaoldat közvetlenül felhasználható a CO_2 eltávolítására, amelyet a szintézis nyomás szintjén valósítanak meg.

A CO_2 eltávolító egységben nyert karbamátoldatot a karbamid konverterbe adagolják, ugyanide irányítják a sztripperből származó karbamátgőzöket, a recirkuláltatott ammóniával együtt.

Mint a folyamatábrán látható, a hagyományos eljáráshoz képest számos lépést sikerült elhagyni. CO_2 regenerálásra, ammóniás hűtésre, CO_2 kompresszióra, karbamát kondenzálásra nincs szükség, és ez alapvető megtakarítást jelent berendezésben és energiában. Azonban itt is komprimálni kell a CO_2-t (a szintézisgázban) és a karbamát képződés reakcióhője nem a karbamidkonverterben szabadul fel, ezért a sztripper üzemeltetéséhez éles gőzt használnak. A nyilvánosságra hozott információk nem elegendőek a technológia energetikai és gazdasági előnyeinek felméréséhez, de félő, hogy mindent összevetve — különösen, ha figyelembe vesszük a két különböző technológia integrálásával járó kellemetlenségeket — a hátrányok vannak túlsúlyban. Snam Progetti arra törekedett, hogy az igen merev csatlakozásokat különböző rugalmasabb folyamatokkal fellazítsa — de ez csak több berendezés beépítése és az energiafogyasztás növelése útján lehetséges.

Az elmúlt 10 évben elért nagy eredmények ellenére számos területen vannak tökéletesítési lehetőségek a hagyományos, vízgőzös bontáson alapuló ammónia-szintézisben, ezért rövid távon a fejlesztések valószínűleg a meglevő technológia részleteit fogják érinteni, de hosszútávon új módszerek feltűnése várható. Nézzük meg a lehetséges versenytársakat.

Parciális oxidáció

A metán vagy bármilyen egyéb szénhidrogén sőt újabban a szén is átalakítható szintézisgázzá oxigén—vízgőz keverékével történő elgázosítás útján, amit a szakirodalom parciális oxidáció néven ismer, mivel a hasznos endoterm reakciók hő-

5. táblázat

Különböző nyersanyagokat használó 1000 t/nap kapacitású ammóniaüzemek teljes energiafogyasztása és relatív beruházási költsége [3]

Megnevezés	Teljes energiafogyasztás* 10^6 kcal/t N	Relatív beruházási költség
Víz elektrolízis	37,0	2,2
Szénelgázosítás (nyomás nélkül)	17,0	1,8—2,1
Szénelgázosítás (25 at nyomás)	14,1	
Nehéz fűtőolaj parciális oxidációja	11,3	1,5
Benzin vízgőzös bontása	10,9	1,15
Földgáz vízgőzös bontása	9,45	1,0

* Az energiakibocsátás figyelembevételével.

igényének fedezetét a nyersanyag részleges elégetése biztosítja.

Napjainkban a parciális oxidáció szintén kipróbált technológiának tekinthető, bár a földgáz bontással összevetve legalább 20%-kal több energiát fogyaszt. Ennek fele az oxigénfelhasználás következménye, másik felét a rosszabb termikus hatásfok okozza. A beruházási költség pedig a nyersanyagtól függően 50—120%-kal magasabb (lásd az 5. táblázatot).

Ezen technológiák alkalmasak nehéz fűtőolajtól szénig, számos olcsó nyersanyag feldolgozására. Vannak közönséges nyomáson (Koppers Totzek, K-T) és közepes nyomáson működő technológiák (Lurgi, Texaco, Shell). A Lurgi technológia csak nem-sülő darabos szén feldolgozására alkalmas, valamennyi egyéb technológia folyékony fűtőanyagot (olaj vagy szénzagy) esetleg tetszőleges minőségű szénport (K-T) dolgoz fel.

A *Lurgi technológia* alkalmazása esetén a szenet állóágyas reaktorban oxigénnel és vízgőzzel mintegy 20—30 at-n elgázosítják. Speciális zárakat alkalmaznak a szén betáplálására és a hamu eltávolítására.

Korszerű kivitelű elgázosító termelő-kapacitása kb. 150 t N/nap ammóniához szükséges szintézisgáz.

A nyomás és az alacsony elgázosítási hőmérséklet (570—620 °C között) miatt nagy metán- (10—15%) és széndioxid tartalmú (28%) gázt nyernek. A nyersgáz tisztítása nehéz (kátrányok, benzin, fenolok és por tartalom). Nagyobb mennyiségű szén-dioxid eltávolítása több energiafogyasztással jár. A 10—15% metán-tartalmat nitrogénes mosással távolítják el.

A Koppers-Totzek (K-T) technológia atmoszférikus nyomáson oxigén és gőz segítségével gázosít el. A magas, 1500 °C-os elgázosítási hőmérsékletnek megfelelően 99%-os konverziót érnek el, a maradó metántartalom 0,1%-nál kisebb, melléktermék nem képződik. Számos 100—400 t/nap kapacitású ammóniaüzem működik ezen technológiával különböző országokban. Bármilyen típusú nehézolaj, szén vagy lignit felhasználható.

Hátrányai az atmoszférikus elgázosítási nyomásból adódó nagy kompressziós munkaigény, az oxigéntermelés és a CO_2-tartalom. Napjainkban intenzív kutatási és fejlesztési munka folyik a K-T elgázosítási nyomás növelése céljából.

A *Texaco és a Shell eljárások* tulajdonképpen a K-T parciális oxidációs eljárást valósították meg közép-nyomáson, de eredetileg csak folyékony nyersanyaggal.

Legfőbb előnye a nyersanyag rugalmasságában rejlik. Így a szénzagyra való áttérés viszonylag egyszerű műszaki feladat volt.

A rugalmasság mellett a további előnyök: alacsony közvetlen kalóriaigény (kisebb, mint a vízgőzös bontásnál), alacsonyabb beruházási költség, magasabb felső nyomáshatár.

A hátrányai nem kevésbé nagyok: az oxigén- és nitrogéntermelés, valamint a cseppfolyós nitrogénnel történő mosás nagy energiaigénye túlkompenzálja az alacsonyabb fűtőanyag költséget; a levegőszétválasztáshoz és a cseppfolyós nitrogénnel történő mosáshoz szükséges beruházás nagyobb, mint a gáz-előállító berendezésnél elért megtakarítás.

A magasabb felső nyomáshatár a technológia legfontosabb előnye.

A nagynyomású parciális oxidáció a kisnyomású ammóniaszintézis alkalmazására, és a szintézisgáz kompresszió ja teljesen elmarad, ami a parciális oxidáció energiafogyasztását lecsökkentheti versenyképes szintre. Ehhez azonban 100—150 at nyomáson működő elgázosításra és nitrogénes mosásra van szükség. Két nagy vállalat, a Linde (NSZK) és az Air Liquide (Franciaország) fejlesztett ki ilyen rendszereket, de még ipari alkalmazásáról nem tudunk.

Érdemes megjegyezni, hogy a rézlúgos mosás végső tisztítási lépcsőként való alkalmazása ugyancsak gondos tanulmányozást igényel, ha az elgázosítási nyomás a cseppfolyós nitrogénes mosás felső határát meghaladja.

A nagynyomású elgázosító technológiák még gyermekcipőben járnak, igen sok elméleti és gyakorlati probléma vár megoldásra, de az ismereteink szerint a fejlesztés alatt álló technológiák körül ez az egyetlen, amely potenciálisan alkalmas olcsó nyersanyagok olyan energetikai hatásfokkal történő feldolgozására, ami összevethető a vízgőzös bontással.

Összefoglaló értelmezés

Az átlagos korszerű ammóniaüzem szénhidrogén-nyersanyag hasznosítása már meglehetősen jó hatásfokú. A hagyományos eljárás fenntartása mellett valószínűtlennek tűnik, hogy a jelenlegi $10{,}3 \cdot 10^6$ kcal/t N értéktől az energiaigényt $9{,}6 \cdot 10^6$ kcal/t N alá lehetne csökkenteni. Új, eddig nem kifejezett módszerek alkalmazása esetén a várható minimum alighanem $9{,}2—9{,}4 \cdot 10^6$ kcal/t N körül van.

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 1.

IRODALOM

[1] *Delwiche, C. C.:* AMBIO. *6*, No. 2—3, p. 106—111 (1977).
[2] *Honti, G. D.*: The Nitrogen Industry. Budapest, Akadémiai Kiadó (1976).
[3] *Appl, M.:* Nitrogen. No. 100, p. 47—58 (1976).
[4] *Quartulli, O. J.:* Developments in Ammonia Production Technology.
[5] *Schmidt, A.:* Verfahrenstechnik. Bd. 3, Nr. 8, p. 323—328 (1969).
[6] *Oele, A. P.:* Recent Trends in the Technology and Economics of Ammonia Production.
[7] *Quartulli, O. J.—Buidivas, L. J.:* Nitrogen. No. 100, p. 60—64 (1976).
[8] *Brown, F. C.:* Nitrogen. No. 100, p. 65—69 (1976).
[9] *Grotz, B. J.:* Nitrogen. No. 100, p. 71—75 (1976).
[10] *Haslam, A.—Brook, P.—Isalski, H.:* Hydr. Processing. *55*, No. 1 (1976).
[11] Nitrogen. No. 102, p. 35—39 (1976).
[12] *Savage, P. R.:* Chem. Engingn. *84*, p. 79—82 (1977. Oct. 24).
[13] *Hess, M.:* Hydr. Processing. *55*, No. 11, p. 97—101 (1976).
[14] *Sharpe, R. A.:* Hydr. Processing. *55*, No. 11, p. 171—175 (1976).
[15] *Franzen, J. E.—Goeke, E. K.:* Hydr. Processing. *55*, No. 11, p. 134—138 (1976).
[16] *Netzer, D.—Moe, J.:* Chem. Engingn. *84*, p. 129—132 (1977. Oct. 24).

[17] *Szemenov, V. P.—Szoszma, M. H.—Lejtesz, I. L.:* Teor. Oszn. Him. Techn. *11*, No. 2, p. 276—282 (1977).
[18] *Britina, G. A.—Lejtesz, I. L.:* Him. Prom. No. 10, p. 762—764 (1977).
[19] *Wilsdorf, J.—Bürgel, H. G.:* Chem. Techn. *26*, Nr. 6. p. 329—334 (1974).
[20] *Pinto, A.—Rogerson, Pl. L.:* Chem. Engingn. Progress. *73*, No. 7, p. 95—100 (1977).
[21] *Banks, R.:* Chem. Engingn. *84*, p. 90—92 (1977. Oct. 10).
[22] *Alesandrini, C. G.—Sherman, A. D.—Lynn, S.:* Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. *12*, No. 3, p. 217—220 (1973).
[23] *Humphrey* and *Glasgow:* Personal Communication.
[24] *Morrison, J.:* Oil and Gas International. *8*, No. 9, p. 84—93 (1968).
[25] *Bernard, J. G.:* Nitrogen, No. 100, p. 71—75 (1976).
[26] *Mundo, K. J.:* CAV, No. 6, p. 49—52 (1972).
[27] *Lagana, V.:* Snam Progetti Urea Processes (Olasz Műszaki Napok, Budapest, 1974. június 17—20).

SUMMARY

Fixation of atmospheric nitrogen present a heavy energy burden to mankind. The whole history of the nitrogen industry was characterised by the top priority of the energetically most favourable solution. The paper examines from this point of veiw the modern ammonia synthesis process and tries to give an appraisal of the near and distant perspectives.

РЕЗЮМЕ

Фиксация атмосферного азота обременяет человечество возрастающей проблемой энергии. История азотной промышленности характеризуется поисканиями энергетически самого выгодного пути и этим намечается также направление работ по дальнейшему техническому развитию, подготовляющих будущее.

Статья анализирует современную технологию синтеза аммиака именно с этой точки зрения и попробует начертать как возможные технические решения ближайшего будущего, так и более дальние перспективы.

Lapunk példányonként megvásárolható:

V., Váci utca 10.

az V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. alatti

hírlapboltban

A nemzetközi mértékegység-rendszerre (SI) való áttérés

BAKOS MIKLÓS*

A 8/1976. (IV. 27.) MT számú kormányrendelet 1. mellékletének V. fejezete értelmében 1980. január 1-én lép életbe a nemzetközi mértékegységrendszer, az SI (Système International d'Unités), bevezetésének záró intézkedése: megszűnnek a következő mértékegységek:

Az angström (Å), a barn (b), a karát, a mázsa (q), az erőkilogramm (kgf), a kilopond (kp), a technikai atmoszféra (at), a torr (Torr), a higanyoszlop-milliméter (mmHg), a vízoszlop-milliméter (mm H_2O), a kalória (cal), a lóerő (LE), a poise (P), a stokes (St), a curie (Ci), a rad (rd) és a röntgen (R).

Az 1976. júl. 1-én hatályba lépett új mértékegységek használatának megkönnyítése végett közöljük az új szabályokat és a megszűnő mértékegységek átszámítási tényezőit.

(A kormányrendelet a Magyar Közlöny 1976. ápr. 27-i számában jelent meg, részletes ismertetését a Magyar Kémikusok Lapja 1976. évi 12. számában közöltük.)

Az SI-prefixumok és használatuk szabályai

Az SI-prefixumok nevét, jelét és jelentését az 1. táblázat tartalmazza.

A mértékegységek törvényes többszöröseit és törtrészeit az egység neve elé illesztett, egy-egy szorzót jelentő SI-prefixumok egyikével kell képezni.

A mértékegységek szorzata vagy hányadosa által alkotott származtatott mértékegységek többszöröseit és törtrészeit a megfelelő SI-prefixumoknak a szorzatban, ill. hányadosban levő egy vagy több mértékegység elé történő illesztésével kell képezni. Például: $kW/(m^2 \cdot K)$, $kmol/m^3$, $kJ/kmol \cdot K$), MPa/m^2 stb.

Összetett (két vagy több egymáshoz illesztett prefixumból álló) prefixumot használni nem szabad. Erre különösen a kilogramm többszöröseivel kapcsolatban kell ügyelni: 1000 kg = 1 Mg, s. i. t. Nincs tehát megakilogramm, ez helyesen gigagramm (Gg).

A prefixumot a mértékegység nevével, ill. a prefixum jelét a mértékegység jelével egybe kell írni.

A mértékegységek többszöröseinek és törtrészeinek — prefixumjelből és mértékegységjelből álló — jele utáni hatványkitevő azt jelenti, hogy az adott többszöröst vagy törtrészt kell a megfelelő hatványra emelni. Például: 1 $ms^{-1} = (10^{-3}\ s)^{-1} = 10^3\ s^{-1} = 1$ kHz; 1 $km^2 = 1\ (km)^2 = (10^3\ m)^2 = 10^6\ m^2$.

A hekto, deka, deci és centi prefixumok csak külön meghatározott esetekben használhatók: a méterrel kapcsolatban a deci és centi, a grammal kapcsolatban a deka és centi, a literrel kapcsolatban a hekto, deci és centi prefixumok használhatók.

Célszerű úgy megválasztani a decimális többszörösöket ill. törtrészeket, hogy a mérőszámok 0,1 és 1000 között legyenek. Például

12 000 N	helyett	12 kN,
0,003 94 m	helyett	3,94 mm, s. i. t.

Ez alól kivételek az igen széles tartományt átfogó táblázatok.

A mértékegységek írásmódjára vonatkozó szabályok

A származtatott mértékegységekben a zavarok és félreértések elkerülése végett az alapmennyiségek jele közé szorzópontot kell tenni. Például $kg \cdot m \cdot s^{-2}$, $lm \cdot m^{-2}$, $cd \cdot sr \cdot m^{-2}$ stb.

A számlálóból és nevezőből álló összetett mértékegységeket többféleképpen írhatjuk. Használhatunk vízszintes vagy ferde törtvonalat, vagy a nevezőt ellentett kitevővel szorzóként írhatjuk.

Például $\frac{m}{s}$, vagy m/s, vagy $m \cdot s^{-1}$.

Ha a nevezőben egynél több mértékegység szerepel, ezeket zárójelbe kell tenni, hogy egyértelmű legyen mi tartozik a nevezőbe. Például: $J/(m^2 \cdot s \cdot K)$.

Nem szabad egynél több törtvonalat használni. Például: J/K/mol helyesen: $J/(K \cdot mol)$.

Az anyagmennyiség mértékegységének neve mól, jele pedig mol. Ez nem tévedés vagy sajtóhiba, hanem abból ered, hogy a mértékegység jelének írásmódját a nemzetközi egyezmény írja elő, nevének írásmódját pedig a Magyar Tudományos Akadémia helyesírási szabályzata. Ez a kétféle írásmód más nyelvekben is előfordul, így pl. az angolban a mértékegység neve mole, jele pedig természetesen mol.

1. táblázat

Az SI-prefixumok

A prefixum neve	jele	A szorzó, amellyel a mértékegységet meg kell szorozni
exa	E	$1\,000\,000\,000\,000\,000\,000 = 10^{18}$
peta	P	$1\,000\,000\,000\,000\,000 = 10^{15}$
tera	T	$1\,000\,000\,000\,000 = 10^{12}$
giga	G	$1\,000\,000\,000 = 10^{9}$
mega	M	$1\,000\,000 = 10^{6}$
kilo	k	$1\,000 = 10^{3}$
hekto	h	$100 = 10^{2}$
deka	da	$10 = 10^{1}$
deci	d	$0{,}1 = 10^{-1}$
centi	c	$0{,}01 = 10^{-2}$
milli	m	$0{,}001 = 10^{-3}$
mikro	μ	$0{,}000\,001 = 10^{-6}$
nano	n	$0{,}000\,000\,001 = 10^{-9}$
piko	p	$0{,}000\,000\,000\,001 = 10^{-12}$
femto	f	$0{,}000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-15}$
atto	a	$0{,}000\,000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-18}$

* Veszprémi Vegyipari Egyetem

A gyakran használt mennyiségek, mértékegységeik és az átszámítási tényezők

A mennyiség neve	A törvényes		A megszűnő mértékegységek	Átszámítási tényezők, megjegyzések
	SI-mértékegységek	nem SI-mértékegységek		
Anyagmennyiség-koncentráció	mol/m^3 $kmol/m^3$	mol/l	—	$1\ mol/l = 10^3\ mol/m^3 =$ $= 1 kmol/m^3$
Besugárzási dózis	C/kg	—	R	$1R = 2{,}58 \cdot 10^{-4}$ C/kg
Dielektromos állandó lásd: permittivitás				
Dinamikai viszkozitás	Pa·s	—	cP P	$1cP = 10^{-3}$ Pa·s 1P = 0,1 Pa·s
Elnyelt sugárdózis	Gy = J/kg	—	rd	1 rd = 0,01 Gy
Energia	J	W·h kW·h	—	1 W·h = 3,600 kJ 1 kW·h = 3,600 MJ
Energiasűrűség	J/m^3	—	cal/m^3	$1\ cal/m^3 = 4{,}1868\ J/m^3$
Entalpia	J kJ	—	cal kcal	1 cal = 4,1868 J
Entrópia	J/K	—	cal/°C	1 cal/°C = 4,1868 J/K
Erő	N	—	dyn kp kgf	$1\ dyn = 10^{-5}$ N 1 kp = 1 kgf = = 9,806 65 N
Fajlagos aktivitás (radioaktív sugárforrásé)	$s^{-1} \cdot kg^{-1}$	—	Ci/kg	$1\ Ci/kg = 3{,}7 \cdot 10^{10}\ s^{-1}\ kg^{-1}$
Fajlagos energia	kJ/kg	—	kcal/kg	1 kcal/kg = 4,1868 kJ/kg
Fajlagos entalpia	kJ/kg	—	kcal/kg	1 kcal/kg = 4,1868 kJ/kg
Fajlagos entrópia	kJ/(K·kg)	—	kcal/(°C·kg)	1 kcal/(°C·kg) = = 4,1868 kJ/(K·kg)
Fajlagos felület (térfogati)	m^{-1}			
Fajlagos hőkapacitás (fajhő)	kJ/(kg·K)	—	kcal/(kg·°C)	1 kcal/(kg·°C) = = 4,1868 kJ/(kg·K)
Fajlagos szabadentalpia	kJ/kg	—	kcal/kg	1 kcal/kg = 4,1868 kJ/kg
Fajlagos szabadenergia	kJ/kg	—	kcal/kg	1 kcal/kg = 4,1868 kJ/kg
Fajlagos térfogat	m^3/kg	l/kg	—	$1\ l/kg = 10^{-3}\ m^3/kg$
Fajsúly	—	—	kp/m^3 kp/dm^3	Megszűnt! Helyette: sűrűség
Felhajtó erő	N	—	dyn kp kgf	$1\ dyn = 10^{-5}$ N 1 kp = 1 kgf = = 9,806 65 N
Felmelegedési sebesség	K/s	K/min K/h	°C/s °C/min, °C/h	1 °C/s = 1 K/s = = 60 K/min = 3600 K/h
Felületi feszültség	N/m	—	dyn/cm kp/m	$1\ dyn/cm = 10^{-3}$ N/m 1 kp/m = 9,806 65 N/m
Felületi hőterhelés	W/m^2 W/cm^2	—	$kcal/(m^2 \cdot h)$	$1\ kcal/(m^2 \cdot h) = 1{,}163\ W/m^2$ $1\ W/cm^2 = 10^4\ W/m^2$
Fordulatszám	s^{-1}	min^{-1}	—	$1\ s^{-1} = 60\ min^{-1}$
Forgatónyomaték	N·m = W·s	—	kp·cm kp·m	1 kp·cm = $= 9{,}806\ 65 \cdot 10^{-2}$ N·m 1 kp·m = 9,806 65 N·m
Gőznyomás lásd: nyomás				
Hajlítószilárdság	N/m^2 N/mm^2	—	kp/cm^2 kp/mm^2	$1\ kp/cm^2 =$ $= 9{,}806\ 65 \cdot 10^4\ N/m^2$ $1\ kp/mm^2 = 9{,}806\ 65\ N/mm^2$
Határfelületi feszültség	N/m	—	dyn/cm kp/m	$1\ dyn/cm = 10^{-3}$ N/m 1 kp/m = 9,806 65 N/m
Hatás	J·s	—	erg·s kp·s·m	$1\ erg \cdot s = 10^{-7}\ J \cdot s$ 1 kp·s·m = 9,806 65 J·s
Hosszúság	m	—	Å	$1\ Å = 0{,}1\ nm = 10^{-10}$ m
Hőáram	W	—	kcal/h	1 kcal/h = 1,163 W
Hőáram-sűrűség	W/m^2	—	$kcal/(m^2 \cdot h)$	$1\ kcal/(m^2 \cdot h) = 1{,}163\ W/m^2$
Hőátadási tényező	$W/(m^2 \cdot K)$	—	$kcal/(m^2 \cdot h \cdot °C)$	1 kcal/(m²·h·°C) = = 1,163 W/(m²·K)
Hődiffuzivitás	m^2/s	m^2/h	—	$1\ m^2/s = 3600\ m^2/h$
Hőmennyiség	J	—	cal	1 cal = 4,1868 J
Hőmérséklet	K	°C	—	A °C-kal kapcsolatban SI-prefixumok nem használhatók!
Hőmérsékletgrádiens	K/m	°C/m	—	1 °C/m = 1 K/m
Hővezetési tényező	W/(K·m)	—	kcal/(m·h·°C)	1 kcal/(m·h·°C) = 1,163 W/(K·m)
Húzószilárdság	N/m^2 N/mm^2	—	kp/mm^2	$1\ kp/mm^2 = 9{,}806\ 65\ N/mm^2$
Impulzusmomentum	N·s·m	—	kp·s·m	1 kp·s·m = 9,806 65 N·s·m
Joule-Thomson-koefficiens	K/Pa	K/bar	K/at	$1\ K/at = 1{,}019\ 72 \cdot 10^{-5}$ K/Pa $1\ K/bar = 10^{-5}$ K/Pa

A mennyiség neve	A törvényes SI-mértékegységek	A törvényes nem SI-mértékegységek	A megszűnő mértékegységek	Átszámítási tényezők, megjegyzések
Kinematikai viszkozitás	m^2/s	—	cSt	1 cSt = 10^{-6} m^2/s
			St	1 St = 10^{-4} m^2/s
Kinetikus energia	J	eV	erg	1 erg = 10^{-7} J
			kp · m	1 kp · m = 9,806 65 J
				1 eV = 1,602 192 · 10^{-19} J
Koncentráció				
lásd: anyagmennyiség-koncentráció				
molalitás				
tömegkoncentráció				
Látens hő	J	—	cal	1 cal = 4,1868 J
Lehűlési sebesség	K/s	K/min	°C/s	1 °C/s = 1 K/s =
		K/h	°C/min, °C/h	= 60 K/min = 3600 K/h
Lineáris hőtágulási tényező	K^{-1}	$(°C)^{-1}$	—	1 $(°C)^{-1}$ = 1 K^{-1}
Molalitás	mol/kg	—	—	
Moláris belső energia	J/mol	—	cal/mol	1 cal/mol = 4,1868 J/mol
Moláris entalpia	J/mol	—	cal/mol	1 cal/mol = 4,1868 J/mol
Moláris entrópia	J/(K · mol)	—	cal/(K · mol)	1 cal/(K · mol) = 4,1868 J/(K · mol)
Moláris hőkapacitás (molhő)	J/(mol · K)	—	cal/(mol · K)	1 cal/(mol · K) = 4,1868 J/(mol · K)
Moláris kémiai potenciál	J/mol	—	cal/mol	1 cal/mol = 4,1868 J/mol
Moláris térfogat	m^3/mol	l/mol	—	1 l/mol = 1 m^3/kmol
	m^3/kmol			
Moláris tömeg	kg/mol			
	g/mol			
Moláris szabadenergia	J/mol	—	cal/mol	1 cal/mol = 4,1868 J/mol
Moláris szabadentalpia	J/mol	—	cal/mol	1 cal/mol = 4,1868 J/mol
Munka	J = N · m = W · s	W · h	erg	1 erg = 10^{-7} J
		kW · h	kp · m	1 kp · m = 9,806 65 J
			LEóra	1 LEóra = 735,499 W · h
				1 W · h = 3600 J = 3,600 kJ
				1 kW · h = 3,600 MJ
Nyomás	Pa = N/m^2	bar	at	1 at = 98 066,5 Pa
		mbar	atm	1 atm = 101 325 Pa
			Torr	1 Torr = 133,322 Pa
			mm Hg	1 mm Hg = 133,322 Pa
			mm H_2O	1 mm H_2O = 9,806 65 Pa
				1 bar = 10^5 Pa
Nyomószilárdság	N/m^2	—	kp/cm^2	1 kp/cm^2 =
				= 9,806 65 · 10^4 N/m^2
	N/mm^2		kp/mm^2	1 kp/mm^2 = 9,806 65 N/mm^2
Ozmózisnyomás				
lásd: nyomás				
Permittivitás	F/m	—	—	1 F/m = 1 A · s/V · m
	F/cm	—	—	1 F/cm = 10^2 F/m
Polarizálhatóság, molekuláé	C · m^2/V	—	—	
Potenciális energia	J	—	erg	1 erg = 10^{-7} J
Radioaktív anyag aktivitása	Bq = s^{-1}	—	Ci	1 Ci = 3,7 · 10^{10} s^{-1}
Sebesség	m/s	km/h	—	1 km/h = 0,277 778 m/s
Sugárzási energia	J	kW · h	—	1 kW · h = 3,600 MJ
Surlódási erő	N	—	kp	1 kp = 9,806 65 N
Sűrűség	kg/m^3	kg/l	—	1 kg/l = 10^3 kg/m^3
Szabadenergia	J	—	cal	1 cal = 4,1868 J
Szabadentalpia	J	—	cal	1 cal = 4,1868 J
Szakítószilárdság	N/m^2	—	kp/mm^2	1 kp/mm^2 = 9,806 65 N/mm^2
	N/mm^2			
Tehetetlenségi nyomaték	kg · m^2	—	—	
Teljesítmény	W	—	erg/s	1 erg/s = 10^{-7} W
	kW		kcal/h	1 kcal/h = 1,163 W
			kp · m/s	1 kp · m/s = 9,806 65 W
			LE	1 LE = 735,499 W
Terület	m^2	ha	—	1 ha = 10^4 m^2 A hektár csak földterület meghatározására használható és vele kapcsolatban SI-prefixumok nem használhatók!
Térfogat	m^3	l	—	1 l = 10^{-3} m^3 = 1 dm^3
	dm^3			
Térfogatáram	m^3/s	m^3/h	—	1 m^3/s = 60 000 l/min =
		l/min		= 3600 m^3/h

A mennyiség neve	A törvényes SI-mértékegységek	A törvényes nem SI-mértékegységek	A megszűnő mértékegységek	Átszámítási tényezők, megjegyzések
Térfogati hőtágulási tényező	K^{-1}	$(°C)^{-1}$	—	$1\ (°C)^{-1} = 1\ K^{-1}$
Tömeg	kg	g	q	1 q = 100 kg
		t		$1\ t = 10^3\ kg = 1\ Mg$
Tömegáram	kg/s	kg/h	—	1 kg/s = 3600 kg/h
Tömegáram-sűrűség	$kg/(m^2 \cdot s)$	—	—	
Tömegkoncentráció	kg/m^3	g/l	—	$1\ g/l = 1\ kg/m^3$
	g/cm^3			$1\ g/l = 10^{-3}\ g/cm^3$
Viszkozitás				
lásd: dinamikai viszkozitás				
kinematikai viszkozitás				

3. táblázat

A nem SI-mértékegységek átszámítása SI-mértékegységekre

A mértékegység jele	A mértékegység neve	A mértékegység egyenértéke SI-mértékegységekben
Å	angström	10^{-10} m
at	atmoszféra, technikai	98 066,5 Pa
atm	atmoszféra, fizikai	101 325 Pa
b	barn	$10^{-28}\ m^2$
bar	bar	10^5 Pa
cal_{IT}	nemzetközi táblázat-kalória	4,1868 J
cal_{15}	15°-os kalória	4,1855 J
cal_{thchem}	termokémiai kalória (USA)	4,184 J
$cal_{IT}/(cm \cdot s \cdot °C)$	—	$418{,}68\ W/(m \cdot K)$
$cal_{IT}/(cm^2 \cdot s \cdot °C)$	—	$41{,}868\ kW/(m^2 \cdot K)$
cal_{IT}/g	—	4,1868 kJ/kg
$cal_{IT}/(g \cdot °C)$	—	$4{,}1868\ kJ/(kg \cdot K)$
$cal_{IT}/(mol \cdot °C)$	—	$4{,}1868\ J/(mol \cdot K)$
Ci	curie	$3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq
cm/s^2	—	$10^{-2}\ m/s^2$
cP	centipoise	10^{-3} Pa·s
cSt	centistokes	$10^{-6}\ m^2/s$
dyn	dyn	10^{-5} N
dyn/cm	—	10^{-3} N/m
dyn/cm^2	—	0,1 Pa
erg	erg	10^{-7} J
eV	elektronvolt	$1{,}602\ 19 \cdot 10^{-19}$ J
ha	hektár	$10^4\ m^2$
HP	lóerő, angol	745,700 W
$kcal_{IT}$	kilokalória (nemzetközi)	4,1868 kJ
$kcal_{IT}/h$	—	1,163 W
$kcal_{IT}/kg$	—	4,1868 kJ/kg
$kcal_{IT}/(kg \cdot °C)$	—	$4{,}1868\ kJ/(kg \cdot K)$
$kcal_{IT}/kmol$	—	4,1868 kJ/kmol
$kcal_{IT}/(kmol \cdot °C)$	—	$4{,}1868\ kJ/(kmol \cdot K)$
$kcal_{IT}/(m \cdot h \cdot °C)$	—	$1{,}163\ W/(m \cdot K)$
$kcal_{IT}/(m^2 \cdot h)$	—	$1{,}163\ W/m^2$
$kcal_{IT}/(m^2 \cdot h \cdot °C)$	—	$1{,}163\ W/(m^2 \cdot K)$
kgf	erőkilogramm	9,806 65 N
km/h	—	0,277 78 m/s
kp	kilopond	9,806 65 N
kp/cm^2	—	98 066,5 Pa
kp·m	—	9,806 65 J
kp/m^2	—	9,806 65 Pa
kW·h	kilowattóra	$3{,}6 \cdot 10^6$ J = 3,6 MJ
l·atm*	literatmoszféra	101,328 J
LE	lóerő, metrikus	735,499 W
mm Hg	higanyoszlop-milliméter	133,322 Pa
mm H_2O	vízoszlop-milliméter	9,806 65 Pa
P	poise	0,1 Pa·s
pc	parsec	$3{,}0857 \cdot 10^{16}$ m
PS	lóerő, metrikus	735,499 W
R	röntgen	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$ C/kg
St	stokes	$10^{-4}\ m^2/s$
Torr	torr	133,322 Pa
Torr·l/s*	—	0,133 22 N·m/s
W·h	wattóra	3600 J

* A liter régi definíciójának megfelelően (1 l = 1,000 028 dm^3). A liter új definíciója: $1\ l = 10^{-3}\ m^3 = 1\ dm^3$.

4. táblázat

A fontosabb származtatott mértékegységek egyenértékei

$1\ Bq = 1\ s^{-1}$
$1\ C = 1\ A \cdot s$
$1\ F = 1\ C \cdot V^{-1} = 1\ A \cdot s \cdot V^{-1} = 1\ s \cdot \Omega^{-1} = 1\ kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^4 \cdot A^2$
$1\ Gy = 1\ J \cdot kg^{-1} = 1\ N \cdot m \cdot kg^{-1} = 1\ m^2 \cdot s^{-2}$
$1\ H = 1\ V \cdot s \cdot A^{-1} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
$1\ Hz = 1\ s^{-1}$
$1\ J = 1\ N \cdot m = 1\ W \cdot s = 1\ Pa \cdot m^{-3} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
$1\ J \cdot K^{-1} = 1\ N \cdot m \cdot K^{-1} = 1\ Pa \cdot m^{-3} \cdot K^{-1} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
$1\ J \cdot m^{-3} = 1\ N \cdot m^{-2} = 1\ Pa = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
$1\ N = 1\ kg \cdot m \cdot s^{-2}$
$1\ N \cdot m^{-1} = 1\ Pa \cdot m = 1\ J \cdot m^{-2} = 1\ kg \cdot s^{-2}$
$1\ N \cdot m^{-2} = 1\ Pa = 1\ J \cdot m^{-3} = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
$1\ N \cdot s \cdot m^{-2} = 1\ Pa \cdot s = 1\ J \cdot s \cdot m^{-3} = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
$1\ Pa = 1\ N \cdot m^{-2} = 1\ J \cdot m^{-3} = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
$1\ Pa \cdot s = 1\ N \cdot s \cdot m^{-2} = 1\ J \cdot s \cdot m^{-3} = 1\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
$1\ T = 1\ Wb \cdot m^{-2} = 1\ V \cdot s \cdot m^{-2} = 1\ kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
$1\ V = 1\ W \cdot A^{-1} = 1\ J \cdot s^{-1} \cdot A^{-1} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
$1\ W = 1\ J \cdot s^{-1} = 1\ N \cdot m \cdot s^{-1} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$
$1\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 1\ J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1} = 1\ kg \cdot m \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
$1\ W \cdot m^{-2} = 1\ J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} = 1\ N \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = 1\ kg \cdot s^{-3}$
$1\ W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} = 1\ J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
$1\ Wb = 1\ V \cdot s = 1\ T \cdot m^2 = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
$1\ \Omega = 1\ V \cdot A^{-1} = 1\ kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$

A mól ezerszeresének neve kilomól (nem kilogramm-mól), jele kmol (nem kgmol, sem kmól).

Az átszámítási tényezők

A 2. táblázatban tüntettük fel a vegyészmérnöki gyakorlatban leggyakrabban használt mennyiségeket, ezek törvényes SI-mértékegységeit, törvé-

nyes nem SI-mértékegységeit, megszűnő mértékegységeit és az átszámítási tényezőket.

A 3. táblázat tartalmazza a nem SI-mértékegységek átszámítási tényezőjét az SI-mértékegységekre.

A 4. táblázatban tüntettük fel a fontosabb származtatott mértékegységek egyenértékeit.

Az 5. táblázatban foglaltuk össze a legfontosabb *fizikai állandóknak* az SI-mértékegységekkel kifejezett értékét.

5. táblázat

A fontosabb fizikai állandók értéke SI-egységekben

A fizikai állandó		
neve	jele	értéke
Moláris gázállandó	R	$8{,}314\ 33 \pm 0{,}000\ 44\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
Avogadró-féle állandó = Loschmidt-féle állandó	N_A, L	$6{,}022\ 52 \cdot 10^{23} \pm 0{,}000\ 28 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Faraday-féle állandó	F	$9{,}648\ 70 \cdot 10^{4} \pm 0{,}000\ 16 \cdot 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$
Fénysebesség vákuumban	c	$2{,}997925 \cdot 10^{8} \pm 0{,}000003 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
Planck-féle hatáskvantum	h	$6{,}6256 \cdot 10^{-34} \pm 0{,}0005 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$
Boltzmann-féle állandó	k	$1{,}380\ 54 \cdot 10^{-23} \pm 0{,}000\ 09 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$
Planck-féle sugárzási állandó ($c_2 = h\ c/k$)	c_2	$1{,}438\ 79 \cdot 10^{-2} \pm 0{,}000\ 09 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{m \cdot K}$
A proton töltése	e	$1{,}602\ 10 \cdot 10^{-19} \pm 0{,}000\ 07 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Bohr-féle magneton	μ_B	$9{,}2732 \cdot 10^{-24} \pm 0{,}0006 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{m^2 \cdot A}$

SUMMARY

The rules of application of the International System of Units are reviewed, and the conversion factors of the units most commonly used in chemical engineering are given in tables. An additional table gives the best available value of those physical constants which are important for chemists and chemical engineers.

РЕЗЮМЕ

В сообыении описаны правила применения единиц измерения СИ и факторы пересчета.

A kézirat beérkezett: 1979. ápr. 12.

Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben IV.

Az átlagos szemcseméret és a szilárdanyag adagolási arány meghatározása

DENCS BÉLA*
ORMÓS ZOLTÁN*

Az átlagos szemcseméret számítása

Oldatból gázzal fluidizált rétegben előállított granulátumok egyik legfontosabb fizikai tulajdonsága a szemcseméret-eloszlás és a vele szoros kapcsolatban levő átlagos szemcseméret. Előző közleményünkben [1] láthattuk, hogy felületi rétegződéssel történő szemcsenövekedés esetén az a mérettartomány, amelyben az eloszlásgörbék találhatók közelítőleg azonos különböző kémiai összetételű anyagok esetén is. Ugyanakkor az eloszlásgörbék jellege is megegyezik. Ha a fenti mérettartományt ismerjük, és az átlagos szemcseméretet valamilyen módon számítani tudjuk, akkor kellő pontossággal eldönthetjük azt, hogy az előállított termék szemcseméret tekintetében megfelel-e a követelményeknek.

Az oldatból, gázzal fluidizált rétegben történő szemcseképzés (a továbbiakban röviden közvetlen szemcseképzés) szilárd anyag mérlegét úgy alakítottuk át, hogy a stacioner állapotban keletkezett termék átlagos szemcseméretének előzetes számítására alkalmas legyen olyan esetekben, amikor a szemcsék növekedése elsősorban felületi rétegződéssel történik.

A közvetlen szemcseképzés tömegmérlege:

$$\dot{G}_{be}+c'w'=\dot{G}_{ki}+\dot{K}. \tag{1}$$

A stacioner állapotban kilépő szilárdanyag tömegáramát felírhatjuk a következőképpen:

$$\dot{G}_{ki}=\frac{\bar{d}^3_{ki}\pi}{6}\,\bar{\varrho}_{sz_{ki}}\dot{N}_{ki}. \tag{2}$$

Ideális felületi rétegződés esetén a fluidizált rétegben sem agglomeráció sem pedig aprózódás nem megy végbe. Következésképpen az időegység alatt bevezetett és elvezetett szemcsék száma (az ún. be- és kilépő számosság áram) stacioner állapotban megegyezik. A gyakorlatban — mint azt előző közleményeinkben [1—3] bemutattuk — a felületi rétegződéssel növekedő szemcsék esetén is számolnunk kell kisebb mértékű agglomerációval ill. aprózódással. Ebben az esetben a belépő és a kilépő szemcsék számosságárama kismértékben eltér egymástól, amelyet a következő egyenlettel írhatunk le:

$$\dot{N}_{ki}=b\dot{N}_{be}. \tag{3}$$

ha $b<1$, akkor az agglomeráció, ha $b>1$, akkor pedig aprózódás megy végbe a fluidizált rétegben.

A belépő szemcsék számosságárama:

$$\dot{N}_{be}=\frac{6\dot{G}_{be}}{\bar{d}^3_{be}\bar{\varrho}_{sz_{be}}}. \tag{4}$$

A szilárdanyag adagolási arány definícióegyenlete:

$$B=\frac{\dot{G}_{be}}{\dot{G}_{be}+c'w'}, \tag{5}$$

amelyből a bevezetett szilárdanyag tömegáramát a következőképpen fejezhetjük ki:

$$\dot{G}_{be}=\frac{Bc'w'}{1-B}. \tag{6}$$

Helyettesítsük be az (1) egyenletbe a (2), (3), (4) és (6) egyenleteket. A kapott összefüggésből egyszerűsítés és átrendezés után a stacioner állapotban kilépő szilárdanyag átlagos szemcseméretét a következő alakban fejezhető ki:

$$\bar{d}_{ki}=\bar{d}_{be}\left[\frac{1}{bB}\left(1-\frac{\dot{K}(1-B)}{c'w'}\right)\frac{\bar{\varrho}_{sz_{be}}}{\bar{\varrho}_{sz_{ki}}}\right]^{1/3}. \tag{7}$$

Kísérleteink során [1—3] a bevezetett szilárd anyag egyedi, tömör ($\varepsilon_p<0{,}05$) szemcsékből áll, ennek következtében a szilárdanyag szemcsesűrűsége és a valódi sűrűsége jó közelítéssel megegyezett:

$$\bar{\varrho}_{sz_{be}}\approx\varrho. \tag{8}$$

A stacioner állapotban kilépő szilárdanyag átlagos szemcsesűrűségét pedig a következőképpen fejezhetjük ki [4]:

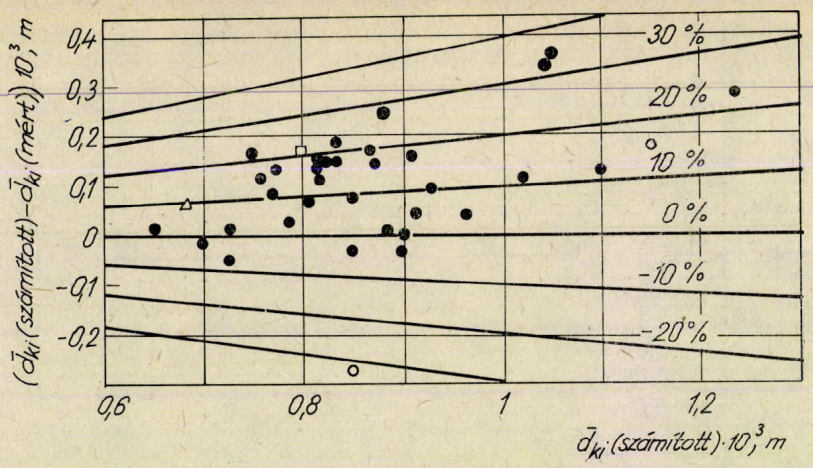
$$\bar{\varrho}_{sz_{ki}}=\varrho(1-\bar{\varepsilon}_{p_{ki}}). \tag{9}$$

A (8) és (9) összefüggést a (7) egyenletbe helyettesítve és az egyszerűsítést elvégezve a stacioner állapotban kilépő szilárdanyag átlagos szemcseméretének számítására alkalmas összefüggést kapunk:

$$\bar{d}_{ki}=\bar{d}_{be}\left[\frac{1}{bB(1-\bar{\varepsilon}_{p_{ki}})}\left(1-\frac{\dot{K}(1-B)}{c'w'}\right)\right]^{1/3}. \tag{10}$$

A (10) egyenletben szereplő mennyiségek közül a szilárdanyag adagolási arány *(B)*, a beadagolt szemcsék mérete ($\bar{d}_{be}$), az oldat koncentrációja *(c')* és adagolási sebessége *(w')* független változó paraméterek. A kilépő szilárdanyag átlagos porozitását ($\bar{\varepsilon}_{Pki}$) és a szállópor tömegáramának értékét *(K)* kísérleti adatokból meghatároztuk. A kapott értékek más kísérleti körülmények között is jó közelítéssel helytállók.

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém



1. ábra. A számított és mért átlagos szemcseméret eltérése a számított érték függvényében ($b = 0$)

● karbamid; △ nátrium-nitrát; □ kálium-karbonát (két kristályvizes); ○ nátrium-dikromát

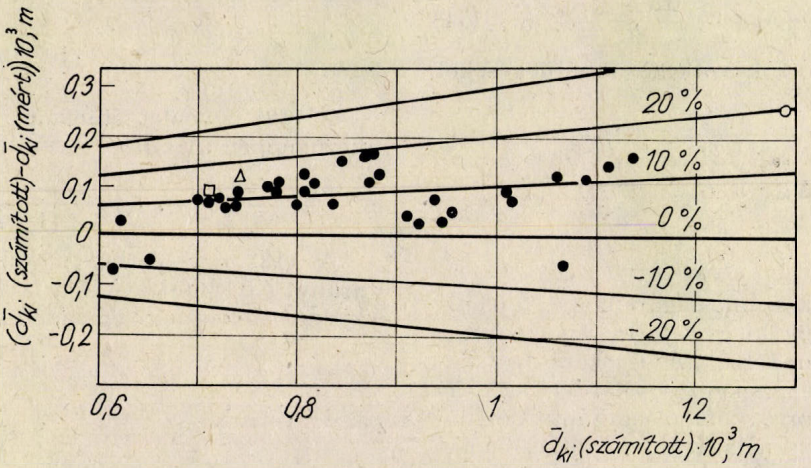
Felületi rétegződéssel növekedő szemcsék esetén feltételezhetjük, hogy $b \approx 1$, ami azt jelenti, hogy a fluidizált rétegben az aprózódás és az agglomerizáció okozta számosságváltozás elhanyagolhatóan kicsi, illetőleg az általuk okozott számosságváltozás kiegyenlíti egymást. A (10) összefüggéssel a stacioner állapotú kísérletek esetén kiszámítottuk a keletkezett termék átlagos szemcseméretét és ezt összehasonlítottuk a szitaanalízis alapján meghatározott stacioner átlagos szemcsemérettel (1. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy a kísérletek 78%-ánál a számított átlagos szemcseméret eltérése a mért értékhez viszonyítva kisebb mint 20%.

Meghatároztuk b számértékeit az egyes kísérleteknél. Megállapítottuk, hogy felületi rétegződés esetén a b értéke általában 0,7—1,4 között ingadozik, a leggyakoribb értéke pedig 1 körül van. Ugyanakkor a műveleti és eljárási jellemzők értékeinek megváltoztatása nem gyakorol egyértelműen kimutatható hatást b értékeire. Szemcsékből való felépüléssel történő szemcsenövekedés esetén 1-től lényegesen eltérő b értékek ($Na_2Cr_2O_7$: 0,21, NH_4NO_3 : 0,27, K_3PO_4 : 0,03) adódtak. A (10) összefüggés segítségével b értékeinek ismeretében ismét kiszámítottuk az átlagos szemcseméretet és összehasonlítottuk a mért értékkel (2. ábra). A számított értékek eltérése $b \neq 1$ esetén jelentős mértékben csökkent, a kísérletek 84%-ánál nem nagyobb mint 15%, ugyanakkor minden esetben kisebb mint 20%.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a (10) összefüggés felületi rétegződéssel történő szemcsenövekedés esetén alkalmas a stacioner állapotban kilépő szilárdanyag átlagos szemcseméretének közelítő számítására.

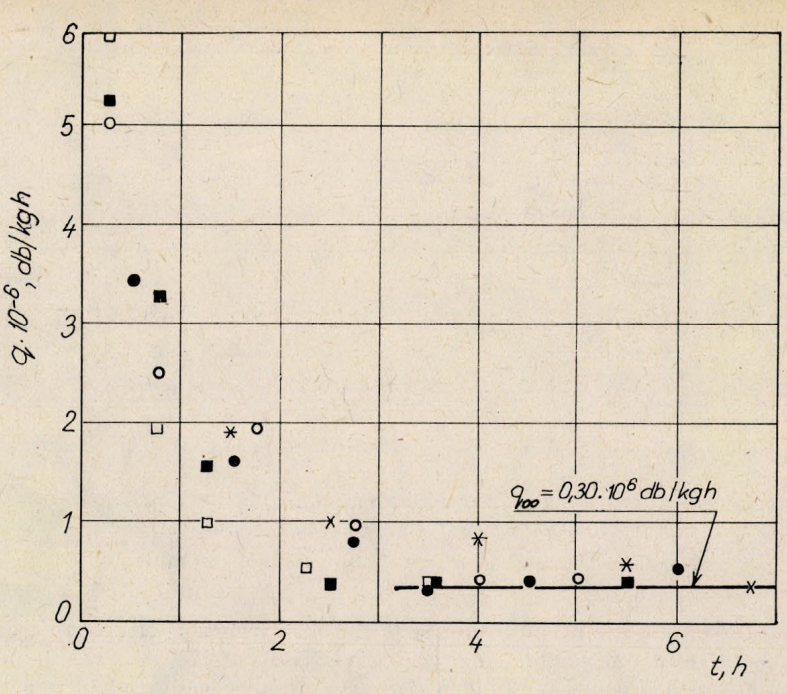
A szilárdanyag adagolási arány számítása

A közvetlen szemcseképzés gyakorlati megvalósítása során igen fontos szempont az, hogy a termék-granulátum bizonyos fizikai tulajdonsága megfeleljenek az előírt követelményeknek. Ezek



2. ábra. A számított és mért átlagos szemcseméret eltérése a számított érték függvényében ($b \neq 0$)

● karbamid; △ nátrium-nitrát; □ kálium-karbonát (két kristályvizes); ○ nátrium-dikromát



3. ábra. *A fajlagos szemcseforrás időbeli változása karbamid modellanyag esetén*

$d_{be} = (0{,}63 - 0{,}8) \cdot 10^{-3}$ m;
○ $B = 9{,}2\,\%$; ● $B = 23{,}5\,\%$; □ $B = 34{,}1\,\%$;
■ $B = 45{,}9\,\%$;
$d_{be} = (0{,}4 - 0{,}63) \cdot 10^{-3}$ m;
* $B = 9{,}6\,\%$;

a követelmények a termék rendeltetésétől függően igen változóak lehetnek. Leggyakrabban a termék szemcseméretе iránt támasztanak követelményeket olyan formában, hogy megadják azt a méretintervallumot, amelynek tartalmazni kell a termék fő tömegét, ill. előírják a halmaz átlagos szemcseméretét (pl. a tablettázó gépek esetén).

Megkíséreltük kiszámítani azt, hogy előre megadott átlagos szemcseméretű termékgranulátum előállításához mekkora szilárdanyag-adagolási arány szükséges. A számításokhoz a közvetlen szemcseképzés számosságáramokkal felírt mérlegegyenletét használtuk fel:

$$\dot{N}_{be} + Q(t) - \dot{N}_{ki}(t) = \frac{dN_R\ (t)}{dt}. \qquad (11)$$

A (11) egyenletbe a következő összefüggéseket helyettesítettük be:

$$\dot{N}_{be} = n_{be}\dot{G}_{be},$$
$$\dot{N}_{ki} = n_{ki}\dot{G}_{ki},$$
$$N_R = n_R G_R,$$
$$\dot{Q} = q\dot{G}_R.$$

Az ilyen módon a számosságáramokat fajlagos számossággal fejeztük ki és a forrástagot a réteg tömegétől függetlenné tettük. Az így kapott egyenletet a közvetlen szemcseképzés szilárdanyag mérlege (1) és a szilárdanyag adagolási arányt deffiniáló (5) egyenlet felhasználásával a következő alakra hozhatjuk:

$$\frac{Bc'w'}{(1-B)G_R} n_{be} + q(t) - \frac{c'w'}{(1-B)G_R} n_{ki}(t) = \frac{dn_R(t)}{dt}. \qquad (12)$$

Megjegyezzük, hogy szilárdanyag mérlegben szerepel a ciklonba jutó por tömegárama. Ennek a mennyiségnek a figyelembevétele a számításokat nagymértékben megnehezítené, ugyanakkor ez a mennyiség a teljes tömegáramnak csak kis része, ezért nem követünk el számottevő hibát ha elhanyagoljuk.

A kísérleti adatok alapján megvizsgáltuk a $q(t)$ függvénykapcsolatot stacioner állapotban. Megállapítottuk, hogy q (t) függvény a szilárdanyag-adagolási arány nagyságától és a beadagolt szemcsék méretétől függetlenül határértékhez tart (3. ábra), amely karbamid modellanyag esetén stacioner állapotban jó közelítéssel:

$$q_\infty = 0{,}3 \cdot 10^6 \text{ db/kgh}.$$

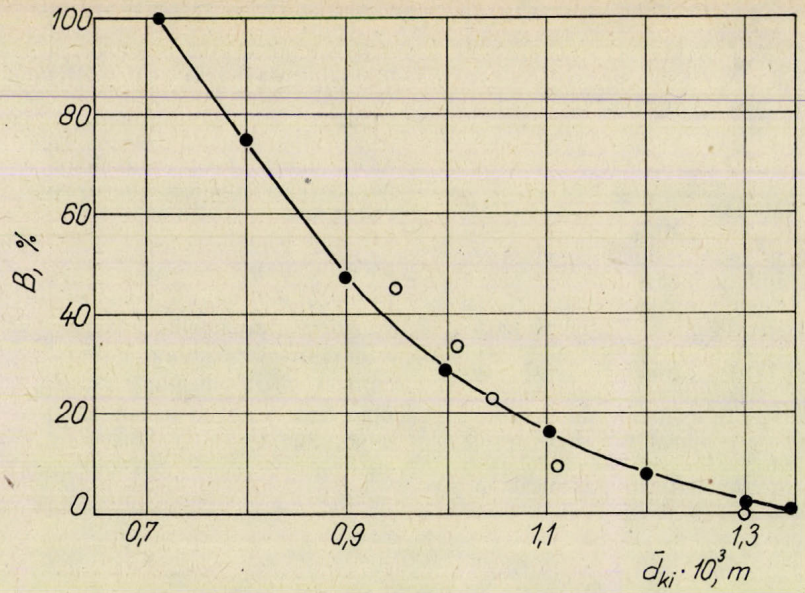
A (12) egyenlet stacioner állapotban a következőképpen alakul:

$$\frac{Bc'w'}{(1-B)G_R} n_{be} + q_\infty - \frac{c'w'}{(1-B)G_R} n_{ki} = 0. \qquad (13)$$

A (13) egyenletből a szilárdanyag adagolási arányt (B) kifejezve és a fajlagos számosság be- és kilépő értékeit leíró egyenleteket

$$n_{be} = \frac{1}{\frac{\bar{d}_{be}^3 \pi}{6} - \varrho_{sz_{be}}},$$

$$n_{ki} = \frac{1}{\frac{\bar{d}_{ki}^3 \pi}{6} - \varrho_{sz_{ki}}},$$



4. ábra. A szilárdanyag adagolási arány a termék átlagos szemcseméretének függvényében karbamid modellanyag esetén

● számított értékek; O mért értékek

behelyettesítve a következő összefüggéshez jutunk:

$$B = \frac{c'w' \dfrac{6}{\bar{d}_{ki}^3 \bar{\varrho}_{sz_{ki}}} - q_\infty G_R}{c'w' \dfrac{6}{\bar{d}_{be}^3 \bar{\varrho}_{sz_{be}}} - q_\infty G_R}.$$

A (14) segítségével kiszámítottuk, hogy mekkora szilárdanyag adagolási arány szükséges különböző átlagos szemcseméretű termék előállításához. A számításhoz az egyenletben szereplő mennyiségek számértékeit úgy választottuk meg, hogy megegyezzenek a szilárdanyag adagolási arány hatásának vizsgálatára irányuló kísérletek [2] megfelelő paramétereinek számértékeivel. Így lehetőség nyílt a számított és a kísérleti eredmények összehasonlítására.

A (14) egyenletben szereplő mennyiségek számértékei a következők voltak:

$$c' = 500 \text{ kg/m}^3$$

$$w' = 3{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$$

$$q_\infty = 0{,}3 \cdot 10^6 \text{ db/kgh}$$

$$G_R = 0{,}44 \text{ kg}$$

$$\bar{d}_{be} = 0{,}72 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\bar{\varrho}_{sz_{be}} = 1270 \text{ kg/m}^3$$

$$\bar{\varrho}_{sz_{ki}} = 1100 \text{ kg/m}^3$$

A fenti adatok alapján számított $B(\bar{d}_{ki})$ függvényt a 4. ábrán mutatjuk be és hasonlítjuk össze a kísérleti eredményekkel.

A (14) alapján kapott változási tendencia szerint a szilárdanyag adagolási arány növelésével a termék átlagos szemcsemérete csökken. A számított összefüggés kielégítő pontossággal közelíti a mérési eredményeket.

A számítás elvégzéséhez szükséges anyagi minőségtől is függő mennyiségek ($\varrho_{sz_{ki}}$, q_∞) meghatározása egyetlen kísérlet alapján elvégezhető. A számítási módszer felületi rétegződéssel ill. szemcsékből való felépüléssel történő szemcsenövekedés esetén egyaránt alkalmazható előre megadott átlagos szemcseméretű termék előállításához szükséges szilárdanyag-adagolási arány közelítő számítására.

JELÖLÉSEK

b a számosság változásra jellemző arányossági tényező (—)
B szilárd anyag adagolási arány (—)
c' oldat koncentráció (kg/m³)
d szemcseméret (m)
G szilárd anyag tömege (kg)
$\dot{G}$ szilárd anyag tömegárama (kg/h)
$\dot{K}$ szállópor tömegárama (kg/h)
n fajlagos számosság (db/kg)
N számosság (db)
$\dot{N}$ számosságáram (db/h)
q fajlagos szemcseforrás a fluidizált rétegben (db/kgh)
$\dot{Q}$ szemcseforrás a fluidizált rétegben (db/h)
t idő (h)
w' oldat adagolási (porlasztási) sebesség (m³/h)
ϱ szilárd anyag valódi sűrűsége (kg/m³)
ϱ_{sz} szemcsesűrűség (kg/m³)
ε_p pórustérfogathányad (—)

indexek

be belépő érték
ki kilépő érték
$\bar{}$ átlagérték
R a fluidizált rétegre jellemző érték
∞ $t \to \infty$ határérték

IRODALOM

[1] *Dencs—Ormós:* Magy. Kém. Lapja, *34*, 254 (1979).
[2] *Dencs—Ormós:* Magy. Kém. Lapja, *34*, 308 (1979).
[3] *Dencs—Ormós:* Magy. Kém. Lapja, *34*, 313 (1979).
[4] *Ormós Z:* Hung. J. Ind. Chem. *1*, 207 (1973).

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 18.

SUMMARY

Two calculation methods used in parctice are presented. Both in research and industrial practice there are frequent calls for the calculation of average steady particle size from known operation and process parameters. The calculation method presented here can be used for this purpose if the primary growth mechanism is surface layering. In our opinion the accuracy of the method is sufficient. In general, the average particle size desired is predetermined for the various industrial products. Therefore, the second calculation method shown here allows the determination of the initial solid material feed ratio ensuring the average particle size desired.

РЕЗЮМЕ

В данной статье приводятся два расчетных методаприменимых на практике. В производственной практике и в ходе проведения исследований часто может возникнуть необходимость в заблаговременном определении среднего размера частиц твердого материала на выходе, в случае стационарного режима и известных показателей процесса и режима. Для этой цели пригоден показанный расчетный метод в том случае, если частицы основного материала увеличиваются в первую очередь путем поверхностного наслоения. Точность данного метода, по мнению авторов, можно считать удовлетворительной; в ходе осуществления каждого конкретного задания обычно предписивается, каков должен быть средний размер зерен производимого продукта. Другой расчетный метод дает возможность для приближенного расчета пропорции вводимого твердого вещества, хеобходимого для производства продукта с заданным наперед средним размером зерен.

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, LENIN KÖRÚT 9—11.

Benzol- és toluol-kihozatal növelése szovjet reformáló katalizátorokkal

TÓTH LÁSZLÓ*
PÉTER ISTVÁN*
VINCZE GYÖRGY*
SZALAHETDINOV FATEK*

Bevezetés

Mint ismeretes a benzol, a toluol és a xilol legnagyobb részét kőolajból állítják elő, katalitikus benzinreformálással [1, 2]. A Dunai Kőolajipari Vállalat (DKV) 300 000 t/év feldolgozó kapacitású Reformáló-II üzemében, 1973 óta AP-56 jelű szovjet katalizátort alkalmaztak a 60—110 °C névleges forráshatárú benzin reformálására, benzol és toluol előállításához. A könnyű aromás szénhidrogének iránti nagy keresletre való tekintettel célszerűnek láttuk megvizsgálni, hogy az AP-56 jelű, és egy nagyobb teljesítményű katalizátorral (AP-64) van-e lehetőség a benzol- és toluoltermelés fokozására, az adott nyersanyagból. A szokásos üzemmódban a reformátum aromástartalma 25—30 s% volt. Laboratóriumi méretű kísérleti berendezésünkkel a 30—50 s% aromás tartományban kívántuk felmérni a benzol- és toluol-kihozatal növelésének lehetőségét. A termodinamikai egyensúlyt az aromásképződés irányába a hőmérséklet emelésével és a hidrogén parciális nyomás csökkentésével lehet eltolni. Ezek a lehetőségek az üzemben és a kísérleti berendezésben egyaránt adottak.

A katalizátorok vizsgálatának módszere

Kísérleti nyersanyagként a DKV Reformáló-II üzeméből származó, kénmentes benzint használtunk fel (nafténtartalma 26,6 s%, benzoltartalma 1,9 s%; toluoltartalma 2,5 s%). Reformáló kísérleteinket NAKI-gyártmányú módosított ikerreaktor-berendezéssel végeztük, 75 cm^3 térfogatú katalizátortöltet felhasználásával. A berendezés elvi folyamatábráját a [3] közlemény tartalmazza.

A katalizátorok szelektivitásának vizsgálatakor, vagyis az aromáshozamok mérésekor a technológiai kulcsparamétereket úgy választottuk meg, hogy azok lehetőség szerint egyezzenek meg a Reformáló-II üzemben alkalmazott értékekkel:

Nyomás	2,1 MPa (alaphelyzetként)
	1,7 és 1,3 MPa (fejlesztési lehetőségként)
Katalizátor-terhelés	1,5 m^3 benzin/m^3 kat. h.; (h^{-1})
Gáz-folyadék arány	1300 Nm^3 cirk. gáz/m^3 benzin

A reaktorhőmérséklet is kulcsparaméter, amelyet szakaszosan úgy változtattunk, hogy a reformátum aromástartalma átfogja a 30—50 s% tartományt. A kísérleti berendezés izoterm reaktora értelemszerűen nem alkalmas az üzemi adiabatikus reaktorok hőmérséklet szerinti modellezésére. Ez a tény a katalizátor szelektivitását illetően nem jelent akadályt a kísérleti eredmények üzemi értelmezésében, mert többéves tapasztalatunk szerint, a reformátum aromástartalmához, illetve oktánszámához (azonos reformálási szigorúsághoz) az üzemben és a kísérleti berendezésben azonos komponens-kihozatalok tartoznak. Ilyen meggondolásból az egyes termékkomponensek kihozatalát a reformátum aromástartalmának függvényében fogjuk vizsgálni, mert ebben a formában a kapott összefüggések korrekció nélkül értelmezhetők az üzemre.

A katalizátorok stabilitását gyorsított jellegű, kísérleti termelő periódusok (stabilitás tesztek) végrehajtásával vizsgáltuk, a termék aromástartalmát a reaktorhőmérséklet emelésével tartottuk állandó értéken. A gyorsított jelleget az üzeminél szigorúbb paraméterek tartásával oldottuk meg. (A konkrét paraméterértékeket — azok többfélesége miatt — a témával foglalkozó fejezetben közöljük.)

A fenti módszerekkel a bevezetésre számottartó AP-64 jelű, és a viszonyítási alapul szolgáló AP-56 jelű katalizátorokat vizsgáltuk meg. Az előbbi katalizátor klórral promotált Pt/Al_2O_3, az utóbbi pedig fluorral promotált Pt/Al_2O_3.

Aromás-kihozatal növelés a reaktorhőmérséklet emelésével

Kísérleti munkánk egyik fő célja a betáplált benzin mennyiségére vonatkoztatott, potenciálisan elérhető benzol- és toluol-kihozatal meghatározása volt. Elsőként azt vizsgáltuk meg, hogy változatlan nyomáson (2,1 MPa) hogyan alakul az egyedi aromások kihozatala, ha a reformátum aromástartalmát 50 s%-ig növeljük a reaktorhőmérséklet emelésével. A kétféle katalizátorral végzett mérés eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. A legfontosabb változók alakulását a reformálási szigorúság függvényében az 1—3. ábrák szemléltetik.

Kísérleti eredményeink mindenekelőtt arra mutatnak rá, hogy a reformátum aromástartalmának növekedési ütemétől nagyon elmarad a benzol és toluol céltermékek kihozatalának növekedése. Ez azt jelenti, hogy az aromástartalom növekedése döntően nem az aromásképződésből, hanem a nemaromás rész hidrokrakkolásából ered. Tehát bizonyos mértékű aromásképződés mellett jelentős mértékű aromásdúsulás játszódik le. Az üzem produktivitására azonban nem az aromástartalom, hanem az aromás-kihozatal a jellemző.

Az 1. ábra továbbá azt is kifejezi, hogy az adott körülmények között az AP-56 és AP-64 jelű kata-

* Nagynyomású Kísérleti Intézet, Százhalombatta
** Dunai Kőolajipari Vállalat, Százhalombatta

1. táblázat

AP-56 és AP-64 katalizátorokkal elérhető komponens-kihozatalok 2,1 MPa nyomáson

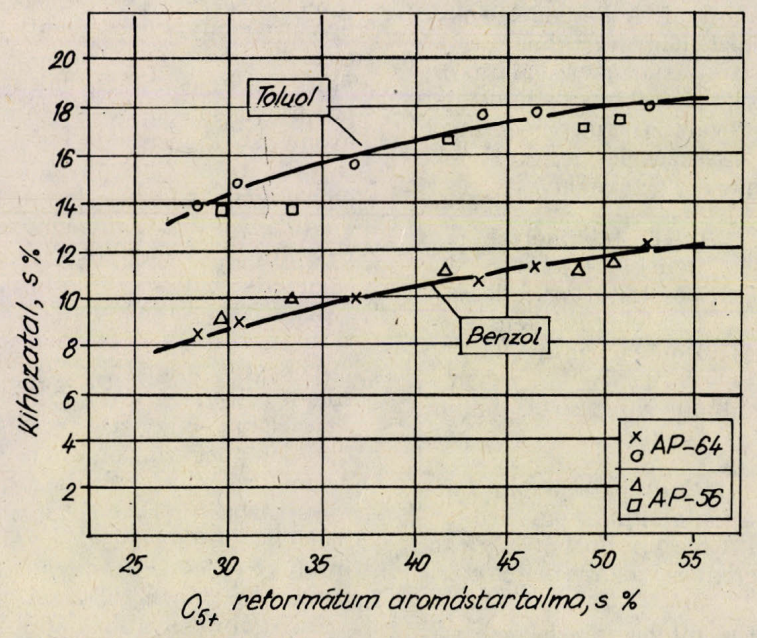
Katalizátor jele	AP-56					AP-64					
Reaktor-hőmérséklet, °C	440	455	470	485	500	460	468	480	490	493	500
C_{5+} reformátum aromás tartalma	29,7	33,6	41,7	49,0	50,7	28,6	30,6	36,8	43,7	46,4	52,6
Komponens-kihozatal (veszteségmentes alapon), s %											
H_2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,2	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5
C_1	0,4	0,8	1,3	1,7	2,0	0,8	0,8	1,0	1,5	1,1	1,8
C_2	1,2	2,2	2,9	4,3	5,2	2,0	2,4	3,4	4,2	5,8	6,1
C_3	4,1	5,5	6,5	8,7	9,3	3,2	4,1	5,7	6,2	8,3	9,6
i-C_4	3,9	5,2	6,0	6,8	7,0	2,6	3,3	4,8	5,1	5,5	6,4
n-C_5	3,6	4,7	5,3	8,0	8,9	2,1	2,9	4,7	6,0	7,7	8,5
C^+	85,6	80,4	76,8	69,2	66,4	88,2	85,3	79,2	75,7	70,2	66,1
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Aromás-kihozatal, s %											
Benzol	9,3	10,1	11,0	11,3	11,9	8,6	9,0	10,1	10,9	11,5	12,3
Toluol	13,8	13,8	17,0	17,2	17,6	13,9	14,9	15,6	17,7	17,9	18,1
Xilol	2,2	3,0	3,8	4,6	3,7	2,0	1,9	3,2	4,1	3,1	4,2
C_9^+	—	—	—	0,5	—	—	—	—	0,2	—	0,1
	25,3	26,9	31,8	33,6	33,2	24,5	25,8	28,9	32,9	32,5	34,7

lizátorok szelektivitása között nincs számottevő különbség.

A reformátum aromástartalmának növelése 30-ról 50 s%-ra, a benzol-kihozatalban mindössze 3 s%, a toluol-kihozatalban is csak 3,5 s% növekedést eredményez. Ezzel egyidejűleg a C_{5+} reformátum kihozatala 84-ről 67 s%-ra csökken. A cirkulációs gáz hidrogéntartalma — a katalizátornak közel friss állapotában — 82-ről 68 tf%-ra csökken, amely a gázsűrűségének 0,31 g/Nl-től 0,52-re növekedését vonja maga után.

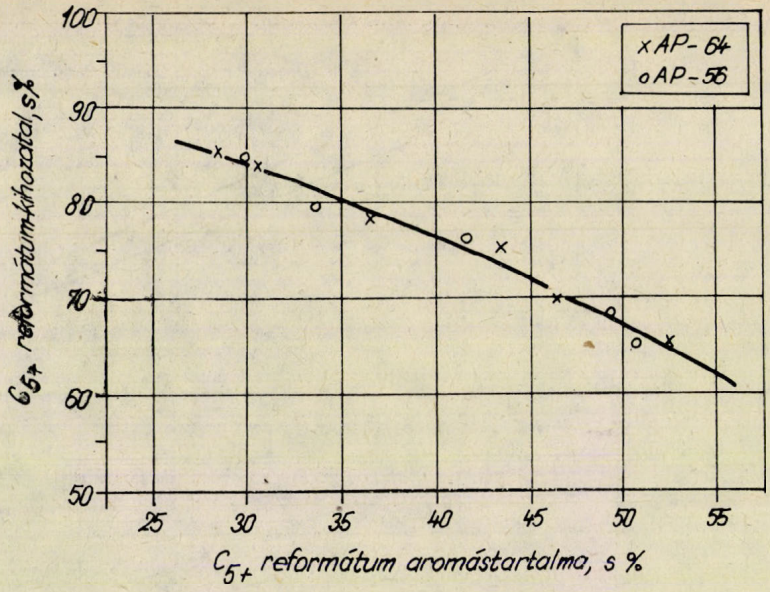
Aromás-kihozatal növelés a műveleti nyomás csökkentésével

Adott reformáló üzemben a nyomáscsökkentésnek a gázcirkulációs kör áramlási ellenállása és a katalizátor stabilitása szab határt. A Reformáló-II üzemben technológiai oldalról a nyomás 2,1 MPa-ról 1,7 MPa-ra való csökkentése látszott reálisnak. Laboratóriumi kísérleteinket 2,1 és 1,3 MPa nyomáson végeztük annak érdekében, hogy a kapott változások határozottabbak legyenek. Az 1,7 MPa-



1. ábra. Az elérhető benzol- és toluol- kihozatal a reformálási szigorúság függvényében

mkl

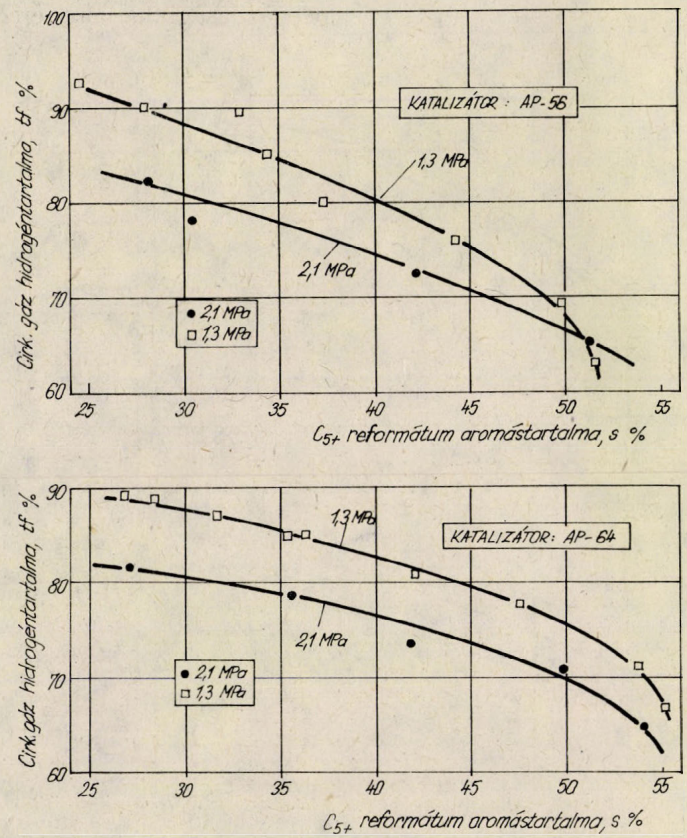


2. ábra. A reformátum-kihozatal változása a reformálási szigorúság függvényében

ra vonatkozó értékeket lineáris interpolálással állapítottuk meg.

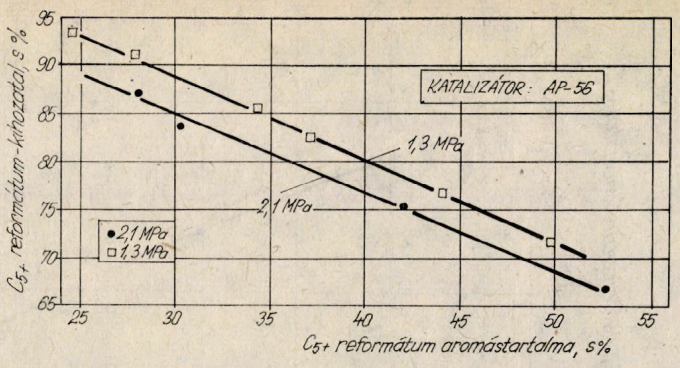
Kísérleti eredményeink közül a legfontosabbakat a 4.—6. ábrákon szemléltetjük. Látható, hogy a 0,8 MPa nyomáscsökkentés hatására jelentősen megnő a C_{5+} reformátum és az egyedi aromások kihozatala, valamint a cirkulációs gáz hidrogéntartalma. Ezek a változások az esetek többségében olyan nagyok, hogy az üzemileg realizálható 0,4 MPa nyomáscsökkentésre eső hányad is számottevő.

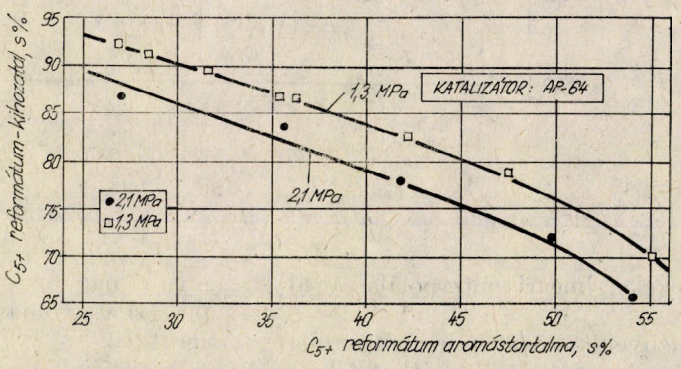
Vizsgáljuk meg a konkrét változásokat az üzemileg is könnyen elérhető 30—35 s% aromástartalom tartományban. A C_{5+} reformátum-kihozatal 2 s%-kal növekszik mindkét katalizátorral. AP-56 jelű katalizátorral a benzol-kihozatal 0,6 s%-kal lesz



3. ábra. A cirkulációs gáz hidrogéntartalmának és sűrűségének változása a reformálási szigorúsággal

mkl



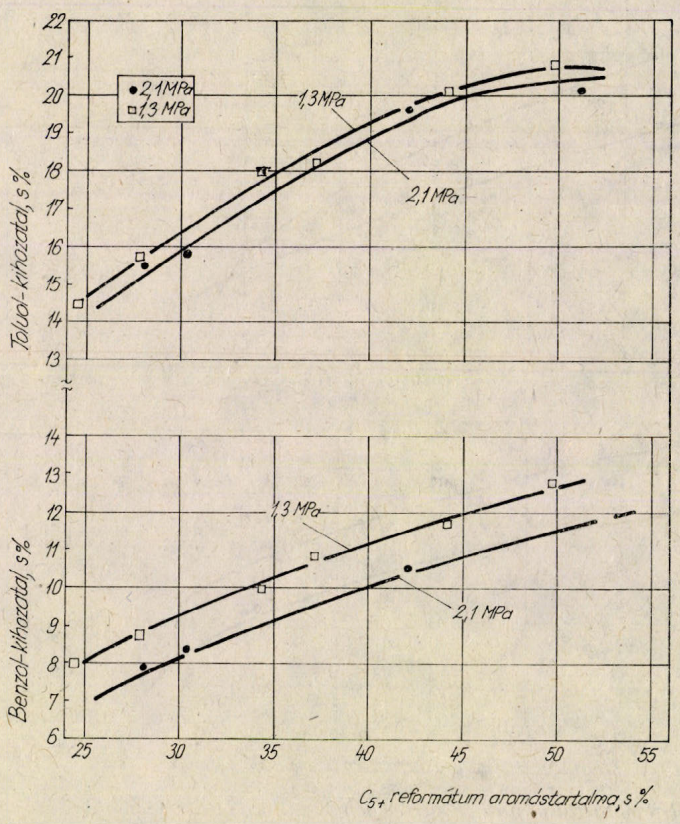


4. ábra. A C_{5+} reformátum kihozatalának változása a reformálási szigorúsággal 2,1 MPa és 1,3 MPa nyomáson

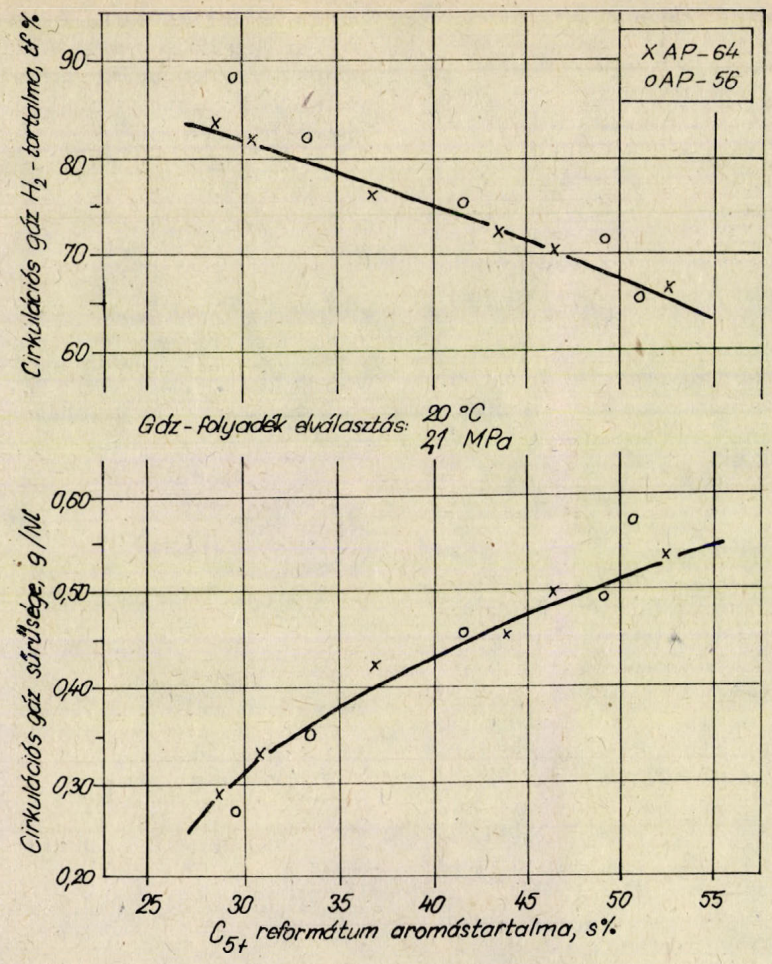
nagyobb, a toluol-kihozatal növekedés kevésbé határozott. Megjegyezzük, hogy az AP-64-nél viszont a toluol-kihozatal nő határozottabban (0,5 s%), és a benzol-kihozatal kevésbé. A cirkulációs gáz hidrogéntartalma 5 tf%-kal nő mindkét katalizátornál.

Az AP-56 és AP-64 jelű katalizátorok stabilitásának vizsgálata

A kihozatalok javulásából nem lehet megállapítani, hogy konkrét üzemi változtatás milyen népgazdasági hasznot eredményez. Ehhez azt is



5. ábra. A benzol- és toluol-kihozatal változása a reformálási szigorúsággal 2,1 MPa és 1,3 MPa nyomáson, AP-56 katalizátorral



6. ábra. A cirkulációs gáz hidrogéntartalmának változása a reformálási szigorúsággal 2,1 MPa és 1,3 MPa nyomáson

kell ismerni, hogy a változtatás hatására a katalizátor termelő periódusa hozzávetőlegesen milyen mértékben változik. Ezért nélkülözhetetlen a katalizátorok stabilitásának ismerete.

A 2,1 MPa nyomáson végzett szelektivitás-vizsgálatokhoz kapcsolódóan meghatároztuk a szóbanforgó katalizátorok teszt-élettartamát, amely a katalizátorok stabilitására jellemző mérőszám. Az üzemi reaktor-nyomás és gáz—folyadék arány értékét megtartottuk (2,1 MPa és 1300 Nm^3/m^3), viszont a katalizátor-terhelést 1,5 h^{-1}-ről 2-re, és a C_{5+} reformátum aromástartalmát 30 s%-ról 45-re növeltük. Az AP-56-ra 60 óra, az AP-64-re 150 óra teszt-élettartamot mértünk, vagyis a stabilitások aránya 1 : 2,5.

Az eddig ismertetett előnyök mellett a nyomáscsökkentésnek van hátrányos következménye is: a termelőperiódusok rövidülése. A nyomást csak olyan mértékben szabad csökkenteni, hogy az aromás-kihozatal növekedéséből eredő hasznot ne rontsa le a gyakoribb regenerálás okozta termeléskiesés. A 2,1 MPa és 1,3 MPa nyomáson végzett stabilitás teszteléssel ilyen irányban kívántunk információkat kapni. A kísérleti paramétereket és eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

Az AP-64 katalizátornál azért alkalmaztunk kisebb gáz—folyadék arányt, hogy 2,1 MPa nyomáson ne legyen túl hosszú a teszt-élettartama. Látható, hogy a 0,8 MPa nyomáscsökkentés az AP-56 teszt-élettartamát 35%-kal, az AP-64-ét 50%-kal rövidítette. Az üzemben realizálható 0,4 MPa csökkentésre tehát 15—20, ill. 20—30%-os rövidülés várható.

2. táblázat

Az AP-56 és AP-64 jelű katalizátorok stabilitás-tesztelésének eredményei

KATALIZÁTOR JELE	AP-56		AP-64	
Nyomás, MPa	2,1	1,3	2,1	1,3
Katalizátorterhelés, m^3/m^3h	2		2	
Gáz-folyadék arány, Nm^3/m^3	800		500	
C_5^+ reformátum aromástart., s %	40		40	
Reaktorhőmérséklet, °C	40 s % aromástartalomnak megfelelő (max. 540 °C-ig gövelve)			
Teszt-élettartam, h	260	170	320	160
%	100	65	100	50

A kísérleti eredmények hasznosítása a DKV Reformáló-II üzemében

A Reformáló-II üzem 1973-ban kezdte meg a termelést AP-56 jelű katalizátorral, 2,1—2,6 MPa nyomáson, viszonylag széles forráshatárú könnyűbenzin feldolgozásával. Napi 850—1000 t betáplálás mellett a reformátum aromástartalma 25—30 s%, a benzol-kihozatal 8—9 s%, a toluol-kihozatal 13—15 s% volt. A cirkulációs turbokompresszor működésében időről-időre előforduló rendellenességek miatt az első 1—2 évben nem jöhetett szóba az aromástermelés fokozása.

Az 1976-ban, 2,1 MPa nyomáson végzett kísérleteink egyik leglényegesebb következtetése az volt, hogy az AP-56 jelű katalizátorban jelentős intenzifikálási tartalékok vannak. Javasoltuk, hogy változatlan nyomáson, a reaktorhőmérséklet emelésével növeljék meg az aromástartalmat 33—35 s%-ra. Eredményként a benzol- és toluol-kihozatalban 0,5—1,0 s% növekedés várható. A turbokompreszszor megbízhatatlan működése miatt az üzemi kísérlet végrehajtására nem kerülhetett sor. Megjegyezzük, hogy az abszolút %-ban elhanyagolhatónak látszó kihozatal-növekmény valójában jelentős gazdasági eredményt képvisel: évente 1500—3000 t benzol és ugyanennyi toluoltöbblet.

A nyomáscsökkentéssel kapcsolatos kísérleteink biztató eredményei alapján a DKV reformáló üzemének szakemberei 1977-ben az üzemi reaktornyomást fokozatosan 1,6—1,7 MPa-ra csökkentették. Ezzel egyidejűleg az alapanyag forráshatárát 60—110 °C-ról 68—101 °C-ra szűkítették, hogy a benzol- és toluol-kihozatal arány a benzol — mint értékesebb komponens — felé tolódjon el. A turbokompresszor miatt azonban az üzemet továbbra is csak enyhe körülmények között lehetett járatni, így a reformátum aromástartalma csak 24—26 s% volt.

Az üzemi szakemberek és a kutatók több évi közös munkájának gyümölcse 1978-ban érett be. Az üzemben lehetőség adódott a turbokompresszor kicserélésére, ezzel technológiai oldalról megnyílt az út a nagyobb aromástartalmat eredményező, szigorúbb üzemmenet felé. A DKV kezdeményezésére és javaslatára a NAKI megvizsgálta a 3. reaktorban az AP-56 jelű katalizátor helyett a nagyobb stabilitású AP-64 alkalmazási lehetőségét. A NAKI stabilitás- és szelektivitás-vizsgálata alapján került sor a katalizátorcserére. E közlemény lezárásának idején a vegyes katalizátortöltet 9. hónapja jól működik. A benzol — mint elsődleges céltermék — kihozatala a korábbi 8—9 s%-kal szemben 11 s%, a toluol-kihozatal pedig 13—15 s%-ról 16 s%-ra nőtt.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 8,

IRODALOM

[1] *Blne, E. M.—Gould, G. D.—Egan, C. J.—Hughes, T. R.:* Production of aromatic hydrocarbons by low-pressure Rheniforming. Chemical/Petrochemical Processing Equipment and Technology Technical Sales Seminar, sponsored by the U.S. Department of Commerce, Bureau of East-West Trade, from October 30—November 14 (1975) in Roumania, Hungary and the German Democratic Republic.

[2] *Sterba, M. J.—Haensel, V.:* World Petroleum 42, 192—202 (1971).

[3] *Tóth, L.—Péter, I.—Hevesi, J.:* Magyar Kémikusok Lapja *31*, 261—263 (1976).

SUMMARY

An account is given about the results of a research work made in the High Pressure Research Institute in the field of catalytic light naphta reforming and of its industrial application.

The laboratory scale reforming experiments gave many-sided information on the properties characterizing the Soviet catalyst types AP—56 and AP—64.

As a result of the collective development work of the Institute and the Danubian Petroleum Refining Enterprise there has been a chance to produce 7500 tons more benzene and 6000 tons more toluene per year, with unchanged process capacity.

РЕЗЮМЕ

В работе авторами дан отчет о результатах исследований, проведенных в Исследовательском Институте Высоких Давлений в области риформинга легкого бензина, а также об утилизации их в производстве. Испытания риформинга в лабораторных масштабах дали многостороннюю информацию об эксплуатационных характеристиках советских катализаторов марок АП-56 и АП-64. В результате совместной работы Института и Дунайского Нефтеперерабатывающего Завода имелась возможность увеличить производство бензола в год на 7500 тонн и толуола — на 6000 тонн, при неизменной мощности завода.

Matematikai statisztika alkalmazása a minőségellenőrzésben

Gyártásközi ellenőrzés

KRASZNAI ISTVÁN*
MEZŐ ÁRPÁDNÉ*

Bevezetés

A gyógyszergyártás pontosan meghatározott, egymáshoz kapcsolódó technológiai folyamatok eredménye. A termék minőségét meghatározó, jellemző mennyiségek (a továbbiakban: minőségi jellemzők), mint ismeretes, a technológiai folyamatokat alapvetően meghatározzák illetve szabályozzák. A gyógyszergyártás folyamatában a technológiai és minőségi jellemzők mérése elengedhetetlen feltétel.

A kapott eredmények matematikai statisztikai értékelése további információt nyújtó elemzést is lehetővé tesz.

A közlemény a szilárd gyógyszerformák (tabletták, drazsék, kapszulák) gyártásakor mért technológiai és minőségi jellemzők közötti matematikai statisztikai összefüggések bizonyos kérdéseit tárgyalja.

A tablettagyártás és a vizsgált minőségi jellemzők

A tablettagyártás két meghatározó technológiai részfolyamatra osztható: a granulakészítésre és a tablettázásra.

A granula minősége alapvetően meghatározza a tablettázhatóságot. Ezt a paramétert a következőkben állandónak tekintjük, azaz feltételezzük, hogy a technológiai előírások betartása esetén az adott granulátum homogén.

A tabletták előállítása a tömegcikkgyártás egyik speciális esete, amelynek során a tabletták minőségi jellemzői csak szűk értékhatárok között változhatnak.

A tabletták gyártásakor a granula minősége és a tablettázógép fordulatszáma, valamint az alkalmazott nyomás befolyásolják a tabletták súlyát, szilárdságát, szétesési idejét és hatóanyag-tartalmát. A tablettázás szempontjából fontos ismerni, hogy az adott tablettázó gépen milyen biztonsággal lehet tablettázni. Ennek jellemzésére legalkalmasabbnak mondható a termelt tabletták súlyingadozásának vizsgálata. A súly egyöntetűsége a tablettánkénti hatóanyag tartalmat is biztosítja, feltételezve a granulátum homogenitását.

Az alábbi méréseket végezzük:

1. A tablettázás során meghatározott időpontokban vett minták átlagsúlymérése.
2. Az átlagsúlyméréshez felhasznált tabletták egyenkénti súlymérése.

A Ph. Hg. VI. (VI. Magyar Gyógyszerkönyv) előírása a tabletták súlyingadozására a következő:

A tabletták átlagsúlyának megállapítása céljából 50 darab tablettát cg-nyi pontossággal együttesen lemérünk. A súlyt a tabletták számával elosztjuk.

Az egyes tabletták mg-nyi pontossággal mért súlyának a tabletta számított átlagsúlyától való megengedett eltérését a következő felsorolás tünteti fel:

Átlagsúly, g	Megengedett eltérés, %
0,10 alatt	±15
0,10—0,25	±10
0,26—0,50	± 8
0,50 felett	± 5

A minőség megfelelőnek tekintendő, ha a mért tabletták 90%-ának súlya a fenti hibahatáron belül esik. Viszont a többi 10% tabletta súlyának eltérése a megengedett eltérésnek legfeljebb a kétszerese lehet. Ez az eltérés vonatkozik a tabletta átlagsúlyára is.

Alkalmazott matematikai, statisztikai összefüggések, gyakorlati példák

A tabletták egyedi súlyából számolható a vizsgált tabletták súlyszórása, amit tekinthetünk a kérdéses tablettázógép működési pontosságának: TP.

Az ellenőrzés során a gyártási folyamat közben meghatározott időközönként mérjük a tabletták átlagsúlyát és egyedi súlyát. A mérésekhez előnyösen alkalmazható a Sartorius vagy Mettler gyártmányú automatikus mérleg, kiírószerkezettel. A kiírószerkezet papíron rögzíti az egyedi súlyokat, az átlagsúlyt, a súlyszórást, a mért sorozaton belül a maximális és a minimális egyedi súlyt, valamint ezek különbségét.

A meghatározott időközönként vett minták súlyszórását (TP) a tablettázógép működési pontosságának tekinthetjük. A TP-ből számolható az átlagos súlyszórás, $\overline{TP}$, vagyis a tablettázógép működési pontosságának átlaga, valamint a tablettázógép működési pontosságának, TP-nek szórása: a σ_{TP} [1].

A vizsgált tablettázó gépen gyártott tabletták mért súlyértékei normális eloszlásúak. Ennek alapján számolható a tolerancia-határ, Th. Ezen a határ-értéken belül kell változnia a mérésekből számolható súlyszórásoknak. Értéke:

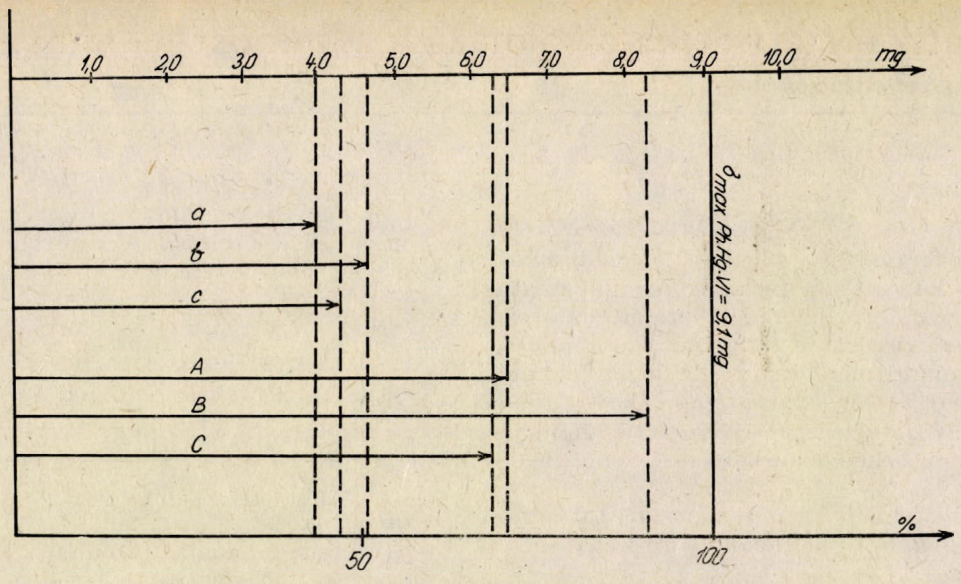
$$Th = TP + 3\sigma_{TP}.$$

A mérésre kerülő tabletták súlyszórása megfelelő, ha a mért 50 db tabletta egyedi súlya 90%-os valószínűséggel a megengedett tűréshatáron belül van. 600 mg-os tabletta gyártása esetén 50 tablettából 45 tabletta egyedi súlya 600±30 mg, 5 darab tabletta egyedi súlya 600 mg±60 mg értékhatárok között változhat.

A maximális súlyszórás az alábbi képlet alapján számolható: [1]

$$\sigma_{\text{max. Ph. Hg. VI.}} = \frac{T - \mu}{u}, \qquad (1)$$

* EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapest



1. ábra. Súlyszórási diagram (előírt súly: 150 mg)

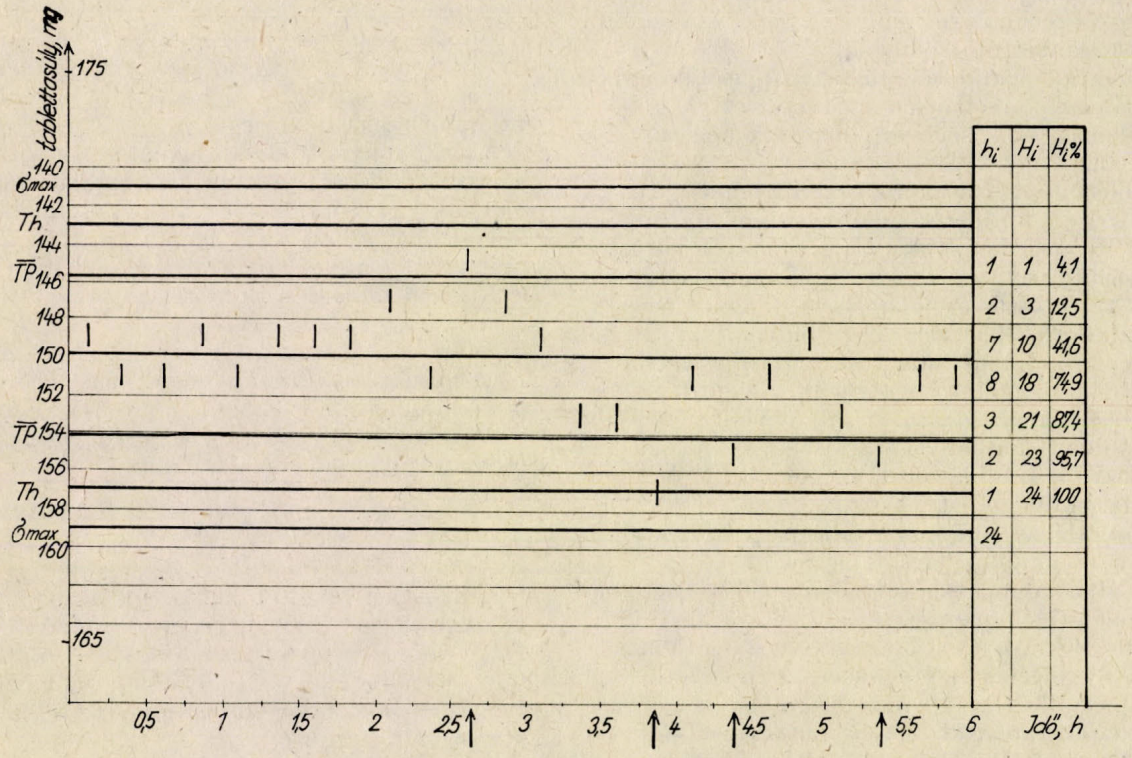
Vízszintes tengelyeken leolvasható a $\overline{TP}$ és Th mg-ban, továbbá ezek az értékek $\sigma_{max} = 100\,\%$-ra vonatkoztatva
a, b, c a vizsgált tabletták standard eltérésátlaga három különböző gyártás esetén *($\overline{TP}$); A, B, C* ugyanazon gyártásokra számított tolerancia határ *(Th)*; $\sigma_{max.\ Ph.\ Hg.\ VI.}$ (1)

T = a tabletta megengedett súlyeltérése (600 mg-os tabletta esetén 570, ill. 630 mg);
μ = az előírt súly (600 mg);
u = a normális eloszlásnak megfelelően 90% valószínűség esetén 1,65 [2];

$$\sigma_{max.\ Ph.\ Hg.\ VI.} = \frac{630 - 600}{1{,}65} = 18{,}1 \text{ mg},$$

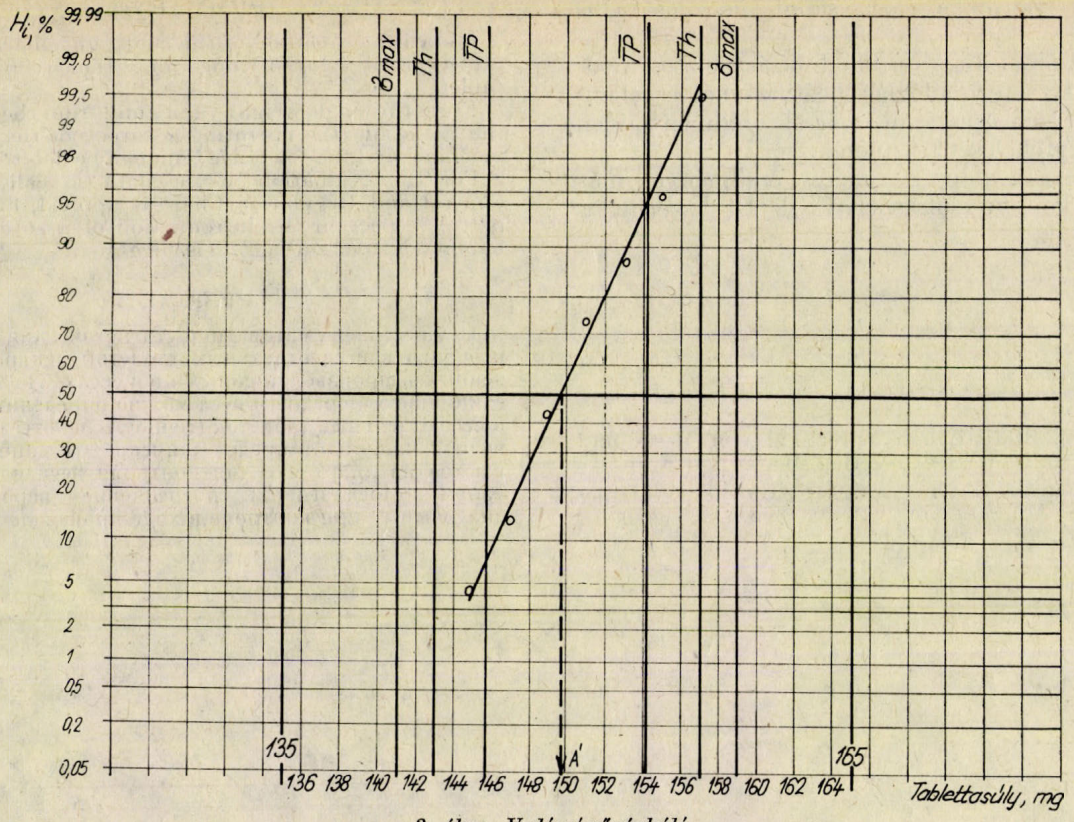
ahol $\sigma_{max.\ Ph.\ Hg.\ VI.}$ jelenti a magyar gyógyszerkönyv által 600 mg-os tabletta megengedett maximális súlyszórási értéket.

A számított σ_{max} súlyszórású tabletták egyedi súlya 90%-os valószínűséggel a $\mu \pm 30$ mg értékhatáron belül ingadozik.



2. ábra. Súlyellenőrző és szabályzó lap

h_i egyes osztásközökbe eső mérési eredmények száma; H_i mérési eredmények összegezett gyakorisága; $H_i\,\%$ gyakorisági százalék; $\overline{TP}$ figyelmeztető határ; T_h ellenőrző határ; σ_{max} végső beavatkozási határ; ↑ gépállítás



3. ábra. Valószínűségháló
H_i% gyakorisági százalék; *Á* a vizsgált tablettagyártás grafikusan meghatározott átlagsúlya

Az 1. ábrán konkrét példát mutatunk be. A súlyszórási diagram a 150 mg-os előírt súlyú tabletták gyártása során mért egyedi súlyokból számolt *TP* és *Th* értékeket tartalmazza. Mint látjuk, a 150 mg súlyú tabletta három gyártásának *TP* és *Th* értékei a Ph. Hg. VI. szerinti maximális súlyszórást ($\sigma_{max.\ Ph.\ Hg.\ VI.}$) nem érik el, tehát mindhárom gyártás megfelelő minőségű. A három gyártás *TP* és *Th* értékei mégis jelentősen eltérnek egymástól. Ez az eltérés azt jelzi, hogy a tablettázás folyamatában a tablettázógép működési pontossága változott. Az egyes tabletták súlya a megengedett súlyeltérésen belül magasabb vagy alacsonyabb volt. Az egyik gyártási tétel súlyszórása jelentősen eltért a többi gyártásokhoz képest. Ennek oka az, hogy a tablettázás során a présszerszámok beállítása eltért az eredetitől.

A tabletta előállításakor mért súlyok rögzítésére, a kapott eredmények értékelésére jól használható a 2. és 3. ábrákon látható súlyellenőrző és szabályzó lap, valamint a hozzátartozó valószínűségháló.

A 2. ábrán megadott súlyellenőrző és szabályzó lap a gyártás közben meghatározott időközönként vett minták átlagsúlyait tartalmazza. Az ellenőrző lap jobb oldalán a mért eredmények összesíthetők.

A súlyellenőrző lapon célszerű bejelölni a *TP*, *Th* és σ_{max} értékeket. Ennek jelentősége az, hogy ha a tablettázás során mért átlagsúly eltér a *TP* értékekkel módosított előírt súlytól, ez arra utal, hogy a présszerszámok beállítása változott. Ennek megfelelően a szükséges gépállítás elvégezhető, így a tablettázás biztonsággal folytatható. Ennek megtörténtét célszerű a súlyellenőrző lapon jelölni (az ábrán nyíllal jelölve).

A 3. ábrán látható valószínűségháló megadja a súlyszórási eredmények gyakorisági százalékai és a hozzátartozó súlyhatárok közötti összefüggést. Az egyenes és az 50%-os gyakorisághoz tartozó ordináta metszéspontját levetítve, a vízszintes tengelyen leolvasható a gyártási tétel átlagsúlya.

A gyártásközi ellenőrzés eredménye, hogy a tételt nagyobb számú minta alapján minősítjük, így a matematikai statisztika törvényszerűségei szerint a minősítési biztonság jelentős mértékben emelkedik.

A gyártási tapasztalatok nem indokolják a $\sigma_{max.Ph.Hg.VI.}$ szűkítését. Más esetben megfontolandó, hogy a minta 90%-ának ($\mu \pm 5\%$) határok közé esését nagyobb biztonsággal vegyük figyelembe, ami kisebb szórásnak felel meg.

Következtetések

Összegezve a leírtakat, megállapítható, hogy a súlyellenőrző és szabályzó lap az új technológiák beállítását, a tabletta gyártási folyamat ellenőrzését és szabályozását szolgálja. Az adatokat célszerű valószínűségháló ábrázolni, amelyről megfelelő kivetítéssel leolvasható a vizsgált gyártási tétel átlagsúlya. A valószínűséghálót Gauss-papíron kell készíteni, amely a valószínűségi változó

(átlagsúly) normális eloszlásának igazolására is alkalmas.

A súlyszórási diagram alkalmazása biztos módszer a gyártástechnológiák beállításánál és ellenőrzésénél, a nagyszámú mérési eredmény igen egyszerű értékelését teszi lehetővé.

A leírt elvek alapján a mérési eredmények más gyógyszerkönyvi előírások (USP, BP) szerint is értékelhetők.

A kézirat beérkezett: 1978. ápr. 16.

IRODALOM

[1] GGQ 14. Statistische Auswertung von Mess- und Prüfergebnissen, Beuth-Verlag, Berlin und Köln.

[2] *Vincze István:* Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal, Műszaki Könyvkiadó, 1968.

SUMMARY

A statistical method of the control of pharmaceutical tablets is developed concerning the weights of the tablets.

From the single weight values and from their average, the variation (the operating accuracy of the tabletting machine) and the tolerance limit can be determined.

For the evaluation of the data so called Weight Control and Regulation Chart is applied, and for the patrol inspection the introduction of a so called Probability Network Diagram is suggested.

РЕЗЮМЕ

Осуществлена математико-статистическая обработка разброса в весе отдельных таблеток лекарств, полученных в производственных процессах. По значениям единичного и среднего веса можно определить разброс в весе отдельных таблеток (точность работы таблетировочной машины) и предел допуска. Эти данные оцениваются на „карточке для контроля веса и регулирования". Предлагается употребление „вероятностной диаграммы" при контроле в ходе производства.

Fermentációs rendszerek matematikai modellezése I.

Általános elvek

NYESTE LÁSZLÓ*
SEVELLA BÉLA*

Bevezetés

Más tudományterületekkel összehasonlítva a biológia, de különösen a mikrobiális rendszerekkel foglalkozó fermentáció területe késett a modellezés és ezen belül a matematikai modellezés szükségességének felismerésében, de az elmúlt 15—20 évben a területre is betört a matematikai szemlélet. Ennek szükségességét a teljesen empirikus alapokon nyugvó fermentációs ipari termelés gazdaságossági mutatóinak romlása teremtette meg. Nem lehetséges ugyanis kézben tartani, biztonságosan reprodukálni, még inkább szabályozni és automatizálni olyan folyamatokat, amelyeknek kvantitatív viszonyai ismeretlenek. Ennek megfelelően először elkezdődött a fermentációk mérnöki-műveleti szempontból (sterilezés, levegőztetés, léptéknövelés) történő matematikai leírása, majd a mikróbakörnyezet rendszer kinetikai viselkedésének a matematikai modellezése. A gépi számítástechnika terjedése elősegítette a fejlődést, és jelenleg már ott tart e tudományterület is, hogy a matematikai modellezést a gyakorlatban is felhasználja. Sorra készülnek el a fermentációs kutatóhelyeken az automatikus, számítógép vezérelte fermentációs berendezések, sőt ipari alkalmazásokra is találunk már példát [23, 24, 25].

E fejlődési tendenciát mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy az elmúlt években gyorsuló ütemben növekedett a fermentációs matematikai modellezés szakirodalma, sőt az 1972-ben Marianské Láznében megrendezett First International Symposium on „Advances in Microbial Engineering" előadási anyagának (kb. 100 előadás) fele e témakörből való volt.

E növekvő modellezési információtömeg rendszerezése célszerű egyrészt a tájékozódás megkönnyítése végett, másrészt az általános modellezési elvek kifejtése az egyes konkrét modellekből a saját modellfelállítás segédeszköze lehet. A továbbiakban egyrészt ezen általános alapelveket taglaljuk érintőlegesen, majd néhány csoportreprezentáns bemutatása útján vázoljuk e terület jelenlegi fejlődési stádiumát.

A fermentáció tudományterülete biológiai anyagformák, rendszerek vizsgálatával foglalkozik. A biorendszer *Bartholomay* [1] szerint „anyagi objektumok sorozatának határozott csoportja (ezen molekulákat, sejtalkotó részeket, sejteket, sejtek populációját értjük), amelyeknek alkotórészei meghatározott fizikai, fiziko-kémiai, morfológiai, topológiai és időbeni kapcsolatban vannak egymással" és az őket körülvevő világgal, a környezettel.

E *rendszer* nem statikus jellegű, állandó mozgásban van, szorosan összefügg a *folyamattal*, s utóbbi így nem más, mint a rendszer önmozgását, környezetével való dinamikus kapcsolatát kifejező fogalom. Ilyen értelemben a fermentációs rendszer és a fermentációs folyamat egymástól elválaszthatatlan egységben van, de nem azonos vizsgálati objektumok, ha néha értelmezésük nem is különíthető el világosan.

Lényeges rámutatni, hogy minden rendszer — így fermentációs rendszerünk is — bizonyos értelemben *szubjektív:* határainak kijelölése nem feltétlenül „természetes", rendszerünk mindig olyan környezetben található, amely egy nagyobb, még nagyobb stb. rendszer része, amely hozzá hasonló más rendszereket is tartalmazhat, ezért maga is kisebb, még kisebb stb. rendszerekből épül fel.

A matematikai modell a rendszert és környezetét jellemző változók közötti kapcsolatokat a matematika formális nyelvén megfogalmazó hipotézisek sorozata. Az említett változók célszerűen mértek vagy legalábbis mérhetőek, hiszen a modell hipotézis, amelyet csak a gyakorlat, mérés, kísérlet igazolhat vagy vethet el.

A vizsgált rendszer matematikai modellje, a modellezés folyamata azonfelül, hogy a rendszer kvantitatív kapcsolataira rávilágítva a rendszerről alkotott kép, végső soron a tudás elmélyítését szolgáljatovábbi előnyökkel is rendelkezik. Segítségével a kísérletes tudomány kilép az empíria talajáról, módszereinek rendszerességét, a kísérleti apparátus gazdaságos felhasználását segíti elő, hiszen a már elvégzett kísérleti bázisra épülő adekvát matematikai modellek interpolációra, sőt bizonyos határok között extrapolációra (mérnöki „jóslások területe") is lehetőséget adnak. Ehhez kapcsolható az úgynevezett „*in numero* kísérleti technika" alkalmazásából adódó előny is. Bizonyos kérdésekre ugyanis a matematikus íróasztala mellől is választ kaphatunk, nem szükséges igénybe venni a biológus vagy vegyész laboratóriumát (biológiai rendszerek matematikai szimulációja). Ilyen módszerekkel tanulmányozhatók a rendszerek olyan körülmények között is, amelyekben nem akarunk vagy nem tudunk kísérleti munkát végezni.

A fermentációs rendszereket leíró matematikai modellek úgynevezett *homomorf leképezései* a valóságnak, s ez többek között az alábbiakat jelenti:

1. A modell egyszerűsített leképzés, nem vehet figyelembe minden lejátszódó történést, minden változót, ezek közül csak a *modellező által* lényeges hatásúaknak ítéltekkel operál. Így a matematikai modell nem természeti törvény. Más szóval nincs 1 : 1 megfeleltetés a rendszer és matematikai modellje között, más modell is leírhatja többé-kevésbé adekvát módon a történéseket és fordítva is igaz, egy adott modell többféle rendszernek is adekvát megközelítése lehet.
2. A modellekkel matematikai műveletek végez-

* BME, Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék, Budapest

hetők (például integrálhatók stb.), s ezek alapvetően megváltoztathatják formáját, ami legalábbis óvatosságra int egy modell alkalmazási formájának mechanikus felhasználásával kapcsolatban, hiszen az említett műveletek elfedhetik az eredeti modellnél figyelembe vett feltételezéseket, elhanyagolásokat.

A fermentációs rendszer néhány jellemzője a modellezés szempontjából

Egy fermentációs rendszerben a sejtek populációja, s ezen sejtpopuláció szintetizáló és átalakító tevékenysége a vizsgálat tárgya. *Fermentációs rendszeren* tágabb értelemben a mikroorganizmustenyészetet és környezetét és az azt meghatározó fizikai, fizikai-kémiai paraméterek összességét értjük, *fermentációs folyamat* pedig az így definiált rendszer és a benne, ill. vele történő változások, átalakulások összessége.

Mai ismereteink szerint a legegyszerűbb baktériumsejt is legalább 10^{10} molekulából épül fel. Ebből 1000—10 000 a különböző enzimfehérje. A sejtekben ezek az enzimek rendkívül bonyolult anyagcsere-folyamatokat katalizálnak, amelyek összetett szabályozás alatt állnak. E megszámlálhatatlan anyag és történésféleség mozgástörvényeinek jelenleg csak töredéke ismert, az tehát, hogy *egy* sejt viselkedését leírjuk, még modellszerűen is rendkívül sok elhanyagolást igénylő s óhatatlanul durva eredményre vezető kísérlet lenne. Ezt figyelembe véve az a lehetőség marad az egyedül járható út, ha lemondunk az egy sejt tárgyalásáról, s a *populáció*, a sejttömeg makroszkóposan megfigyelhető viselkedését írjuk le, a legfontosabbnak ítélt néhány változó figyelembevételével.

A fermentációk célja a sejttömeg és/vagy valamely anyagcsere-, ill. átalakítási termék nagy tömegű előállítása. Ezért a rendszert jellemző legfontosabb változók e mennyiségek, illetve az ezeknek megfelelő sebességi értékek. A többi vizsgált változó jobbára a környezetre vonatkozik. E kétféle változó kategória helyett a modellezésnél inkább a következő csoportokat alkalmazzák:

Kontrollváltozók az elsődleges hatású, a rendszerrel való kényszerkapcsolatuk alapján feltétlenül szabályozandó paraméterek. E változók száma erősen függ a fermentációk mindenkori technikai kivitelétől, a mérési-szabályozási lehetőségektől. A kontrollváltozók közé sorolható a hőmérséklet, a tápközeg pH-ja, a fermentlében oldott oxigén koncentrációja, kemosztat elvű folytonos fermentáció esetén a hígítási sebesség, a befolyó tápoldat szubsztrátkoncentrációja stb. Természetes, hogy e változók számának növekedése teremti meg a fermentációs folyamat kézbentartásának, reprodukciójának lehetőségét, s ugyanígy az egyre finomabb, a részleteket is adekvátan tükröző matematikai modellek megteremtésének lehetőségét.

Az *állapotváltozók* csoportja jelenti a tenyészet válaszait a környezeti behatásokra, így ide sorolhatjuk valamennyi anyagcsere-folyamat sebességét, az ezekben részt vevő anyagok és enzimek koncentrációit, a pH-t stb. Az állapotváltozók csoportjáról is elmondható, hogy a vizsgált és a modellezésbe bevont ilyen változók száma és információtartalma növekvő tendenciát mutat.

Az előbbi osztályozás mellett elterjedt, és különösen bizonyos típusú matematikai modellek esetében használatos a változóknak biológiai és nem biológiai csoportokba sorolása. Előbbiek az ún. biotikus fázis, tehát a mikróbatömeg (a fermentlétől elválasztott sejttömeg) jellemző változói. Ilyenek a sejttömeg maga, vagy bizonyos alkotórészeinek mennyiségei és változási sebességeik.

A nem biológiai változók, vagy más néven az abiotikus fázis változói a mikróba környezetét jellemzik (sejttömegtől elválasztott fermentlé). E csoportba sorolhatók az összes műveleti jellegű változók: hőmérséklet, a gázbevezetés sebessége, a fermentlé összetétele stb.

A következőkben röviden áttekintünk néhány, a matematikai modellezés szempontjából lényeges fogalmat, valamint megadjuk a leggyakrabban előforduló változók definícióit és az IUPAC által ajánlott szimbólumokat e változók jelölésére.

A *tenyészet*, kultúra jelenti a szűkebb értelemben vizsgált rendszert, amely a *fermentléből*, vagyis a tejtektől megszabadított rendszerből és a *sejttömegből* áll. Gyakran a fermentlé kifejezést az egész senyészetre is alkalmazzák.

A *tápoldat* a tápanyagokból, szubsztrátokból áll és szakaszos fermentáció esetén beoltás után szinoním a sejtmentes fermentlével.

A tenyészet növekedésén a sejttömeg növekedését értjük. E *növekedést* szűkebb és tágabb értelemben szemlélhetjük. Szűkebb értelemben a sejttömeg tömeg szerinti gyarapodását jelenti, amelytől élesen meg kell különböztetni a tenyészet sejtjeinek szám szerinti gyarapodását. A tágabb értelmezés mindkét esetet magában foglalja. Éppen e megkülönböztetés céljából a sejttömeg jelölésére az x [g szárazanyag/l, ODE/ml**] dimenziójú, míg a sejtszám jelölésére az N [db/ml] dimenziójú mennyiségeket használjuk. Mint látható, mindkét sejtkoncentrációt jellemző mennyiség egységnyi térfogatú fermentlére vonatkozik, s ugyanígy volumetrikus értelemben használjuk a matematikai modellezés szempontjából fő állapothatározóként kezelt különböző növekedési sebességeket is.

A növekedési sebesség $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ [pl. mg szárazanyag/l·h].

A. szaporodási sebesség $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ [db/l·h].

A *fajlagos növekedési sebesség* egységnyi sejttömegre vonatkoztatott növekedési sebesség:

$$\mu_x = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t \cdot x \quad [\mathrm{h}^{-1}]$$

A *fajlagos szaporodási sebesség* pedig egy sejtre vonatkoztatott hipotetikus szaporodási sebesség:

$$v = \mathrm{d}N/\mathrm{d}t \cdot N \quad [\mathrm{h}^{-1}].$$

A *generációs idő* fogalma vitatott. Eredetileg a szaporodásra vonatkozott [2], újabban gyakran a növekedésre is alkalmazzák. Mikroszkopikus értelemben egy sejt megkétszerződésének ideje (amely később tárgyalandó okok miatt nem reális mennyiség), makroszkopikusan pedig az egységnyi te-

** ODE = optikai denzitásegység.

nyészettérfogatban levő mikróbaszám, illetve mikróbatömeg duplázódási idejét jelenti. Definíciószerűen:

$$t_g = \frac{\ln 2}{\mu_x} \quad \text{vagy} \quad t_g = \frac{\ln 2}{\nu}, \text{ [h]}.$$

A tápoldat *tápanyag*tartalmát az $S = S_1, S_2, S_3, \ldots S_i$ vektor (szubsztrátok) jelöli. Index nélkül *a* tápanyagról vagy *a* limitáló szubsztrátról (értelmezését l. később) beszélünk (S[g/l]). Ugyanígy az anyagcsere *termékeket* a $P = P_1, P_2, \ldots P_j$ jelöléssel illetjük. A P komponensei intra-, ill. extracellulárisak, tehát biotikus és abiotikus fázisúak is lehetnek, ill. megoszolhatnak bizonyos — idő függvényében — változó arányban a két fázis között.

A *szubsztrát-* vagy *tápanyag-felhasználási sebesség:*

$$\mathrm{d}S/\mathrm{d}t \quad [\mathrm{g/l \cdot h}].$$

A *termékképződési sebesség:*

$$\mathrm{d}P/\mathrm{d}t \quad [\mathrm{g/l \cdot h}].$$

A *fajlagos szubsztrát felhasználási sebesség* egységnyi sejttömegre vagy egy sejtre vonatkozó szubsztrát felhasználási sebesség:

$$\mu_s = \frac{1}{x} \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \ [\mathrm{h^{-1}}]$$

lletve

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \ [\mathrm{g/h}]$$

A fajlagos termékképződési sebesség:

$$\mu_p = \frac{1}{x} \cdot \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} \ [\mathrm{h^{-1}}]$$

illetve

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} \ [\mathrm{g/h}]$$

A fermentációs modell-alkotás általános elvei

A fermentációs rendszer bonyolultan összetett, amelyben számos kölcsönhatás érvényesül. E bonyolult rendszer vagy folyamat matematikai modellezése során egy sor olyan általános és a fermentációra specifikusan érvényes törvényt, tudományos eredményt kell felhasználni, amelyek sokrétűsége magában is utal e feladat nehézségeire. Ezen alapelvek általában ismertek, mégis egyikéről, másikáról gyakran megfeledkezünk. Ennek oka nem feltétlenül tájékozatlanság, hanem inkább az, hogy maradéktalan érvényesítésük kilátástalannak tűnik. A következőkben röviden összefoglaljuk a modellezésnél alkalmazott elveket, amelyek segítik az eligazodást a szakirodalom fermentációsmodell-dzsungelében. A fermentációs modellek csoportosítását elsőként *Fredrickson* és munkatársai végezték el [3, 4].

A fermentációs matematikai modellezés fizikai alapelvei

Az *anyagmegmaradás* törvényét valamennyi fermentációs matematikai modell figyelembe veszi, sőt azt mondhatnánk, hogy ez teremti meg lehetőségét az „általános" matematikai modell felállításának. A matematikai alapegyenletek ugyanis általában a fermentációs rendszert alkotó anyagokra vonatkozó különböző anyagmérlegek.

Vizsgáljuk meg a folytonos működésű, ideális, tökéletesen kevert fermentorra felírható anyagmérleg-egyenletet, amely

$$V \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = f(c_{i,\mathrm{be}} - c_i) + r_i V \qquad (1)$$

alakú, ahol

V fermentlé-térfogat,
f adagolási és elvételi térfogatáram,
c_i az i-edik „anyag" koncentrációja,
r_i az i-edik anyag „növekedési sebessége".

Ilyen anyagmérleg-egyenlet annyi írható fel, ahány komponense van a rendszernek (szubsztrátokra, termékekre és a sejttömegre, vagy annak komponenseire). Ezen egyenletek mindig tartalmazzák az r_i képződési (szubsztrátok esetén természetesen $r_i < 0$ és így fogyást jelent) sebességtagokat, amelyek miatt az anyagmérlegek egyeni letrendszere önmagában nem oldható meg. Éppen r_i-k modellezése jelenti a fermentációs matematikai modellezés szűk keresztmetszetét. Az (1) anyagmérleg-egyenletrendszer általánosan érvényes és ezáltal megteremti a kapcsolatot a szakaszos, félfolytonos és különböző folytonos fermentációk között. Ezek ugyanis ilyen szempontból csak f betáplálási (elvételi) sebességekben és $c_{i,\mathrm{be}}$ értékeiben térnek el egymástól. Így értelemszerűen szakaszos fermentációk esetén $f = 0$ és úgyszintén $c_{i,\mathrm{be}} = 0$.

A fizikai elvek második csoportját a *termodinamikai elvek* jelentik. A termodinamika első főtételének — az energiamegmaradás törvényének — figyelembevétele nem okoz gondot a fermentációk modellezésénél, csak abban az esetben szükséges ugyanis matematikailag megfogalmazni, ha a modellezés kiterjed a technológiai berendezésekre is, ha számolni kell hőelvonással, vagy jelentős hőtermeléssel a folyamatban.

A termodinamika második főtételével azonban más a helyzet, mivel egy sor olyan következménye van, amelyeket nem véve figyelembe hibás modellek felállításához juthatunk.

Egy élő rendszer, így a fermentációs rendszer is, termodinamikai szempontból *nyílt rendszer*, s mint ilyen alapvetően irreverzibilis módon végbemenő folyamattal jár. Az irreverzibilitást és nyitott rendszer jelleget a környezettel való szakadatlan *anyagcsere* jelenti, és ez egyaránt érvényes mind az egyes sejtekre, mind a teljes populációra [5]. Az egyes sejtek entrópiája csökkenhet vagy változatlan is maradhat, anélkül, hogy a II. főtétel érvényessége csorbát szenvedne. A mikroorganizmus úgy csökkenti vagy tartja állandóan entrópiáját, hogy környezetének entrópiája nagyobb mértékben növek-

szik. Ez természetes, ha meggondoljuk, hogy a mikroorganizmus szervezett létforma, rendezettsége nagyobb, mint környezetéé, ami csak úgy lehetséges, ha a környezet rovására tartja alacsony szinten entrópiáját. Sőt igaz e megállapítás nemcsak szaporodó, növekedő, hanem az ún. nyugvó (de élő) sejtek esetében is. Ahhoz, hogy egy nyugvó sejt életképessége fennmaradjon, munkát kell végeznie környezetén. Ilyen munkavégzés pl. az ellenszegülés a sejteket szétroncsolni akaró ozmózisnyomással, a sejt ionkoncentrációjának fenntartása, nagy energiájú anyagainak (ATP) raktározása stb. Azt mondhatjuk tehát, hogy még a nyugvó sejteknek is szükségük van tápanyagokra, hogy rendezettségüket fenntarthassák. Ezt az elvet legritkább esetben veszik figyelembe a fermentációs matematikai modellek (pl. *Monod* kinetikája sem), bár találhatunk kísérleteket figyelembevételére is [6, 7, 8].

A termodinamikai tételek további következménye fermentációs rendszerünkre, hogy az nyílt rendszer lévén, nem lehet termodinamikai *egyensúlyban* [9]. Ehelyett ha az élő sejtek anyagcseréje, a ki- és bemenő anyagáram folytonos, bizonyos *időbeli állandóság*, ún. „*steady state*" figyelhető meg. Az élő rendszereknek és így fermentációs rendszerünknek is lényeges tulajdonsága az állandósult állapot, illetve az erre való törekvés. Az állandósult állapotra jellemző, hogy nem, vagy csak csekély mértékben függ a komponensek kezdeti értékeitől, vagyis széles határok között ugyanaz az állandósult állapot áll be (ekvifinalitási elv). E tulajdonság hiányzik a zárt rendszerekből, ahol az egyensúlyi állapotot egyértelműen meghatározzák a kezdeti feltételek. Az élő rendszer ilyen viselkedéséből következik, hogy a mikróba tág határok között ugyanazon állandósult állapot elérésére *törekszik*, ha mások is az indulási környezeti feltételek. Extrém környezeti hatások természetszerűleg extrém hatásokat eredményezhetnek.

A fermentációs folyamat állandósult állapotát *kiegyensúlyozott növekedésnek* nevezzük. Erre jellemző, hogy a komponensek koncentrációváltozásának fajlagos sebességei állandóak [3, 9, 10, 11]. Kétféle kiegyensúlyozott növekedésről beszélhetünk:

a) *Korlátozatlan*, amikor semmilyen kémiai vagy fizikai tényező nem korlátozza a komponensek és az egész populáció növekedési sebességét. Ilyen a szakaszos fermentáció exponenciális növekedési szakasza és a turbidosztát elvű folytonos fermentáció, ha a rendszer exponenciális szakaszban „üzemel".

b) *Korlátozott* kiegyensúlyozott növekedés pl. a kemosztát elvű folytonos fermentáció, ahol a limitáló szubsztrát állandó, de nem optimális koncentrációja szabályozza a növekedést.

A fermentáció részletes termodinamikai vizsgálata csak a nem egyensúlyi termodinamika apparátusával lehetséges. A fent említett néhány tulajdonság azonban mélyebb vizsgálat nélkül is belátható és a matematikai modellezés segédeszköze lehet.

A modellezés fizikai elveinek harmadik csoportját, az ún. *konstitutív elvek* csoportját azok a fizikokémiai, reakció-kinetikai törvények jelentik, amelyek meghatározzák a rendszerünkben lejátszódó folyamatok: transzportfolyamatok töltés-, energia- és momentum-, valamint anyagtranszport-folyamatok, tisztán kémiai katalitikus és enzimes reakciók sebességeit. Végső soron ezen elvek felhasználása jelenti a tulajdonképpeni modellezést. A fenti elveken alapuló konstitutív egyenletek jelentik a tulajdonképpeni matematikai modellegyenleteket, a rendszer komponenseinek „növekedését" leíró r_i egyenleteket. Nyilvánvaló, hogy ezen egyenletek felállítása jelenti a modellezés szűk keresztmetszetét és jelenti azt is, hogy a különböző matematikai modellek főként konstitutív egyenleteikben térnek el egymástól.

Valamennyi fermentációt leíró matematikai modell lényegében a tömeghatás törvényének különböző megfogalmazása, ezt kell tehát a legfontosabb konstitutív elvnek tekinteni. Eszerint a rendszerben lejátszódó kémiai-enzimes reakcióknak és az egész rendszer növekedésének sebességét a reagálóanyagok mennyiségeinek valamely hatványai és reakciókinetikai állandók szorzatai lineáris kombinációval modellezzük.

A fermentációs matematikai modellezés biológiai alapelvei

A mikroorganizmusok növekedésük során az egyes sejtalkotórészeket (fehérjéket, nukleinsavakat stb.) minőségileg és mennyiségileg összhangban szintetizálják. Az a mikróba életképes, amely az anyagcseréjéhez szükséges energiát a környezet változásaitól függetlenül, ahhoz alkalmazkodva tudja előállítani, szabályozórendszerével a környezeti változásokat kompenzálni képes. Konstitutív tulajdonságainak zavartalan működtetése érdekében az induktív tulajdonságok „számtalan" lehetősége közül merít.

A leírtak összecsengnek a termodinamikai elveknél említett, a kezdeti feltételektől bizonyos mértékben független, állandósult állapotra való törekvés tételével: mindaddig, míg a környezet változásai megengedik, a mikróba korlátozatlanul vagy korlátozottan ugyan, de kiegyensúlyozottan (steady state-ban) növekszik.

A genotípusnak a mikróbák alakjában, szaporodási módjában megnyilvánuló különbségeit legritkább esetben veszik figyelembe: gyakran fonalas gombák modellezésére ugyanazokat az összefüggéseket próbáljuk alkalmazni, mint baktériumokra, s ez elvileg helytelen. Különös körültekintéssel kell a modellezésben figyelembe venni azokat a környezeti tényezőket, amelyek a tenyészet hármas esélye (új sejtanyag szintetizálása, mutáció, sejtpusztulás) irányában a történéseket és azok intenzitását meghatározzák.

A leglényegesebb környezeti tényezők hatásai és a különböző modellekben való megjelenési lehetőségei vázlatosan az alábbiakban foglalhatók össze.

A *hőmérséklet* hatása az Arrhenius-összefüggés értelmében jelentkezik annak ellenére, hogy a makroszkopikus mikróbametabolizmus számtalan elemi, molekuláris szintű lépés eredője. Természetesen az élő sejt alapvetően fehérje jellegéből következően a hődenaturálódás is jelentkezik. Így végső

soron a két effektus eredőjét, egy maximumos, a hőmérséklettől függő, növekedési sebesség összefüggést kapunk. A maximum előtt, szűk hőfokintervallumban, a fajlagos növekedési sebesség:

$$\mu_x = \mu_{x0} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \qquad (2)$$

alakú összefüggés szerint változik. A fenti egyenletben μ_{x0} a fajlagos növekedési sebesség a vonatkozási hőmérsékleten. A ΔE látszólagos növekedési aktiválási energia (pl. E. coli esetében 13,2 kcal volt egy adott fermentáció esetén [12]). Ugyanakkor a denaturálódás fajlagos sebessége is az Arrhenius-összefüggés szerint írható le, így a két hatás eredője

$$\mu_x = A_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{\Delta E_2}{RT}}. \qquad (3)$$

ahol ΔE_1 ugyanaz mint fent, ΔE_2 a denaturálódás látszólagos aktiválási energiája. A_1 és A_2 állandók, T a hőmérséklet. Általában $\Delta E_2 \gg \Delta E_1$, ezért alacsony hőmérsékleten μ_x valóban a (2) egyenlet szerint változik a hőmérséklet növekedésével [11, 13]. Meg kell jegyezni, hogy a (2) és (3) egyenletek állandói nemcsak a tenyésztett mikróbától, hanem a környezet egyéb tényezőitől (pH, fermentlé) is függnek.

A *fermentlé pH-jának* hatása nem közvetlenül a sejten belüli anyagcsere-tevékenységre irányul, hanem elsődlegesen a sejtmembrán anyagtranszport-folyamataira. Abban az esetben, ha a pH magára hagyott rendszerben szabadon változik állapotváltozóként, ha szabályozásra lehetőség van, kontroll változóként kell figyelembe venni a modellezéskor [14, 15].

Fermentációs rendszerünk lényeges jellemzője a benne levő aerob mikroorganizmusok légzési tevékenysége. Az *oxigén* ugyanis, mint fő elektronakceptor szintén a rendszert jellemző kontroll és állapotváltozókkal kapcsolatos. Így maga az oldott oxigénkoncentráció, vagy a fermentlére és technológiai körülményekre jellemző oxigénátviteli koefficiens kontroll változók, míg a légzési sebesség és a fajlagos légzési sebesség (Q_{O_2}) a tenyészet fiziológiai állapotát jellemző állapotváltozók. Az, hogy a fermentációs rendszereket leíró matematikai modellek konstitutív egyenletei egyre sűrűbben tartalmazzák az oxigéntömeg-átvitel és a sejtlégzés folyamatainak jellemzőit, legjobban bizonyítja a *légzés* kulcsszerepét [16, 17].

A fermentlé tápanyagai — mint környezeti tényezők — igen fontosak a mikróbák növekedése, anyagcsere-tevékenysége szempontjából. A tápanyagok minőségi és mennyiségi szempontból is lényegesek, nem utolsósorban ezek segítik elő az adaptív tulajdonságok manifesztálódását a „számtalan" genotípusos lehetőség közül.

Érdemes megjegyezni, hogy a szubsztrátok is (hasonlóan a pH-hoz) kontroll és állapotváltozók is lehetnek, míg a szubsztrát felhasználási sebességek, valamint a fajlagos felhasználási sebességek egyértelműen állapotváltozók. Koncentrációik meghatározhatják a növekedési sebességet. Ez esetben limitáló szubsztrátról vagy szubsztrátokról beszélünk, de nagy feleslegük gátlóan is hathat a mikróbatenyészet aktivitására (szubsztrátinhibíció) [18].

Ugyanezek érvényesek a környezetben felhalmozódó termékekre is (P_i), vagyis ezek lehetnek közömbösek, gátlóak, sőt toxikusak is a tenyészetre. S végül a környezeti tényezők között a mutagén anyagok biológiai hatását lehet még figyelembe venni.

Felvetődhet a kérdés, hogy a felsorolt környezeti tényezők hogyan jelennek meg a matematikai modellben. A szubsztrátok — így az oxigén is —, valamint a termékek a matematikai modellek konstitutív egyenleteiben, a tömeghatás törvényei és az anyagtranszportot leíró egyenletek komponenseiként szerepelnek. A hőmérséklet és pH ritkán szerepel a modellekben expliciten, mivel ezek rendszerint adott hőmérsékletre és pH-ra vonatkoznak. E két környezeti tényezőt általában mint a *kinetikai állandókra* formálisan ható faktorokat veszik figyelembe. Az alaposan kidolgozott modellek rendszerint ki vannak egészítve a kinetikai állandók, mint függőváltozók és a pH, ill. hőmérséklet mint független változók empirikus vagy az enzimkinetikán alapuló modelljeivel [14, 19].

A biológiai elvek csoportjába tartozik az a modellekben ritkán figyelembe vett tény is, hogy a fermentáció nem tisztán „születési folyamat", hanem számításba veendő a sejtek pusztulása (sejthalál, lízis) és a fermentáció alatti spontán, vagy a fermentlében jelenlevő mutagén ágens indukálta mutáció is. Ezek modellezése rendkívül bonyolult feladat, hiszen a jelenségek mechanizmusa nem mindig ismert, s főként jelenlétük nem mindig észlelhető. Általánosságban elmondható: a lízist és a sejthalált legtöbbször elsőrendű kémiai reakcióként modellezik [4, 20].

Végül fontos biológiai elv az, hogy minden biológiai folyamat, így a fermentációs is, tartalmaz véletlenszerű, vagy legalábbis általunk bizonytalanul ismert jelenségeket, tehát alapvetően sztohasztikus viselkedésű.

A fermentációs matematikai modellek főbb típusai

Mint minden matematikai modell, a fermentációs modellek is alapvetően determinisztikus vagy sztohasztikus megfontolásuak lehetnek.

A determinisztikus-sztohasztikus megkülönböztetéseken túlmenően különböző fermentációs modellcsoportosítási rendszerek terjedtek el a szakirodalomban. Így pl. *Koga* és munkatársai, illetve *Toshida* [22] megkülönböztetnek szubkultúrás, szubcelluláris és szubmolekuláris szinten jelentkező matematikai modelleket. A modellek felépülésének jellemzőit, illetve a modellépítés koncepcióit — véleményünk szerint — leginkább *Fredrickson* és munkatársai modellcsoportosítási rendszere tükrözi hűen, ezért az alábbiakban erre térünk ki részletesebben. *Fredricson* és munkatársai osztályozása értelmében a fermentációs modellek az alábbi szempontok szerint csoportosíthatók [3, 4].

1. *Sejtszámmodellek* a fermentációs rendszer fő állapotváltozójának a tenyészet sejtkoncentrációját tekintik. Az eredeti angol elnevezés onnan adódik, hogy a tenyészet funkcionálisan és szerkezetileg *elkülönült* egységekből, a sejtekből tevődik össze (segregated models). Ezek a modellek leginkább sztohasztikus felépítésűek.

2. *Sejttömeg modellek* a sejttömeg-koncentrációt tekintik a populáció leglényegesebb állapotváltozójának és azon a feltételezésen alapulnak (ha nincs is mindig kiemelve!), hogy a sejttömeg egyenletesen oszlik el a teljes tenyészettérfogatban. Az eredeti angol csoportnév éppen ezen egyenletes eloszlást emeli ki (distributed models). E modellek főként determinisztikus megfontolásokon alapulnak. Az 1.—2. csoportosításnál jellemzőbbnek tartjuk a következő két csoportot.

a) Struktúra nélküli modellek a tenyészet növekedését és anyagcsere-aktivitását kémiai reakciókeredőjeként modellezik. E kémiai reakciókban az egyik „reagáló komponens"a szerkezet nélküli, a fermentlében egyenletesen eloszló sejttömeg (x) (ennyiben ezek sejttömegmodellek is), reagáló partnerei pedig az ugyancsak mindenütt azonos koncentrációjú tápanyagok (S_i). A „kémiai reakciók" termékei az új sejttömeg és a termékek (P_i). Az ilyen típusú modellek a legelterjedtebbek és pillanatnyilag gyakorlati célokra is leghasználhatóbbak.

b) Strukturális modellek ugyancsak kémiai reakcióként értelmezik a fermentációs folyamatot, de a sejttömeg mint funkcionálisan megkülönböztethető részek összege szerepel. E finomabb strukturális egységek — funkciójuknak megfelelően —lépnek kölcsönhatásba a környezet tápanyagaival: a biotikus fázis komponensei reagálnak az abiotikus fázis komponenseivel és egymással, és a reakciók eredménye újabb sejttömeg, ill. strukturális részei, továbbá az abiotikus fázis termékkomponensei. A strukturális fermentációs matematikai modellek kevésbé ismertek és elterjedtek, amely egyrészt magyarázható a kezelésükhöz szükséges matematikai apparátus komplexségével, másrészt nehezebb interpretálhatóságukkal [21].

Mindhárom fent érintett matematikai modellcsoportosítás egyaránt vonatkozhat szakaszos és folytonos fermentációs rendszerekre is. E műveleti szempontú osztályozás jelentheti egyben a nagyedik modellcsoportosítási módot is, azonban ki kell emelni, hogy a műveleti besorolás alárendelt az előzőekkel szemben, hiszen valamely konkrét fermentációs matematikai modell esetében csak az anyagmérleg-egyenletek formái térnek el a két modelltípusnál.

Ezen áttekintő bevezető után egy későbbi közleményben részletesebben meg fogjuk vizsgálni az említett modellcsoportok tartalmi jegyeit, néhány csoport reprezentáns bemutatásán keresztül.

A kézirat beérkezett: 1977. nov. 23.

IRODALOM

[1] *Bartholomay, A. F.:* Some General Ideas on Deterministic and Stochastic Models of Biological Systems. In Quantitative Biology of Metabolism. ed. Locker, A. New York, Springer Verlag 1968.

[2] *Monod, J.:* Recherches sur la Croissance des Cultures Bacteriennes. Paris, Herman et Cie 1942.

[3] *Fredrickson—Megee—Tshuchiya:* Adv. Appl. Microbiol. *13* 419 (1970).

[4] *Ramkrishna—Fredrickson—Tshuchiya:* Biotechn. Bioeng. *9* 129 (1967).

[5] *Morowitz, H. J.:* Entropy for Biologists. New York, Academic Press 1970.

[6] *Marr—Nelson—Clark:* Ann. N. Y. Acad. Sci. *102* (3), 563 (1963).

[7] *Ramkrishna—Fredrickson—Tschuchiya:* J. Ferm. Techn. *44* (6) 203 (1966).

[8] *Young—Bruley—Bungay:* Biotechn. Bioeng. *12* 749 (1970).

[9] *Bray—White:* Kinetics and Thermodynamics in Biochemistry London, J. A. Churchill Ltg. 1966.

[10] *Dean, A. C. R.:* Pure and Applied Chemistry 36 (3) 317 (1973).

[11] *Dean—Hinshelwood:* Growth, Function and Regulation in Bacterial Cell. Oxford, Clarendon Press, 1966.

[12] *Frank—Glikmans—Sajns:* Simulation Mathematique D'me Culture Discontinue de Microorganismes Institute Francaise De Petrole. Kézirat, 1972.

[13] *Matshé—Andreus:* Biotechn. Bioeng. Symp. Series N° *4* (1), 77 (1973).

[14] *Andreyeva—Biryukov:* Ibid. 61.

[15] *Muzychenko—Kantere—Gurkin:* Pure and Appl. Chem. *36* 339 (1973).

[16] *Norris—Ribbons:* Methods in Microbiology Vol. 1., 2. London Academic press 1970.

[17] *Wang—Humphrey:* Progress in Industrial Microbiology Vol. 8. London, A. Churchill Ltd. 1968.

[18] *Edwards, W. H.:* Biotechn. Bioeng. *12*, 679 (1970).

[19] *Constantinides—Spencer—Gaden* Jr.: Ibid 803, 1081.

[20] *Verhoff—Sundaresan—Tenney:* Biotechn. Bioeng. *14*, 411 (1972).

[21] *Roels, J. A.:* Regulatory mechanism and the modelling of fermentation processes. First European Congress on Biotechnology. Sept. 25—29. 1978. Interlaken, Switzerland.

[22] *Toshida—Taguchi, H.:* The use of Models in Fermentation Control. In GBF Workshop Computer Application in Fermentation Technology 1976. Ed. Jeffries III. R. P., Verl. Chemie, Weinheim, New York 1977.

[23] *Holló J. et al.:* A korszerű fermentációs kutatás néhány problémája. Akadémiai Kiadó, Bp., 1978. p. 295.

[24] *Szigeti—Nyeste L.:* Fermentor-számítógép rendszerek. Közlés alatt.

[25] *Dobry—Jost, J. L.:* in Perlman D.: Annual Reports in Fermentation Processes. Acad. Press, New York 1977. p. 95—114.

SUMMARY

The mathematical modelling of fermentation systems and the characteristics of these models are dealth with. An outline of the general principles of mathematical modelling is given on the basis of the general definition of mathematical modelling and some characteristic behaviour of the fermentation system. The real appearance forms of these physical and biological modelling principles and a system of basic groups of these fermentation models are described. In an other paper of the authors will be given a more detailed outline of the concrete fermentation models on the basis of this system of groups.

РЕЗЮМЕ

Авторы занимаются в работе математическим моделированием ферментационных систем, а также характерными свойствами ферментационных моделей. Исходя из общих определений математического моделирования, а также из некоторых характерных черт ферментационных систем, после сообщения номенклатурной системы, связанной с ферментационной системой, авторы занимаются основными принципами ферментационного математического моделирования. Они останавливаются на физических и биологических принципах моделирования и на формах проявления этих принципов в моделях. Авторы дают основы самой современной по их мнению систематизации ферментационных моделей. В последующем сообщении они будут заниматься и конкретными существенными вопросами модельных групп.

Könyvismertetés

L. R. Snyder—J. J. Kirkland: **Bevezetés az intenzív folyadékkromatográfiába**

Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979.
(327 oldal, 169 ábra, 54 táblázat, 6 függelék)

A korszerű, nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia kifejlődése a 60-as évek végén kezdődött és jelenleg is a kromatográfiás módszerek leggyorsabban fejlődő ágának tekinthető. A szerzők az új módszer úttörői és világszerte elismert tekintélyei közé tartoznak. Minthogy magyar nyelven erről az új, dinamikusan fejlődő kromatográfiás módszerről könyv eddig nem jelent meg, a fenti könyv megjelenése hézagpótlónak tekinthető.

A könyv 13 fejezetben foglalkozik a korszerű folyadékkromatográfia legszükségesebb elméleti kérdéseivel és gyakorlati megvalósításának lehetőségeivel.

Az 1. fejezet a korszerű folyadékkromatográfiás módszerek kifejlődését és más kromatográfiás módszerekkel való összehasonlítást ismerteti.

A 2. fejezet röviden összefoglalja a kromatográfiás elválasztás elvi alapjait.

A 3. fejezet ismerteti az elválasztást befolyásoló tényezők hatását és azok célszerű megválasztását.

A 4. fejezet bemutatja a korszerű folyadékkromatográfiás készülék felépítését és főbb részeinek működését.

Az 5. fejezet részletesebben tárgyalja a különböző folyadékkromatográfiás detektorok felépítését és működési körülményeit.

A 6. fejezet általános áttekintést ad az oszlopokról és oszloptöltési módszerekről.

A 7. fejezet a folyadék—folyadék kromatográfia, a 8. fejezet a folyadék—szilárd kromatográfia, a 9. fejezet az ioncserés kromatográfia, a 10. fejezet a gélkromatográfia technikai megvalósításának módszereit és fontosabb alkalmazási területeiket ismerteti.

A 11. fejezet a legmegfelelőbb módszer és az optimális munkakörülmények kiválasztásával foglalkozik.

A 12. fejezetben a preparatív elválasztások lehetőségeinek ismertetése a 13. fejezetben pedig a folyadékkromatográfiás mennyiségi elemzés megoldása szerepel.

A hat függelékben az elméleti tányérmagasság számítási módszerei, az áramlástani összefüggések, a felbontóképesség és a működési paraméterek közötti összefüggések, az oszlopok hatékonyságának összehasonlítása, valamint az 1973-ban kereskedelmi forgalomban kapható készülékek felsorolása szerepel.

A könyvben szereplő nagyszámú ábra és táblázat jól szemlélteti a szövegben leírt megállapításokat és igen sok fontos információt tartalmaz bármilyen elválasztási feladat megoldásához.

Az angol nyelvű könyv 1974-ben jelent meg és gyakorlatilag az 1973. év közepéig elért fejlesztési eredményeket ismerteti. Az utolsó öt esztendőben mind a folyadékkromatográfiás készülékek, mind az oszloptöltetek és az elválasztási módszerek területén igen jelentős új eredmények születtek, amelyeket a könyv nem tartalmazhat. Ennek megfelelően az alkalmazási területek és lehetőségek is kiszélesedtek és lényegesen meghaladják a könyvben ismertetett lehetőségeket. Az egyes kromatográfiás technikák viszonylagos fontossága és alkalmazása is jelentősen módosult az utolsó néhány esztendőben. A számos új eredmény közül példaként a fordított fázisú töltetek kifejlesztését és széleskörű alkalmazási lehetőségét kell kiemelni. Irodalmi becslések szerint az újabb elválasztási módszerek 60—80 %-ában fordított fázisú tölteteket használnak.

Természetesen ez a könyv értékét nem csökkenti, amely valóban igen jó bevezetésként szolgál a korszerű folyadékkromatográfia elméletének és gyakorlati megoldásainak megismeréséhez.

Szepesy László

Szilárd—gáz reakciók kinetikájának leírási lehetőségei*

KISS GYÖRGY**

A szilárd—gáz reakciók sajátosságai

A szilárd—gáz reakciók lezajlását több folyamat együttese határozza meg. Egy kristályszemcse reakciójánál általában a következő lépéseket kell figyelembe venni:

1. a reagálandó anyagoknak a reakció helyére történő szállítása;
2. a lokális fizikai-kémiai folyamatok;
3. a reakciótermékek eltávozása;
4. hőszállítás a lokális hőmérséklet fenntartására.

Az egyes lépések végbemenetelét több tényező is befolyásolja, illetve befolyásolhatja. Röviden és általánosan:

a) termodinamikai tényezők, pl. hőmérséklet, koncentrációk;
b) topokémiai sajátságok, pl. geometria és méret;
c) kinetikai paraméterek, pl. aktiválási entalpia.

A szilárd—gáz reakciók kinetikai egyenletei

Az alkalmazott kinetikai modelleket jelentős egyszerűsítéssel, a sebesség-meghatározó lépés elvének alkalmazásával állították fel. Feltételezték, hogy az egyes lépések közül valamelyik jóval nehezebben megy végbe, mint a többi, ezért a teljes folyamat sebességét is ez határozza meg. A gyakorlatban arra törekszenek, hogy a kísérleti körülmények tegyék lehetővé az elv megvalósulását. Az el. diszkusszióját szilárd fázisú reakciókra *Budnikov* és *Ginsztling* könyvében [1] találhatjuk meg.

A sebesség-meghatározó lépés elve statisztikai szempontból is jelentős. A szerző megpróbálkozott olyan modellek felállításával, melyek több lépést vesznek figyelembe. A levezetett egyenletekben több, 4—5 ismeretlen paraméter van. Mivel ezeknek becslésére egytípusú, a reakció sebességével arányos jelsorozatok állnak rendelkezésre, a statisztikai feldolgozás nem végezhető el megnyugtatóan.

A felírt kinetikai egyenletek közül az elterjedtebbek következő alakúak:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \qquad (1)$$

ahol α a reagált hányad,
t idő,
k sebességi tényező: modelltől függően különböző tényezők összevonásából,
f modellre jellemző függvény.

Tekintsük át röviden az egyes modell-csoportokat néhány példával.

1. A kémiai reakció egyenletei:

A fázishatár-reakció egyenletei egy összefüggő, a reagáló test belseje felé terjedő reakció-felület feltevésén alapulnak

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^r, \qquad (2)$$

ahol r kitevő a geometria függvénye.

Jóval bonyolultabb elképzelések (gócképződés és gócnövekedés együttes lezajlása, a reakció felületek összeolvadása) alapján írták fel a következő egyenleteket

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^r. \qquad (3)$$

2. Az anyagban történő stacioner diffúzió egyenleteire jellemző példa a gömbszimmetria esete:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}. \qquad (4)$$

3. A szerző levezetése alapján a stacioner hőtranszport egyenlete gömbszimmetria esetére:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\frac{(1-\alpha)^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}}. \qquad (5)$$

A k-ban szereplő tényezők kifejtésével többen foglalkoztak, pl. [1, 2, 3, 4] és a jelen munka szerzője.

A levezetések és egyszerűsítések után kapott kifejezés összefoglalása az egy kristályszemcse nem izoterm reakcióját leíró kinetikai egyenleteknek:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{a}\, g(m)\, h(T, E), f(\alpha) \qquad (6)$$

ahol m a minta kiindulási tömege,
g a modellre jellemző függvény,
T az abszolút hőmérséklet,
E entalpia-jellegű mennyiség: fizikai jelentése a modelltől függ,
h a modell-meghatározta függvény,
a a minta fűtési sebessége, a legtöbb esetben állandó,
Z állandó.

Az egyenlet kiterjesztése porkeverékekre úgy lehetséges, ha ismerjük az egyes szemcsék alakját, méretük eloszlását és a szemcsék összeolvadása elhanyagolható a reakció folyamán.

A szilárd—gáz reakciók kinetikai egyenleteinek paraméter becslése

Paraméter becslésre a (6) egyenlet konkrét formáinak valamilyen módon átalakított változatát alkalmazzák. Az egy, vagy több nem izoterm mérés adataiból elvégezhető számítások összefoglalását az 1. táblázat tartalmazza.

Az összefoglalás alapja, hogy a különböző módszerek (a táblázat sorai) a (6) egyenlet jobb oldali tényezői közül egyeseket változtatnak, másokat állandó értéken tartanak. Minden esetben a mérési adatokból E és Z értékét becsülik.

* Készült a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karának 1977. évi Tudományos Diákköri Konferenciájára benyújtott dolgozat alapján

** Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest

1. táblázat

A nem izoterm termoanalitikai mérések adatainak lehetséges feldolgozásai

	Felhasznált tényezők $\frac{d\alpha}{dT}$			Az eddig használt módszerek szerzői közül néhány
	α	T	m_0 a	
1	V		V V	
2	V		V Á	
3	V		Á V	
4	Á		V V	
5	V		Á Á	*Achar, Brindley Sharp* [5] *Farmer* [5]
6	Á		V Á	*Berlin, Robinson* [3] *Pokol* [4]
7	Á		Á V	*Friedman* [6] *Ozawa* [7]

α-hoz meghatározott

V: a tényezőt változtatjuk.

Á: a tényezőt állandónak tartjuk.

Külön probléma a becslés végrehajtása. A szerző a következő, az adatok viszonylag kevesebb átalakítását igénylő feldolgozását javasolja:

$$\frac{\partial}{\partial E} \times$$

$$\times \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{l_i} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{ij} - \frac{Z}{a_i} f(\alpha_{ij})\, g(m_i)\, h(T_{ij}, E) \right]^2 = 0 \qquad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} \times$$

$$\times \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{l_i} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{ij} - \frac{Z}{a_i} f(\alpha_{ij})\, g(m_i)\, h(T_{ij}, E) \right]^2 = 0 \qquad (9)$$

ahol k a mérések száma,

l_i az i-edik mérés pontjainak száma.

A kinetikai eredmények felhasználása

A szilárd—gáz reakciók kinetikai eredményeinek felhasználására széleskörben van lehetőség és igény. A szervetlen vegyipar területéről példa erre egyes ásványok átalakítása, vagy szilárd és gőznemű anyagok közötti reakciók végrehajtása. A műanyagok termikus stabilitása régóta vizsgált téma, míg a szilárd halmazállapotú gyógyszerek stabilitás vizsgálatai egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert. Ugyanakkor a kinetikai számítások által szolgáltatott adatok még nem mindig érik el azt a megbízhatóságot, amely felhasználásukat jogossá tenné. Ezért fontos, hogy a szilárd—gáz reakciók újabb, részletesebb és pontosabb modelljeit keressük. Ugyanakkor nélkülözhetetlen, hogy a reakciók mechanizmusát más módszerekkel és utakon párhuzamosan vizsgáljuk.

Köszönetet mondok *dr. Pokol György* témavezetőmnek (BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék) a TDK munkában és ezen dolgozat végleges formába öntéséhez nyújtott segítségéért.

A kézirat beérkezett: 1972. dec. 21.

IRODALOM

[1] *Budnikov—Ginsztling:* Szilárd fázisú reakciók, Budapest, Műszaki K., 1968.
[2] *Gallagher—Johnson:* Thermochimica Acta *6*, 67 (1973).
[3] *Berlin—Robinson:* Analytica Acta *27*, 50 (1962).
[4] *Pokol Gy.:* Műszaki doktori értekezés, BME Ált. és Anal. Kém. Tsz. 1977.
[5] *Wendlandt, W. W.:* Thermal Methods of Analysis, New York, Wiley-Intersience, 1974.
[6] *Friedmann, H. L.:* J. Polim. Sci. *66*, 183 (1964).
[7] *Ozawa, T.:* J. Thermal Anal. *2*, 301 (1970).

SUMMARY

Solid-gas reactions are in general multi-step processes. When describing these, the thermodynamical, kinetical and topochemical features are to be taken into consideration. This can be simplified by applying the principle of the rate defining step. The author proposes a general formula of kinetic equations composed by the use of the principle applied onto nonisothermic measuring conditions. Measuring and data processing procedures applied up to now and possible, respectively have been summarized on basis of the equation.

РЕЗЮМЕ

Реакции между твердой и газовой фазами обычно протекают в несколько ступенях. При описании этих реакций следует иметь в виду их термодинамические, кинетические и топохимические свойства. Описание реакции можно упростить, используя принцип стадии, определяющей скорость реакции. На основе этого принципа была разработана общая форма кинетических уравнений для гетерогенных процессов при неизотермических условиях. Различные методы измерения и обработки данных, которые обычно применяются или которые возможны, были сведены к этому общему уравнению.

Mérési módszer felszíni vizek lúgosságának folyamatos meghatározására*

MOSÓ IMRE**
SEYBOLD KÁROLY**
KÁROLYI LÁSZLÓ**
CSERFALVI TAMÁS**

Bevezetés

Az utóbbi években néhány szerző foglalkozott az úgynevezett egy-pont titrálási módszerrel, amelynek lényege az olyan gyenge savakból álló savelegyekkel való titrálás, amelyekkel lineáris az összefüggés a minta bázistartalma és az elegyítés után mért pH között. Ennek a módszernek a hagyományos titrálással szembeni előnye az, hogy a titrálást nem szükséges a végpontig elvégezni, hanem elegendő az elegyítés utáni pH-mérése. Ezáltal a meghatározás egyszerűbbé, gyorsabbá, folyamatos mérésre alkalmassá válik.

A gyenge savakból álló lineáris pH-válaszú savelegy összetevő arányának kiszámítására először *Johansson* írt le módszert [1]. Később *Damokos* és munkatársa — más úton elindulva — vezetett le összefüggést a kívánt összetétel meghatározására [2]. A fenti hivatkozásban leírt egyenletekkel kiszámított értékek csak tájékoztatásul szolgálnak, a végső koncentrációkat mindkét esetben kísérletileg kell meghatározni. A különböző savelegyekkel elért egyenes szakaszok nagy Hp-tartományt fognak át, kb. 2,1—9,1 pH-ig. Nehézkessé teszi a módszert a ritkán használt savak szükségessége, valamint az összetevők koncentrációinak pontos beállítása.

Később *Johansson* egyszerűbb módszert dolgozott ki [3]. Az eddig közölt eredmények erős bázisok meghatározására adnak módszereket. Több értékű gyenge savak és bázisok lineáris titrálási görbéinek számításáról *Midgley* és munkatársa írt [4].

Vizsgálataink célja

Munkánk során felszíni vizek lúgosságának meghatározásával foglalkoztunk. A felszíni vizek lúgosságát elsősorban a hidrogén-karbonátok okozzák. A koncentrációjuk az irodalom szerint kisebb, mint 0,005 M [5]. Célunk a lúgosság mérésének automatikus megvalósítása.

Ehhez a meghatározáshoz—gazdaságossági szempontból — az irodalomban leírt savelegyek használata (megfelelő linearitás mellett) nem indokolt. Egyrészt a folyamatos mérés egyszerűbben kezelhető és olcsóbb reagenssel való dolgozást kíván meg, másrészt nem szükséges a nagy pH-tartományt átfogó, lineáris válaszfüggvényt adó savelegyeket használni, mivel a meghatározás során nem használjuk ki a teljes lineáris tartományt, csak ennek egy részét. Ennek megfelelően kerestünk olyan titrálási módszert, ahol a fenti szempontok figyelembevétele mellett gazdaságosan felhasználható az egy-pont titrálás előnye.

A titrálási egyenlet leszármaztatása

Mérlegegyenletek

A módszer kiválasztásánál első lépésként elvi titrálási görbéket vizsgáltunk meg. Az anyagmérlegek és a töltésmérleg felállításával általánosított összefüggést nyertünk az egy- és a többértékű savak, illetve bázisok titrálására. Az összefüggés a titrálószer adagolása és a titrált oldat pH-ja közötti kapcsolatot fejezi ki.

Ha felírjuk a víz, a titrálandó és a titráló elegyek disszociációs egyenleteit, valamint az anyagmérleget és a töltésmérleget, megkapjuk a titrálási görbék számításához szükséges összefüggést:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

A titrálandó oldat összetevőire az ionegyensúlyok:

$$X^{m_i-} + H^+ \rightleftharpoons HX^{(m_i-1)-}$$
$$HX^{(m_i-1)-} + H^+ \rightleftharpoons H_2X^{(m_i-2)-}$$
$$\vdots$$
$$H_{m_i-1}X^- + H^+ \rightleftharpoons H_{m_i}X,$$

ahol $i = 1, 2, \ldots, N$,

az anyagmérleg:

$$C_{i,v} = \frac{v_0}{v_0+v} \cdot C_{i,\infty} =$$
$$= [X^{m_i-}]\left(1 + \sum_{j=1}^{m_i} \beta_{i,j}[H^+]^j\right)$$

A titráló oldat összetevőire az ionegyensúlyok:

$$Y^{z_l-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{(z_l-1)-}$$
$$HY^{(z_l-1)-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{(z_l-2)-}$$
$$\vdots$$
$$H_{z_l-1}Y^- + H^+ \rightleftharpoons H_{z_l}Y,$$

az anyagmérleg:

$$C_{l,v} = \frac{v}{v_0+v} \cdot C_{l,\infty} =$$
$$= [Y^{z_l-1}]\left(1 + \sum_{=1}^{z_l} \beta_{l,j}[H^+]^j\right),$$

* Az 1978. évi Szombathelyi Környezetvédelmi Analitikai Konferencián elhangzott előadás

** BME Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest

ahol $l = 1, 2, \ldots, P$

A töltésmérleg:

$$[H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{m_i} j[X^{j-}] + \sum_{l=1}^{P} \sum_{j=1}^{z_l} j[Y^{j-}]$$

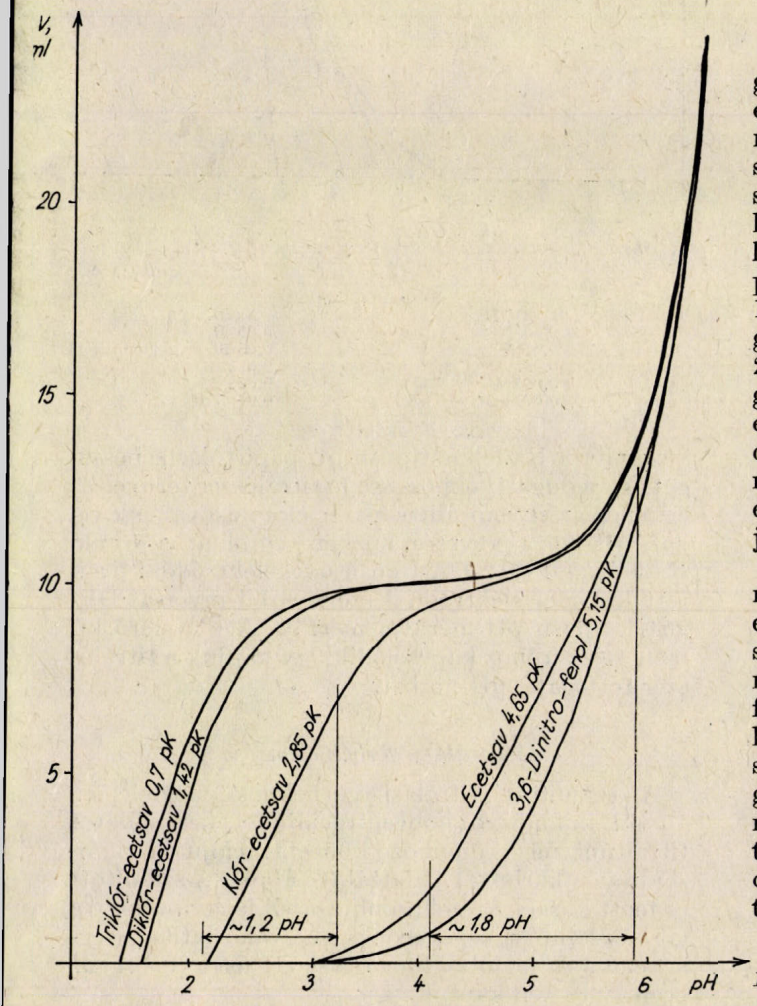
Behelyettesítés és átrendezés után:

ahol

i =az összetevő sorszáma a titrált oldatban,
j =az összetevő sorszáma a titráló oldatban,
m_i =az i-edik összetevő értékűsége,
z_l =az l-edik összetevő értékűsége,
$C_{i,\,0}$ =az i-edik összetevő induló összkoncentrációja a titrált elegyben (a titrálás megkezdése előtt),
$C_{l,\,\infty}$ =az l-edik összetevő összkoncentrációja a titráló elegyben,
v_0 =a titrált oldat induló térfogata,
v =a hozzáadott titráló oldat térfogata,
β =protonálódási állandó [6],
K_v =víz ionszorzata.

A számításokat EMG 666-os számítógéppel, a kirajzolást a géphez csatlakoztatott Bryans XY íróval végeztük.

$$v = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{m_i + \sum_{j=1}^{m_i - 1} (m_i - j) * \beta_{i,j} * [H^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^{m_i} \beta_{i,j} * [H^+]^j} * C_{i,\,0} \right) - \left([H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} \right)}{[H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} - \sum_{l=1}^{P} \left(\frac{z_l + \sum_{j=1}^{z_l - 1} (z_l - j) * \beta_{l,j} * [H^+]^j}{1 + \sum_{j=1}^{z_l} \beta_{l,j} * [H^+]^j} * C_{l,\,\infty} \right)} * v_0,$$

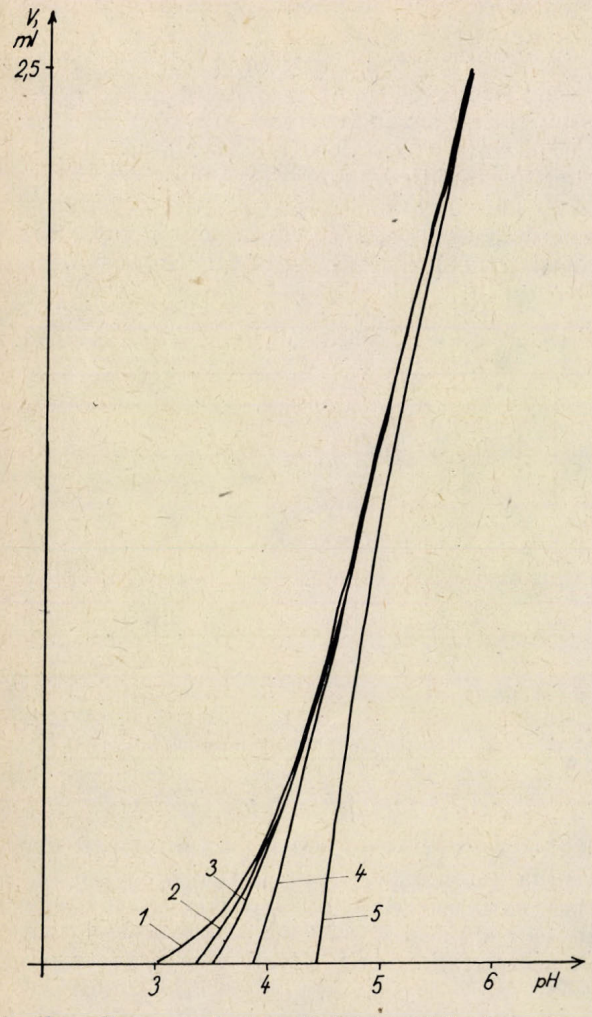


1. ábra. Különböző erősségű savak számított titrálási görbéi
Titrálószer: 0,05 *M* $NaHCO_3$. Savkoncentráció: 0,05 *M*

Az elvi titrálási görbék vizsgálata

Különböző erősségű savak számított titrálási görbéi láthatók az 1. ábrán. Látható, hogy a klór-ecetsav és az ecetsav titrálási görbéi egy-egy tartományban 1—2 pH szélességű egyenest közelítő szakaszt tartalmaznak. Mivel az ecetsav az egyszerűbb és olcsóbb reagens, a további számításokkal azt vizsgáltuk, hogy milyen feltételek mellett lineáris az ecetsav titrálási görbéje a kiinduló ponttól kezdődően. A titrált oldat mennyiségét 10 ml-nek vettük. Az ecetsav és a nátrium-hidrogén-karbonát-oldat titerét változtatva kaptuk a 2. ábrán látható görbéket. A számított titrálási görbékből megállapítható volt, hogy a 0,001 *M* ecetsav esetén kb. 2 pH-t átfogó szakaszon, kezdettől fogva várható egyenes szakasz. A lineárisnak elfogadott szakaszok 0,05 pH-n belül térnek el a közelítő egyenestől. Ez a mérési határaink alapján 1%-os pontosságot jelent.

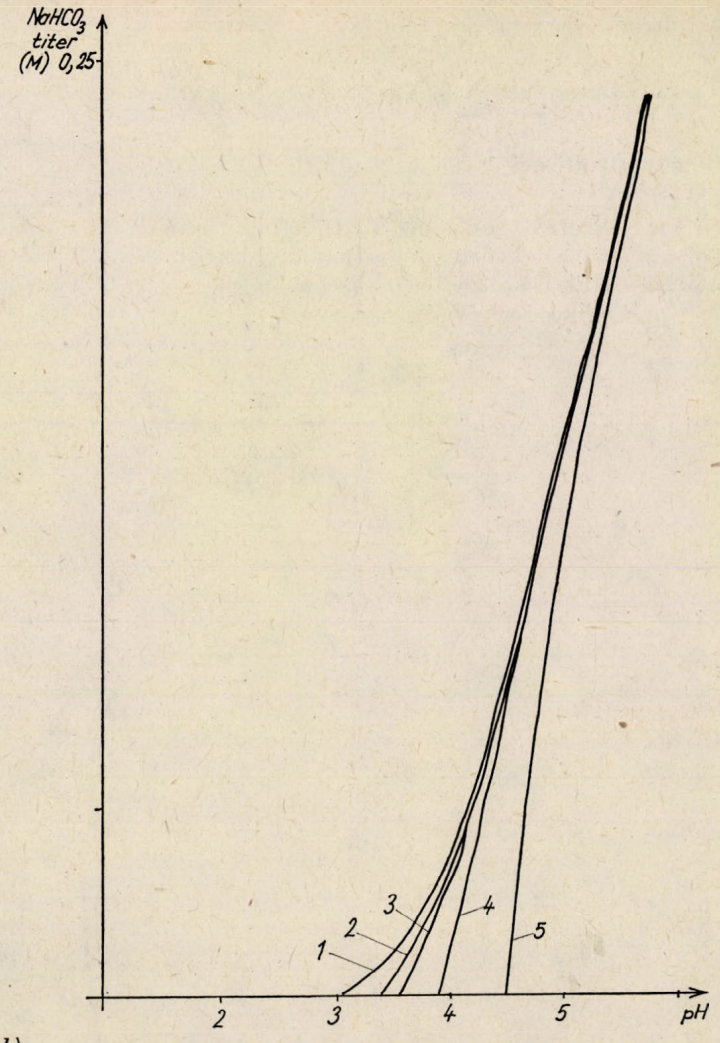
Az egy-pont titrálás meghatározott térfogatú minta és reagens elegyítése utáni pH-mérést jelent, ezért a 3. ábrán feltüntetett adatokkal elvégeztük a számítást úgy is, hogy a nátrium-hidrogén-karbonát titere és az oldat pH-ja között kapjunk összefüggést. Amint az ábrán látható, a görbék gyakorlatilag teljesen megegyeznek a térfogat—pH összefüggésnél felvett görbék lefutásával. Megvizsgáltuk az elegyítési arányok hatását is. A 4. ábráról leolvasható, hogy az elegyítési arány változtatása a lineáris szakasz hosszát nem befolyásolja, csak az egyenes szakaszok iránytangensét változtatja meg. A legkedvezőbb elegyítési arány 4 rész



2. ábra. Ecetsav számított titrálási görbéi ($v_0 = 10$ ml)

Koncentrációk

CH_3COOH	$NaHCO_3$
1 0,05 *M*	0,25 *M*
2 0,01 *M*	0,05 *M*
3 0,005 *M*	0,025 *M*
4 0,001 *M*	0,005 *M*
5 0,0001 *M*	0,0005 *M*



3. ábra. Ecetsav számított titrálási görbéi ($v_0 = 10$ ml, $v = 2{,}5$ ml)

Koncentrációk

CH_3COOH	$NaHCO_3$
1 0,05 *M*	0,25 *M*
2 0,01 *M*	0,05 *M*
3 0,005 *M*	0,025 *M*
4 0,001 *M*	0,005 *M*
5 0,0001 *M*	0,0005 *M*

ecetsav 1 rész nátrium-hidrogén-karbonát, mivel a szükséges 0,005 *M* koncentrációig ennél a legjobb a linearitás. A levegőből oldódó szén-dioxid hatását szintén megbecsültük. A levegőben a szén-dioxid-tartalmat 0,03 tf%-nak véve és 20 C°-os oldatra számolva az oldódó szén-dioxid-koncentráció 10^{-5} *M* [7]. A számítások kimutatták, hogy a 10^{-4} *M* szén-dioxid-tartalom sem okoz 0,05 pH-nál nagyobb változást, tehát a 10^{-5} *M* koncentráció hatása elhanyagolható.

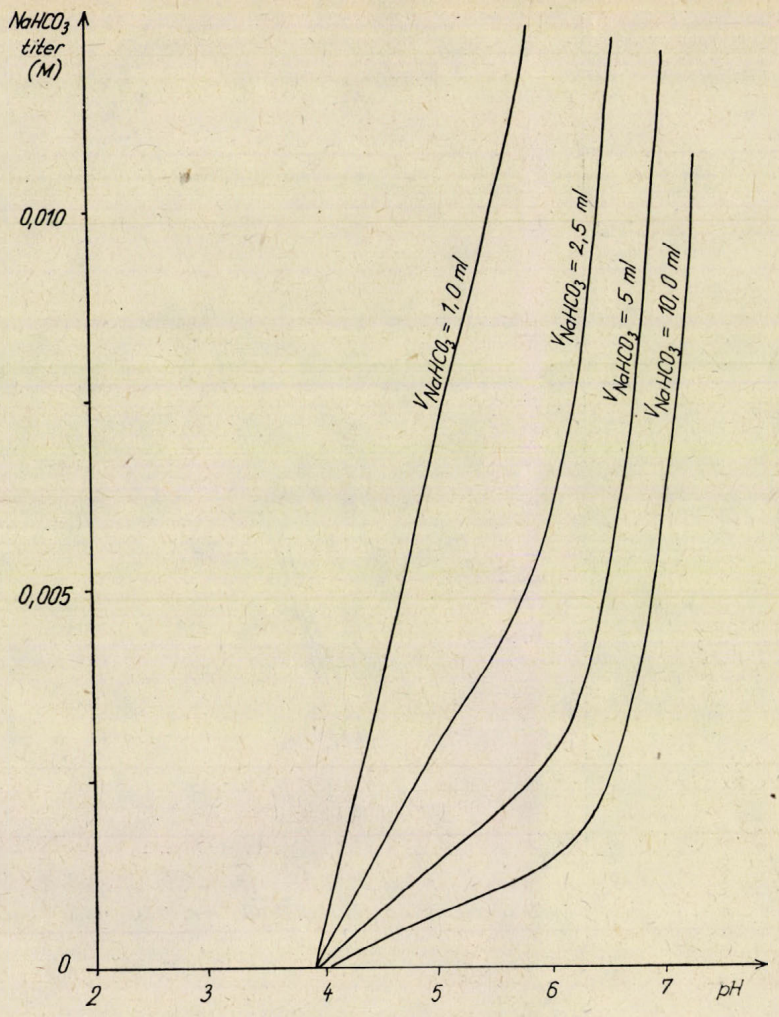
A titrálási görbék felvétele

Kísérleti berendezés

A titrálási egyenletek alapján történt számítás és rajzoltatás eredményeit felhasználva, az 5. ábrán látható összeállításban végeztünk méréseket. A bemért titrálandó oldathoz a titráló-szert egy Radiometer ABU 1b típusú, 2,5 ml-es térfogatú dugattyús automata büretta adagolja. A dugattyú mozgatását végző motor tengelyén levő kapcsoló relé vezérelte a Radelkis típusú író papírtolás sebességét, így a dugattyú mozgása (a titrálószer térfogata) egyenes arányban állt a papír előtolásával. Az oldat pH-ját a keverés közben az oldatba nyúló Radelkis OP-712-1/A típusú üvegelektróddal (telített kalomel elektróddal szemben) Universal OP-204/1 típusú pH-mérővel mértük. A pH-mérő kimenete az íróhoz kapcsolódik, így kapjuk a titrálószer térfogat—pH-görbét.

A titrálási görbék elemzése

A számított titrálási görbéknek megfelelően 10 ml különböző koncentrációjú ecetsav-oldatot titráltunk meg különböző koncentrációjú nátrium-hidrogén-karbonát oldattal (6. ábra). A számított és mért görbék összehasonlításából látható, hogy a görbék lefutása és meredeksége gyakorlatilag megegyezik. A legjobb linearitást itt is a 0,001 *M* ecetsav esetén kaptuk.



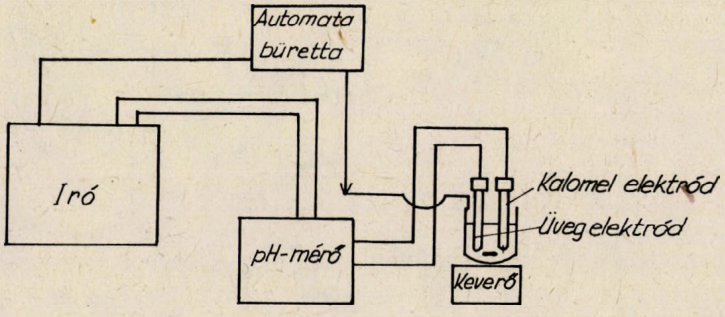
4. ábra. Elegyítési arányok hatása (számított görbék)

$V_{oCH_3COOH} = 10$ ml; $t_{CH_3COOH} = 0{,}001$ *M*

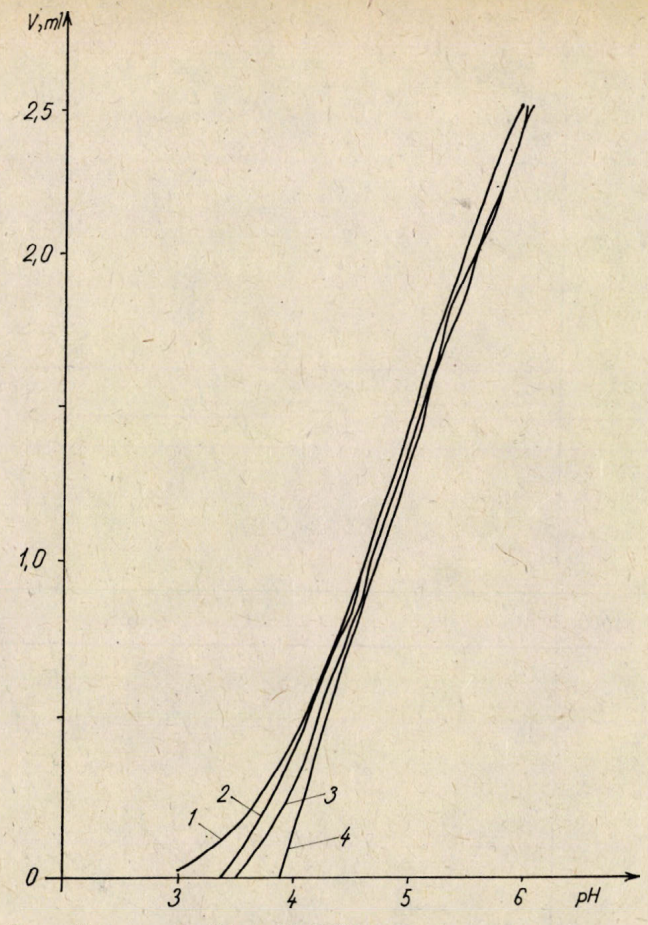
További mérésekkel az ionerősség hatását vizsgáltuk a 0,001 *M* ecetsav titrálásánál. Az ecetsavban kálium-klorid oldattal biztosítottuk a kívánt ionerősséget ($I = 0{,}001$—$0{,}5$). A mérések igazolták az irodalomban található megállapítást, miszerint a közepes aktivitási együtthatók a 0,1—0,5 ionerősség tartományában kevéssé változnak [8]. A jelentős változás a 0,1 ionerősség értékig tart. Ennek tudható be a kb. 0,1 pH különbség az $I = 0{,}001$ valamint az $I = 0{,}101$, $I = 0{,}251$ és $I = 0{,}501$ ecetsav-oldatok között. Az $I = 0{,}101$—$0{,}251$—$0{,}501$ oldatok pH-ja közötti különbség 0,02.

Természetes vizek esetén az ionerősség mindig nagyobb, mint $I = 0{,}1$ tehát az ionerősség-változás hatása elhanyagolható.

Kimértük a hígítás okozta hibát is. Ekkor a nátrium-hidrogén-karbonát-oldat helyett desztillált vizet adagoltunk. A fenti kísérleti körülményeknek megfelelő térfogatarányoknál a pH-változás kisebb mint 0,08 pH.



5. ábra. Kísérleti titráló berendezés



6. ábra. Ecetsav titrálása $NaHCO_3$-tal ($v_0 = 10$ ml)

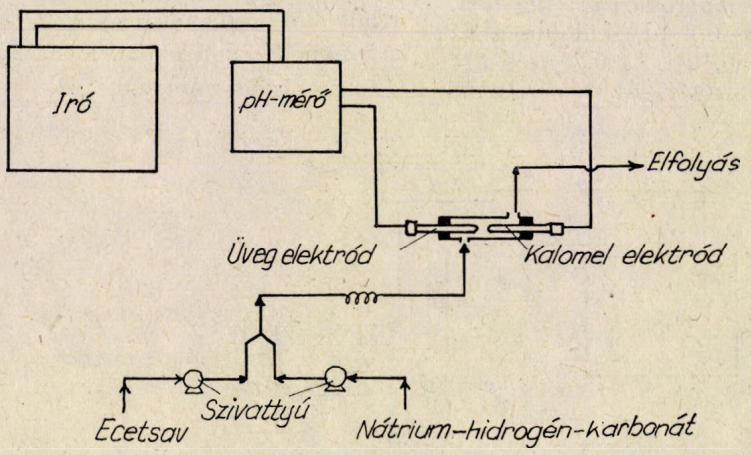
Koncentrációk	
CH_3COOH	$NaHCO_3$
1 0,05 *M*	0,25 *M*
2 0,01 *M*	0,05 *M*
3 0,005 *M*	0,025 *M*
4 0,001 *M*	0,005 *M*

Folyamatos lúgosságmérés

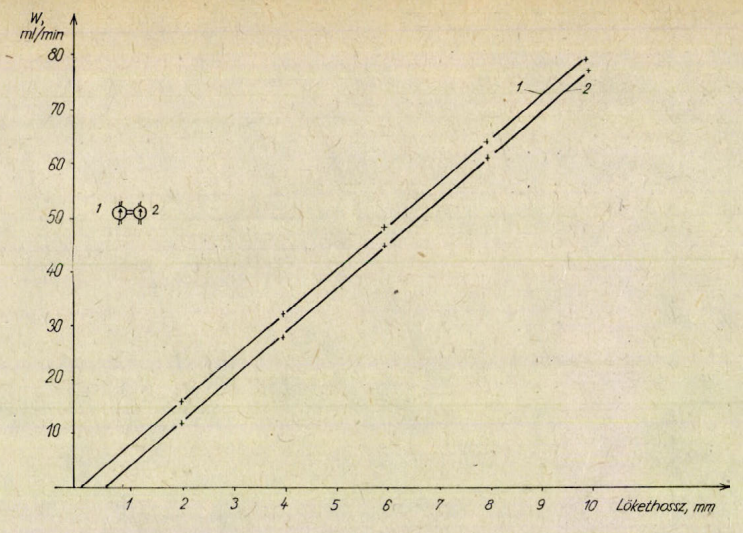
A számítások eredményei és az automata bürettával végrehajtott titrálások bizonyították, hogy ha 0,001 *M* koncentrációjú ecetsavat titrálunk nátrium-hidrogén-karbonát-oldatokkal — amelyek koncentrációja a fent leírtak szerint változott — a titrálási görbe kb. 2 pH-tartományon át lineáris. Ezek alapján tehát a folyamatos lúgosságmérő berendezés összeállítható volt.

Kisérleti berendezés (7. ábra)

Az ecetsavat és a nátrium-hidrogén-karbonát-oldatokat egy szivattyú adagolta. A szivattyú kalibrációs görbéjét a 8. ábra mutatja. Az oldatok megfelelő keveredését a pH-mérőcella és a szi-



7. ábra. Mérési összeállítás folyamatos lúgosságmérésre



8. ábra. A szivattyú kalibrációja

vattyú közé beiktatott kb. 80 cm hosszú csőszakasz és spirális üvegcső biztosította. A pH-mérőcella kialakításánál arra törekedtünk, hogy a cella minél kisebb térfogatú és buborékmentes legyen. A pH mérése és időfüggvényben történő ábrázolása az 5. ábránál leírt eszközökkel történt.

A méréseket termosztálás nélkül szobahőmérsékleten végeztük, az oldatok pontos faktorát nem határoztuk meg.

A mérési eredmények értékelése

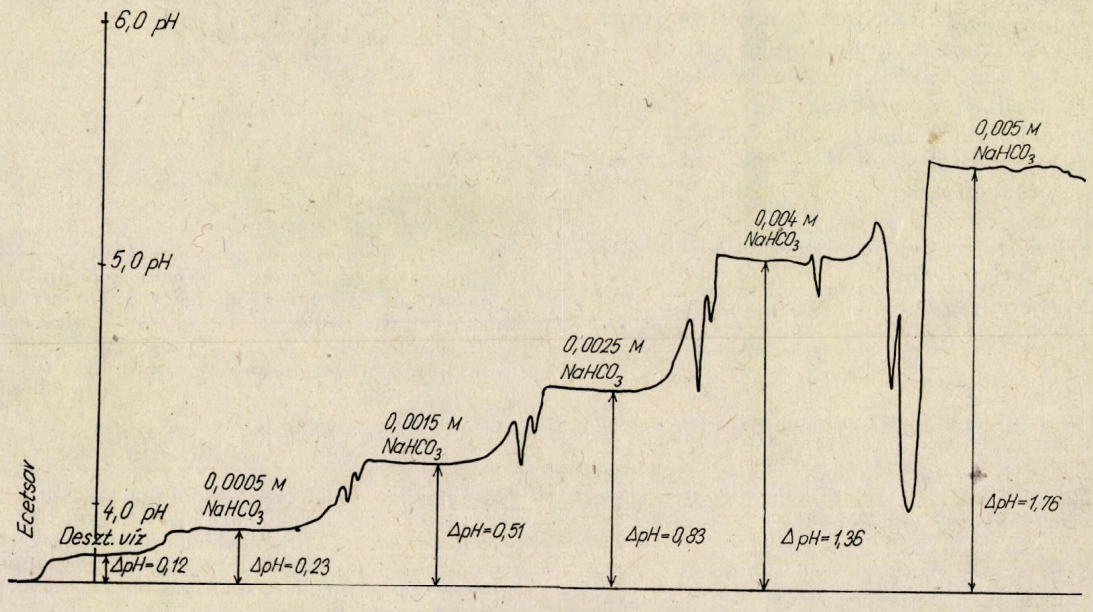
A mérés során azt vizsgáltuk, hogy a különböző elegyítési arányok hogyan befolyásolják a dinamikus titrálási görbéket. Az elegyítési arányokat a szivattyú lökethosszának állításával változtattuk.

Egy mérési sorozat eredményét mutatja a 9. ábra. Látható, hogy adott elegyítési aránynál az elegyítés utáni pH viszonylag gyorsan, kb. 3 perc alatt beáll és kis ingadozásoktól eltekintve állandó értéken marad. A csúcsok levegőbuborékok bekerülését jelentik a minták váltásánál.

A szórást ebben az összeállításban kb. 0,2 pH-értéknek találtuk.

A mért pH-értékekből és az ecetsav pH-jából képzett pH-különbségértékek függvényében ábrázoltuk a nátrium-hidrogén-karbonát-koncentrációkat. A 10. ábrán láthatjuk, hogy mindegyik görbének a kb. 2 pH-tartománya lineáris; a meredekség az elegyítési arányok csökkenésével egyenes arányban csökken. A legkedvezőbb elegyítési arány a négy rész ecetsav, egy rész nátrium-hidrogén-karbonát-oldat, mivel ez 0,005 *M* nátrium-hidrogén-karbonát-koncentrációig lineáris. Ez az eredmény közel megegyezik az előzetes titrálások tapasztalataival.

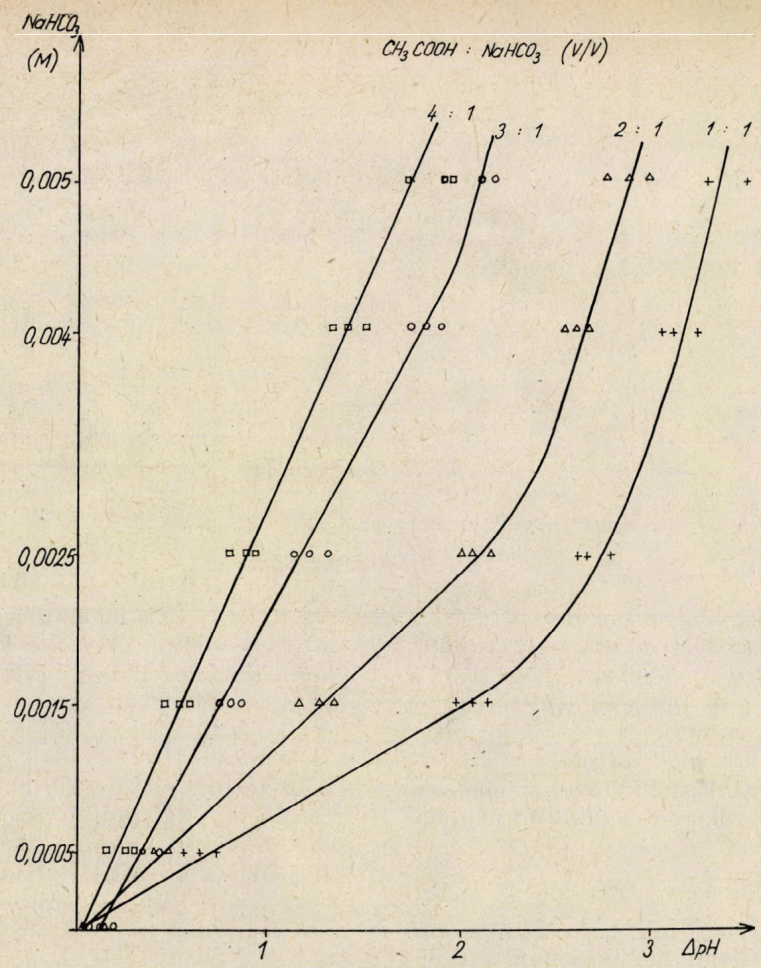
Meg kell említeni az ecetsavoldat tárolhatóságá-



9. ábra. $NaHCO_3$ oldatok egy-pont titrálása 0,001 M ecetsavval

1 szivattyú: 6 mm lökethossz 0,001 *M* CH_3COOH_3
2 szivattyú: 1,5 mm lökethossz 0,001 *M* $NaHCO_3$
szalagsebesség: 60 cm/h

mkl



10. ábra. Az egy-pont titrálás alapján mért kalibrációs görbék különböző elegyítési arányoknál

nak kérdését. Megfigyeléseink szerint a 0,001 *M* koncentrációjú oldat 3—4 nap után penészedik, amit a szemmel is jól látható fehér bolyhok igazolnak. Ennek megfelelően a titere csökken. A penészedés megakadályozását különlegesen kitisztított eszközök használatával (krómkénsavazás, gőzbefújás) és sterilizáló szerekkel (Ag, Cu, timol, xilol, mertiolát) próbáltuk ki. Ezek a próbálkozások eddig nem vezettek sikerre, így az ecetsav oldatnak, mint reagensnek a tárolása a továbbiakban is problémát okoz.

A fentiekben leírt módszer, mérési elrendezés alapjait képezheti folyamatos rendszerű lúgosságmeghatározó berendezésnek.

IRODALOM

[1] *Johansson, G.—Backen, W.:* Single-point titrations. Anal. Chim. Acta. *69*, 415 (1974).

[2] *Damokos T.—Havas J.:* Lineáris válaszfüggvényű reagenskompozíciók és analitikai alkalmazásuk. Magy. Kém. Folyóirat. *82*, 227 (1976).

[3] *Johansson, A.:* Talanta, *21*, 1269 (1974).

[4] *Midgley, D.—McCallum, C.:* Többértékű gyenge savak és bázisok lineáris titrálási görbéi. Talanta. *23*, 320 (1976).

[5] *Kulszkij, L. A.:* A vízkezelés kémiája és technológiája. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.

[6] Víztisztítás, szennyvíztisztítás. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.

[7] Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co. 1967.

[8] *Inczédy J.:* Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970.

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 19.

SUMMARY

Utilizing a generalized titration equation and a computer simulation the authors have developed a method for the determination of alaklinity value of waters. By applying an acetic acid solution of proper concentration as titran, a linear relationship exists between the pH value of the mixture and the base content of the sample at a constant volumetric ratio.

The applicability of the proposed method has been proved at first as laboratory volumetric titrator then by constructing a contiunuously operating device.

РЕЗЮМЕ

Авторы с помощью написания обобщенного уравнения титрования и обработки данных на ЭВМ нашли решение определения щелочности в воде. При этом оыло ими установлено, что при правильном выборе бонцентрации титровальной уксусной кислоты — искользуя метод титрования по одной точке — можно получить линейную зависимость между pH раствора п его щелочности. Применимость метода подтвер-чидалась сперва при помощи лабораторного титроваль жго прибора, а потом в непрерывном технологищесном режиме уцтановки.

Szerkeszti: LEMPERT KÁROLY

Az umpolung és alkalmazása a szerves szintézisben

NYITRAI JÓZSEF*

Bevezetés

A szerves kémiai szintézisek egyik legfontosabb feladata a szén—szén kötések kialakítása. Poláris reakciókban a vegyületeknek azt a tulajdonságát használjuk fel, hogy a szomszédos csoportok hatására a szubsztrátum adott szénatomján elektronhiány (elektrofil C-atom), a reagens reakcióképes szénatomján elektrontöbblet (nukleofil C-atom) jön létre, s az a reagáló partnerek közeledésére addig fokozódik, mígnem kötés jön létre. Ismeretes, hogy az ún. heteroatomok (X = halogének, O, N stb.) elektronegatívabbak a szénatomnál, ezért -I (-M) effektusuk van, szabad elektronpárjuk következtében pedig konjugált helyzetű pozitív töltést képesek stabilizálni (+M effektus). Ennek eredményeképpen a heteroatomok a velük konjugált kettőskötéseket tartalmazó szénvázon alternáló reakciókészséget hoznak létre (1. ábra).

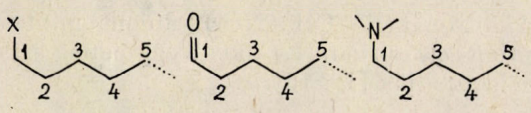
A páratlan sorszámú szénatomok elektrofilek, nukleofilekkel támadhatók: N^1, N^3, N^5 stb. Páros sorszámú szénatomok nukleofilek, elektrofilekkel támadhatók: E^2, E^4, E^6 stb. Az alkalmazott jelölések *D. Seebach*tól származnak [1].

Ezt az általánosítást a karbonilvegyületek három közismert reakciójával illusztráljuk (l. a 2. ábrát).

A heteroatom okozta reakciókészségi szkéma egyben azt is megszabja, hogy a szintézis során a szubsztituensek egymáshoz képest milyen helyzetbe kerülhetnek.

Általánosságban a normális reaktivitás átpolarizálásának, „umpolung„**-nak nevezünk minden olyan módszert, amellyel az 1. ábrán látható polaritásszkémát megfordíthatjuk [1].

Az umpolung előnye, hogy olyan szubsztituenseket, amelyeket a „normális„ reakciókészség alapján az adott funkciós csoporthoz képest csak „páratlan helyre„, most „páros helyre„ is be tudunk építeni és megfordítva. Ennek ára olyan kerülő út, amely az eredeti funkciós csoport maszkírozásából, az átpolarizált C-atomon végrehajtott reakcióból és demaszkírozásból áll.



1. ábra

* Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszék

** Az angol nyelvű irodalom is átvette az „umpolung" kifejezést a korábbi „charge affinity inversion" [2], ill. a „symmetrization of reactivity" kifejezések helyettesítésére [3]. Jobb híján a továbbiakban a fogalom jelölésére mi is a német Umpolung (átpolarizálás) szót fogjuk használni.

Az umpolung módszer elterjedésével a funkciós csoport maszkírozása a klasszikus védő szerepből a reaktivitás megváltoztatásának eszközévé vált. Az umpolung területén végzett kutatások legfőbb eredménye egy sor új reagens: hozzá nem férhető közti termékek szintézis ekvivalensei. Általában valamely funkciós csoport bevezetésére szolgáló reagenst — függetlenül attól, hogy a funkciós csoportot maszkírozva, vagy maszkírozás nélkül tartalmazza — szintonnak (synthon) nevezzük [3].

Az umpolung módszer igazán akkor értékes, amikor reverzibilisen lehet a kívánt szénatom polaritását megváltoztatni. A továbbiakban csaknem kizárólag ilyen eljárásokat tárgyalunk. A módszer alkalmazását a két legalaposabban tanulmányozott terület, a karbonilvegyületek és az aminok reakciókészségének átpolarizálásán mutatjuk be. Mindkét témakörrel számos összefoglaló jellegű munka foglalkozik, s a terület rohamos fejlődését igazolja, hogy zömük az utóbbi néhány évben jelent meg [1, 4, 5, 6]. Az umpolung módszer alkalmazásával, kiterjesztésével kapcsolatban pedig szinte naponta jelennek meg újabb közlemények. Jelen összeállítás nem törekszik teljességre, csupán a módszer elvét, s néhány alkalmazását igyekszik bemutatni.

Umpolung a karbonilvegyületek körében

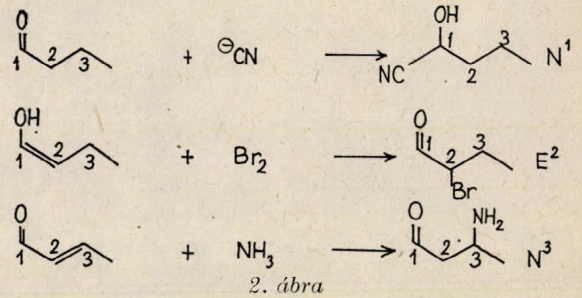
A karbonilcsoport karbonil-szénatomja, mint ismeretes „normális„ reakcióban nukleofilekkel támadható. A karbonilcsoport az α-helyzetű negatív töltést képes stabilizálni, s itt elektrofilekkel vihető reakcióba. α,β-telítetlen oxovegyületek, mint karbonil-vinilógok, β-helyzetben támadhatók nukleofilekkel.

Karbonil vegyületek átpolarizálása, a reakciókészség megfordítását jelenti a szénváz bármely szénatomján (l. a 3. ábrát).

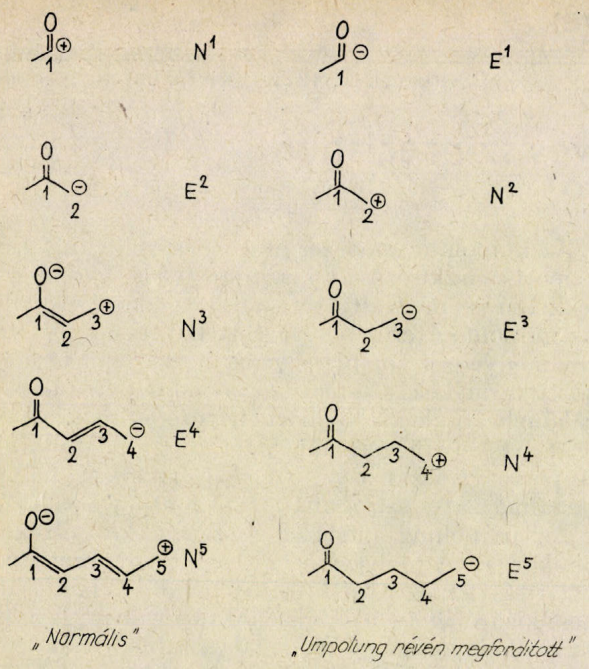
Nukleofil acilezés

Ez a reakció elvileg kétféleképpen valósítható meg:

a) út: „csupasz„ acilanionnal; *b)* út: maszkírozott acilanion ekvivalensekkel (4. ábra).

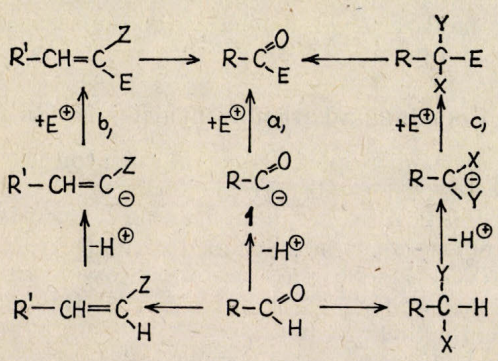


2. ábra



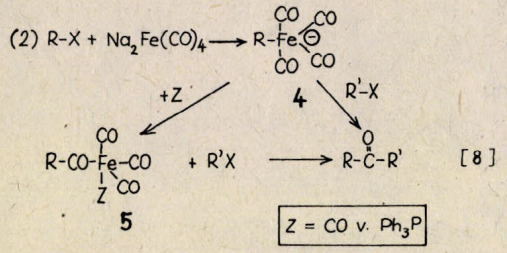
3. ábra

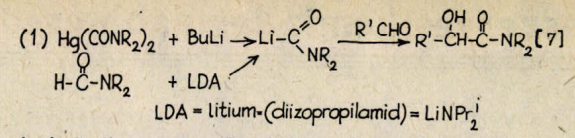
Közvetlen nukleofil acilezés a) út. A reakcióra számos példa ismeretes. A problémát az esetek többségében az okozza, hogy a termék elektrofil karbonil C-atomja reakcióba lép az acilanionnal, háttérbe szorítva az *a)* reakciót.



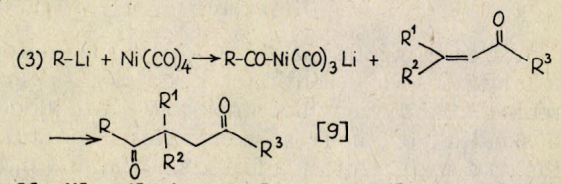
4. ábra

A másik elvi nehézséget az **1** típusú vegyületek nagyfokú instabilitása okozza. A következő példák azt bizonyítják, hogy a nehézségek ellenére az acilezőkomponens és a reakciókörülmények alkalmas megválasztásával ez a módszer is alkalmas nukleofil acilezésre:





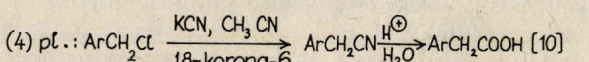
A 4 és **5** reagensek előnye, hogy keton-, észter-, vagy nitril-funkciót is tartalmazó R'X vegyületek esetében szelektíven az alkil-halogenid-funkcióval reagálnak:



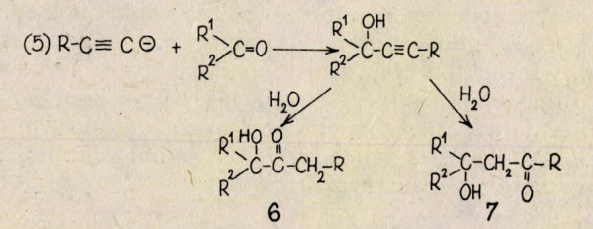
Nukleofil acilezés maszkírozott acilanion ekvivalensekkel b) út. Az acilanion ekvivalenssel szemben támasztott követelmények: jó termeléssel, könnyen szintetizálható legyen; jó termeléssel anionná alakítható legyen; a képződő anion elég stabilis (spontán nem bomló), de kellően nukleofil legyen; az elektrofillel lejátszódó reakció után könnyen demaszkírozható legyen.

A felsorolt kívánalmak általában egyidejűleg nem teljesíthetők. Az elmúlt évtizedben kidolgozott módszerek éppen abban különböznek, hogy az előbbi feltételek közül hol az egyik, hol a másik teljesül jobban.

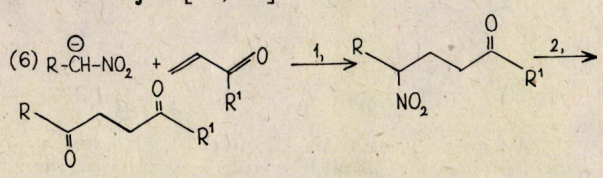
Klasszikus acilanion ekvivalensek. A $CN^{\ominus}$-ion az egyik legrégebben ismert acilanion ekvivalens. Hátránya, hogy szerves oldószerekben rosszul oldódik, bázikus és a demaszkírozása erélyes körülményeket igényel. Az első két hátrány kiküszöbölésére számos új módszer ismeretes, mint a dipoláris-aprotikus oldószerek, fázistranszferek, koronaéterek használata. A demaszkírozás változatlanul viszonylag erélyes körülményeket igényel:



Az $R{-}C{\equiv}C^{\ominus}$-ion hidratálása általában két termékhez vezet [l. az (5) egyenletet], s csak **6** tekinthető acilezési terméknek [11]:



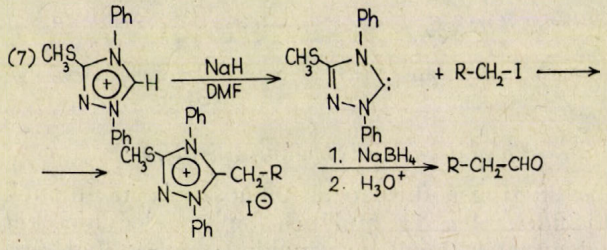
A nitronát $(R{-}\bar{C}H{-}NO_2)^-$-aniont mint acilszintont elsősorban 1,4-dioxovegyületek szintézisére használják [12, 13]:



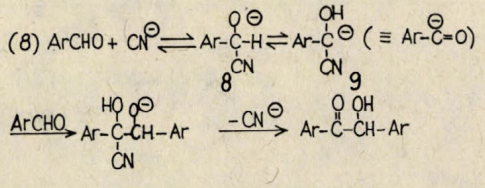
A problémát a 2. lépés okozza, az ún. *Nef*-reakció, mivel ez a demaszkírozó lépés igen erősen savas közeget igényel.

Több új módszert dolgoztak ki az utóbbi időben a demaszkírozásra, pl.: $TiCl_3$-os redukció pH = 5-re beállított metanolos oldatban [13*a*].

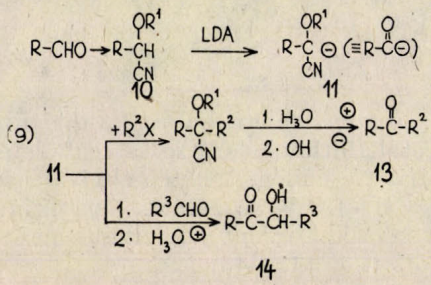
Modern acilanion ekvivalensek. Ezen a területen az elmúlt egy-másfél évtizedben robbanásszerű volt a fejlődés. Jelen összefoglalóban csak a három legáltalánosabban használt acilanion ekvivalens szintézisével és reakcióival foglalkozunk, a többi, fontosabbnak ítélt módszert csak felsorolásszerűen közöljük: karbonilvegyületek előállítása aldimin lítiumsók felhasználásával [14]; aminosav szintézis izocianidok alkillítium adduktumának karboxilezésével [15]; γ-ketosavak szintézise karbonsavakból oxazolinonokon keresztül [16]; dihalometillítium, mint formilanion ekvivalens [17]; tozilmetilcianid, mint formilanion ekvivalens [18, 19]; nukleofil karbének, mint formilanion ekvivalensek [20]. Pl.:



Védett ciánhidrin anion, mint acilszinton. Az acilionképződés mechanizmusának megismerése adta az ötletet a módszer kidolgozásához. A cianidion hatására képződő adduktum (**8**) ugyanis prototóp átalakulással **9** anionná alakul, amely mint acilanion ekvivalens nukleofil addíciós reakcióba lép egy másik molekula aromás aldehiddel:



A módszer lényegét a (9) reakcióegyenlet mutatja be. **10** védett ciánhidrinből lítium-(diizopropil-amid) hatására képződik a **11** acilanion. Ebből az elektrofiltól függően, ketonok (**13**), vagy aciloinok (**14**) állíthatók elő. Az egyes módszerek R′ megválasztásában, ill. a demaszkírozás reakciókörülményeiben különböznek [21—24]:



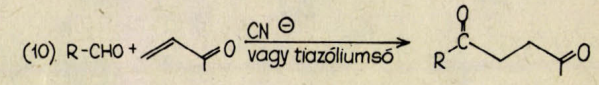
R = alkil, v. aril

R′ = 1-etoxi-etil; tetrahidro-2-piranil-; $(CH_3)_3$Si-benzoil

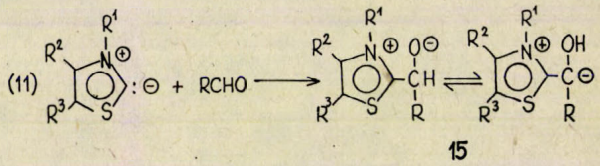
R^2 = I., II. v. III. r. alkil

R^3 = alkil, v. aril

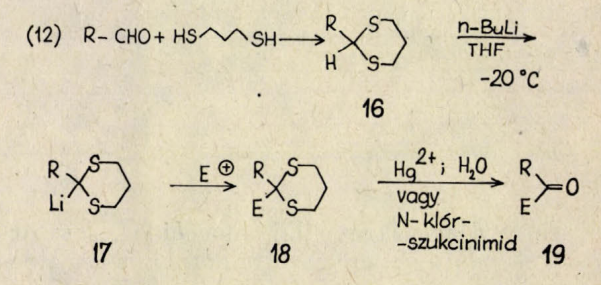
Az R′ = $(CH_3)_3$Si vegyületek kedvező tulajdonsága, hogy a védőcsoport egyben anionstabilizáló hatású is. Újabban kitűnő módszereket dolgoztak ki ilyen típusú acilanion-ekvivalensek szintézisére [25]. A ciánhidrinekből levezethető acilszintonok fontos alkalmazása α,β-telítetlen vegyületek nukleofil acilezése aldehidekkel cianidion, vagy tiazóliumsók jelenlétében [5].



Az acilező ágens vagy **9**, vagy **15** típusú adduktum:



Nukleofil acilezés ditioacetálokkal és származékaikkal. A módszer kidolgozása és általánosítása *Corey* és *Seebach* nevéhez fűződik [26, 27, 1*b*]. A maszkírozás, anionképzés, anionstabilitás és reakciókészség szempontjából a legjobbnak az 1,3-ditián **16**, ill. az ebből levezethető **17** bizonyult.

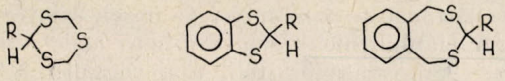


A **17**→**18** reakció a következő típusú elektrofilekkel hajtható végre: alkil-halogenidekkel, karbonilvegyületekkel, α,β-telítetlen oxovegyületekkel (R = alkil esetében 1,2-, R = aril esetében 1,4--addíció történik!), epoxidokkal, oxetánokkal.

A **18**→**19** demaszkírozásra több módszer is ismeretes, de a legjobbnak a Hg^{2+}-sók jelenlétében történő hidrolízis és az N-klór-szukcinimiddel történő oxidatív elbontás bizonyult [28—29].

16 ditioacetál származékokon kívül használatosak a tritiánokból (**20**)benzo-ditiolánokból (**21**) és

1,5-dihidro-2,4-benzoditiepinekből (**22**) levezethető anionok is nukleofil acilezésre [29—31].

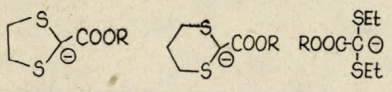


20 **21** **22**

A **23**, **24** és **25** acilanion ekvivalensek

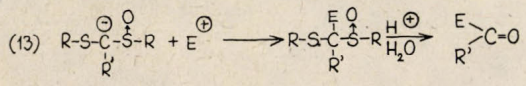


($\equiv ROC-C^{\ominus}$) α-ketoészterek szintézisére alkalmasak. α,β-telítetlen oxovegyületekkel 1,4-addíciós reakcióba vihetők [l. pl. 32—33].



23 **24** **25**

A ditiánok és analógjaik acilszintonként történő felhasználását a demaszkírozó lépés viszonylagos nehézségei korlátozzák (**16** és **18** nagyfokú stabilitása savakkal és lúgokkal szemben előny a szintézisnél, hátrány a demaszkírozásban). Ezért bizonyos esetekben előnyösebb *Schlessinger* [34], valamint *Ogura* és *Tsushihashi* ditioacetál-monoszulfoxidokra (**26**) kidolgozott acilezési rekaciója, mivel a demaszkírozás már katalitikus mennyiségű sav hatására is jó termeléssel lejátszódik.

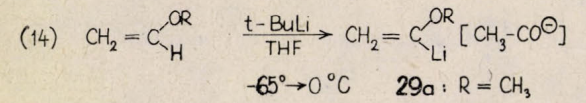


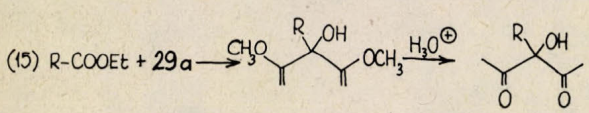
26 **27** **28**

Elektrofil ágensként alkil-halogenidek, savszármazékok, oxovegyületek szolgálhatnak, s így aldehideket [34*b*, 35*a*], ketonokat [34*b*, 35*d*] α-dioxovegyületeket [34*c*], α-ketolokat [34*c*, 35*b*] és α-aminosavakat [35*c*] lehet segítségükkel előállítani. Az utóbbi esetben elektrofilként alifás savnitrileket használnak.

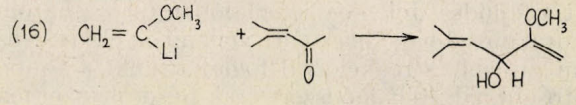
Fémmel helyettesített enoléterek, mint acilanion ekvivalensek. Csak a közelmúltban sikerült megfelelő eljárást kidolgozni, amellyel enoléteranionok jó termeléssel, könnyen előállíthatók.

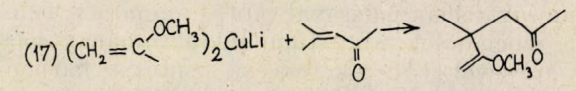
A két leggyakrabban alkalmazott karbanion a metoxi- és az etoxi-vinil-lítium (**29a, b**), amelyek, mint acetil-karbanion ekvivalensek reagálnak [36].



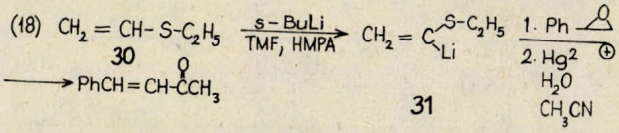


Míg **29 a** α,β-telítetlen vegyületekkel kizárólag 1,2-adduktumot ad [(16) egyenlet], addig a megfelelő kuprát (**29a** $+Cu_2I_2$ terméke) kitűnő 1,4-nukleofil [l. a (17) egyenletet] [37].



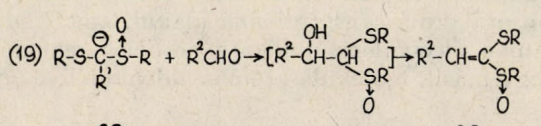


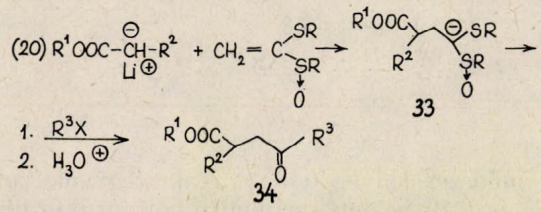
A vinil-tioéterekből, pl. **30**-ból levezethető anion (**31**) stabilisabb, mint az oxigénanalogon, ugyanakkor elég nukleofil ahhoz, hogy epoxidokkal is reagáljon [38—39].



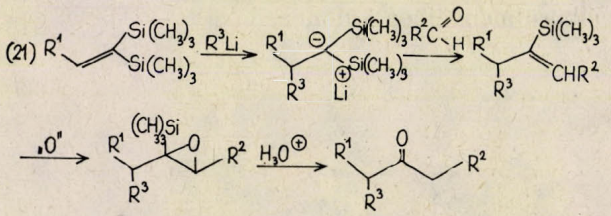
α-acil-karbónium ion ekvivalensek

A **26** típusú ditioacetál-monoszulfoxid anionok aldehidekkel a **32** általános képletű vegyületeket szolgáltatják. Ezek enaminokkal, enolátokkal, észterek lítiumsóival, majd elektrofilekkel ($H^{\oplus}$; R^3—X) mint dipoláris ketén ekvivalensek ($^{\ominus}CO-{}^{\oplus}CH_2$) reagálnak [40, 41].

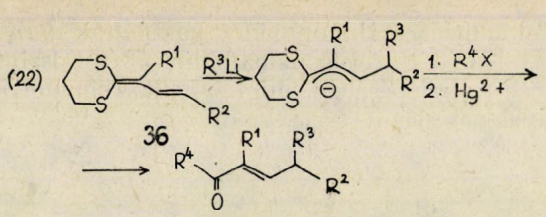




Hasonló reakciókészségűek az 1,1-bisz (trimetil-szilil)-etilének (**35**)is, amelyek szintén $^{\oplus}CH_2-CO^{\ominus}$ dipólusként reagálnak [42].

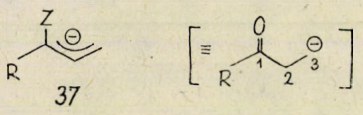


α,β-Telítetlen oxovegyületekből és 1,3-ditiánból **36** ketén-tioacetál állítható elő. Ezek a vegyületek, mint dipoláris vinilóg ketén-ekvivalensek ($^{\oplus}CH_2-CH=CH-CO^{\oplus}$) reagálnak, ha a lítium-alkil hatására képződő aniont alkilezzük, majd a terméket hidrolizáljuk [42—43].



β-Acil-karbanion ekvivalensek

A **37** típusú vegyületek (Z =OR', SR' vagy NR_2), mint β-acil-karbanion ekvivalensek vihetők reakcióba.



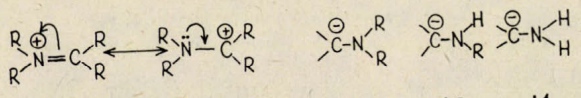
37

a Z = OR'
b Z SR'
c Z NR'_2

37a alkil-halogenidekkel E^3 terméket szolgáltat főtermékként. Karbonilvegyületekkel, mint acilanion ekvivalens reagál [44]. **37b** (R' =H) butil-lítiummal dianiont szolgáltat, amely elektrofilekkel két terméket ad; közülük az E^3-termék dominál [45]. Enaminok, amelyek 3-as helyzetben hidrogént tartalmaznak, butil-lítiummal deprotonálhatók és elektrofilekkel E^1- vagy E^3-terméket szolgáltatnak. Alkil-halogenidekkel csaknem kizárólag E^3-reakció, oxovegyületekkel E^1-reakció játszódik le. Adott reagenssel az E^1/E^3 arány NR'_2szerkezetétől függ [46, 47].

Umpolung az aminok körében

Az aminok α-szénatomjai elektrofil reakciókészségűek. Különösen kifejezett ez az ammónium és az immónium **(38)** ionok esetében. A Mannich, a Bischler-Napieralsky, a Pictet- Spengler reakciók immónium-ion **(38)** közti terméken keresztül mennek végbe.

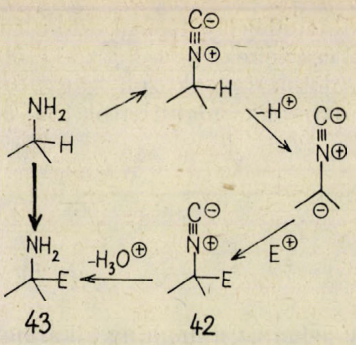


38 **39** **40** **41**

Az aminok átpolarizálásakor a feladat a **39—41** karbanionok előállítása. Az etiléndianionéhoz hasonló nagy elektronsűrűség és a nitrogén csekély elektronegativitása nem kedvez ilyen típusú karbanionok képződésének. A **40, 41** anionok csak a szénatomhoz kapcsolódó erős anion stabilizáló szubsztituensek esetében képződhetnek, különben prototróp átalakulással amidanionná alakulnának. A **39—41** anionok stabilitásának a nitrogénhez kapcsolódó elektronvonzó csoport, valamint a szénatom hibridállapotának $sp^3 \rightarrow sp$ irányú megváltoztatása kedvez.

Primer aminok reverzibilis átpolarizálása

Schöllkopf és mtsai jól általánosítható módszert dolgoztak ki primer aminok átpolarizálására [48], amelyet az 5. ábra szemléltet. A vastagon kihúzott



43 **42**

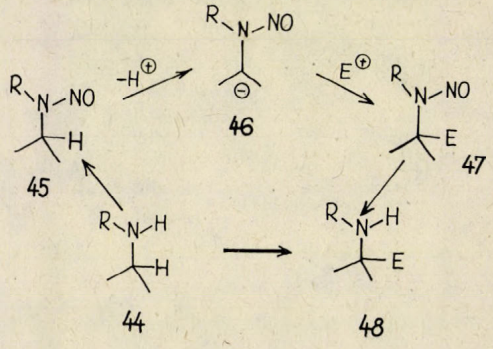
5. ábra

nyíl a reakciósorozat bruttó eredményét jelöli. Az izocianidképzés, deprotonálás és a reakció elektrofillel jó termeléssel megy végbe. A demaszkírozás egyszerű hidrolízis.

Elektrofilként általában oxovegyületeket használnak, s a termékek **42,** vagy **43** további reakcióinak eredményei.

Szekunder aminok reverzibilis átpolarizálása

Seebach és mtsai [49] jól általánosítható módszert dolgoztak ki szekunder aminok α-C-atomján lejátszódó elektrofil reakciókra. A módszer lényegét a 6. ábra szemlélteti.

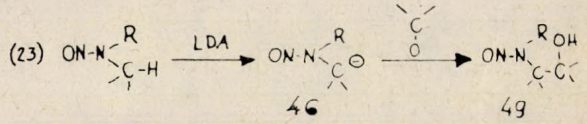


45 **46** **47** **44** **48**

6. ábra

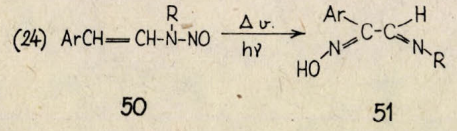
A vastag vonal a reakció bruttó folyamatát mutatja. Szekunder aminok nitrozálása **(44 → 45)** ismert, egyszerű reakció [l. pl. 50]. A denitrozálás inert oldószerben sósavval [51], vagy THF-ban Ranney-Ni-lel oldható meg [52]. A **45 → 46** átalakításkor a problémát az okozza, hogy a bázis két helyen támadhat, vagy a kívánt módon az α-C-atomon, vagy a nitrozo-nitrogénen. Alkil-lítium, Grignard vegyületek kizárólag a nitrogénnel lépnek reakcióba, míg a LDA szelektív α-deprotonáló szernek bizonyult [53].

A **46** típusú vegyületek alkil-bromidokkal és kloridokkal jó termeléssel reagálnak, jodidokkal a termelések valamivel rosszabbak [53—55]. Oxovegyületekkel β-hidroxiaminszármazékokat szolgáltatnak [53, 54, 56, 57, 48].



46 **49**

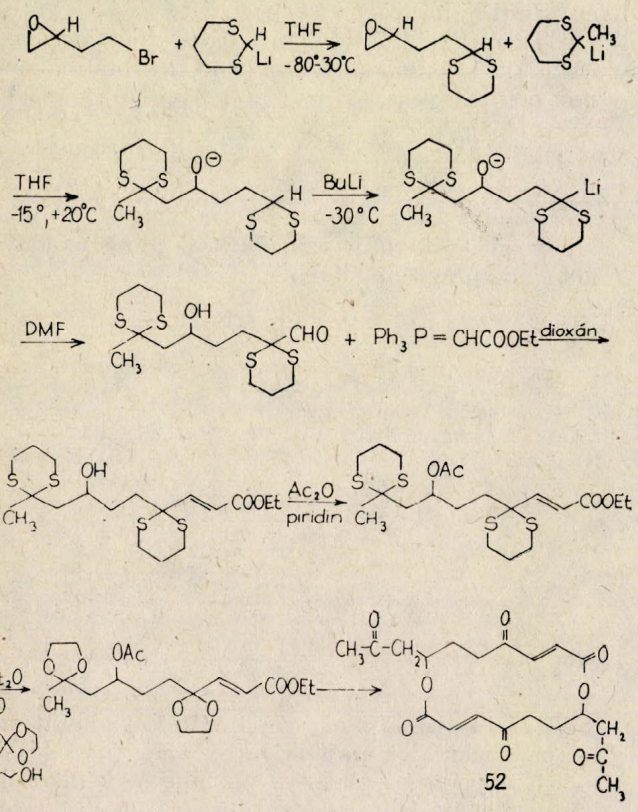
Aromás aldehidek **49** típusú adduktumai könnyen vizet vesztenek, s a képződő **50** telítetlen nitrozovegyületek termikusan vagy fotolitikusan **51** α-imino-oximokká alakíthatók [54, 58].



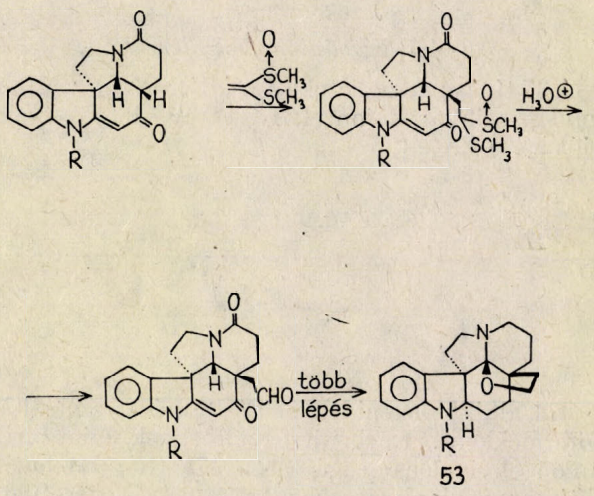
50 **51**

Néhány példa az umpolung alkalmazására a természetes szerves anyagok szintézisében

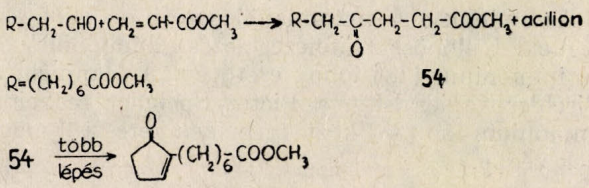
Az 1,3-ditiánnak, mint $'C^{\ominus}=O$ ekvivalensnek a felhasználására példaként a vermikulin [64] **52** szintézisét mutatjuk be [65, 1*b*].



Keténditioacetál-monoxidot használtak *Ban* és mtsai a (±)-1-acetilaspidoalbidin **53** totálszintézisének kulcslépésében, mint α-acilkarbónium ion ekvivalenst [66].



Hazai szerzők prosztaglandin szintézisek kutatásában alkalmazták sikerrel az umpolung módszert [67]. A 11-dezoxiprosztaglandin intermedierek szintézisénél metil-akrilátot acileztek metil-(7-formil-oktanoáttal) tiazóliumsók jelenlétében.



54

IRODALOM

[1] *a) Seebach, D.—Enders, D.:* Angew. Chem. *87*, 1, (1975).
b) Gröbel, B. T.—Seebach, D.: Synthesis, 357, (1977).
[2] *Evans, D. A.—Andrews, G. C.:* Accounts Chem. Res. *7*, 147 (1974).
[3] *Corey, E. J.:* Pure. Appl. Chem. *14*, 19 (1967).
[4] *Lever, O. W.:* Tetrahedron, *33*, 1943 (1976).
[5] *Stetter, H.:* Angew. Chem. *88*, 695 (1976).
[6] *Ahlbrecht, H.:* Chimia, *31*, 391 (1977).
[7] *a) Schöllkopf, U. – Gerhart, F.:* Angew. Chem. *79*, 819 (1967) és *79*, 990 (1967).
Banhidai, B.—Schöllkopf, U.: Angew.) Chem. *85*, 861 (1973).
[8] *Collman, J. P.:* Accounts Chem. Res. *8*, 342 (1975).
[9] *Corey, E. J.—Hegedüs, L. S.:* J. Am. Chem. Soc. *91*, 4926 (1969).

mkl

[10] *Zubrick, J. W.—Dunbar, B. I.—Durst, H. D.:* Tetrahedron Letters, 71 (1975).
[11] *Raphael, R.:* Acetylénic Compounds in Organic Synthesis Butterworths, London (1955).
[12] *Baer, H. H.—Urbas, L.:* The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups (Ed. by H. Feuer) Interscience, N. Y. (1970).
[13] *a) Mc. Murry, J. E.—Melton, J.:* J. Org. Chem. *38*, 4367 (1973).
b) Mc. Murry, J.: E. Accounts Chem. Res. *7*, 281 (1974).
[14] *Niznik, G. E.—Morrison, W. H.—Walborsky, H. M.:* J. Org. Chem. *39*, 600 (1974).
[15] *Hirowatari, H.—Walbrosky, H. M.:* J. Org. Chem. *39*, 604 (1974).
[16] *Steglich, W.—Gruber, P.:* Angew. Chem. *83*, 727 (1971).
[17] *Köbrich, G.:* Angew. Chem. *84*, 557 (1972).
[18] *Hoppe, D.:* Angew. Chem. *86*, 878 (1974).
[19] *a) Oldenziel, O. H.—van Leusen, A. M.:* Tetrahedron Letters, 163 (1974).
b) Oldenziel, O. H.—van Leusen, A. M.: Tetrahedron Letters, 167 (1974).
c) van Leusen, A. M.—Bouma, R. J.—Possel, O.: Tetrahedron Letters, 3487 (1975).
[20] *Doleschall, G.:* Tetrahedron Letters, 1889 (1975).
[21] *a) Stork, G.—Maldonado, L.:* J. Am. Chem. Soc. *93*, 5283 (1971).
b) Ugyanők: J. Am. Chem. Soc. *96*, 5272 (1974).
[22] *Evans, D. A.—Carroll, G. L.—Truesdale, L. K.:* J. Org. Chem. *39*, 914 (1974).
[23] *a) Endo, T.—Saeki, S.—Hamana, M.:* Heterocycles, *3*, 19 (1975).
b) Hamana, M.—Endo, T.—Saeki, S.: Tetrahedron Letters, 903 (1975).
[24] *a) Hünig, S.—Wehner, G.:* Synthesis, 180 (1975)
b) Hünig, S.—Wehner, G.: Synthesis, 391 (1975).
[25] *Rasmussen, J. K.—Heilmann, S. M.:* Synthesis, 219 (1978).
[26] *Corey, E. J.—Seebach, D.:* Angew. Chem. *77*, 1134 (1965).
[27] *Seebach, D.—Corey, E. J.:* J. Org. Chem. *40*, 231 (1975).
[28] *a) Corey, E. J.—Erickson, B. W.:* J. Org. Chem. *36*, 3553 (1971).
b) Vedejs, E.—Fuchs, P. L.: J. Org. Chem. *36*, 366 (1971).
[29] *Seebach, D.:* Synthesis, 17 (1969).
[30] *Ncube, S.—Pelter, A.—Smith, K.—Blatcher, P.—Warren, S.:* Tetrahedron Letters, 2345 (1978).
[31] *a) Mori, K.—Hashimoto, H.—Takenaka, Y.—Takigawa, T.:* Synthesis, 720 (1975).
b) Rozen, S.—Shahak, I.—Bergmann, E. D.: Tetrahedron Letters, 1837 (1972).
[32] *Herrmann, J. L.—Richman, J. E.—Schlessinger, R. H.:* Tetrahedron Letters, 2599 (1973).
[33] *Cregge, R. J.—Herrmann, J. L.—Richman, J. E.—Romanet, R. F.—Schlessinger, R. H.:* Tetrahedron Letters, 2595 (1973).
[34] *a) Herrmann, J. L.—Richman, J. E.—Schlessinger, R. H.:* Tetrahedron Letters, 3271, 3273 (1973).
b) Richman, J. E.—Herrmann, J. L.—Schlessinger, R. H.: Tetrahedron Letters, 3267 (1973).
c) Herrmann, J. L. et *al.:* Tetrahedron Letters, 4707 (1973).
[35] *a) Ogura, K.—Tsuchihashi, G.:* Tetrahedron Letters, 3151 (1971).
b) Ogura, K.: Tetrahedron Letters, 2681 (1972).
c) Ogura, K.—Tsuchihashi, G.: J. Am. Chem. Soc. *96*, 1960 (1974).
d) Ogura, K.—Yamashita, M.—Tsuchihashi, G.: Tetrahedron Letters, 759 (1976).
[36] *Baldwin, J. E.—Höfle, G.—Lever Jr., O. W.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 7125 (1974).
[37] *Boeckman, R. K.—Bruza, K. J.—Baldwin, J. E.—Lever Jr., O. W.:* J. Chem. Soc. Chem. Commun. 519 (1975).
[38] *Cohen, T.—Herman, G.—Falck, J. R.—Mura Jr., A. J.:* J. Org. Chem. *40*, 812 (1975).
[39] *a) Corey, E. J.—Seebach, D.:* J. Org. Chem. *31*, 4097 (1966).
b) Oshima, K. et *al.:* J. Am. Chem. Soc. *95*, 2694 (1973).
c) Vlattas, I.—Della Vecchia, L.—Lee, A. O.: J. Am. Chem. Soc. *98*, 2008 (1976).
[40] *Herrmann, J. L.* et *al.:* Tetrahedron Letters, 4711 (1973).
[41] *a) Herrmann, J. L.* et *al.:* Tetrahedron Letters, 4715 (1973).
b) Tamura, Y.—Sumoto, K.—Fujii, S.—Satoh, H.—Ikeda, M.: Synthesis, 312 (1973).
[42] *Seebach, D.—Bürstinghaus, R.—Gröbel, B-Th.—Kolb, M.:* Ann. 830—45 (1977).
[43] *Seebach, D.—Kolb, M.—Gröbel, B-Th.:* Angew. Chem. *85*, 42, 182 (1973).
[44] *Evans, D. A.—Andrews, G. C.—Buckwalter, B.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 5560 (1974).
[45] *Geiss, K. H.—Seuring, B.—Pieter, R.—Seebach, D.:* Angew. Chem. *86*, 484 (1974).
[46] Lásd [6] irodalmi hivatkozást.
[47] *Julia, N.—Schouteeten, A.—Baillarge, M.:* Tetrahedron Letters, 3433 (1974).
[48] *a) Schöllkopf, U.:* Angew. Chem. *82*, 795 (1970).
b) Schöllkopf, U.: Chem. Ber. *106*, 3383 (1973).
[49] Lásd [1*a*] irodalmi hivatkozást.
[50] *Houben-Weyl:* Methoden der Organischen Chemie 4. kiadás 11/1 és 11/2 kötetek. G. Thieme, Stuttgart (1958).
[51] *Hebenbrock, K.-F.—Eiter, K.:* Ann. *765*, 78 (1972).
[52] *a) Lorz, E.* és *Baltzky, R.:* J. Am. Chem. Soc. *73*, 93 (1951).
b) Harfenist, M. és *Magnieu, E.:* J. Am. Chem. Soc. *79*, 2215 (1957).
[53] *Seebach, D.—Enders, D.:* Angew. Chem. *84*, 350 (1972).
[54] *Seebach, D.—Enders, D.:* Chem. Ber. *108*, 1293 (1975).
[55] *Fraser, R. R.* et *al.:* Tetrahedron Letters, 2515 (1971).
[56] *Seebach, D.—Enders, D.:* Angew. Chem. *84*, 1186 (1972).
[57] *Seebach, D.—Enders, D.:* J. Med. Chem. *17*, 1225 (1974).
[58] *Ogimachi, N. N.—Kruse, H.:* J. Org. Chem. *26*, 1642 (1961).
[59] *Seebach, D.—Enders, D.:* Angew. Chem. *84*, 1187 (1972).
[60] *Wittig, G.—Wetterling, H.:* Ann. *557*, 193 (1947).
[61] *Wittig, G.—Tochtermann, W.:* Chem. Ber. *94*, 1692 (1961).
[62] *Ho, T.-S.:* Synthesis, 702 (1972).
[63] *Hutchins, R. O.—Dux, F. J.:* J. Org. Chem. *38*, 1961 (1973).
[64] *a) Fuska, J.* et *al.:* J. Antibiot. Ser. A. *4*, 208 (1972).
b) Fuska, J. et *al.:* Tetrahedron Letters, 1347 (1973).
[65] *Seebach, D.* et *al.:* Angew. Chem. *89*, 270 (1977).
[66] *Ban, Y.—Ohmura, T.—Seki, K.—Oishi, T.:* Tetrahedron Letters, 727 (1975).
[67] *Novák, L.—Baán, G.—Marosfalvi, J.—Szántay, Cs.:* Tetrahedron Letters, 487 (1978).

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 29.

SUMMARY

All methods by which the normal reactivity may be inverted are called umpolung (polarity inversion). By this method carbon atoms which are originally susceptible to nucleophilic attack may be substituted by electrophiles. Umpolung is achieved by masking the functional group. The umpolung method consists of functional group masking, reaction at the carbon atom of inverted polarity, and demasking. New compounds and natural products have been synthesised by this method.

РЕЗЮМЕ

«Умполунг»-ом (переполяризацией) называется каждый метод, с помощью которого можно перевернуть нормальную реактивность. Таким образом дается возможность проводить электрофильную субституцию на углеродном атоме, атакуемом первоочередно нуклеофилями, и наоборот. Такая переполяризация достигается маскированием функционаляной грунны. Применение метода „умполунг" состоит из маскиробания функционаляной группы, реакции, проводимой на углеродном атоме обратной полярности, а затем из демаскиурования. Метод позволил проводить синтез ряда новых соединений, в том числе и естественных органических веществ.

SUMMARY

All methods by which teh normal reactivity may be inverted are called umpolung (polarity inversion). By this method carbon atoms which are originally susceptible to nucleophilic attack may be substituted by electrophiles. Umpolung is achieved by masking the functional group. The umpolung method consists of functional group masking, reaction at the carbon atom of inverted polarity, and demasking. New compounds and natural products have been synthesised by this method.

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

TUDOMÁNY ÉS TECHNIKA. *Otto Redlich* definíciója szerint a tudomány feladata, hogy leírja a világot, a technika célja pedig az, hogy megváltoztassa azt. A különbséget jól érzékelte egy természettudományi karon végzett vegyészhallgató, aki vegyipari mérnökké képezte magát tovább.

„A vegyészek a tudományos megértés érdekében tanulnak, a mérnökök pedig azért, hogy tudományos elveket működtessenek, ezért a termelésre és a gazdaságosságra összpontosítják a figyelmüket. Megkülönbözteti őket a használt tömegléptéke is (mol, ill. tonna). A mérnökök számításaik során ökölszabályokból indulnak ki, amelyek tulajdonképpen bonyolult korlátozó feltételeket egyidejűleg figyelembe vevő előbecslések; számítási módszerük pedig a megoldás iterációs megkeresése, amiben fokozatos közelítés útján vizsgálják meg, hogy a korábban előbecsült megoldás megfelel-e az adott feltételeknek? Szörnyű akadály volt számunkra a termodinamika, valamint az, hogy matematikai tudásunkat (illetőleg azt, ami abból megmaradt) valós feladatok megoldására nem tudtuk használni. Tanárainkat bosszantottuk, mert a mérnökhallgatók megszokott »hogyan« kérdésével szemben inkább a »miért« kérdést támasztottuk. Ezekre nem mindenki tudott választ adni."

Utóbbi kérdéssel *Redlich* is foglalkozott. Szerinte „sok diák, aki termodinamikát hallgat, úgy érzi, hogy valami nincsen rendben. A legtöbben szégyellik bevallani, hogy nem tökéletesen értették meg a tárgyat. A termodinamika egész történetében egyetlen szerző, *Ehrenfest* merte 1911-ben leírni azt, hogy nem volt képes az irodalomban a koncepció tökéletesen kielégítő definícióját fellelni, sem pedig ilyet megfogalmazni.

(*Forrás:* Chemtech. 1978. május p. 288, 306.)

ENERGIAKONZERV-SZINTÉZIS. A bioszféra paraméterein, az élő szervezetekben nagyon jó hatásfokkal és szelektíven végbemenő élettani folyamatok, a megfelelő összetételű közegen kívül, katalizátorként, specifikus enzimeket és egy koenzimként ható energiakonzervet igényelnek, amely rendszerint adenozin-trifoszfát vagy nikotin-amid adenin-dinukleotid. A sejt képes arra, hogy a lebomlott energiakonzervet (pl. adenozin-foszfát) egy másik ferment-rendszerrel, rendszerint a levegő oxigénjével, regenerálja.

Az enzimeket megfelelő műanyagokon adszorpció vagy kopolimerizáció útján rögzíteni lehet és így velük ipari reakciók lennének végrehajthatók abban az esetben, ha kellően olcsón lehetne adenozin-trifoszfátot előállítani, mert ennek regenerálására ipari folyamatot még nem tudtak kidolgozni.

Az olcsó adenozin-trifoszfát elől most elhárult az akadály: szintézise során remény van arra, hogy jelenlegi molonkénti 2500 $-os ára 1—5 $-ra csökkenjen.

A szintézis acetonból indul ki, amelyet keténné pirolizálnak, majd foszforsavval acetilénfoszfáttá észtereznek, metanolos ammóniával acetamidon keresztül diamonium-acetil-foszfát készülhet belőle, ami adenozin-kinázzal, adenilát-kinázzal és acetát-kinázzal keverve adenozin-trifoszfátot ad. A kihozatal körülbelül 30%-os.

(*Forrás:* CEN 1978. június 5. p. 15.)

SZÉNELGÁZOSÍTÁS RAKÉTÁVAL. A II. világháború után az USA gyors gazdasági fejlődését többek között az is elősegítette, hogy a hadiipari újításokat a polgári termelésre adaptálták. Ez a folyamat tovább tart, mindenekelőtt a rakétatechnikában kidolgozott eljárások ipari hasznosítására. Így a Rockwell cég ∅ 0,1×1,5 m, ill. ∅ 0,5×1 m méretű hajtóműveit úgy módosítja, hogy bennük szénport 35—135 at nyomáson és 1100 °C-on, tized, illetőleg 2—3 ezred mp alatt hidrogénnel, 50—80%-os hatásfokkal 7000 kcal/Nm³ égéshőjű távszállítási gázzá alakít át vagy levegővel 900 kacl/Nm³ égéshőjű generátorgázzá gázosít el. A reduktív elgázosítás esetén, a hajtóműből kilépő túlnyomórészt bomlás meggátlására, hűtőkazánban, 500 °C-on kell stabilizálni.

A jelenleg működő kísérleti berendezések óránként 1 tonna szén hidrogénes, illetőleg oxidatív elgázosítására alkalmasak; 1985-re szándékoznak 100—500 t/h teljesítményű elgázosító reaktorokat kidolgozni.

(*Forrás:* CE 1978. augusztus 28. p. 51.)

S. Gy.

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR
Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606 Postafiók 223. Telefon: 221-293.
Révai, Eger. F. v.: Vilcsek János. 79 1301
Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 240,— Ft egyes szám ára: 20,— Ft.

Index: 25,541

CHINOIN

Budapest
Alapítási év 1910

A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	**Cytostaticum**
LIBEXIN®	**Antitussivum**
MORFOLEP®	**Antiepilepticum**
MYELOBROMOL®	**Cytostaticum**
PROBON®	**Analgeticum**
RESEPTYL®	**Chemotherapeuticum**

1979 OKT 20

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.
Budapest



E 674

magyar kémikusok lapja

1979/9

XXXIV. ÉVFOLYAM
449—504 OLDAL
MGKLAL 34 (9)
449—504 (1979)

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesületek Szövetsége tagjainak lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 9. SZÁM 1979.

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő) KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

TARTALOM

Simek Rezső—Szász Károly: A vegyipar környezetvédelme 449

Markó László: A hulladékmentes technológiák néhány elvi kérdése 453

Szebényi Imre: Környezetvédelmi kutatások a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékén 456

Harsányi Imre—Damján János—Kolonics Zoltán: Környezetvédelem a Nitrokémia Ipartelepeknél 463

Dualszky Sándor: Környezetvédelem a gyógyszeriparban 471

Tóth Ottó—Latorczai János: A BVK környezetvédelmi tevékenysége 474

Csikós Rezső: A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kisérleti Intézet környezetvédelmi kutatásai 480

Harangozó György: Ipari hulladékégetők kiválasztása 487

Réczey Gusztáv—Oláh József: Kontakt anaerob szennyvíztisztítás elmélete és kísérleti eredményei 494

Környezetvédelmi célszámunk szerkesztésében *Szabó Zoltán* (Vegyszerv) volt segítségünkre (A szerk.)

СОДЕРЖАНИЕ

Р. Шимек—К. Сас: Охрана окружающей среды химической промышленности 449

1. Марко: Некоторые нринципиальные вонросы безотхогых технологий 453

И. Себени: Исследования по защите окужающей среды на Кафедре химической технологии Будапештского Технического Университета 456

И. Харшани—Я. Дамян—З. Колонич: Охрана окружающей среды на химкомбинате «Нитрокемия Ипартелепек» 463

Ш. Дуальски: Охрана окружающей среды в фармацевтической промышленности 471

О. Тот—Я. Латорцаи: Деятельность предприятия Боршодского Химического Комбината по охране окужающей среды 474

Р. Чикош: Исследования связанные с охраной окружающей среды в Научно-исследовательском Институте Нефти и природного газа Венгрии 480

Дь. Харангозо: Выбор печей для сжигания промышленных отходов 487

Г. Рецеи—Й. Ола: Теория и результаты экспериментального исследования контактного анаэробного процесса очистки сточных вод 494

CONTENTS

R. Simek—K. Szász: Environmental Control in the Chemical Industry 449

L. Markó: Some Principal Problems on Non-waste Technologies 453

I. Szebényi: Research on Environmental Protection at the Department of Chemical Technology of the Technical University of Budapest 456

I. Harsányi—J. Damján—Z. Kolonics: Environmental Protection at the „Nitrokémia" 463

S. Dualszky: Environmental Protection in the Pharmaceutic Industry 471

O. Tóth—J. Latorczai: The BVK's Part in Environment Protection 474

R. Csikós: Environmental Protection Research Activity of the Hungarian Oil and Gas Research Institute 480

Gy. Harangozó: The Points of Selecting Industrial Incinerators 487

G. Réczey—J. Oláh: Theory and Experimental Results of the Anaerobic Contact Process 494

Simek Rezső—Szász Károly: **A vegyipar környezetvédelme**

A hivatalos magyar környezetvédelem az 1960-as évek elején indult meg. Ma már valamennyi környezetvédelmi szakterület hatósági feladatainak ellátása biztosított. Az új üzemek a környezetvédelmi előírásoknak megfelelően épülnek, a meglevőket rekonstrukciójuk során, vagy egyedi intézkedésekkel teszik megfelelővé, egyeseket leállítanak. A közlemény ismerteti a jelentősebb vegyipari ágazatok legfontosabb szennyezőit és a nagy vállalatok környezetvédelmi tevékenységét. Az állandóan növekvő vegyipari termelés ellenére a környezeti szennyeződés csökken.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 449 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)
(061.231.055.2.055.6) : 66(439) : : 351.777 + 628.5

Markó László: **A hulladékmentes technológiák néhány elvi kérdése**

A szerző foglalkozik a hulladékmentes technológia fogalmának általános definíciójával és értelmezésével, a hulladékmentes technológiák vegyipari alkalmazásának néhány sajátosságával valamint az e témakörben folyó nemzetközi együttműködésekkel.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 453 (1979)]
62. 002. 82. 001· 66. 002. 82, 002. 66. 002. 82 [339. 94]

Szebényi Imre: **Környezetvédelmi kutatások a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékén**

A szerző áttekinti a Tanszék környezetvédelmi kutatásait, amelyek elsősorban a víz- és szennyvízvizsgálatok, a víztisztítás technológiái, a levegőtisztaságvédelem és a melléktermékek hasznosítása terén folytak. A legutóbbi évek kutatási témái közül részletesen is ismerteti a vízben oldott szénhidrogének kimutatására készített önműködő műszert, a Tiszai Vegyi Kombinát szennyvíztisztító rendszerének vizsgálatát, a petrolkémiai ipari szennyvíz-emulzió bontását, szulfáttartalmú szennyvizek sótartalmának csökkentését, nitrogénipari véggázok nitrogén-oxidtartalmának kinyerését, tüzelőolajok égési tulajdonságainak vizsgálatát.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 456 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)(061.231.055.2.055.6) : 378.662
(439.151)BME.096 : : 66.01

Harsányi Imre—Damján János—Kolonics Zoltán: **Környezetvédelem a Nitrokémia Ipartelepeknél**

A Nitrokémia Ipartelepek topográfiai elhelyezkedéséből eredően már második évtizede kiemelten foglalkozik az ipari környezetvédelemmel. Fejlesztő tevékenysége során a levegőtisztaság-védelmi megoldásaiban különféle szorpciós módszereket alkalmaz. Kedvező tapasztalatai alapján azonban egyre inkább a katalitikus oxidatív módszereket helyezi előtérbe. Az anorganikus és organikus szennyező anyagokat tartalmazó szennyvizeinek tisztítására jó hatásfokú berendezést dolgozott ki és üzemeltet, aminek jelenleg intenzifikálását készíti elő. A vállalat hulladékainak megsemmisítésére két alagút- és egy körkemencét létesített, amelyekben mintegy 7—8000 t/év vegyipari hulladék elégetését végzik. A vállalat környezetvédelmi felügyeletét folyamatosan az ún. „Környezetvédelmi ellenőrző Szolgálat" látja el, aminek munkáját fokozatosan megkönnyíti a helyben kifejlesztett URH-láncból kiépített jeltovábbító mérőhálózat.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 463 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)(061.231.055.2.055.6) : 66(439.117—21Füzfő)

Dualszky Sándor: **Környezetvédelem a gyógyszeriparban**

A szerző a gyógyszeripar sajátosságait ismerteti, amelyek a környezetvédelmi tevékenységben kutatási, tervezési és kivitelezési tényezőként jelentkeznek. A magyar gyógyszergyárak környezetvédelmi szervezettségének három változata kerül ezután tárgyalásra a szakszervezeti mozgalom ezirányú tevékenységének hangsúlyozásával. A beruházások részletezésénél a szennyvíz, légszennyezés és hulladékanyagok szerinti felsorolás található. A cikk további része elsősorban a jövő feladatait ismerteti, kiemelve az oktatás fontosságát.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 471 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)(061.231.055.2.055.6) : 661.12(439)

Tóth Ottó—Latorczai János: **A BVK környezetvédelmi tevékenysége**

A szerzők ismertetik a Borsodi Vegyi Kombinát (Kazincbarcika) fejlődéstörténete során kialakult környezetvédelmi rendszert. Áttekintést adnak a vállalatnál keletkező környezetszennyező anyagokról és azok kiküszöbölésére tett intézkedésekről.

Ismertetik a Borsodi Vegyi Kombinát új PVC gyárának komplex szennyvíztisztító üzemét, amelynek technológiáját a vállalat kollektívája dolgozta ki. Az üzem egyaránt alkalmaz fizikai, kémiai és biológiai tisztítási eljárásokat. A hazai viszonylatban — mind kapacitásában, mind technikai színvonalában — egyedülálló üzem működtetése teljesen automatizált. Üzembe lépésével a vállalat legjelentősebb szennyvízproblémái megoldódnak.

Részletezik a környezetvédelem érdekében tett szervezeti intézkedéseket, a távlati fejlesztési elképzeléseket, kutatási terveket.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 474 (1979)]
502.55/.56 : 66 + 54(439)(061.231.055.2.055.6) : 66
(439.134—21Kazincbarcika)

Csikós Rezső: **A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet környezetvédelmi kutatásai**

A közlemény röviden foglalkozik a környezetvédelemmel kapcsolatos intézeti kutatásokkal. Részletesebben ismertetésre kerülnek azok az eredmények, amelyek, iparilag megvalósultak vagy a bevezetés folyamatban van. Így a víz olajmentesítésre vonatkozóan az M-AERMIX típusú kis- és nagyteljesítményű tisztítósorok, vagy a levegő szervesanyag szennyezését megszűntető katalitikus véggáztisztító eljárások. Röviden bemutatja a szerző a szennyezést ellenőrző vizsgálati módszereket és e célra kifejlesztett műszereket is. Végül tájékoztatást ad néhány olyan kutatásról, amely a környezetvédelem szempontjából is a jövőben nagy jelentőségű lehet, pl. a szénhidrogén emulziók előállítása és felhasználása.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 480 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)(06.231.055.2.055.6) : 665.6/.7(439)(061.62)

Harangozó György: **Ipari hulladékégetők kiválasztása**

Az ipari hulladékok ártalmatlanításában fontos szerepe van az égetésnek. A megfelelő berendezés kiválasztásában meghatározó jelentőségűek a hulladékok mennyiségi és minőségi jellemzői. A közlemény ismerteti a vegyes ipari hulladék égetésére használatos égetőkemencéket. Bemutatja egy nagy vegyipari vállalatnak az égetőberendezés fejlesztésével kapcsolatos munkáját. A szerző ipari hulladékkezelő telepeken alkalmazott technológiák bemutatásán keresztül szemlélteti a hulladékégetés és a hulladékok komplex feldolgozásának napjainkban egyre szorosabbá váló kapcsolatát.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 487 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)
(061.231.055.2.055.6) : 628.474.5.038 + 628.542

Réczey Gusztáv—Oláh József: **Kontakt anaerob szennyvíztisztítás elmélete és kísérleti eredményei**

A szerzők kísérleti munkái során bebizonyosodott, hogy az anaerob kontakt eljárás általában akkor gazdaságos, ha a kezelendő szennyvíz KOI koncentrációja nagyobb mint 10 000 mg/l. Gazdasági megfontolások miatt az elfolyó víz minőségét S_e=2500 mg/l KOI koncentráció alá csökkenteni nem érdemes. Ezért a módszer csak mint előtisztítás jöhet számításba.

A folyamat során keletkező gáz energiatartalmával a rendszer energiaigénye részben vagy egészben fedezhető. $S_0 \geq 20\,000$ mg/l KOI koncentrációjú szennyvizek kezelése esetén számottevő energianyereségre is számíthatunk. Az anaerob eljárásnál keletkező fölösiszap mennyisége körülbelül harmada az aerob rendszerekben jelentkező mennyiségnek. Az iszapkezelési költségeket még az is csökkenti, hogy az anaerob rendszerből származó iszap könnyebben víztelenítheto, mint az aerob rendszerből származó fölös eleveniszap.

A szerzők véleménye szerint az eljárás hazai alkalmazását feltétlenül meg kell fontolni, ha biológiailag bontható tömény ipari szennyvizek (vágóhíd, gyógyszeripar, élelmiszeripar stb.) gazdaságos kezelését kell megoldani.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 494 (1979)]

502.55/.56 : : 66+54(439)
(061.231.055.2.055.6) : 628.3/.4.038.045 : : 579.695.017.723

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

MŰANYAGOK A KÖZLEKEDÉSBEN. Ha acéllemez szekrényes-tartó szerkezetű, korszerű vasúti hídon vonat halad át: a hídszerkezet a kerekek csattogását rezonálószekrényként felerősíti. Emlékezzünk csak vissza, hogyan dübörgött a villamos az Erzsébet hídon! Hasonló a helyzet acéltübingekbe szerelt metróvonalaknál, csak itt a rezgés gyorsabban teszi tönkre az alagút felett alapozott építményeket.

Az NSZK-ban most a sínágyazat és az acélszerkezet közé rezgés- és zajcsillapításul habosított poliuretán lemezeket építenek be.

Üvegszálerősítésű poliamid 66-ból készítenek motorkerékpár vízhűtők bordázott rézcsőből készült hűtőrácsához csőkötegfalat, valamint be- és kilépő kamrát. A feketére színezett és sajtolással kialakított műanyag formadarabok 110 °C-ig jól állják a hűtőfolyadék hőmérsékletét és korrózióját, üvegszálerősítésük miatt a motor rázkódtatását is.

(*Forrás:* T. R. 1979. március 13. p.3., p. 7.)

DRÁGA PISZOK Az Észak-Amerikai Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatalának becslése szerint az országban majd 2000 helyen tárolnak úgy vegyi- vagy radioaktív hulladékot, hogy az a környezetet szennyezi. Az ártalom elhárításának költségét 50 milliárd $-ra becsülik, ami már megközelíti az amerikai vegyipar éves termelési értékét.

(*Forrás:* Petrochem. News; 1979. március 5. p. 4.)

SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ. Molekula-szerkezetükben dipólus momentummal rendelkező vagy hidrogénkötésre hajlamos, könnyen cseppfolyósítható gázok ill. könnyen elgőzölögtethető folyadékok szuperkritikus állapotukban, tehát a kritikus pont feletti, de ahhoz közeli állapotjelzőkön, a hőmérséklet függvényében változó szelektivitású oldószerekké válnak, amelyek sűrűsége a folyékony halmazállapotéának mintegy $^1/_3$-át teszi csak ki és ezért az extrahálandó ágy pórusainak átjárására különlegesen alkalmasak.

Kiegészítő előnyük, hogy regenerálásuk során nem kell az oldószert az oldott anyagtól desztillációval elválasztani, mert a hőmérséklet, ill. a nyomás változtatásával az oldhatóság nagymértékben változik és így az oldószer az oldott anyagtól, gravitáció hatására, cseppfolyós halmazállapotban elválik.

Az első ilyen berendezés 35 °C hőmérsékletű 30 MPa (300 at) nyomású szén-dioxiddal (T_{kr}=31 °C) dolgozik oldószerként és aktivszenes abszorberek ágyának regenerálására használják.

Mivel a szuperkritikus szénsavas extrakció a bioszféra hőmérséklet tartományban megy végbe, hőmérsékleti sokk hatás az aktívszén szemcséket nem éri és így azok nem porlanak el.

A szuperkritikus szénsavban oldott szerves anyagot, 8 MPa-ra történt fojtás után, firenzei edényben, gravitációsan választják el.

Foglalkoznak a kenőolajok aszfaltmentesítésére szuperkritikus propánnos extrakcióval, szénből bitumen

propánnal szuperkritikus toluolos extrakcióval, szén kátránymentes elgázosításával szuperkritikus vízzel, továbbá tripdiolid (egy hőbomlásra érzékeny diterpén triepoxid, a fehérvérűség vélelmezett gyógyszere) szuperkritikus szénsavas extrakciójával *triptery gium wilfordii* növényi drog készítményből, valamint glicidekből a mono olajsavas észter kivonásával szuperkritikus propán és aceton elegyének segítségével.

(*Forrás:* CE; 1979. márc. 12. p. 41.)

VÁGY ÉS VALÓSÁG *Albert Einstein*, minden idők valószínűleg legnagyobb fizikusa, a speciális és általános relativitás elmélet megalkotója, a kvantummechanika egyik lényeges megalapozója, az atombomba kezdeményezője, 100 éve született Németországban. Münchenben járt gimnáziumba, de azt 16 éves korában elhagyta és a zürichi Műegyetem akkori elődjénél a Politechnikumban sikertelen felvételi vizsgát tett, ezért az Arau-i gimnáziumban érettségizett.

Az itt közreadott francia dolgozatrészletet ott írta (egyébként közepes osztályzatot kapott rá):

„Miután sikerrel érettségiztem, 4 évig a zürichi Politechnikumon matematikát és fizikát fogok tanulni, hogy azután az elméleti fizika professzora legyek, mert képes vagyok az elvont matematikai gondolkodásra, viszont a kísérleti fizikához nincs gyakorlati érzékem és fantáziám....".

A zürichi Politechnikumot 1896 és 1900 között végezte el, de nem tűnt ki különösképpen, ezért, miután a matematika és fizika tanári oklevelet megszerezte, tanársegédi állást sem kapott. Disszertációját és a speciális relativitás elmélettel , valamint a kvantummechanikával foglalkozó alapvető dolgozatait 1902 és 1909 között írta a berni Szabadalmi Hivatal szürke munkatársaként. Persze a berni Egyetem sem alkalmazta. A megszokott professzori normatívákhoz képest túl bogarasnak és csavargónak tartották. 1909-ben lett a zürichi Tudományegyetemen rendkívüli tanár, majd rendes tanár Prágában és azután 2 évig a zürichi Műegyetemen, noha ekkor már ismert volt a kvantummechanikával foglalkozó alapvető cikke, amelyért 1921-ben Nobel-díjat kapott. Erről sohasem adott elő. Mikor diákjai kérték erre, a következőt válaszolta. „Nem illik kvantumelméletet előadnom. Amilyen sokat kínlódtam vele, olyan kevéssé tudtam igazán áttekintést nyerni fölötte."

1914—1933-ig Berlinben a Porosz Tudományos Akadémián dolgozott, majd a fasizmus elől 1933-ban az USA-ba emigrált, ahol a princetoni Egyetemen dolgozott haláláig, 1955-ig.

A fizikán kívül a zene érdekelte. Magára semmit nem adott. Rendkívül szerény, szinte gyermeteg volt és sokszor szerelmes. Saját bevallása szerint „rettenetes kíváncsiság" hajtotta, hogy felfedezze a természet tökéletes harmóniáját létrehozó általános összefüggéseket. Meg volt győződve arról, hogy az észlelések statisztikai kiértékelésén alapuló törvények csak eltakarják a mélyebb összefüggéseket. Egyik híres mondása szerint: „Isten nem kockajátékos".

(*Forrás:* SIA; 1979. március 15. p. 181—183.)

ELEKTRONIKUS LEVÉLTITOK. *Karinthy Frigyes* írja egyik krokijában, hogy a jövőben, ha valaki utazni akar, belép egy telefonfülkébe, feltárcsázza rendeltetési helyének számát, rezgéssé alakul át és a felhívott fülkéből visszaalakulva lép ki.

Itt még nem tartunk, de most helyeztek üzembe Amerikában olyan levélposta közvetítő készüléket, amelybe a feladóhely postahivatalában beadják a megírt és lezárt levelet, az automata felbontja, televízió felvevő készülékkel leolvassa, a képet telekommunikációs műholdra sugározza, ahonnan az a célállomás fogadóberendezésébe jut; a kapott képet fényképészeti úton rögzítik, automatikusan borítékolják és megcímzik.

A rendszer elterjedése esetén a nagytávolságú postai tarifákat 2/3-ukra lehet csökkenteni.

(*Forrás:* T. R. 1979. március 13. p. 10.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. ÉVFOLYAM 9. SZÁM

Vegyiparunk környezetvédelme

SIMEK REZSŐ*
SZÁSZ KÁROLY**

Előzmények

Hazánkban közel 30 évvel ezelőtt a MTESZ keretébe tömörült természettudományos egyesületek aktívái kezdtek elsőként foglalkozni környezetvédelmi kérdésekkel. Érdeklődésük és tevékenységük kezdetben a külföldi szakirodalom tanulmányozására, a nemzetközi helyzet megismerésére irányult, majd a szükséges szakmai ismeretek elsajátítása után munkájuk igen gyorsan kibővült a hazai állapotokat elemző, felmérő vizsgálatokkal. Szakmai és ismeretterjesztő munkásságuk csakhamar erős visszhangot váltott ki nemcsak a tudományos és ipari szakemberek körében, hanem a közvéleményben is. Ennek hatására és az országosan egyre sürgetőbben jelentkező ökológiai, gazdasági és műszaki nehézségek megoldására alakultak meg fokozatosan a környezetvédelem hatósági szervezetei és intézményei.

Az állami szabályozás az 1960-as években a környezetvédelem jogi szankciós rendszerének kialakítása során a Bányatörvény és a Vízügyi Törvény hatálybalépésével indult meg. Ez utóbbit több magas szintű jogszabály követte, bevezetve — a szennyvizek hatékony tisztítása érdekében — a bírságolási rendszert. Az 1970-es évek eleje óta jelennek meg a levegőtisztaság-védelmét szolgáló jogszabályok, amelyek ma már ugyancsak szankciókkal sújtják a szennyezés miatt elmarasztalt vállalatokat.

A környezet védelme azonban elsődlegesen nem jogi feladat. A környezet károsodásának megelőzését, a károk megszüntetését a természettudományok által kifejlesztett eszközökkel lehet és kell megvalósítani, ezek anyagi feltételeit pedig megfelelő gazdasági környezet kialakításával kell elősegíteni.

E felismerés jegyében folyik hazánkban 1971 óta az átfogó környezetvédelmi szervezés, és műszaki szabályozás. A környezetvédelmi feladatokat az 1976. évi II. törvény és a 2006/1976. (IV—1.) MT határozat rögzíti. A legutóbbi központi intézkedés a Minisztertanács 1035/1977. (VIII. 28.) számú határozata volt „a környezet- és természetvédelem szervezetének továbbfejlesztéséről", amely létrehozta az Országos Környezet- és Természetvédelmi Tanácsot és az Országos Környezet- és Természetvédelmi Hivatalt. Ma már csaknem valamennyi környezetvédelmi szakágazatban a hatósági feladatok ellátása megoldott, illetve az előkészítés alatt álló jogszabályok a teljeskörű rendezést rövidesen biztosítják.

Vállalataink az említett jogszabályok életbelépése előtt általában nem foglalkoztak rendszeresen a szennyező források vizsgálatával, a keletkezett károsító anyagok ártalmatlanná tételével. Törekvésük az volt, hogy minimális költséggel, minél előbb szabaduljanak meg a nem kívánatos szennyező anyagoktól. Általánosnak volt mondható az a szemlélet, amely szerint a technológus feladata csupán a kedvező önköltségű, jó minőségű termék gyártása. A gyártás során keletkező szennyvíz, légszennyezők és hulladékok ártalmatlanításával kapcsolatos kérdések megoldására nem fordítottak kellő figyelmet. Így kerülhetett pl. a szennyvíz, tisztítás nélkül élővízbe vagy szikkasztóba; az atmoszférát végtelen befogadóképességűnek tekintették; a hulladék elszállítását köztisztasági feladatnak tartották.

A környezetvédelem fontosságát hangsúlyozó sajtóközlemények, majd a rendeletek, kezdetben közömbösséget, értetlenséget váltottak ki, azonban fokozatosan érvényre jutott szemléletváltoztató hatásuk. Időközben a különböző környezetvédelmi és egészségügyi szervek ellenőrző-, vizsgáló intézményeinek (Vízügyi Igazgatóságok, KÖJÁL stb.) műszerellátottsága, személyi összetétele és gyakorlata is egyre alkalmasabbá vált a szennyezők mérésére, a források felderítésére, és a kárt okozók meghatározásával a bíróságok objektív megállapítására.

A szemléletváltozás és a kényszerítő szükség egyaránt arra ösztönözte a vállalatokat, hogy mielőbb tervszerű, rendszeres, a környezet védelmét szolgáló, kutató-, fejlesztő tevékenységbe kezdjenek. Az újonnan létesült környezetvédelmi

* Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest
** Nehézipari Minisztérium, Budapest

csoportok, osztályok feladatául a technológiák felülvizsgálatát, a szennyező források meghatározását, a kibocsátott káros anyagok mennyiségének mérését, regisztrálását, fellépésük gyakoriságát, végső fokon a káros hatás csökkentését, illetve megszüntetését tűzték ki. E munkába kutató- és tervező intézetek is bekapcsolódtak. A fejlesztő tevékenységet a központi irányító szervek erkölcsileg és anyagilag is jelentősen támogatták.

Jellemző vállalati kategóriák és üzemi szennyezések

A vegyipar vállalatai alaptevékenységük szerint gyártó, ellátó-szolgáltató, kereskedelmi, beruházási és építés-szerelési vállalatok, valamint kutató- és tervező intézetek. Ezek közül a gyártó vállalatok szennyezik leginkább a környezetet, míg a többiek csak kis mértékben, vagy egyáltalán nem fejtenek ki káros hatást a környezetre.

A vegyipari vállalatok — különösen a nagyobbak — gyártási profilja általában nem homogén: egy-egy vállalaton belül keveredik pl. a műtrágya-, növényvédőszer- és műanyag gyártás. Az ilyen vállalatok termékszerkezete a környezetvédelem szempontjából hátrányos a különböző gyártási profilokban képződő szennyező anyagok eltérő tulajdonságai miatt.

Egyes vállalatok különböző üzemegységeinek állapota, korszerűsége is eltérő lehet. E tekintetben a magyar vegyipar a következő képet mutatja; illetve a következők szerint kategorizálható:

1. Az utóbbi 10—15 évben telepített új vegyipari üzemek tervezése és kivitelezése az állami elvárásoknak megfelel. A technológiák és termelő berendezések kielégítik a nemzetközi műszaki színvonalat, és a károsító anyagok leválasztására, tisztítására szükséges megoldásokkal is rendelkeznek. Ez nem jelenti azt, hogy az egyre fejlődő technológiai lehetőségek és a fokozódó környezetvédelmi igények nem követelik meg a további fejlesztő munkát. Különösen vonatkozik ez az ipari hulladékok újrahasznosítására vagy ártalmatlanítására.
2. A régebbi létesítésű, rekonstrukcióra szoruló üzemeink környezetvédelmi szempontból megfelelő átalakítását a rekonstrukcióval együtt célszerű megoldani.
3. Az elavult, leállításra kerülő üzemek környezetvédelmére népgazdasági szempontból nem indokolt jelentős összegeket költeni.
4. Az előbbi három kategóriába nem sorolható üzemek környezetvédelmi problémáit egyedileg kell megoldani a meglévő technológia átalakításával, illetve kiegészítésével.

A különféle gyártási ágak jellemző szennyezéseit az 1. táblázat mutatja.

Környezetvédelmi tevékenység

A vegyipari vállalatok kutatóhelyeinek környezetvédelmi munkája az utóbbi években egyre eredményesebbnek mutatkozik. Több vállalat önállóan dolgozott ki többlépcsős, korszerű szennyvíztisztítási eljárást; kitenyésztette a biológiai tisztításra alkalmas, speciális baktériumtörzseket; technológiák korszerűsítésével, alapanyag, közbensőtermék vagy oldószer helyettesítéssel csökkentette a káros szennyező anyagok keletkezését.

Reményt keltőek azok a kísérletek is, amelyeket az ammónia-tartalmú szennyvizek mezőgazdasági hasznosítására — öntözési célokra — folytatnak. A célra törő kutatás szép példáját mutatja a fluornak, mint légszennyezőnek habkolonnában történő leválasztása, szennyvízből való visszanyerése és feldolgozása értékes kriolittá, vagy ipari hasznosítása kalcium-fluoridként.

Igen súlyos problémát okoz számos vegyipari vállalatnál a szennyvíz-csatornahálózat elavult volta. Több vállalat ezért arra kényszerül, hogy csatornarendszerét felújítsa és korszerűsítse. Ezt a feladatot ülepítők, előtisztítók, illetve üzemen belüli kezelési lépcsők létesítésével oldották meg, csökkentve a központi szennyvíztisztító leterhelését, egyidejűleg javítva a tisztítás hatásfokát. A vizet szennyező technológiák felülvizsgálata több vállalatnál a friss víz kivételével, valamint a képződött szennyvíz mennyiségének csökkenését eredményezte.

A levegőszennyezés csökkentését célzó vállalati kutatások eddigi eredményei hasonlóan sikeresnek bizonyultak. E témakörben a kutatások ugyancsak a szennyező források felderítésére, a technológiák felülvizsgálatára és fejlesztésére, zárt, folyamatos gyártási eljárások kialakítására irányulnak. Ezen túlmenően a rendszeres ellenőrzés, a szennyezők mérése, automatikus mérő- és jelzőberendezések kidolgozása és alkalmazása a kutatószervezet állandó munkájához tartozik.

Kutatásokat végeznek a nitrogénműtrágyaipar NO_x tartalmú véggázainak tisztítására — többek között — szelektív katalitikus redukció, hűtés, különböző mosó-tisztító, valamint adszorpciós — természetes zeolitok — eljárások alkalmazásával. Egyidejűleg vizsgálják a különböző eljárások műszaki-gazdasági előnyeit is. Sok vállalat porforrásainak megszüntetése, és a technológiai folyamatba való visszavezetése, vagy az ún. szórt források kiküszöbölése és hasznosítása céljából (kis mennyiségű NH_3, savgőzök, oldószergőzök stb.) kutat. A vállalatok környezetvédelmi kutatásait a kutató- és tervező intézetek azonos célú munkája egészíti ki. A kutatóintézetek egyéb feladataik ellátása mellett, új környezetkímélő anyagok és technológiák kifejlesztésével (ólommentes benzin adalék, olajadalékok gyártása stb.), mérési módszerek, mérő-, regisztráló műszerek, adatfeldolgozó egységek kidolgozásával, méréssügyi szolgáltatásokkal, önellenőrző mérőállomások kifejlesztésével stb. kapcsolódnak a témakörbe tartozó kutatásokhoz. A legújabb kutatások célja, a nemzetközi kutatási irányzatot követve, a „Recycling Operation" megvalósítása. Ennek jegyében hosszútávú kutatási program kezdődött „A hulladékmentes és hulladékszegény vegyipari eljárások kifejlesztése" elnevezéssel.

A vállalati és kutatóintézeti eredmények alkalmazását hatékonyan segítik elő a tervező intézetek. Az együttműködés keretében napjainkig több egyedi, speciális rendeltetésű tisztító-leválasztó

1. táblázat

Jellemző környezeti szennyezők a vegyiparban*

Gyártási ág	Szennyvíz	Levegő	Hulladék
Műtrágya gyártás	Szervetlen savak Ammónia Ammónium-nitrát Karbamid Fluorid	Nitrogén-oxidok Ammónia Fluorid Por	Mésziszap Szennyvíziszap
Szervetlen alapanyag-gyártás	Savak Lúgok Sók (timsó, cianidok stb.) Higany	Kén-dioxid Klór Higany Sósav	Szennyvíziszap
Szintetikus mosószer gyártás	Kénsav Detergensek Foszfátok	Kén-trioxid Mosószer	
Növényvédőszer-gyártás	Hatóanyag, gyártási köztes termék, melléktermék	Hatóanyag, Sósav, Foszgén	Hatóanyag, gyártási köztes termék, melléktermék
Petrolkémiai és egyéb szerves alapanyaggyártás	Oldott és szuszpendált szerves és szervetlen anyagok	Szerves gőzök, gázok, sósav	Technológiai hulladék, szennyvíziszap
Műanyagalapanyag-gyártás	Triklór-etán, katalizátorok, karbamid, melamin, fenol, formaldehid, felületaktív anyagok	Vinil-klorid, diklór-etán, szénhidrogén, formaldehid, fenol, sztirol	Műanyagok, klórozott szénhidrogének
Műanyagfeldolgozó ipar	Porok	Bűzös gőzök	Műanyaghulladékok
Vegyiszálipar	Akril-nitril Kaprolaktám Viszkóz Szerves anyagok	Oldószer gőzök	Szálhulladékok
Gyógyszeripar	Szintézis üzemi Növényi és állati szervek feldolgozása Fermentációs cefre	Por Oldószer Bűzös véggázok	Szerves hulladékok
Gumiipar	Felmosó víz	Korom Merkaptánok	Padló söpredék Beégett nyerskeverékek
Lakk- és festékipar	Oldószerek Gyanták Nátrium-szulfid Nátrium-cianid	Oldószerek Alapanyagok	Gyártási hulladék
Ipari segédanyaggyártás	Mérgező fémek Foszfor-kén vegyületek	Sósav Oldószerek Merkaptánok	Szerves anyagok

* Az ipari gázgyártás, műszén-gyártás, fotokémiai ipar, kozmetikai- és háztartásvegyipar, ipari robbanóanyag-gyártás környezet szennyezése nem olyan jelentős, hogy a táblázatban tételesen foglalkozzunk. vele. Nem jelöltük a ritkán jelentkező zajártalmakat sem.

berendezés terve és prototípusa készült el (Venturi mosó, katalitikus égetők, ipari hulladékégető stb.). A kísérleti üzemeltetés eddigi tapasztalatai kedvezőek, és az együttműködés eredményességét igazolják. Az eddigiekben vázolt tevékenység mellett a tervező intézetek mind a vállalatok, mind a hatóságok részére jól hasznosítható műszaki dokumentációkat (tervezési, műszaki irányelvek, korszerű technológiai ismertetések stb.) szolgáltatnak.

A módszeres fejlesztési tevékenység következtében a vegyipari vállalatok által okozott környezeti károk fokozatos csökkenése tapasztalható. Ez a javulás jelentős összegeket emésztett fel, mivel a vegyipar az V. ötéves tervidőszakban több, mint 2 MrdFt-ot fordít ilyen célú beruházásokra. Ennek az összegnek közel $^2/_3$-a szennyvíztisztító létesítmények, $^1/_4$-e a levegőszennyezést csökkentő tisztító-leválasztó berendezések, $^1/_{10}$-e a korszerű hulladékkezelés (deponálás vagy égetés) megvalósítására szolgál. A költségeknek közel felét a vállalatok saját erőből, nagyobb hányadát azonban központi támogatásból (Vízügyi Alap, Levegőtisztaságvédelmi Alap) fedezik. A felhasználás várhatóan kb. kétszerese a IV. ötéves tervidőszak hasonló rendeltetésű beruházásainak.

A beruházások során számos üzem a széntüzelésű kazánokat olaj- vagy gáztüzelésre állította át, és ezáltal a hatásfok javítása mellett a SO_2 és a pernye kibocsátást is jelentősen csökkentette.

Más esetben a veszélyes, nagy mennyiségű port emittáló forrás kiküszöbölése zárt technológia és konténeres szállítás bevezetésével valósult meg.

A tervidőszak legnagyobb környezetvédelmi beruházása a BKV-nál volt, a PVC—III-mal egyidejűleg, 800 millió Ft költséggel létesült szennyvíztisztító. A beruházások számos esetben rendkívül költségigényesek. A régi, elavult technológiai eljárások és berendezéseik teljes rekonstrukciójára, vagy számos vállalatnál új üzemek létesítésére van szükség azért, hogy az előírásokat kielégítő üzemeltetés feltételei teljesíthetők legyenek.

A vegyiparnak ma egyre égetőbb problémája az ipari hulladékok kezelése. Az erre irányuló kutatások, fejlesztések sok esetben csak részmegoldáshoz vezettek. Egyes vállalatok éghető hulladékgázaikat energiatermelés céljára hasznosították. Többféle hulladék újrahasznosításában értek el eredményt (oldószerek regenerálása, kálcium-fluorid feldolgozás, hulladéksav értékesítés stb.). Ennek ellenére a fejlődés üteme nem megfelelő. Az igényeket kielégítő kapacitású, és műszaki szempontból is korszerű ipari hulladékégető üzem nem épült fel. A több éve tartó széles körű kutatások eredménye csupán néhány kísérleti hulladékégető egység, deponálási eljárás és tervdokumentáció.

Értékelés

A vegyipari vállalatok és intézmények környezetvédelmi tevékenysége, fejlesztési célkitűzései összhangban vannak az állami intézkedésekkel és alapvető elvárásokkal. Azokon a területeken, ahol a fejlesztés finanszírozása a költségvetés terhére intézményesen biztosított (egyedi nagyberuházások), a fejlesztés kielégítő ütemben halad. Egyéb vállalati fejlesztésekre ösztönzőleg hat a vízügyi-, és a levegőtisztaság-védelmi alapból elnyerhető támogatás igénybevétele is, de a megoldandó feladatok fontos volta miatt kívánatos lenne a gazdasági ösztönzés rendszerének finomítása és további fejlesztése.

Az elmúlt 10 évben a vegyipar több mint 3 Mrd Ft-ot fordított környezetvédelmi beruházásokra. Ennek eredményeként, a jelentősen bővülő termelés ellenére, az emittált szennyező anyagok mennyisége nem növekedett.

A víz és levegőszennyezés címén kirótt bírságok összege évenként meghaladja a 100 millió forintot. A bírság a vállalatokat általában súlyosan érinti. A hatóságok a bírságolás alá vont szennyezőanyagok körét fokozatosan bővítik, ugyanakkor a megengedett szennyezési szintet szigorítják. A fejlesztés üteme viszonylag lassú, mert a vállalatok a rendelkezésre álló szellemi és anyagi erőket kénytelenek szétforgácsolni ahelyett, hogy egy probléma megoldására koncentráltan használhatnák fel azokat. A vállalati fejlesztéseket hátráltatja még a környezetvédelmi célú berendezések magas költségigénye, az ipari háttér nem kielégítő színvonala, a beruházás-előkészítési munkák elhúzódása és a tipizált megoldások hiánya.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 25.

РЕЗЮМЕ

В Венгрии в начале 1960-ых годов начали заниматься охраной окружающей среды. Предприятия, загрязняющие окужающую среду подлежаются штрафу. В настоящее время задача официальных органов — охрана окружающей среды в химической промышленности — обеспечена. Среди предприятий химической промышленности окружающую среду загрязняют особенно изготовительные предприятия. Для того чтобы выполнять требования охраны окружающей среды, новые заводы строятся в соответствии с предписаниями; старые заводы реконструируют, а некоторые даже останавливают. Статья перечисляет основные загрязняющие вещества и работы, занимающиеся охраной окружающей среды в отрасли химической промышленности. Несмотря на постоянно растущее производство химической промышленности загрязнения окружающей среды понижаются.

SUMMARY

The official Hungarian environmental control has been started in the early 60's. Firms polluting the environment were fined. Nowadays all official tasks concerning environment protection are well done by the authorities. In the Chemical Industry the producing firms are responsible for the pollution of the environment.

New plants are constructed in accordance with the environmental control prescriptions, the existing ones will be improved with individual engineering work or will be closed down.

The most important pollutants of the different fields of the Chemical Industry and the environmental control activity of the major companies are described. The pollution of the environment decreases in spite of the constantly increasing production of the Chemical Industry.

A hulladékmentes technológiák néhány elvi kérdése

MARKÓ LÁSZLÓ*

Bevezetés

Az Európai Gazdasági Bizottsághoz (EGB) tartozó kormányok környezetvédelmi fő tanácsadóinak első, 1973 elején tartott ülésén merült fel először az a gondolat, hogy az EGB szervezze meg a nemzetközi együttműködést a „non-waste technology" témakörében. A kérdéssel *K. V. Ananichev* (SZU) tanulmánya alapján 1975 januárjában foglalkoztak részletesebben és elhatározták, hogy 1976 végén szakértői értekezletet hívnak össze.

A szakértői értekezlet 1976 decemberében ült össze Párizsban. Az értekezleten magyar delegáció is részt vett három tanulmánnyal. A szeminárium részletes ajánlásokat fogadott el, anyaga azóta könyvalakban is megjelent [1].

Ez a kétségtelenül igen aktuális problémakör „hulladékmentes technológia" megjelöléssel azóta Magyarországon is népszerűvé vált [2]. Jelen összeállítás a kérdésnek három részletével foglalkozik:

a) a fogalom általános definíciója és értelmezése;
b) a hulladékmentes technológiák vegyipari alkalmazásának néhány sajátossága;
c) a témakörben folyó nemzetközi együttműködések.

A hulladékmentes technológia fogalma és értelmezése

A „non-waste technology"-t az EGB környezetvédelmi fő tanácsadói az alábbi módon definiálták [3]:

„Az ismeretek, módszerek és eszközök gyakorlati alkalmazása azzal a céllal, hogy az emberi szükségletek kielégítése érdekében a természeti készleteket és az energiát — a környezet védelme mellett — a leggazdaságosabban használják fel."

Ezt a definíciót az 1976 decemberében Párizsban és 1978 júliusában Genfben tartott szakértői értekezletek megtartották és megerősítették.

Az alábbiakban néhány kiegészítő megjegyzéssel szeretném a fenti — általános és ennek folytán eléggé elvont — meghatározást kissé kézzel foghatóbbá tenni.

Sok, tulajdonképpen jogos kritika érte a „non-waste" — magyar változatában „hulladékmentes" — jelzőt, hiszen nyilvánvaló, hogy teljesen hulladékmentes technológiai megoldások nem lehetségesek (így pl. a hulladékhő kiküszöbölése termodinamikailag sem lehetséges) és a „low-waste" vagy „hulladékszegény" elnevezés jobban fedi a reális célkitűzéseket.

Ha csak a magyar kifejezéseket tekintjük tagadhatatlanul helyesebbnek látszik a valóságot jobban megközelítő hulladékszegény technológia kifejezés használata. Ennél a lényegében csak nevezéktani részletkérdésnél azonban fontosabbnak tartom annak tisztázását, hogy fedi-e akár az egyik, akár a másik magyar kifejezés a fejezet elején megadott és nemzetközileg elfogadott definíciót, vagy akár az angol terminus technicust, a „non-waste technology"-t?

A magyar kifejezések egyértelműen a hulladékok képződésére vagy képződésük kiküszöbölésére helyezik a hangsúlyt, a nemzetközileg elfogadott meghatározás ugyanakkor ennél jóval szélesebben értelmezi a fogalmat és rövid kifejezéssel megközelítve talán leginkább *takarékos gazdálkodás*-nak volna nevezhető. Gondosabban megvizsgálva ugyanez az értelme tulajdonképpen az angol kifejezésnek is, amit talán legjobban *nem-pazarló technológiá*-nak fordíthatnánk (a hulladékmentes technológia angolul — analóg kifejezéssel — „no-waste technology" volna).

A hazai műszaki közvélemény tehát tulajdonképpen leszűkítette a takarékos technológiák problémakörét a hulladékok kérdésére. Ez talán előnyös is volt abból a szempontból, hogy ráirányította a figyelmet a hulladékok megszüntetésének vagy hasznosításának eddig eléggé elhanyagolt problémakörére. A következő két fejezetben ezért csak ezzel a leszűkített fogalommal foglalkozom, de a továbbiakban előnyösebbnek vélem, ha saját tevékenységünket is — a nemzetközi tendenciákkal összhangban — a nem-pazarló technológiák megvalósítására orientáljuk.

A hulladékmentes technológia és a környezetvédelem kapcsolata

Az elvi különbség a szokásos környezetvédelmi intézkedések és a hulladékmentes technológia között abban áll, hogy míg az előbbiek a technológiai folyamatok során keletkező ártalmas hulladékok (szennyezők) megsemmisítését, ártalmatlanítását tűzik ki célul, addig az utóbbinak célja a technológia olyan kialakítása, módosítása, amely vagy

— megszünteti a hulladék keletkezését, vagy
— olyan „hulladékot" eredményez, amely másodlagos nyersanyagként egy másik folyamatban felhasználható (tehát tulajdonképpen nem hulladék, hanem melléktermék), vagy
— a hulladékot értékesíthető termékké alakítja át.

A műszaki haladás célja tehát olyan technológiák kifejlesztése, amelyek minél jobban felhasználják saját hulladékaikat. Tekintettel arra, hogy ennek megvalósítása nem kizárólag műszaki feladat, talán szerencsésebb volna, ha célként a hulladékmentes *gazdálkodást* jelölnénk meg.

A környezetvédelemben dolgozó szakemberek — elsősorban a biológiai szakmai háttérrel rendelkezők — ezzel kapcsolatban előszeretettel hangsúlyozzák, hogy a mérnököknek „csak" a természetet kell utánozniuk, amely az élővilágban már megvalósította ezt a tökéletes recirkulációt. Nem érdektelen itt rámutatni arra, hogy a teljes hulla-

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

dékmentességet az élővilág sem oldotta meg: valójában, mint ma már tudjuk, mind a légkör oxigénje, mind pedig a szénhidrogén- és kőszéntelepek a vizet és szén-dioxidot fogyasztó növényi fotoszintézisnek és az anaerob baktériumos lebontásnak évmilliárdok alatt felhalmozódott melléktermékei, hulladékai! A technika fejlesztése elé sem kell tehát utópisztikus célokat kitűznünk, de megoldható és megoldandó feladat így is nagyon sok marad.

A hulladékmentes technológiák realizálásának lehetőségei a vegyiparban

A kémiai folyamat hozamának növelése

Ez a legnyilvánvalóbb, mondhatnánk triviális lehetőség. E módszer előnyei gazdasági szempontból is olyan közvetlenül jelentkeznek, hogy az ilyen irányú haladás szinte természetes, és így a kérdéssel itt nem foglalkozunk részletesebben.

A jelenlegi technológiák hulladékainak értékesítése

Ez a megoldás nem tartozik a hulladékmentes technológiák szorosan vett témakörébe, de azzal szervesen annyira összefonódott, hogy pl. az 1978 júliusában Genfben tartott EGB szakértői tanácskozás is azzal összevontan kezelte. Jelentősége különösen a műszaki fejlődés jelenlegi szintjén nagy, mert a meglevő hulladékok hasznosítása általában egyszerűbb feladat, mint az új, hulladékmentes technológiák kidolgozása.

A vegyipari folyamatok megvalósításának korszerűsítése

Ide tartozik pl. a zárt körfolyamatok alkalmazása (zárt, szennyvíz nélküli vízgazdálkodás, zárt oldószer körfolyamatok az elpárolgó oldószerek kinyerésével és visszavezetésével stb.), az ellenáramú technológiák alkalmazása az egyen- vagy keresztáramú technológiák helyett, porok granulálása a porlódási veszteségek kiküszöbölése céljából stb.

A műszaki fejlődésnek ez az iránya már szervezett támogatást igényel, mert a hulladékcsökkentő megoldás bevezetésének gazdasági előnyei gyakran nem közvetlenül jelentkeznek, hanem csak áttételesen, egy komplex ökológiai szemlélet alkalmazása esetén.

Itt találkozunk először azzal a problémával, hogy a kívánt irányba való haladásnak gyakran alapvető feltétele a megfelelő értékelési módszerek kidolgozása és a komplex szemléletmód kialakítása, melyekre a továbbiakban még visszatérek.

Új technológiai eljárások kidolgozása

Amennyiben a fenti megoldások nem alkalmazhatók, szükségessé válhat a technológia részleges, vagy teljes átdolgozása. Ez a hulladékmentes technológiák megvalósításának műszaki- és gazdasági szempontból legbonyolultabb esete.

A fejlődést ezen a téren — a műszaki feladatok bonyolultságán túlmenően — itt is nehezíti, hogy az eredeti és a hulladékmentes technológia összehasonlítása, értékelése, igen bonyolult, hiszen az előnyöset gyakran áldozatok révén érjük el (pl. kevesebb hulladék képződik, de nő az energiafelhasználás). Itt tehát még fokozottabban jelentkezik az egzakt kiértékelési módszerek hiánya.

Zárt gazdálkodás kialakítása több technológia összehangolásával

Ennek a megoldásnak elve az, hogy az egyik technológia hulladékát a másik technológia hasznosítja és így a nagyobb területi-ipari komplexumok hulladékának mennyisége csökken. Több nyugat-európai országban már évek óta működnek hulladékbörzék, amelyek a tapasztalatok szerint a hulladékoknak mintegy 20—25%-át tudják hasznosítani. Ezen a téren nyilvánvalóan nemzetközi együttműködés is lehetséges.

A nem pazarló technológiák kritikai értékelése gazdasági szempontból

Mint arra már az előző fejezetben több ízben is rámutattam, a technológiák hulladékmentes irányba történő fejlesztése szempontjából, igen lényegesek az olyan értékelési módszerek, amelyek a jelenlegi gazdaságossági számításoknál, mutatóknál szélesebb alapokon nyugszanak. A kívánatos fejlődés legnagyobb kerékkötője ugyanis a megfelelő szemléletmód és ebből fakadóan az olyan kiértékelési módszerek hiánya, amelyek az új technológiákat nem csak a szorosan vett vállalati nyereség nagysága alapján rangsorolják, hanem figyelembe veszik:

— a technológia teljes anyag- és energiamérlegét, beleértve valamennyi alapanyagának energiatartalmát és az azok előállításához szükséges, a földből kitermelendő nyersanyagok mennyiségét;
— az előzőkhöz kapcsolódva a teljes munkaerőráfordítást, a berendezések amortizációját és a környezetvédelmi költségeket;
— továbbá valamennyi környezeti ártalom értékét.

Nyilvánvaló, hogy ma még igen messze vagyunk ilyen szellemű kritikai értékeléstől és ezért úgy vélem, hogy a műszaki területhez hasonlóan ezzel a témakörrel is foglalkoznunk kell.

Nemzetközi együttműködés a nem pazarló technológiák területén

A bevezetésben említett párizsi szeminárium ajánlása alapján az EGB kormányok környezetvédelmi fő tanácsadói 1977 februárjában elfogadtak egy 4 éves munkatervet (project), amelynek keretében

— egyrészt összegyűjtik a legfontosabb nem-pazarló technológiákra vonatkozó jelenlegi ismereteket,
— másrészt támogatják a különböző technológiák analízisére és értékelésére szolgáló módszerek kidolgozását.

A project megvalósítására a szakértők részletes tervet dolgoztak ki, amelyet a fő tanácsadók 1978. februári ülésükön elfogadtak. Az 1979 elején in-

duló közös munkába Magyarország is bekapcsolódik.

Ezzel az együttműködéssel párhuzamosan a Helsinki deklarációt aláíró államok szakértői megkezdték olyan ajánlások kidolgozását, amelyeket egy magasszintű környezetvédelmi tanácskozás fogadna el. Ezen ajánlások között szerepel a nempazarló technológiák terén való nemzetközi együttműködés is. A magyar delegáció — többek között — együttműködést javasolt a nem-pazarló technológia oktatásának terén történő nemzetközi együttműködésre és az ehhez szükséges előkészítő munka a Veszprémi Vegyipari Egyetemen már megkezdődött.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 11.

IRODALOM

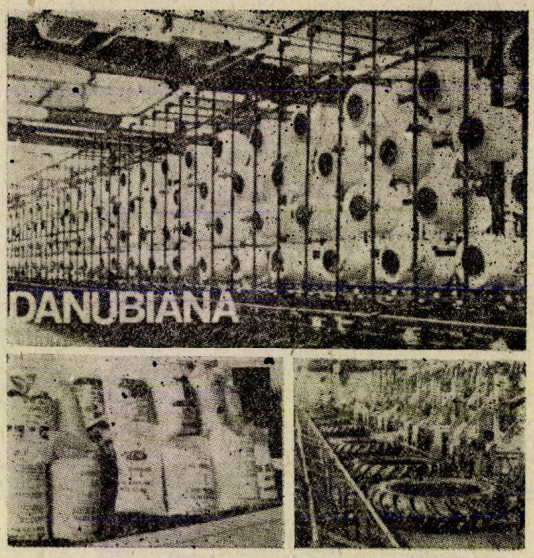
[1] Non-waste technology and production. Pergamon (Oxford) 1978.
[2] Hulladékszegény technológiák konferencia, Budapest, 1978. dec. 11—12.
[3] UNESCO (ECE), ENV/R. 27, 1974. dec. 3.

РЕЗЮМЕ

Автор занимается общей дефиницией и понятием безотходной технологии, некоторыми особенностями применения безотходной технологии в химической промышленности, а также международным сотрудничеством по этой теме.

SUMMARY

The general definition and interpretation of non-waste technology is discussed along with some characteristics of the application of non-waste technology in the chemical industry. International cooperation in this subject is reviewed.



DANUBIANA
KÜLKERESKEDELMI VÁLLALAT

Egy partner, amelyhez bizalommal fordulnak az egész világon.

A termékek széles választékára vonatkozó export program legfőbb jellemzője az áruk jó minősége és az azonnali szállítási készség.

— Műtrágyák: karbamid, ammónium-nitrát, kalcium-ammónium-nitrát, komplex műtrágyák, diammónium foszfát, szuperfoszfát.

— Normál és acélradiál gépkocsi gumiabroncs köpenyek, valamint személygépkocsi belső gumik, traktor, teherautó, ipari és mezőgazdasági jármű gumi köpenyek.

— Műszaki gumicikkek: ékszíjak, meghajtó szíj, szállítószalagok, kis és nagynyomású gumicsövek és tömlők, akkumulátor keménygumi ládák (testek), gumi profilok és préselt tömítések, gépkocsi gumiszőnyeg.

— Feldolgozott műanyag cikkek: PVC granulátum, fólia, lemez, borító, csövek, profilok, sima és hullámosított lemezek, polietilén fóliák, zacskók és zsákok.
Fogyasztási és ipari célra készített áruk (hordók, kannák, kosarak).
Hőformált polisztirol termékek.

— Vegyi szálak: poli-(akril-nitril), poliamid, polipropilén, poliészter, adipinsav, kaprolaktám, cellofán fólia.

— Egyéb vegyi cikkek: nátrium-nitrát, nátrium-nitrit, ammónium-bikarbonát, butanol, metil-acetát, butil-acetát.

DANUBIANA
KÜLKERESKEDELMI VÁLLALAT

202, A. Splaiul Independenței
BUKAREST — ROMÁNIA
Telefon: 49 50 60/POB 3250
Telex: 11489/748/842/10074 danaz r.

Környezetvédelmi kutatások a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszékén

SZEBÉNYI IMRE*

Kutatások áttekintése

A Kémiai Technológia Tanszék alapításától, 1870 óta foglalkozik mind az oktatás, mind a kutatás terén víz-, szennyvízvizsgálatokkal és technológiákkal, a melléktermékek hasznosításával, jóllehet hosszú ideig tevékenységét nem nevezték környezetvédelmi munkáknak [1, 2].

A Tanszék kutatásai a környezetvédelem területén ma elsősorban a vízminőség- és levegőtisztaság-védelemmel kapcsolatosak.

Az elmúlt 15 év munkái az alábbiakban sorolhatók fel:

a vízminőségvédelem terén:

— kőolajfeldolgozóipari szennyvizek vízvizsgálati és technológiai kérdései [3, 4, 5, 6],

— szénsavtermelő gázipar erősen lúgos szennyvizének vizsgálata [7],

— vegyipari szennyvíz arzénmentesítése [8] (Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszékkel közösen),

— petrolkémiai ipar szennyvíz emulzióinak megbontása,

— petrolkémiai ipar szennyvizei szénhidrogén-tartalmának meghatározása és önműködő regisztrálása,

— szulfáttartalmú szennyvizek sótartalmának csökkentése [9, 10, 11],

— az olaj—víz emulziók elektrokémiai megbontása,

— a hazai felszíni vizekben és folyami üledékekben poli-alkilaromás szénhidrogének vizsgálatára alkalmas többlépcsős kromatográfiás elválasztási és tömegspektrometriás azonosítási módszerek kidolgozása (Vízgazdálkodási Kutató Központtal együttműködve).

a levegőtisztaság-védelem terén:

— Diesel-motorok kipufogó gázaiban a szennyezők vizsgálata (Autóipari Kutatóintézettel közösen) [12, 13],

— a füstgázok kéntelenítési lehetőségei [14],

— a különböző típusú aszfaltkeverő berendezések por és szén-monoxid szennyezőinek vizsgálata (Áramlástani Tanszékkel együttműködve),

— a nitrogénipari véggázok nitrogén-oxid-tartalmának kinyerése,

— közvetlen lepárlással nyert benzinek merkaptánmentesítése.

A Tanszék környezetvédelmi kutatásait a közelmúlt és a jelenleg folyó munkák alapján néhány téma ismertetésével mutatom be.

* Budapesti Műszaki Egyetem

Vízminőségvédelmi kutatások

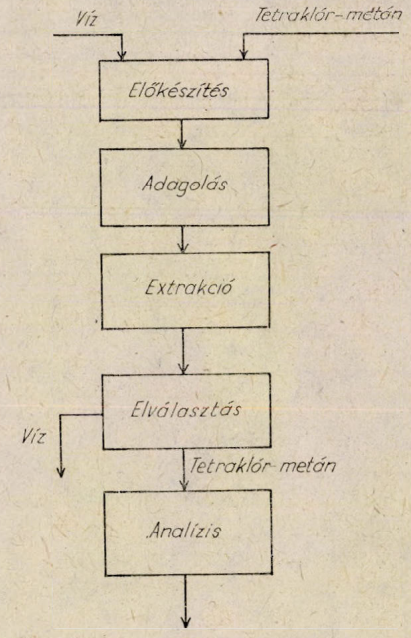
Önműködő mérőműszer készítése vízben oldott szénhidrogének kimutatására [15]

Különböző eredetű vizek (pl. ipari szennyvizek) szerves szennyeződéseinek meghatározására számos módszer ismeretes. Ezeknek részben, vagy egészben automatizált kivitelezésére világszerte egyre több figyelmet fordítanak. A legutóbbi időkig megoldatlan volt azonban a *szénhidrogének* okozta kismértékű (10—100 ppm) szennyezés folyamatos mérése. Kutatásaink megkezdésekor csak félautomatikus műszer elkészítéséről számoltak be a szakirodalomban, a kereskedelemben pedig még az sem volt kapható. Munkánk célja olyan automatikus műszer elkészítése volt, amely vizek szénhidrogén tartalmának nagy érzékenységű — környezetvédelmi célú — meghatározására alkalmas.

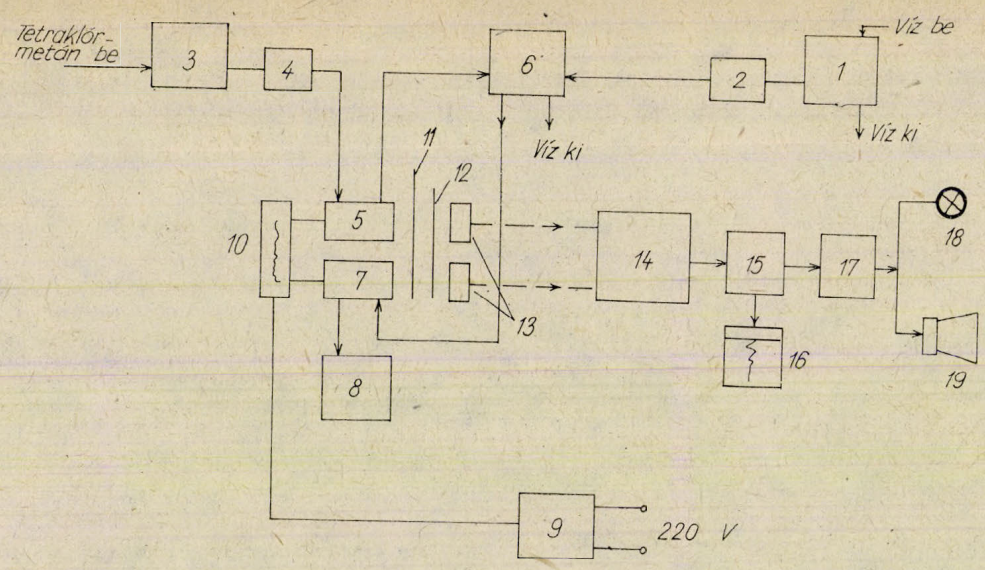
A Tiszai Vegyi Kombinát felkérésére a Kombinát szakembereivel történt közös mérlegelés eredményeként a következő elven működő készülék elkészítését tűztük ki célul:

A vizsgálandó víz szénhidrogén-tartalmát tetraklór-metán segítségével extraháljuk, majd a tetraklór-metános extraktum szénhidrogén-tartalmát infravörös fény abszorpciójával mérjük. A meghatározási módszer blokksémáját az 1. ábrán, a készülék felépítését a 2. ábrán mutatom be.

A vizsgálandó vizet szivattyú szállítja a műszerhez. A mechanikai szennyezéseket két, egyenként három szűrőbetétes vízszűrővel távolítjuk el, me-



1. ábra. Olajtartalom meghatározási módszer folyamatábrája vízben az ASTM—60 szabvány szerint



2. ábra. Szennyvíz olajtartalmát önműködően meghatározó készülék felépítése

1 túlfolyóval ellátott tartály; *2* kapilláris; *3* adagoló tartály; *4* kapilláris; *5* összehasonlító küvetta; *6* extraktor ülepítő; *7* mérő küvetta; *8* gyűjtőtartály; *9* áramforrás; *10* IR fényforás; *11* szaggató; *12* interferencia szűrő; *13* detektor; *14* műveleti erősítő; *15* egyenirányító; *16* regisztráló; *17* komparátor; *18* izzólámpa; *19* kürt

lyek közül az elsőben fémszűrő hálók, a másodikban vászonbetétek vannak elhelyezve. A megszűrt víz túlfolyóval ellátott *1* tartályba jut, ahol a vízfelesleg távozik és a túlfolyó magassága által megszabott állandó magasságú vízszintet állítunk be. Az edény alján elhelyezett *2* kapilláris csövön keresztül egyenletesen folyik a vizsgálandó víz az extraktor adagoló csövébe.

A tároló tartályból a tetraklór-metánt a túlfolyóval felszerelt *3* adagoló tartályba juttatjuk, amelyben a folyadék hidrosztatikai nyomását a túlfolyó magasságának megválasztásával, vagy szabályozásával állítjuk be. Az adagoló tartályból *4* kapilláris csövön keresztül a tetraklór-metán egyenletesen csepeg egy tölcsérbe, ahonnan az optikai rész *5* összehasonlító küvettájába, majd a *6* extraktor adagoló csövébe áramlik. Az extraktorban a tetraklór-metán intenzíven keveredik a vizsgálandó vízzel és oldja annak szénhidrogén-tartalmát. Az extraktorból folyamatosan kilépő tetraklór-metános extraktum a *7* küvettán keresztül a *8* gyűjtőtartályba jut.

A *9* stabilizáló áramforrással működtetett *10* infravörös fényforrásból származó 2 párhuzamos fénynyaláb az *5* vonatkozási és *7* mérőküvettán áthaladva és *11* forgószektorral szaggatva kerül a *12* interferencia szűrőn át a *13* félvezető detektorokba. A detektorok szolgáltatta jeleket *14* precíziós műveleti erősítőblokk erősíti és *15* precíziós egyenirányító egyenirányítja. A differencia jel *16* regisztrálóra és *17* beállítható küszöbszintű komparátorra kerül, amely a küszöbszint túllépésekor *18* izzólámpát, ill. *19* elektromos kürtöt kapcsolva fény ill. hangjeleket szolgáltat, vagy beavatkozó szervet működtet. A készülék érzékenységét úgy állítottuk be, hogy a vízben oldott szénhidrogéneket 5—50 ppm koncentrációtartományban méri.

A meghatározás főbb előnyeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

— folyamatos mérést tesz lehetővé,
— minimális emberi munkaráfordítást igényel,
— a szénhidrogén-tartalmat regisztrálja, így jogvita esetén bizonyítékul szolgálhat,
— a szennyezés adott koncentrációhatár túllépése esetén riasztó jelzést ad,
— a mért adatok további feldolgozásra könnyen továbbíthatók.

A Tiszai Vegyi Kombinát szennyvíztisztító rendszerének vizsgálata

Munkánk egyik célkitűzése az volt, hogy elkészítsük a szennyvíztisztító rendszer matematikai modelljét és alkalmazzuk a rendszerben bekövetkező főbb kémiai folyamatok időbeni lefolyásának leírására, a másik célunk, hogy megvizsgáljuk a szennyvíztisztító üzemben a szerves szennyezők összességének és egyes, a környezetre fokozottan veszélyes anyagok mennyiségének változását.

A szennyvíztisztító rendszer matematikai modelljének elkészítéséhez áramlástani és reakciókinetikai összefüggésekre van szükség. A rendszer egyes elemeinek áramlástani vizsgálati eredményeinek felhasználásával különböző rendű folyamatokat feltételezve, készítettük el a determinisztikus matematikai modellt. Összefoglaltuk azokat az áramlástani és fizikai-kémiai feltételeket, melyek ismerete szükséges ahhoz, hogy a szennyvíztisztító rendszerbe belépő víz összetételének ismeretében kiszámíthassuk a szennyvíztisztító rendszert elhagyó víz összetételét.

A matematikai modell alkalmazásának egyik lehetséges célja az, hogy kezdetben egyetlen technológiai elemre — pl. a biológiai oxidációs rendszerre — alkalmazzuk a lehető legáltalánosabb formában — a bruttó szervesanyag-tartalom változására. Ezt követően kerülhet sor a modell kiterjesztésére egyrészt más technológiai elemekre, másrészt a bruttó szervesanyag-tartalom helyett

egyes vegyületcsoportok, vegyületek koncentrációja időbeni változásának leírására. Ez utóbbi, távolabbi célkitűzést is szolgálta a szennyvizek főbb szerves összetevőinek meghatározására végzett kutatásunk.

A munkát a festékgyárból és az olefingyárból érkező szennyvizek elemzésével kezdtük.

A festékgyári szennyvíz szerves komponenseinek elemösszetétele telítetlen és oxigéntartalmú vegyületek jelenlétére utalt, melyek átlagmolekulasúlya 220. A szerves fázist zeolitos kezeléssel, kicsapással és mélyhőmérsékletű desztillációval frakciókra osztva vizsgáltuk tovább, főként infravörös spektroszkópiai és gázkromatográfiás módszerekkel.

Megállapítottuk, hogy a mintavétel idején a kisebb (átlagosan 92) molekulasúlyú anyag csaknem kizárólag aromás szénhidrogénekből áll, melyek egyedi összetevőit is meghatároztuk. A nagyobb molekulasúlyú (átlagosan 385) frakció telített jellegű, oxigént is tartalmazó vegyületekből áll. Az anyag főtömegét alifás észterek alkotják.

Az olefingyári szennyvíz elsősorban olefineket és aromásokat tartalmaz; a heteroatomot tartalmazó vegyületek közül meg kell említeni a telítetlen karbonsavakat és kéntartalmú vegyületeket, melyek elsősorban a nagyobb molekulasúlyú frakcióban fordulnak elő.

A szennyvíztisztító üzem minden műveleti egységében megvizsgáltuk a szennyvizek bruttó szervesanyag-, fenol-, szulfid- és policiklusos aromás szénhidrogén-tartalmát. A vizsgált policiklusos aromás vegyületek a következők voltak: pirén, fluorantén, 3,4-benzpirén, 1,2-benzantracén, 3,4-benzfluorantén, 10,11-benzfluorantén, 11,12-benzfluorantén, perilén, indenopirén, 1,12-benzperilén.

A tisztított szennyvíz a mintavétel idején — hasonlóan a több éves tapasztalatokhoz — megfelelt az előírások szerinti követelményeknek. A policiklusos aromástartalom is igen alacsony, annak ellenére, hogy a tisztításra kerülő szennyvízben még sok ilyen vegyületet mutattunk ki.

Petrolkémiai ipari szennyvíz-emulzió megbontása

A Tiszai Vegyi Kombinát 25 000 t etilén/év kapacitású ún. régi benzinpirolízis üzeme még nem működött, amikor a tervezett gyár szennyvizének kérdésével elkezdtünk foglalkozni. 1963-ban az Országos Tervhivatal Beruházási Irodája megbízásából elkészítettük a tervezett gyár beruházási programjának technológiai felülvizsgálatát. Ebben a bírálatban felhívtuk a figyelmet arra, hogy ha a tervezett módon épül meg az üzem, akkor elkerülhetetlen módon súlyos szennyvízproblémák merülnek majd fel, makacs olajos emulzió keletkezése miatt.

A TVK szakembereivel folytatott tárgyalásokon és kutatási jelentéseinkben ismételten rámutattunk, hogy habkolonnában történő vizes mosás helyett cirkulációs olajos hűtésre kellene áttérni, ezáltal az emulzió képződését meg lehetne előzni. Ugyanis a habkolonnában kondenzálódó nagyforrpontú aromás jellegű pirolízis-olajat nagyon nehéz a víztől elválasztani. Olajos hűtés és mosás esetén viszont vízmentesen lehet a pirolízis-olajat cseppfolyósítani és nem keletkezik nehezen megbontható emulzió. A javasolt átalakításra nem került sor, és az üzem elkészültétől leállásáig mindvégig olyan szennyvíz keletkezett, mely gyakran néhány ezer mg/l olajat tartalmazott emulzió formájában. Az olajcseppek átmérőjét tized μm nagyságrendűnek, az olajos fázis sűrűségét kb. 1 g/cm^3-nek találtuk. Az ilyen emulzió rendkívül stabil, nehezen bontható meg.

Kutató munkánk során vizsgáltuk az olajos szennyvíz tisztításának lehetőségét és kísérleteink alapján a következő sémát javasoltuk:

Az első művelet mechanikai olajfogás legyen ülepítéssel, ezután vegyszeres derítés következzen vas-hidroxid segítségével, melyet újabb ülepítés követ. Ezt a sorrendet az indokolja, hogy a szennyezett víz a finoman diszpergált olajcseppek mellett jelentős mennyiségű durván diszpergált kis- és nagysűrűségű folyékony szénhidrogént is tartalmaz, amely ülepítés során részben az előülepítő aljáról lecsapolható, részben mechanikai úton lefölözhető a víz felületéről. Az ezután következő vas-hidroxidos derítéskor az emulgeált mikroszkopikus méretű olajcseppek a nagyfelületű vas-hidroxid pelyheken adszorbeálódnak, majd a végső ülepítőben a vízhez képest most már jelentős sűrűségkülönbségük és az emulziócseppekhez képest lényegesen nagyobb szemcseméretük következtében viszonylag gyorsan leülepednek, vagyis a víztől könnyen elválaszthatók. Az így derített víz ezután eleveniszapos berendezésben tisztítható tovább, amiről kísérleti úton meggyőződtünk. 1971-ben derített vízmintát adtunk át a TVK szennyvíztisztító üzemének, ahol leboratóriumi eleveniszapos berendezésben házi szennyvízhez keverve biológiai úton bonthatónak találták. Ez a vizsgálat 13 napig tartott és az eleveniszapból vett minta mikroszkópos vizsgálata azt mutatta, hogy a mikroélet virulens.

Az előző eredmények alapján 1971-ben előtervet dolgoztunk ki szennyvíztisztító üzem létesítésére, melyben a főbb műtárgyak legfontosabb adatait és a segédanyag felhasználását is ismertettük.

Javaslatunk akkor még nem valósult meg, de ismeretes, hogy a TVK jelenlegi olefingyárának szennyvíztisztító üzeme lényegében az általunk javasolt technológia szerint eredményesen működik.

Az említett vizsgálatokkal párhuzamosan, másirányú kísérleteket is végeztünk a TVK olajemulziót tartalmazó szennyvizével. Az olefingyár műszaki vezetőinek az volt a kérése, hogy olyan megoldást keressünk, melynek ipari realizálásához a lehető legkevesebb új berendezés szükséges és a vállalat saját eszközeivel megépíthető. Emellett arra kellett törekedni, hogy az eljárás során ne keletkezzék iszap, vagy más hulladék és lehetőleg folyamatos működésű legyen.

A feladat megoldására kezdetben a Tanszéken előállított mesterséges emulziókkal, később a TVK-ból felhozott emulziós szennyvizekkel végeztünk kísérleteket. Egy rövid közlemény [16] adta az ötletet, hogy a megbontandó emulziót eltérő

elektródpotenciálú szemcsék (pl. fémgranulátumok) keverékéből készített tölteten folyamatosan átvezetve kíséreljük megbontani. Ekkor a töltéssel rendelkező emulziócseppek a tölteten áthaladva lerakódnak az ellentétes töltésű szemcsés anyagon. Külső áramforrás alkalmazására nincs szükség. Az emulzióbontás folyamatos, és nincs különleges készülékigénye.

Első lépcsőben üvegkészülékekben olyan speciális töltetet kísérleteztünk ki, amely az emulziót megbontotta, másrészt a koagulált olajcseppeket regenerálhatóan szűrhetővé tette. Meghatároztuk a töltetes oszlopokon történő olaj/víz típusú emulzióbontás és szűrés legkedvezőbb paramétereit (töltet, térsebesség, hőmérséklet, pH stb.).

Második lépcsőben vasszerkezetű, kb. 100 l/h kapacitású kísérleti berendezést készítettünk, amelynek működését az üzemben felszerelve több hetes kísérletsorozattal vizsgáltuk. A berendezés az összekötő, kerülő és mintavevő vezetékrendszeren, csapokon, szelepeken és áramlásmérőkön kívül két fő részből tevődik össze:

1. Emulzió-bontó készülék speciális töltettel. A töltetkosár átmérője 280 mm, magassága 200 mm, térfogata 12,3 l volt. A töltet olcsó, könnyen beszerezhető anyagokból készült.

2. Szűrő készülék pernye és/vagy egyéb töltettel; a töltetkosár méretei: átmérő 192 mm, magasság 165 mm, térfogat 4,7 l.

A szennyvízemulziót a bontó és az utána kapcsolt szűrőkészülékeken folyamatosan átvezetve az üzemben olyan tisztaságú vizet kaptunk, amely a gyakorlatban csak oldott szénhidrogéneket tartalmazott és biológiai tisztításra alkalmas volt.

A berendezés után az eredetileg több ezer mg/l emulzió formájában és oldott állapotban jelenlevő olajtartalom néhányszor 10 mg/l koncentrációra csökkent és csak oldott formában fordult elő. Az elfolyó víz optikailag átlátszó volt. A töltet élettartama csak közelítő számítással határozható meg, de valószínű, hogy egységnyi töltettérfogat több mint 100 000 térfogategység emulziós víz megbontására elegendő.

A szűrőtöltet túlhevített kisnyomású vízgőzzel sokszor regenerálható úgy, hogy a keletkező kondenzátumban az úgynevezett kátrányos (olajos) rész és a víz két fázisra különül és egyszerűen szétválasztható.

A folyamatos töltetes szennyvízemulzió bontó és szűrőkészülék alkalmas makacs emulziós, nagy olajtartalmú szennyvizek tisztítására. Egyszerű és aránylag kisméretű, üzemeltetéséhez kisnyomású túlhevített vízgőzre van szükség. Működése során nem keletkezik további hulladékanyag.

Szulfáttartalmú szennyvizek tisztítása elektrokémiai úton

A Tanszéken folyó környezetvédelmi vonatkozású elektrokémiai kutatások a szulfáttartalmú szennyvizek környezeti ártalmának elkerülését célozták. A vizsgált műszaki megoldás lényegét és elvét konkrét példával szemléltetjük:

— a kohászati féltermékek kénsavas revétlenítésénél (pácolásánál) nagy mennyiségű, savanyú *vas-szulfát* hulladék oldat keletkezik. Ennek meszes semlegesítése, vagy a heptahidrát kikristályosítása mindmáig nem bizonyult kielégítő megoldásnak különféle műszaki-gazdasági okok miatt,

— a viszkóz műselyemgyártás fonófürdőjében *nátrium-szulfát* keletkezik a szálképző folyamatban. Ez dekahidrát — glaubersó — formájában könnyen elkülöníthető a szálképző közegtől, de a só elhelyezése kellő igény hiányában szintén megoldatlan. A dekahidrát költséges vízmentesítése az elhelyezés kérdését csak részben oldja meg.

Az említett és több, ahhoz hasonló technológiai eljárás közös eleme, hogy kénsavat használunk fel és a reagáló savval egyenértékű szulfátsó képződik. A környezeti ártalmat e sónak az a — gyakran igen tetemes — hányada okozza, melynek értékesítésére kereslet hiányában nem talál módot a savat felhasználó technológiák hasznosítója, és ezért az elfolyó szennyvizekbe kerül. Ismeretes, hogy a szennyvizek sótartalmát a vízügyi előírások akkor is korlátozzák, ha nem közvetlenül káros sót tartalmaz a szennyvíz.

A szulfáttartalmú szennyvizek tisztításának egyik megoldása a szulfátsók elektrokémiai megbontása, a kénsav regenerálása. Ennek menete a következő lépésekkel fejezhető ki.

a) A kénsavat fogyasztó technológiák, mint ismeretes, szulfátsó képződésére vezetnek:

$$MeO + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2O.$$

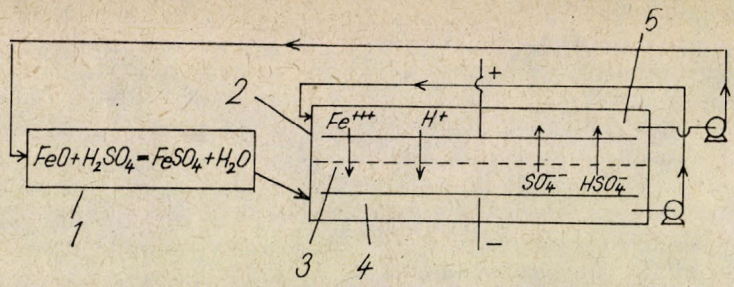
Itt Me általában fémet jelent (nem feltétel, hogy az kétértékű legyen), MeO pedig olyan bázikus komponens általános kifejezése, melynek kénsavval történő reagálása a technológia kulcslépése. MeO a vas pácolása esetében maga a wüsztit, a szálképzésnél pedig az alkáli-cellulóz tioalkoholát szubsztituense.

b) A szulfátsó vizes oldatának elektrolízise kénsavat és általánosságban fémet eredményez:

$$MeSO_4 + H_2O = Me + H_2SO_4 + 0{,}5\ O_2.$$

Megjegyzendő, hogy ez a „fém" a műszálgyártáshoz kapcsolódó nátrium-szulfát elektrolízisnél a katódon fejlődő hidrogén. A regeneráló elektrolízis és az alaptechnológia (pl. vas pácolása kénsavval) műveleti összekapcsolása szerencsés megoldás a környezetvédelem számára. Az összekapcsolás nemcsak környezetvédelmi, hanem gazdasági szempontból is előnyös lehet, mert regenerált kénsavon kívül más értékes terméket is nyerünk, pl. a pácoláshoz kapcsolódó elektrolízis esetében nagytisztaságú katódvasat, a műszálgyártáshoz csatlakozó savregenerálásnál pedig nátronlúgot. Előbbi a kohászati iparágakban előnyösen értékesíthető, pl. nemesacél ötvözetek gyártásánál, az utóbbi pedig közvetlenül az alaptechnológiában hasznosítható az alkálicellulóz előállítására, a hemicellulóz kioldására.

A regenerálás és az alaptechnológia műveleti kapcsolásának elvét a 3. ábra vázlatszerűen szemlélteti a pácolás-elektrolízis technológiai körfolyamat példáján. Az *1* pácoló reaktorban képződött



3. ábra. Pácolás-kénsavregenerálás körfolyamata

1 pácoló reaktor; *2* elektrolizáló egység; *3* diafragma; *4* katódtér; *5* anódtér

oldott vas-szulfátot a *2* elektrolizáló berendezés *4* katódterébe tápláljuk folyamatosan, ezt a *3* diafragma választja el az *5* anódtértől. Miután az oldat a katódtéren végigáramlott és a szulfátsó kationjainak nagy része levált a katódra, a diafragma anódoldalán újra betápláljuk a cellába és az ismételt átáramlás során a kénsav anódosan regenerálódik. Ezt követően a véganolit, azaz a regenerált sav visszaáramlik a pácoló reaktorba, miáltal a technológiai kör zárul. A szálképző oldat (ún. „fonófürdő") hasonló körfolyamatban vesz részt a regenerálás alkalmazása esetén.

A kénsav felhasználásával járó technológiának — mint látható — az elektrolízissel történő műveleti egyesítése a technológiát (pl. pácolás, műszálgyártás) az elektrolízis műveletének egyik lépésévé, az alaptechnológiai berendezést pedig az elektrolizáló tartozékává teheti, amely fontos környezetvédelmi célokat szolgálhat különösen ott, ahol nincsen nagy kapacitású befogadó a szulfáttartalmú szennyvíz számára.

Levegőtisztaság-védelmi kutatások

Nitrogénipari véggázok nitrogén-oxidtartalmának kinyerése

A vegyipari üzemek légszennyezésének csökkentésére újabban hulladékszegény adszorpciós recirkuláltató technológiákat fejlesztettek ki Amerikában. Hatékony saválló zeolit (molekulaszűrő) adszorbensek alkalmazásával a salétromsav- és kénsav-üzemi véggázok nitrogén-oxid- ill. kéndioxid-tartalmát kinyerik és recirkuláltatják. Ilymódon nemcsak az üzem környezetszennyezését tudják megszüntetni, hanem a kinyert komponensek recirkuláltatása következtében az üzemek termelése is megnövekszik. Megoldották zeolit-adszorbensek felhasználásával klór-alkálielektrolízis üzemekben a higanyszennyezés csökkentését is.

Tanszékünk a hazai természetes alapú saválló zeolit-adszorbensek alkalmazásában szerzett korábbi tapasztalatok felhasználásával, a Nehézipari Minisztérium felkérésére vizsgálatokat kezdett ezeknek az anyagoknak hasonló környezetvédelmi célokra történő hasznosítására. Első közelítésben a hazai zeolitok nitrogén-oxid, kén-dioxid és hidrogén-klorid adszorpcióját tanulmányoztuk. Alkalmas kémiai kezelésekkel a felhasznált nyersanyag nitrogén-oxid adszorpcióját többszörösére növeltük és kéndioxid-adszorpcióját is javítottuk.

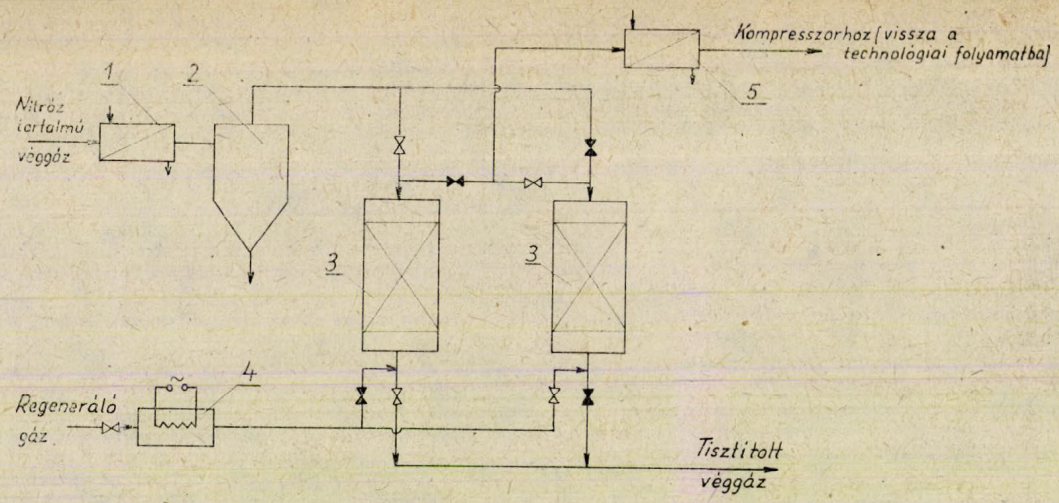
A legjobb adszorpciós sajátságokat mutató termékeket dinamikus körülmények között (áramló rendszerben) minősítettük. Megállapítottuk, hogy laboratóriumi körülmények között az ezekből az anyagokból képzett adszorpciós oszlopokon nitrogén-dioxidra vonatkoztatva 4 s% körüli, kén-dioxidra vonatkoztatva 5 s% feletti áttörési kapacitást* érhetünk el. Ez többszörösen meghaladja a korábban rendelkezésre álló szilikagél adszorbenssel elért áttörési kapacitásokat. Az oszlopok termékében a szennyezési szint 10 ppm alá csökkenthető.

A salétromsav üzemi véggázok nitrogén-oxid-tartalmának recirkuláltatására a hazai természetes zeolit-bázison kifejlesztett adszorbens felhasználásával kialakított módszerünket a Tiszai Vegyi Kombinátban üzemi körülmények között is tanulmányoztuk 30 kg adszorbens-töltetű oszloppal. Megállapítottuk, hogy a módszer üzemi körülmények között is eredményesen alkalmazható. Az üzemben rendelkezésre álló meleg, nagy nitróz-tartalmú gázzal végzett regenerálás után 3 s% körüli áttörési kapacitásértékek adódtak.

Az adszorpciós véggáztisztítás üzemi vizsgálatához készített kísérleti berendezés kapcsolási rajzát a 4. ábrán mutatom be. A nitróz-tartalmú véggáz a *2* jelű cseppfogón keresztül váltakozva a *3* jelű molekulaszűrőt tartalmazó egyik adszorberbe jut, ahonnan a véggáz tisztítva távozik. A regeneráló gáz miután a *4* jelű hevítő kemencében felmelegedett, az adszorberen végighalad és a nitrogén-oxidokkal együtt az *5* jelű regeneráló-gáz hűtőn keresztül jut vissza a technológiai folyamatba.

Vizsgálataink azt is mutatják, hogy a hazai természetes-zeolit bázison a víznél nagyobb molekulák megkötésére alkalmas adszorbensek is előállíthatók. Ismeretes, hogy a szárítóadszorbensek előállítása már több éve folyamatban van. Az újfajta adszorbensekkel fontos környezetvédelmi feladatokat, pl. a vegyipari véggázok tisztítását csak hazai források igénybevételével is a korábbiaknál korszerűbb módon, a kinyert komponensek recirkuláltatásával, értékesítésével oldhatjuk meg. A technológia — hangsúlyozni szeretném — nemcsak megakadályozza a nitrogén-oxidok kijutását a légtérbe, hanem vissza is nyeri az értékes nitrogén-oxidokat. Ez lényeges előnyt jelent azokhoz a

* Az áttörési pontig megkötött nitrogén-oxidok mennyisége az aktív adszorbens súlyára vonatkoztatva, súlyszázalékban.



4. ábra. Az adszorpciós véggáztisztítás üzemi vizsgálatához készített kísérleti berendezés kapcsolási rajza

1 véggáz hűtő; *2* cseppfogó; *3* adszorberek; *4* regenerálógáz hevítő kemence; *5* regenerálógáz hűtő

technológiákhoz képest, amelyek ugyan megakadályozzák a nitrogén-oxidok légtérbe jutását, de például nitrogénné alakítják a nitrogén-oxidokat, s így ezekből a nitrogén-oxidokból nem lesz salétromsav. (E témáról részletesebben a Magyar Kémikusok Lapjában külön is beszámolunk [17]).

Tüzelőolajok égési tulajdonságainak vizsgálata

E munkánk két területre, a párologtatós és a porlasztásos olajégők égési folyamatainak vizsgálatára és a környezetszennyezés kiküszöbölési lehetőségeire terjedt ki [15, 16, 17].

Olajtüzelés esetén a három fő levegőszennyező komponens a kén-dioxid, a nitrogén-oxidok és a korom. Az $SO_2 \rightleftharpoons SO_3$ egyensúlyt kisebb légfelesleggel lehet a kevésbé korrozív SO_2 irányban eltolni, a nitrogén-oxidok képződésének visszaszorítására is ez az egyetlen kézenfekvő lehetőség. A kormozás azonban a szóba jöhető légfelesleg intervallumon belül a légfelesleg csökkentésekor nő. Ezért azzal a legkisebb légfelesleg tényezővel kell üzemeltetni a tüzelőberendezést, amelynél a kormozás értéke még a megengedett érték alatt marad. Energiagazdálkodási szempontból is ez a kedvező.

Munkánk első részében a párologtatós olajégők kormozásának a tüzelőolaj összetételétől, átlagos molekuláris forrpontjától és az alkalmazott légfölöslegtől való függését vizsgáltuk háromszintes teljes faktortervvel. Eredményeinket regressziós módszerrel értékeltük. Azt találtuk, hogy a fajlagos kormozás (mg korom/kg olaj) legerősebben a tüzelőolaj szén/hidrogén arányától függ (exponenciálisan), az átlagos molekuláris forráspont hatása gyengébb (gyenge lineáris függés), a légfeleslegtől való függés pedig másodfokú [18].

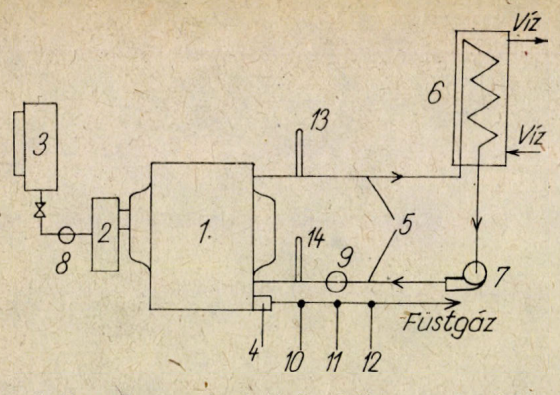
Munkánk második részében a kormozás adalékolással történő csökkentésének lehetőségét vizsgáltuk. Párologtatós olajégőkben a jó párolgási tulajdonságú és katalitikus hatású adalékoktól remélhető kormozáscsökkentő hatás. A kormozáscsökkentő hatás jellemzésére a munka első részében kidolgozott modell együtthatóinak változását használtuk. Legeredményesebb adalékok a ferrocén (diciklopentadienil-vas II) és a ciklopentadienil-mangán-trikarbonil voltak [19].

Porlasztós olajégők esetében mérőrendszert fejlesztettünk ki az adalékok hatásának vizsgálatára. A legerősebben ható két faktor ebben az esetben a légfelesleg és az olajcsepp-halmaz közepes átmérője (az ún. porlasztási finomság). A porlasztási finomság a porlasztó nyomásának fokozásával javítható, a légfelesleg a torlótárcsa beállításával reprodukálhatóan szabályozható. Ilyen körülmények között tüzelőolajjal felvettük az égő karakterisztikáját, azaz különböző porlasztási nyomások esetén a fajlagos kormozásnak a légfeleslegtényezőtől való függését. Azt találtuk, hogy adalékolatlan tüzelőolaj esetén a karakterisztika fél-logaritmikus koordinátarendszerben minden nyomáson lineáris. A karakterisztika felvétele után az egyes nyomásokon megismételtük a méréssorozatot adalékolt tüzelőolajjal is. A karakterisztikus görbék helyzetének és meredekségének változása jól jellemzi az egyes adalékok hatékonyságát. Legeredményesebben a mangán-oleáttal és a ciklopentadienil-mangán-trikarbonillel tudtuk a fajlagos kormozást csökkenteni. A mérőberendezés vázlatát az 5. ábrán mutatom be [20, 21].

A fenti témákon keresztül egyrészt bemutatni kívántam azt, hogy az elmúlt időszakban milyen kutatási, vizsgálati igények merültek fel a Tanszék iránt a környezetvédelem terén, másrészt, hogy milyen témákban milyen módszerekkel, milyen eredményeket értünk el.

Kutatómunkánk fontos feladatát képezte és képezi jelenleg is a konkrét tudományos és műszaki fejlesztési feladatok eredményes megoldásán túlmenően, hogy a környezetvédelmi témák elősegítsék oktatómunkánkat mind a mérnökképzés, mind a mérnöki továbbképzés terén.

A Tanszék munkatársai közül *dr. Vajta László* egyetemi tanár, *dr. Siklós Pál* és *dr. Sütő József*



5. ábra. Porlasztós olajégő mérőberendezés vázlata

1 kazán; *2* olajégő; *3* olajtartály; *4* füstgázelvezető csonk; *5* kazánvíz be- és kivezető csőrendszer; *6* vizes hőcserélő; 7 keringető szivattyú; *8* olajmennyiség mérő; *9* vízóra; *10* füstgáz-hőmérséklet mérő; *11* korom mintavevőhely; *12* füstgáz-mintavevőhely; *13* kilépő víz hőmérsékletének mérése; *14* belépő víz hőmérsékletének mérése

egyetemi docensek, *dr. Adonyi Zoltán, dr. Szepesy László, dr. Steingaszner Pál* és *dr. Vámos Endre* c. egyetemi docensek, *dr. Kerti József* tud. tanácsadó, *dr. Klopp Gábor* tud. főmunkatárs, *dr. Czencz Mária, dr. Jécsai László, dr. Hille Martinné, dr. Horváth Ernőné, dr. Keszthelyi Károly, dr. Kiss László* és *dr. Pálmai György* egyetemi adjunktusok, *dr. Kálmán János, dr. Tátrai Ferenc* egyetemi tanársegédek és *Vida László, Réder Zsuzsanna* tudományos s. munkatársak foglalkoztak a közleményben említett témákkal.

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 20.

IRODALOM

[1] *Móra L.:* A Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszék százéves története, Budapest, 1975.
[2] *Szebényi I.:* Kémiai Technológia Tanszék. A Budapesti Műszaki Egyetem Emlékkönyve. 67. old. Budapest, 1972.
[3] *Vajta L.—Szebényi I.—Horváth M.—Vermes E.:* Periodica Polytechnica Chem. Eng. *10*, 309 (1966).
[4] *Vajta L.—Szebényi I.—Vermes E.:* Periodica Polytechnica Chem. Eng. *11*, 235 (1967).
[5] *Vajta L.—Pálmai Gy.—Vermes E.—Szebényi I.:* Periodica Polytechnica Chem. Eng. *15*, 263 (1971).
[6] *Hille E.—Vajta L.—Szebényi I.:* Kémiai Közlemények *44*, 21 1975.
[7] *Szebényi I.—Horváth E.:* Vegyipari szennyvizek és levegőszennyezés *1*, 1. sz. 7. (1968).
[8] *Holló J.—Szebényi I.—Tóth J.—Vermes E.—Illényi T.:* Periodica Polytechnica Chem. Eng. *12*, 283 (1968).
[9] *Kerti J.:* MKL *25*, 25 és 67 (1970).
[10] *Kerti J.:* SEP Pollution 72; Bozze di Stampa Padova, 1972.
[11] *Kerti, J.:* Galvano organo, *44*, 77 (1975).
[12] *Sütő J.—Czencz M.—Szebényi I.:* Ropa a Uhlie *16*, 385 (1974).
[13] *Czencz M.—Sütő J.—Szebényi I.—Szabó O.:* Periodica Polytechnica Chem. Eng. *21*, 103 (1977).
[14] *Adonyi Z.:* MKL *33*, 57 (1978).
[15] *Kiss L.—Siklós P.—Kálmán J.—Zoránvi, D.:* Eljárás vizes oldatok szénhidrogén tartalmának meghatározására 1977. VIII. 8. BU 857 (Szabadalmi bejelentés).
[16] Chemical and Engineering News *46*, No. 41. 66—67 o. (1968).
[17] *Klopp G.—Sütő J.—Szebényi I.:* MKL sajtó alatt.
[18] *Keszthelyi K.—Tátrai F.—Vámos E.—Elek I.:* Energiagazdálkodás, *15*, (9), 412 (1974).
[19] *Vámos E.—Elek I.—Keszthelyi K.—Tátrai F.:* Energiagazdálkodás, *15*, (10) 464 (1974).
[20] *Keszthelyi K.—Tátrai F.—Vámos E.—Elek I.:* Energiagazdálkodás, *16*, (8—9) 373 (1975).
[21] *Keszthelyi K.—Tátrai F.—Vámos E.:* Periodica Polytechnica Chem. Eng. *21*, 79 (1977).

РЕЗЮМЕ

Автором дан обзор об исследованиях по защите окружающей среды, выполненных на Кафедре в первую очередь в области испытаний воды и сточных вод, технологий очистки воды, охраны чистоты воздуха и использования побочных продуктов. Подробно описаны некоторые темы исследований последних лет, в частности: авторматический прибор изготовленный для открытия углеводородов растворенных в воде, испытание системы очистки сточных вод Тисайского Химического Комбината, разложение эмульсии сточных вод нефтехимической промышленности, снижение содержания соли в сточных водах содержащих сернокислые соли, извлечение содержания окисей азота из отходных газов азотной промышленности, исследование свойств горения нефтетоплив.

SUMMARY

Environmental research activities of the Department are reviewed. Main fields of research were water- and waste water analyses, technologies of waste water treatment, air pollution control and utilization of by-products.

Some of the research projects carried out recently are also described in detail: Construction of an automatic instrument for detection and monitoring hydrocarbons dissolved in water; Study of the waste-water system of the Tisza Chemical Complex (Tiszai Vegyi Kombinát); Breaking of petrochemical wastewater-emulsion; Cleaning of sulphate-containing wastewaters; Recovery of the NO_x content of nitric acid plant tail gases; Study of the combustion properties of heating oils.

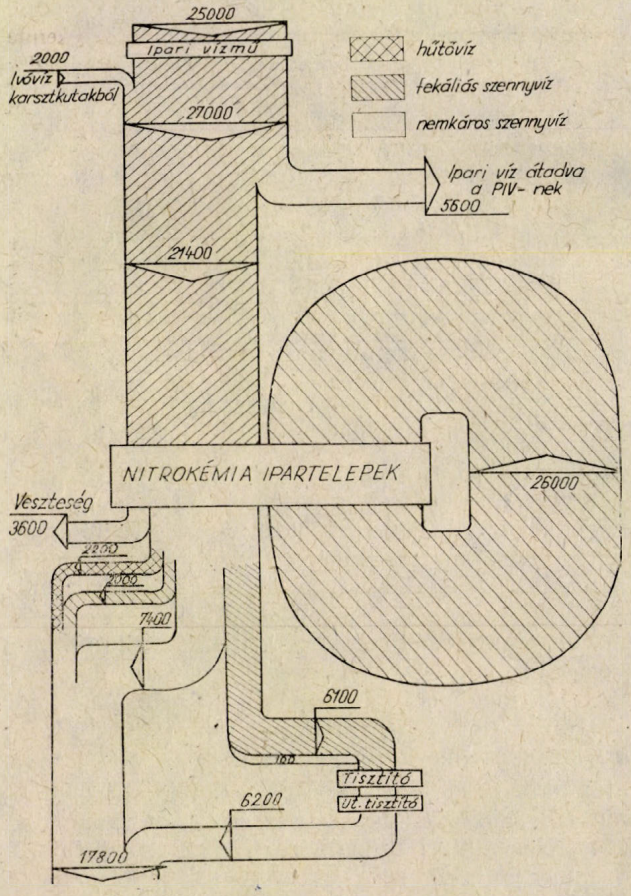
Környezetvédelem a Nitrokémia Ipartelepeknél

HARSÁNYI IMRE*
DAMJÁN JÁNOS*
KOLONICS ZOLTÁN*

A Nitrokémia Ipartelepek Fűzfőgyártelepen 1928-ban kezdte meg üzemszerű termelését. A felszabadulást követően 1950-ben fejeződött be a gyár újjáépítése, majd megindult az egyre nagyobb ütemű fejlesztése. Napjainkban több mint 300 termékféleséget állít elő és a termelési értéke meghaladja az évi 4 milliárd forintot.

A környezetvédelmi tevékenység, s ezen belül a szennyvizek és a véggázok tisztításával, valamint a hulladékok megsemmisítésével kapcsolatos kutatások a 60-as évek elején indultak meg szervezett formában a Nitrokémiánál. Mivel a gyár az ország legjelentősebb üdülőkörzetében, a Balaton mellett helyezkedik el, a kutatások és az ezek nyomán megszületett intézkedések elsősorban a Balaton védelmét szolgálták.

A környezetvédelem területén a Nitrokémiánál eddig elért jelentősebb eredmények a következők.



1. ábra. A Nitrokémia Ipartelepek vízforgalmi vázlata (1978)

* Nitrokémia Ipartelepek, Fűzfőgyártelep

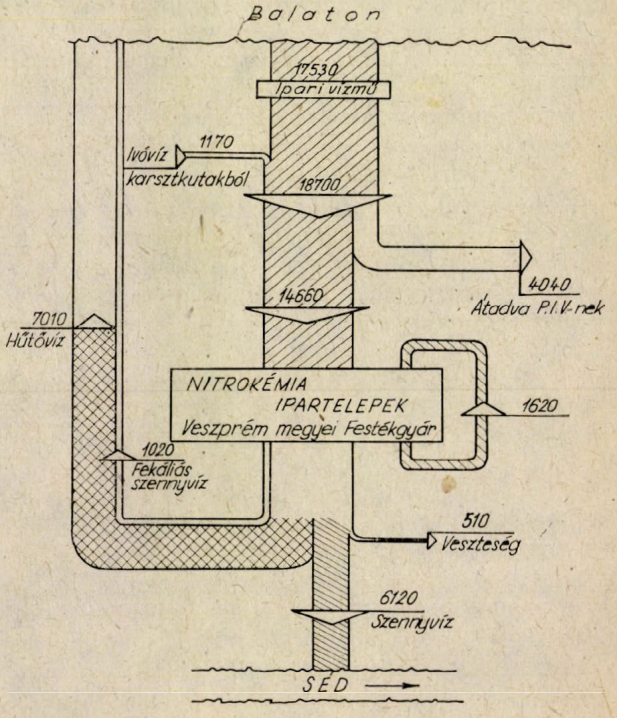
Vízgazdálkodás, szennyvíztisztítás

A Nitrokémia Ipartelepek vízforgalmi diagramját az 1. ábrán láthatjuk. Mint az az ábrából kitűnik, a gyár iparivíz-ellátását a Balatonból, ivóvíz-ellátását pedig karsztkutakból oldják meg. Szennyvize a mintegy 200 km hosszú Séd—Nádor és Sió-csatornákon keresztül a Dunába folyik.

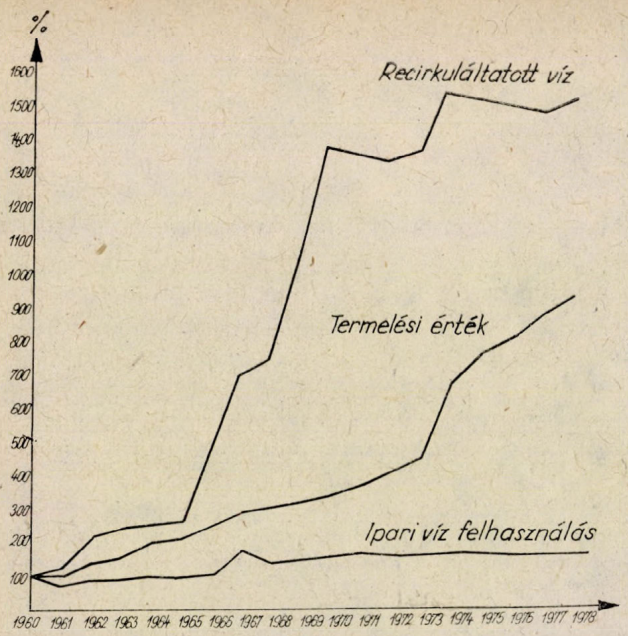
A környezetvédelmi fejlesztések megkezdésekor a vállalat vízgazdálkodását a 2. ábra tükrözi. Az 1. és 2. ábra összevetéséből szembetűnően megmutatkoznak azok a hatalmas változások, melyek az évek során a fejlesztési munkák eredményeként bekövetkeztek. A fejlesztési munkák kapcsán az alábbiak valósultak meg:

— Fokozatosan kiépítettük a recirkulációs vízhálózatot, melynek eredményeként 1960 óta a frissvíz-felhasználás mindössze 20%-kal emelkedett annak ellenére, hogy ugyanezen időszak alatt a vállalat termelése mintegy kilencszeresére nőtt. A vízfelhasználás és a termelési érték százalékos alakulását a 3. ábrán láthatjuk.

— A gyárhoz tartozó lakótelep fekáliás szennyvizének kezelésére új tisztítóberendezést létesítettünk. A gyártelepi fekáliás szennyvíz tisztítására korábban elavult túlterhelt berendezés szolgált. A tisztítóberendezéshez kapcsolódó szivattyúállomás segítségével a tisztított szennyvizet a Séd-patakba átemeljük, mely a



2. ábra. A Nitrokémia Ipartelepek vízforgalmi vázlata (1960)



3. ábra. A termelési érték és a vízfelhasználás százalékos alakulása (1960—1978)

a Sió- és a Nádor-csatornákon keresztül a Dunába folyik.

— Szivattyúállomást létesítettünk a Balatonba folyó tiszta hűtő- és csapadék vizek Séd-patakba történő átemelésére. Ezzel elértük, hogy a gyárból semmiféle víz nem folyik a Balatonba. Így a Balaton véletlen szennyezésének veszélyét is elkerülhetjük.

— A vállalatnál új csatornahálózatot építettünk ki, s ezzel lehetővé vált, hogy a — korábban a fő gyűjtőcsatornába összefolyt — napi 13 500 m^3 szennyvízből 7400 m^3 „nem káros, használt vizet" leválasszuk. A nem káros, használt vizet, mely csak szervetlen savakat, ill. sókat tartalmaz, részleges semlegesítés után folyamatosan a Séd-patakba engedjük. A szennyvíz teljes semlegesítése a patakban megy végbe, mivel jelentős mennyiségben tartalmaz hidro-karbonátokat.

— Kidolgoztuk a nem káros szennyvíz leválasztásának eredményeként a napi 6100 m^3-re csökkent ipari szennyvíz tisztítási technológiáját és ennek alapján megterveztük a hozzá szükséges tisztítóberendezést.

A szennyvíztisztító berendezés hatásos működésének elősegítése érdekében a következőket valósítottuk meg:

— Módosítottuk azon termékek előállítási technológiáit — többek között a nitrobenzol, nitro-etilbenzol, ioncserélő műgyanták technológiáit —, amelyeknél nehezen tisztítható szennyvizek keletkeztek. A nitrobenzol és a nitro-etilbenzol előállításánál lényegében azonos megoldást alkalmaztunk: a nitrálást követően a hulladéksavtól elválasztott nyers nitrotermékeket kevés 40%-os lúgoldattal és szilárd szódával kezeljük, melynek hatására a szennyezőanyagok csapadék formájában maradéktalanul leválnak. A csapadékot ezután szűréssel eltávolítjuk és elégetjük. Korábban a nyers nitrotermékek tisztítását vizes mosással végezték, s így jelentős mennyiségű szennyvíz keletkezett.
Az ioncserélő műgyanták gyártásánál több módosítást vezettünk be: ellenáramú többlépcsős hígító és desztillációs töményítő berendezés beépítésével megoldottuk a konyhasó-oldat recirkuláltatását a gyártási folyamatban. Ezzel azokat az értékes ipari anyagokat is visszanyerjük, melyek korábban a konyhasó-oldattal a csatornába távoztak.
A klór-metiléter gyártására új, folyamatos üzemet létesítettünk, mellyel elértük, hogy a melléktermékként keletkező 22%-os sósavoldat, — amely magas szervesanyag-tartalma miatt korábban a csatornába folyt —, a kereskedelmi forgalomban értékesíthető.

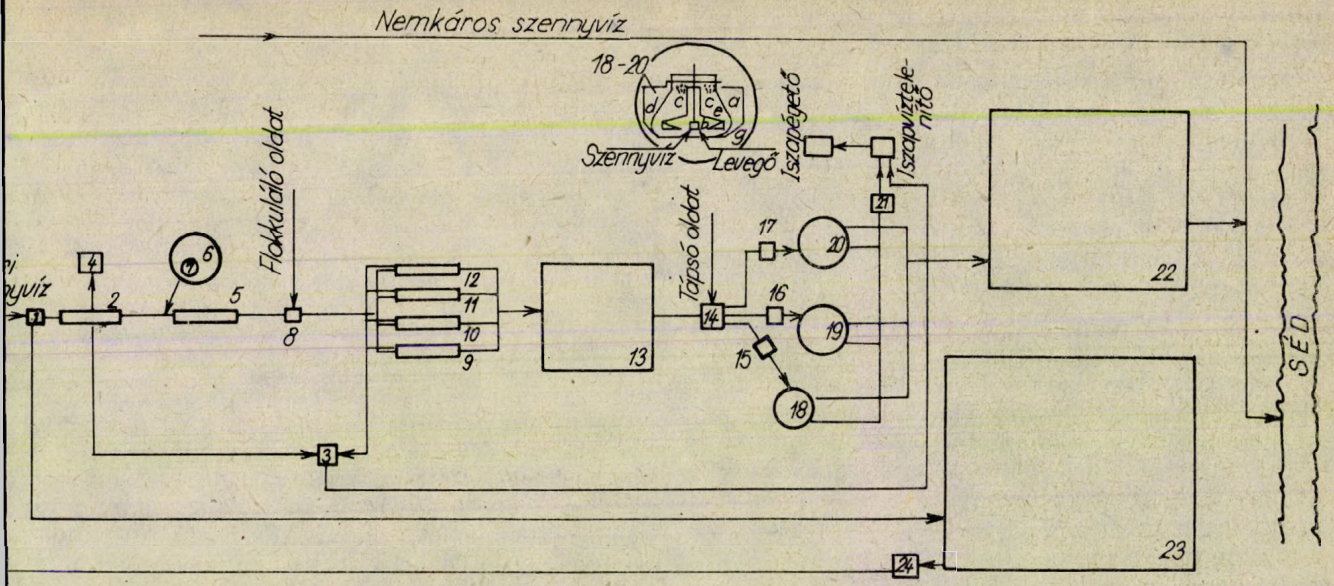
— Az erősen toxikus, biológiailag nehezen tisztítható technológiai szennyvizekre helyi tisztítást vezettünk be. A Dikonirt-gyártásnál keletkező szennyvizet savas közegben kálium-permanganáttal kezeljük a diklór-fenol elroncsolása céljából. A Niptán-üzem szennyvizéből először desztillációval visszanyerjük az izopropil-amint, majd hipóval szulfidmentesítjük. Az MG 02 50 EC növényvédőszer szennyvizét NaOH-oldattal semlegesítjük, desztillációval alkoholmentesítjük, majd szűrjük a kivált szerves anyag eltávolítása céljából. A kezelt vizeket a csatornába engedjük, ahol az egyéb szennyvizekkel együtt a biológiai tisztítóba folyik.
A kritikusabb üzemrészekben helyi ülepítőket és oldószerfogókat építettünk be, amelyek nagymértékben csökkentik a tisztítóra kerülő ipari szennyvíz szennyezettségét.
Megszerveztük a vállalatnál keletkező hulladékkénsav és a sósav begyűjtését és értékesítését. A hulladék-kénsavat műtrágyagyártásra, a hulladék sósavat pedig csővezetékek vízkőmentesítésére hasznosítják.

Ipari szennyvizek tisztítása

A módszer kiválasztása

Az ipari szennyvíz tisztítására számos módszert próbáltunk ki. A fizikai-kémiai (oxidációs, extrakciós és adszorpciós) módszerek közül azonban egyedül az aktívszenes kezeléssel sikerült megfelelő mértékű tisztítást elérnünk. Ez viszont a magas aktívszén-igény — 4 kg/m^3 — miatt rendkívül költségesnek (közel 80 Ft/m^3) bizonyult. Mivel az aktívszén regenerálására irányuló próbálkozásaink, mellyel a költségeket kívántuk csökkenteni, megfelelő mechanikai szilárdságú belföldi aktívszén hiányában eredménytelenek maradtak, az eljárást nem valósítottuk meg.

A fizikai-kémiai tisztítási kísérletekkel párhuzamosan a biológiai tisztítási kísérleteket is elvégeztük. Ezek rendkívül kedvező eredményt mutattak mind a költségeket, mind a tisztítási hatásfokot illetően. A tisztítás várható költségét — önmagában a biológiai tisztítást tekintve — mindössze 2 Ft/m^3-re becsültük. Így ennek a módszernek a megvalósítása mellett döntöttünk.



4. ábra. A Nitrokémia Ipartelepek szennyvíztisztító berendezésének folyamatábrája

1 mérőbukó; *2* ülepítő; *3*, *4* gyűjtőaknа; *5* semlegesítő; *6* mésztejtároló; *7* adagolóberendezés; *8* flokkuláló oldat bekeverő; *9—12* ülepítő; *13* átlagosító; *14* keverőakna; *15—17* mérőbukók; *18—20* levegőztető ülepítők; *21* gyűjtőakna; *22* utótisztító medence; *23* vésztározó medence; *24* átemelő szivattyútelep

A biológiai tisztítási kísérleteket — a szennyvíz bonyolult összetételére, az összetételének nagyfokú ingadozására, valamint az erős toxikus hatására való tekintettel — nagyon körültekintően kellett végeznünk. A laboratóriumi kísérletek közel egy évet vettek igénybe, s ezt még egy fél évig tartó félüzemi kísérletek követték. A félüzemi szennyvíztisztító berendezést úgy választottuk meg, hogy felépítésében hasonló legyen az általunk legalkalmasabbnak ítélt és megvalósítani kívánt nagyüzemi biológiai szennyvíztisztító berendezéshez.

Az eredményes laboratóriumi és félüzemi kísérletek lezárása után került sor a nagyüzemi biológiai szennyvíztisztító berendezés megtervezésére, amelyet vállalatunk tervezőgárdája végzett. A konstrukciós kialakításnál a szennyvíz nagyfokú veszélyessége miatt messzemenően figyelembe kellett venni azt a célkitűzést, hogy a berendezés maximális biztonság mellett az év minden időszakában, tehát télen is, egyaránt kielégítő mértékben tisztítson.

A szennyvíztisztító berendezés ismertetése

A szennyvíztisztító berendezés folyamatábráját a 4. ábrán tüntettük fel.

Az elfolyó szennyvíz az *(1)* mérőbukón keresztül befolyik a *(2)* hosszanti átfolyású, saválló bélésű ülepítő medencébe. Itt 50 perces tartózkodási idő alatt a szilárd anyagok kiülepednek a medence aljára, amelyet végálláskapcsolókkal automatikusan működtetett, folyamatosan mozgó kotró a medence befolyó végén elhelyezett iszapzsompba húz. Innen az iszap folyamatosan a *(3)* gyűjtőaknába távozik. A szennyvízben levő olajos jellegű anyagok a szilárd anyagok kiülepedésével egyidőben felúsznak az ülepítőmedence felszínére. Ezt szintén kotróval távolítjuk el a rászerelt terelőlap segítségével, amely ezután a *(4)* gyűjtőaknába, innen pedig égetésre kerül.

A nem oldott szennyezőanyagok fő tömegétől megtisztított szennyvíz az ülepítőből tovább folyik az 50 perc tartózkodási időre méretezett, ugyancsak savállóan bélelt *(5)* semlegesítő medencébe. A medence hosszanti kiképzésű és a benne elhelyezett 20 db propeller-keverő biztosítja a semlegesítési folyamathoz szükséges rendkívül intenzív turbulens folyadékáramlást. A semlegesítést mésztejjel végezzük, amely a *(2)* ülepítőt a semlegesítővel összekötő csatornában folyik a szennyvízhez. A mésztej adagolását a *(6)* mésztej-tárolóban elhelyezett *(7)* adagolóberendezés automatikusan végzi, amelyet a semlegesítőből távozó szennyvíz pH-ját érzékelő elektród vezérel.

Az *(5)* semlegesítőből a szennyvíz a *(8)* medencébe kerül, ahol 2 perc tartózkodási idő és intenzív keverés mellett a flokkuláló oldatot adagoljuk hozzá, majd a *(9—12)* hosszanti átfolyású ülepítő medencékbe jut. Ezek lényegében a *(2)* ülepítőhöz hasonló felépítésűek, azzal az eltéréssel, hogy nincs saválló burkolatuk, csupán a betonanyaguk szulfát korróziójának megakadályozása céljából speciális, műgyanta alapú festékbevonattal láttuk el, rendeltetésük a semlegesítés során kivált gipsziszap és fém-hidroxidok eltávolítása.

Az ezekben elkülönített iszap folyamatosan a *(3)* gyűjtőaknába kerül, ahonnan az ülepítő iszapjával együtt az iszapvíztelenítőbe juttatjuk. Az ülepítőkből a szennyvíz a földből kiképzett, polietilén fóliával bélelt *(13)* átlagosító medencébe

folyik. Az egyenletes elkeveredés céljából a szennyvizet csővezetékek segítségével megosztva a medencetér több különböző pontjára vezetjük be és az elvezetés is hasonló megoldású.

A medencéből a közel állandó minőségű szennyvíz 36 órás tartózkodási idő után jut át a *(14)* keverőaknába, ahol hozzáadagoljuk a foszfortápsóoldatot. A keverőaknából ezután megosztva átfolyik a *(15)*, *(16)* és *(17)* mérőbukókon keresztül a *(18)* 1000 m^3/nap és a *(19)*, *(20)* egyenként 2500 m^3/nap teljesítményű kombinált levegőztető-ülepítő rendszerű eleveniszapos medencékbe.

A kombinált rendszerű medencéket vállalatunk fejlesztette ki, elvi felépítésükben hasonlóak a közismert aeroakcelerátorokhoz. Lényegében kör alakú, 6 m mély betonmedencék, amelyeket az *(a)* harangszerűen kiképzett, acéllemezből készült választófal belső levegőztető és egy külső ülepítő térre oszt. A szennyvizet és a komprimált levegőt a 8 órás tartózkodási időre méretezett levegőztető térben levő *(b)* turbinakeverő alá vezetik, amely egyenletesen elkeveri ezeket a levegőztetőtér egész tartalmával. A befúvatott levegő által előidézett mammutszivattyú-hatás következtében a levegőztetőtérben megemelkedik a folyadékszint, s így a választófalon levő *(c)* ablakokon keresztül a tisztított szennyvíz—eleveniszap keverék kiáramlik az ülepítőtérbe, ahol az iszap elkülönül és a választófal alján levő *(d)* résen keresztül visszaáramlik a levegőztetőtérbe, a tisztított víz pedig a túlfolyó vályúkon keresztül távozik. A medencék levegőztetőterében a turbina által előidézett folyadékáramlás segítségével hajtott *(e)* iszapkotró akadályozza meg a turbinától távol levő fenékrészben az eleveniszap esetleges lerakódását. Az eleveniszap-felesleg az ülepítőtér aljának egy szakaszán kialakított *(g)* sűrítőtérből folyamatosan távozik a *(21)* gyűjtőaknába, ahonnan az iszapvíztelenítőbe juttatjuk.

E levegőztető—ülepítő berendezések nagy előnye, hogy a téli, erősen hideg hónapokban sem esik vissza a tisztítás hatásfoka. Az átlagosító medencéből ilyenkor ugyanis közel 0 °C hőmérséklettel folyik a tisztítókba a szennyvíz, ahol részben a biológiai folyamatok során felszabaduló hő, részben pedig a kompresszorok szolgáltatta meleg levegő hatására 7—8 °C-ra felmelegszik. Ezen a hőmérsékleten pedig már az eleveniszap koncentrációjának növelésével el lehet érni a kívánt tisztítási hatásfokot.

A *(18—20)* levegőztető—ülepítő berendezésekből a tisztított szennyvíz folyamatosan a 20 napos tartózkodási időre méretezett *(22)* utótisztító medencébe, innen pedig a Sédbe távozik.

A *(23)* tárolómedence a nagyobb szennyvízlökések esetén az *(1)* mérőbukó előtt levő mennyiségszabályzó műtárgyon túlfolyó felesleg befogadására szolgál. Az itt összegyűlt szennyvizet azután a *(24)* szivattyútelep segítségével hétvégeken, amikor a gyárból kevesebb szennyvíz folyik el, a szennyvíztisztítóra átemeljük. A tározó feladata még a tisztítóberendezés nagyobb üzemzavara esetén a teljes szennyvízmennyiség befogadása.

A működő berendezés főbb adatai

A levegőztető—ülepítő berendezésekre ráfolyó szennyvíz és kibocsátott tisztított víz vizsgálati eredményeit az 1. táblázatban állítottuk össze.

A táblázatból megállapítható, hogy a szennyvíztisztító rendszer tisztítási hatásfoka — kálium-bikromátos módszerrel mért oxigénfogyasztás alapján — átlagban 87%. A szennyvíz toxicitása 15—30-szoros hígítási értékről a tisztítás után nullára csökken. Esetenként előfordul, hogy a tisztított víz toxicitása 0—3-szoros hígítás között van, de ilyenkor a tisztításra kerülő szennyvíz toxicitása is általában 30—60-szoros hígítási értékű.

Levegőtisztítás

A gyár gyors ütemű fejlődése az ötvenes évek végén szükségszerűen egy sor légszennyezési problémát is előidézett. A szőlő és gyümölcs nagy körzetben emberi fogyasztásra alkalmatlanná vált kellemetlen mellékíze miatt. A közeli balatoni településeken is gyakori volt a panasz az üdülők nyugalmát megzavaró légszennyezésre.

A légszennyezés megszüntetése érdekében először felmértük a légszennyező forrásokat, majd ezekhez sorra kiépítettük a tisztítóberendezéseket. A növényvédőszer-porok visszatartására különböző típusú zsákos porszűrőket — pl. Mikropull — építettünk be. A gáz és gőz alakú szennyezéseket tartalmazó levegőt különféle mosóberendezésekben tisztítjuk. A korábban létesült mosóberendezések Raschig-gyűrűvel töltött oszlopok, melybe a levegőt alulról vezetjük be, a mosófolyadékot — víz, lúgoldat, hipó — pedig felülről.

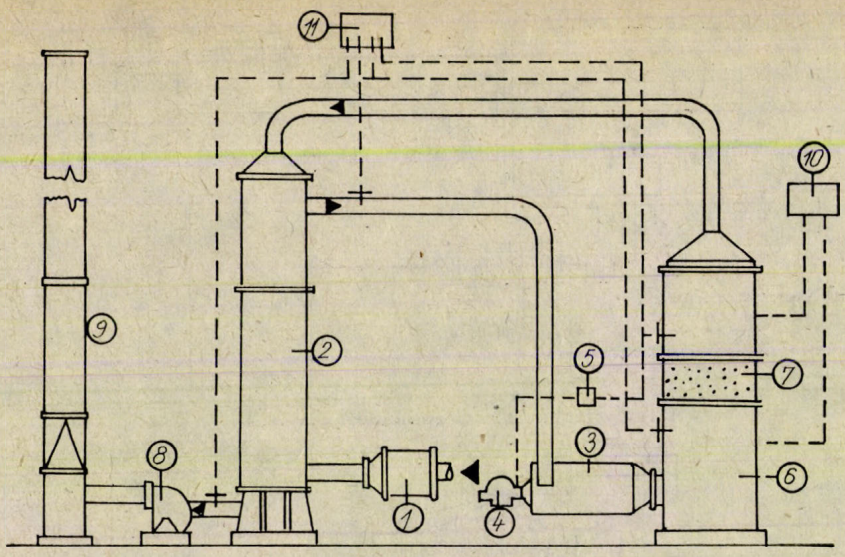
Később, a diklór-fenolos levegő tisztítására Venturi-mosót fejlesztettünk ki — a VEGYTERV-vel közösen —, mellyel a tisztítás hatásfokát illetően kedvező tapasztalataink vannak. A diklór-fenol koncentrációját 20—25%-os lúg mosófolyadék alkalmazásával 80—120 mg/m^3-ről 0,5—1 mg/m^3-re csökkenti. Legújabban ugyancsak diklór-fenol szennyezésre — a korábbi Raschig-gyűrűs mosó helyett — a Munkavédelmi Kutatóintézet által kifejlesztett örvénycsöves mosóberendezést építjük be, elsősorban a kis helyigénye és alacsony beruházási költsége miatt.

Merkaptánokkal szennyezett levegő tisztítására az 5. ábrán bemutatott katalitikus égetőberende-

1. táblázat

Levegőztető-ülepítő berendezésekre ráfolyó szennyvíz és az elfolyó tisztított víz vizsgálati eredményei

Megnevezés	Tisztításra kerülő szennyvíz (bekeverő akna után), mg/l	Tisztított, szennyvíz, mg/l
KOI ($K_2Cr_2O_3$)	2000	210
NH_3	90	12,6
NO_3	50	45
NO_2	14	2
Szerves N	35	15
PO_2	20	1
Toxicitás (Daphnia-teszt)	15—30-, ill. 30—60-szoros hígítás között	0—3



5. ábra. Katalitikus levegőtisztító berendezés folyamatábrája

1 porszűrő; *2* hőcserélő; *3* beégetőtér; *4* olajégő; *5* olajégő-szabályzó; *6* reaktor; *7* katalizátorágy; *8* ventillátor; *9* kémény; *10* nyomásmérő; *11* hőmérsékletmérő regisztráló

zést alkalmazzuk. A 3000 m^3/óra kapacitású berendezés szilikagél-hordozós palládium katalizátort tartalmaz. A katalizátorágyon 250—300 °C-on 10 000 m^3/m^3 terhelés mellett az átlagban 1000 mg/m^3 szennyező anyagot tartalmazó levegő gyakorlatilag teljesen szagtalanná válik és a tisztított levegőben szerves szennyező komponenst kimutatni nem tudunk.

A tisztítóberendezések beépítésével sikerült elérni, hogy a vállalatnál számottevő légszennyezés nem keletkezik. A gondatlanság következtében bekövetkező légszennyezés elkerülése érdekében minden egyes levegőtisztító berendezéshez mintavevőt is beépítettünk. A mintavevők egyszerű felépítésűek: membrán szivattyúból, gázórából és két egymás után sorba kötött mosóedényből állnak. Az ellenőrzés ily módon rendkívül munkaigényes — a mosófolyadékok napi cseréje és laboratóriumi elemzése —, ezért kifejlesztettük a 6. ábrán bemutatott levegőszennyezés-mérő műszert, melynek mérési alapelve a következő:

A folyamatosan vett levegőmintát alkalmas elnyeletű rendszerben reagens oldattal érintkeztetjük, ahol a szennyezőanyag az oldatban elnyelődik. Az elnyeletőbe lépő, ill. az onnan kilépő reagensoldat vezetőképességében, pH-jában vagy a számunkra érdekes iontartalmában beállt változást megfelelő elektródrendszerrel a szennyezés mértékével arányos elektromos jellé alakítjuk át. Ez az elektromos jel kierősítve regisztrálható, vagy a megfigyelőhelyre telemetriásan továbbítható. Ezt a lehetőséget felhasználva kialakítottuk a rádiótelemetriás mérőrendszerünket, aminek elvi vázlatát a 7. ábrán tüntetjük fel.

Hulladékmegsemmisítés

Egy iparvállalat környezetvédelmi tevékenysége csak abban az esetben lehet eredményes, ha azt komplex módon műveli. Ennek megfelelően a hulladékmegsemmisítés vállalatunk környezetvédelmi tevékenységében szintén kiemelt helyet foglal el. Feladata a termelés, csomagolás, tárolás stb. során képződő hulladékok összegyűjtése és égetéssel történő megsemmisítése.

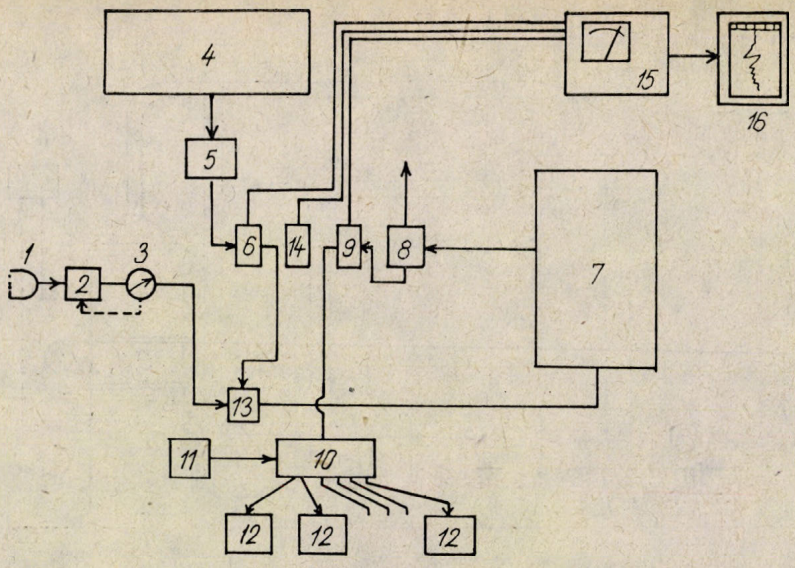
Hulladékkezelésünk egyik előfeltétele a hulladékok gyűjtésének, tárolásának és szállításának megszervezése. Ennek során minden termelő és szolgáltató szervezetnél megfelelő hulladékgyűjtést és szállítórendszert alakítottunk ki. Ennek feladata a képződő hulladékok — a kijelölt helyre való — összegyűjtése.

A felgyülemlett hulladékok égetőkemencékhez való szállítását külön pótkocsis, illetőleg szippantókocsis gyűjtőszolgálat végzi. A megsemmisítendő anyagok mennyiségi átvételét, illetőleg nyilvántartását elszámoltatási rendszerben végezzük.

A hulladékégetés céljaira három kemence áll rendelkezésünkre. Első alagút-kemencénket 1964-ben létesítettük, ami elsősorban folyadék és szilárd anyagok elégetésére szolgál. Ennek a berendezésnek a felépítettségéről, üzemi tapasztalatairól több esetben beszámoltunk. Tárgyi berendezésünket azóta több esetben módosítottuk, aminek eredményeként kapacitását, a kiégetés hatásfokát és a füstgázemisszióját javítottuk. Jelenlegi kapacitása hulladék oldószerekre 1200, szilárd hulladékokra 1500 t/év.

Vállalatunknál működik egy másik, az előzőtől abban különböző alagútkemence is, hogy a kemence táplálását többek között egy automatizált B8-OS típusú GHELFI zagyégő látja el. Alkalmazásával lehetőségünk nyílik különféle zagyok, iszapok (biológiai iszap) folyamatos elégetésére. A második alagútkemencénk folyadék-, illetőleg zagyégető kapacitása mintegy 1800—2000 t/év.

Az elmúlt 8 évben több tárgyalást folytattunk korszerű hulladékégető berendezéseket gyártó cé-



6. ábra. Levegőszennyezés-mérő elvi felépítésének vázlata

1 porszűrő; *2* szivattyú; *3* áramlásmérő; *4* reagens oldat tároló; *5* szintszabályzó; *6* ionszelektív elektród; *7* elnyeletó; *8* cseppleválasztó; *9* ionszelektív elektród; *10* programadó; *11* áramlásváltó; *12* reagens gyűjtő; *13* folyadék—levegő keverő edény; *14* referencia elektród; *15* mérőerősítő; *16* regisztráló

gekkel (Wagner—Biró, VKW, Schiller—Jamart, Bergum SPA, Duiker, Purator stb.) egy nagy teljesítményű hulladékégető berendezés vásárlása tárgyában. Sajnálatos módon az idő közben bekövetkezett világgazdasági válság következtében a szükséges mintegy 300 millió Ft-os fedezetet biztosítani nem tudtuk, s ezért a terveinkben szereplő korszerű, 15 000 t/év teljesítményű hulladékégető berendezés vásárlásáról le kellett mondanunk.

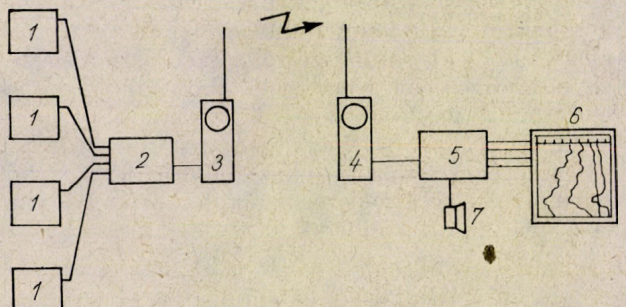
Egyidejűleg gondoskodnunk kellett mintegy 5000 t különféle göngyöleg, műanyag stb. hulladék elégetéséről. Szükségmegoldásként a használaton kívüli Hoffmann mészégető körkemence átalakításának gondolatával foglalkoztunk. A kísérleti égetések tapasztalatai alapján a körkemencét átalakítottuk és olyan olajfűtésű utóégetőkamra-rendszerrel láttuk el, hogy füstgázainkban szerves anyag nem mérhető. Ugyanakkor az ellenáramú égetés elvének alkalmazásával a visszamaradó salak szervesanyag-tartalma úgyszintén 0,2 súlyszázalék alatt van. A kemence folyamatos üzemeltetésével kapacitása 4,5—5000 t/év.

A három hulladékégető berendezéssel vállalatunk meg tudja oldani, hogy szerves anyagokat tartalmazó hulladékokat ne kelljen tárolni. Ezen túlmenően 1972-től kezdődően a MÉM Növényvédelmi Főosztálya—AGROTRÖSZT és vállalatunk között fennálló szerződés értelmében a készletezőknél és felhasználóknál képződött növényvédőszer-hulladékokat átvesszük és azokat elégetjük.

Hulladékégetésünk jelenlegi heterogén állapotát nem tartjuk véglegesnek. Változatlanul a korszerű, forgódob rendszerű hulladékégető berendezés létesítésének lehetőségét keressük. Ezért műszaki fejlesztési tervünkben szerepel egy kb. 10 000 t/év kapacitású kísérleti félüzemi berendezés megépítése. Tervezett berendezésünket a 8. ábrán mutatjuk be. Miként az a blokksémából következik az égetés során lehetőségünk nyílik a különféle égetési és füstgáztisztítási paraméterek műszaki és gazdasági optimumainak kimérésére, illetőleg beállítására, különös tekintettel a változó összetételű vegyipari hulladékokra.

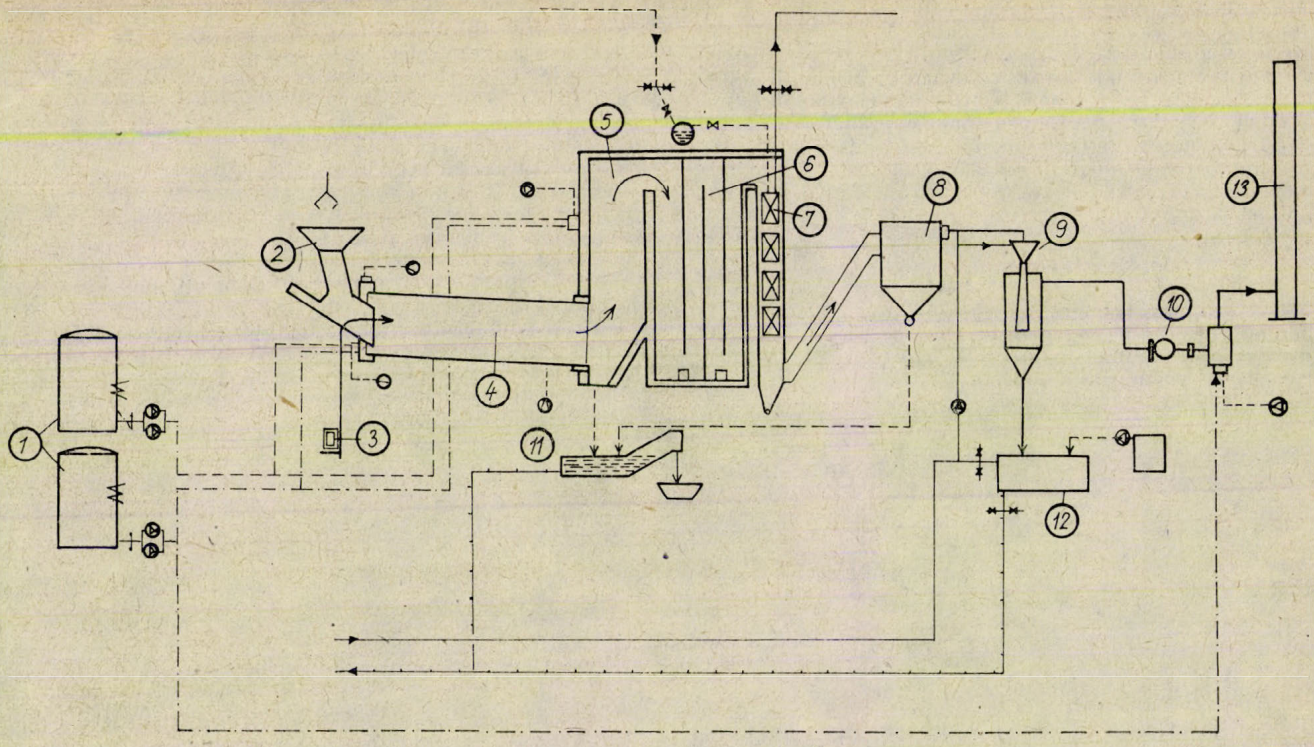
Környezetvédelmi Ellenőrző Szolgálat

Vállalatunk környezetvédelmi munkájának felügyeletét 1964-től — folyamatosan — a Környezetvédelmi Ellenőrző Szolgálat látja el. Feladatkörébe tartozik a termelőlétesítmények és egyéb szennyező források 3 műszakos felügyelete, ellenőrzése. Ezen túlmenően mulasztások estén a felelősségre vonások megtételére javaslati jogkörrel rendelkeznek. Feladatuk továbbá az illetékes hatóságokkal való folyamatos kapcsolattartás. Eredményes munkájuk egyszerűbbé és egzaktabbá tétele érdekében jelenleg kialakítás alatt van annak a telemetriás mérőhálózat-rendszernek a telepítése, aminek információit egy adatgyűjtő köz-



7. ábra. Rádiótelemetriás jeltovábbító berendezés elvi vázlata

1 víz- és légszennyezés-mérő készülékek; *2* kódoló; *3—4* URH adó-vevő; *5* dekódoló; *6* regisztráló; *7* riasztó



8. ábra. Forgódob rendszerű ipari hulladékégető kapcsolási vázlata

1 hulladék oldószer tároló; *2* iszap, ill. szilárd tároló; *3* hordós hulladék beadagoló; *4* forgódob kemence; *5* utóégető kamra; *6* porleválasztó; *7* hőhasznosító; *8* porleválasztó ciklon; *9* nedves mosó; *10* megszívó ventillátor; *11* nedvessalak-gyűjtő; *12* gázmosó folyadéktartály; *13* kémény

pontba továbbítva, az ellenőrzés élőmunka-igényessége is jelentősen csökkenthető.

A kézirat beérkezett: 1979. márc. 26.

IRODALOM

Haltrich, W. G.: Biologische Abwasserreinigung in der chemischen Industrie, Pharmazie in unseren Zeit, 3. Mai (1974).

A. S. Pearce: Biological Treatment of Liquid Toxic Wastes, Efiluent and Water Treatment Journal, 32—39. (1977. jan.).

Hans Liebmann: Stand und Entwicklung der Abwasserreinigung, München—Wien (1973).

P. B. Lederman: Physical and Chemical Methods, Chem. Enging. *84*, 135—138. (1977).

G. A. Gagnon: Rewiew and Evalvation of Aeration Tank Design Parameters, Journal WPCF, *5*, 49 832—841 (1977).

Gielbert, R. Gary: Oxygen Transfer in Wastewater Treatment Plants, ICP, IND CHIM *5*, 107—12.

Philips, J. Pearson: Wastewater Purification System, United States Patent 3 850 801 (1973).

Németh Jenő: Az aktívszenes gőzadszorpció vizsgálata intenzív eljárású adszorbereken Doktori értékezés (1978).

Kovács J.: Gas Phase Adsorption and Air Purification, Carbon Adsorption Handbook, 331—58.

Eriemund Rüb: Thermische und katalitische Verbrennung schädlicher Abgasbestandteile, Wasser, Luft und Betrieb, 19. Nr *12*. 702—708. (1975).

H. B. H. Cooper: Source Testing for Air Pollution Control, Environmental Science Devision (1971).

E. Webe/W. Brocke: Apparate und Verfahren der industriellen Gasreinigung, Oldebourg Verlag, München (1973).

D. McDonald: Getting Rid of Waste—Incineration Can Solve some of the Problems, Process Engineering, 76—80. (1973. febr.).

Paul, B. Liao: Fluidized-bed Sludge Incinerator Design, Journal WCPF Vol. *46.8.*, 1895—1913. (1974).

Braun, D.: Neuere Vorstellungen über den thermischen Abbau von PVC, Gummi, Asbest, Kunststoffe, *24*. 902—910. (1971).

Fred N. Rubel: Incineration of Solid Wastes, Noyes Data Corporation, London (1974).

Gottfried Hösel: Recht der Abfallbeseitigung, Erich Schmidt Verlag (1972).

Karl-Heinz Mangold: Abwasserreinigung in der chemischen und anverwandten Industrie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973).

W. V. D. Emde: Praktikum der Kläranlagentechnik, Technische Hochschule, Wien.

Herbert F. Lund: Industrial Pollution Control Handbook, McGRAW-HILL BOOK COMPANY (1971).

Behandlung von Industrieabwässern, R. Oldenbourg Verlag München—Wien (1977).

Damján J.—Kolonics Z.—Sümegi E.—Bakó M.: Eljárás nitrobenzol és nitroetilbenzol elválasztására és tisztítására.

Kolonics Z.: Vegyipari hulladékok megsemmisítése, Magyar Kémikusok Lapja *5*, 257—261. (1970).

Kolonics Z.: Ipari hulladékok elégetésének néhány műszaki kérdése, Vegyipari Szennyvizek és Levegőszennyezés, *4*, 183—192. (1978).

РЕЗЮМЕ

Из-за территориального расположения химкомбината «Нитрокемия Ипартелепек», вопросам охраны окружающей среды в течение второго десятилетия придают особое значение. При проведении исследований по охране чистоты воздуха используют различные сорбционные методы. По накопленному положительному опыту, однако все чаще применяют методы каталитического окисления. Для очистки сточных вод комбината, содержащих неорганические и органические загрязнения, разработали и ввели в эксплуатацию эффективно действующую установку. В настоящее

время подготавливают мероприятия по интенскификации работы указанной установки. Для уничтожения отходов комбината построены две туннельных и одна кольцевая печи, в которых сжигают ежегодно 7—8000 тонн химических отходов. Контроль за охраной окружающей среды комбината осуществляет так наз. «Контрольная служба по охране окружающей среды», работа которой постепенно облегчается с помощью радиотелеметрической системы на УКВ, разработанной на химкомбинате.

SUMMARY

Due to its topographic localization the „Nitrokémia" has been engaged in the industrial environmental protection in a stressed way during the past two decades. In the course of the development work miscellaneous sorption methods are used to solve air-pollution problems. On the basis of the favourable experiences, however, there are more and more the catalytic oxidative methods that became important. For the treatment of waste waters containing inorganic and organic contaminations an equipment of good efficiency has been constructed and is operating, the intensification of which is being prepared. There are two tunnel furnaces and a ring furnace for the destruction of wastages produced by „Nitrokémia", in which approx. 7—8000 tons per year of chemical wastes are incinerated. The control of the environmental protection at „Nitrokémia" is performed continuously by the so-called „Environmental Supervising Service", the work of which is gradually facilitated by a sign-transmission measuring network based on U. H. F. chain, developed on the spot.

Környezetvédelem a gyógyszeriparban

DUALSZKY SÁNDOR*

A gyógyszeripar hazánk egyik legdinamikusabban fejlődő iparága. A gyorsütemű fejlődés csak új, nagyhatású gyógyszerek bevezetésével, a termékválaszték jelentős bővítésével (tápszer, növényvédőszer, kozmetikum) és igen gyakori változtatásával, illetve sok esetben lényeges méretnöveléssel vált lehetővé. A gyógyszeripari termelés növelése az említettek alapján egyre bonyolultabbá válik és a tűz- és robbanásveszéllyel együtt szakadatlanul nő a tevékenységével együttjáró környezetszennyeződés is.

A termelés növelése és a Környezetvédelem fejlesztése közötti optimális egyensúly kialakítása a magyar gyógyszeripar fő célkitűzései közé tartozik. Általánosnak mondható az a törekvés, mely szerint technológiáink kialakításakor egyik fő szempont, hogy az egészségügyet ne csak termékeinkkel, hanem a környezetbe való beilleszkedés harmóniájával is elősegítsük.

Ugyanakkor nem feledkezhetünk meg egy másik, lényeges szempontról sem: a század elején kialakult iparág régi, márkás hírnevét jól tudja kamatoztatni a külkereskedelem terén megbízhatósági tekintetben; a felszabadulás előtti időkből származó elavult termelőegységek, ill. berendezések és közművesítés viszont egyidejűleg igen súlyos örökséget jelent és nagyon nehezen megoldható problémákat okoz környezetvédelmi szempontból.

A gyógyszeripari környezetvédelmet nehezítő sajátos körülmények

A felszabadulás óta kb. 2 nagyságrenddel megnövekedett termelési volumenű gyógyszeripar többezer technológiai folyamatának környezetvédelmi szempontok szerint történő korszerűsítése önmagában is óriási feladatot jelent; ehhez járul az a gazdasági—technikai kényszer, mely gyártási eljárásaink állandó tökéletesítésének, illetve új gyártmányok esetén naponta sürgeti újabb környezetvédelmi megoldások keresését.

További nehézséget jelent az, hogy gyártmányaink előállításához 10 ezres nagyságrendben használunk fel vegyianyag-féleségeket, így a szennyezés és tisztítás módja rendkívül összetett.

A környezetvédelmi tevékenységet megnehezítő szempontok között kell megemlíteni, hogy a gyógyszeripari gyártások túlnyomó része ma is — és jelentős hányadában a jövőben is — szakaszos jellegű technológiai folyamatokban történik, így a levegő- és vízszennyezés jellemzője a lökésszerűség, mely a tisztítási módok alkalmazásában sok zavart okoz. (Pl. légszennyező források decentralizált elhelyezkedése).

Még egy hátráltató tényezőről kell említést tenni: a gyógyszeripari termelés jellemzője, hogy nagy mennyiségű alapanyagból igen kis mennyiségű, de nagy értékű hatóanyagokat állít elő és ez azzal jár, hogy sok a gyártások során keletkező melléktermék, hulladék és szennyező anyag.

Utóbbiakkal kapcsolatban célszerű megemlíteni, hogy a mostanában egyre gyakrabban szóba kerülő kevés hulladék képződésével járó ún. környezetbarát technológiák gyógyszeriparban való megvalósulására nem sok lehetőség látszik: a szinte páratlanul nagyszámú gyártás technológiájának átalakítási igénye kilátástalanul széles körű kutatási-fejlesztési munkával járna együtt, melyet ráadásul lépten-nyomon akadályozna a gyógyszeripari eljárások szabadalmi- és licenc kötöttségekből adódó kényszerű korlátja, valamint az egyre fokozódó minőségi igény (pl. GMP).

Természetesen foglalkozni kell — és erre vonatkozóan a kezdő lépéseket már megtettük — az értékes és a technológiai folyamatokba visszavehető anyagok visszanyerési lehetőségeinek felkutatásával, elsősorban a gazdaságossági előnyöket is biztosító oldószer-regenerálással.

Végül a hátráltató tényezők között szerepel az is, hogy — különösen budapesti gyógyszergyárainkra vonatkozóan — a vállalatok beépítettségi foka olyan mértékű, mely szabad terület szinte teljes hiányában csaknem lehetetlenné teszi központi, általános rendeltetésű tisztító műtárgysorok, pl. hagyományos biológiai szennyvízderítő rendszer kialakítását.

Fentiek úgy érzem, egyben magyarázatot adnak arra is, hogy a magyar gyógyszeripar sok százmillió Ft-os (csak 1976—77 évben 100 MFt) környezetvédelmi beruházásaival nem ért el olyan átütő sikert, mint egyéb iparágak.

A gyógyszeripari környezetvédelem szervezeti felépítése

Az egyes gyógyszeripari vállalatok környezetvédelmi tevékenységét ellátó részlegeinek szervezeti elhelyezése a vállalati ügyrendben igen változatos képet mutat: két gyárban a környezetvédelmi osztály, ill. laboratórium az energia-, másik 2 vállalatnál a Technológiai Főosztály keretében működik; további két vállalat szervezeti sémáját pedig az utóbbi években úgy módosították nemzetközileg is egyre terjedő korszerű koncepció alapján, hogy a környezetvédelmi tevékenység irányítását a műszaki igazgatóhelyettes közvetlen felügyelete alatt dolgozó Biztonságtechnikai és Környezetvédelmi Osztály végzi.

A Magyar Gyógyszeripari Egyesülés környezetvédelmi téren elsősorban a beruházásoknál és külföldi tapasztalatcserék megszervezésében folytat koordináló szerepet, illetve nyújt segítséget; általános, minden gyógyszergyárat érintő környezetvédelmi jellegű kezdeményezések, illetve érdekvédelem tekintetében ugyancsak közös képviseletet lát el.

* Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest

A Kőbányai Gyógyszerárugyár környezetvédelmi tevékenységét 1976-ban Vállalati Szabályzatban rögzítették, melyben a témával foglalkozó minden főosztály, osztály feladatait részletezték.

Azoknál a vállalatoknál, ahol a környezetvédelem a biztonságtechnikával összevontan működik, egy iparvállalatoknál mással nem pótolható, széleskörű társadalmasítás egészíti ki, illetve támogatja az elsősorban állami feladatként kijelölt környezetvédelmi tevékenységet: ez a Szakszervezeti Bizottság munkavédelmi felügyelőjének munkája, aki a munkavédelemmel sok vonatkozásban határos környezetvédelmet, azzal párhuzamosan figyelemmel kíséri és szempontjait a Szakszervezeti Bizottságon keresztül a vállalat valamennyi dolgozójának feladatává teszi.

Környezetvédelmi szervezetünkhöz sorolhatjuk néhány gyógyszeripari vállalatunknál azokat a mérnököket és technikusokat is, akik egy-egy alapanyaggyártó üzemünkben — hasonló a biztonságtechnikai megbízott feladatához — környezetvédelmi felelősi megbízást kaptak és az erre vonatkozó alapismeretekből tartott tanfolyam elvégzéséről bizonyítvánnyal rendelkeznek.

Beruházások

Gyógyszergyáraink többsége 1965 óta folytat kifejezetten környezetvédelmi beruházási tevékenységet. A bevezetőben már említett akadályok miatt ezek a beruházások többségükben nem általános rendeltetésűek, hanem a technológiai folyamatsorba épített víz-, vagy légszennyezést kiküszöbölő megoldások. Nagyrészt a már ugyancsak szóba került helyhiánnyal magyarázható az is, hogy csupán két vállalatnál létesült biológiai szennyvízderítő műtárgysor: az Alkaloida Vegyészeti Gyárban és a Kőbányai Gyógyszerárugyár Dorogi Gyáregységében.

Oldószerfogóval és ülepítéssel összekötött, szennyvízsemlegesítésére szolgáló berendezést valamennyi gyógyszergyárunk létesített. Ugyancsak minden gyógyszergyárunkban gondoskodtak arról, hogy mérgező anyagot tartalmazó szennyvizek még a gyáron belüli csatornarendszerbe sem kerülhessenek megfelelő hatásfokú tisztítás nélkül (cián-, krómsó-, szulfidmentesítés).

Fenti szennyvíztisztítást célzó beruházásaink eddig kb. 230 millió Ft-ot emésztettek fel.

Emittáló forrásaink szétszórtsága miatt rendkívül bonyolult és költséges az a beruházási munka, melyet technológiáink természetéből adódó légszennyezések megszüntetése céljából képezünk; a kérdést az teszi igen összetetté, hogy csaknem minden légszennyező forráshoz külön kell építeni leválasztó berendezést, továbbá a megkötés, ill. kezelés módja a szennyezések sokfélesége miatt igen változatos igényű: adszorptív és kondenzációs módszerek éppúgy alkalmazásra kerülnek iparágunk légszennyezés-csökkentő tevékenységében, mint a kemiszorpciós, vagy katalitikus, ill. fáklyás megoldások.

A folyadékokban történő por-, gáz és gőzelnyeletési módok sok esetben újabb szennyvíztisztítási problémát is felvetnek.

Levegőtisztaság-védelmet szolgáló beruházásokra a gyógyszeripar eddig kb. 140 millió Ft-ot fordított.

Az országos helyzethez hasonlóan gyógyszeriparunknak is környezetvédelmi tevékenységében a legnehezebben megoldó területe a hulladékkezelés, ill. megsemmisítés.

E téren eddig csak korszerűtlen, nyitott hulladékoldószer — égetők létesültek. Lényeges javulást csak a budapesti gyógyszergyárak közös, minden fajta hulladék elégetésére alkalmas berendezés építése hozhat, melynek becsült költsége 250 millió Ft.

Az ipari tevékenységgel kapcsolatos környezeti ártalmak negyedik fajtájával gyógyszeripari vállalatainknál nem a környezetvédelmi apparátus foglalkozik. A zajártalomról van szó, mely vegyipari viszonylatban gyakorlatilag nem hat ki a lakosságra így a munkavédelem tárgykörébe sorolható.

Önellenőrzés

Szennyvizeink rendszeres vizsgálata — a vonatkozó rendelethez mellékelt vizsgálatgyűjtemény szerint — minden gyógyszeripari vállalatnál gyakorlattá vált, de csak azokban a gyárakban terjed ki széles körre, ahol a tisztítás módja is kielégítő.

Sokkal változatosabb a helyzet a hatóságilag nem irányított és nem egységesített légszennyezés mérések vonalán. Ezt az inkább felmérés, mint rendszeres vizsgálat jellegű munkát gyógyszergyáraink általában külső szakintézetekkel végeztetik és csak néhány főbb légszennyezőre vezették be a rendszeres mérést.

Technológiai fejlesztés

Gyártástechnológiai előirataink ma már csaknem minden vállalatnál tartalmazzák a víz-, levegő- és hulladék szempontból szükséges tisztítási lépések leírását, illetve a kezelés és elvezetés módját.

Új technológiák kidolgozásánál már a laboratóriumi kísérletektől kezdve szem előtt tartják a környezetvédelmi szempontokat és szükség esetén ennek megfelelően módosítják az előállítás menetét.

Egyéb fejlesztés

Bár gyógyszergyáraink ma már kivétel nélkül rendelkeznek megfelelő környezetvédelmi laboratóriummal, a szükséges létszám és felszerelés bővítésének biztosítása mellett külső kutató- és egyéb szakintézetek segítségét is igénybe veszik. Emellett a gyárak egymás közötti információcseréje is kielégítő és ezt a Vegyipari Dolgozók Szakszervezetének Környezetvédelmi Bizottsága, valamint a MKE Környezetvédelmi Szakosztálya is nagyban elősegíti.

Fejlesztési koncepciók között szerepel a kis helyigényű, ún. intenzifikált tisztítási módok sajátos igényeinknek eleget tevő változatban tör-

ténő kifejlesztése, valamint a tisztítóberendezések automatizálása.

Feltétlenül korszerűsíteni és bővíteni kívánjuk a vállalatok környezetvédelmi önellenőrző hálózatát, elsősorban nagyvolumenű gyártásainknál (növényvédőszer-, ill. fermentációs technológiák).

Valamennyi gyógyszergyárunkban környezetvédelmi és gazdasági jelentőségének megfelelő szinten és kapacitással kívánunk foglalkozni a környezetbe (víz és levegő) távozó oldószerek visszanyerésével. Ez a következő években gyógyszeriparunk környezetvédelmi tevékenységének egyik fő területe lesz.

A vázolt fejlesztési feladatok igen magas összegeket igényelnek. Vállalataink a népgazdaság jelenlegi teherbíró képességéből adódó csökkent fejlesztési alapjaiból ezt csak fokozatosan tudják biztosítani. Különösen vonatkozik ez meglévő berendezéseink átalakításához szükséges pénzügyi forrásainkra és a tőkés importból beszerezhető berendezésekre és műszerekre. Megértő türelmet kell kérnünk tehát az iparág környezetvédelmi szakembereitől és az illetékes hatóságoktól egyaránt, másrészt pedig kutatóintézeteinket munkájuk során igyekezni kell olcsó és lehetőleg hazai ipari háttérből megvalósítható módszerek kialakítására ösztönözni.

Oktatás

Az országos környezetvédelemhez hasonlóan az ipari tevékenység során is rendkívül nagy jelentősége van a szemlélet kialakításának. Nem elégedhetünk meg azzal, hogy már csaknem minden vállalatunknál van szakmérnök szintű környezetvédelmi szakember. A vállalatok minden dolgozójának látnia kell a gyógyszeripar tevékenységével együttjáró környezetszennyező hatás mibenlétét, a szükséges korlátokat és az ártalmak megelőzésének módját. E szellemben szerveztek már eddig is egyes vállalataink részben vezetők, részben fizikai dolgozók részére előadás-sorozatokat, illetve, ahol a biztonságtechnika és környezetvédelem egységes szervezésbe került, megvalósult a rendszeres munkavédelmi oktatás keretében a környezetvédelmi alapismeretek tanítása is. E tevékenységet a Vegyipari Dolgozók Szakszervezetének Munkavédelmi és Szociális Osztályának hathatós támogatásával végezzük a Kőbányai Gyógyszerárugyárban és megfelelő tananyag összeállítása után minden gyógyszergyár hajlandónak mutatkozik ennek bevezetésére.

Végül köszönetet mondok a gyógyszeripari vállalatok műszaki igazgatóinak és környezetvédelmi szakembereknek a cikk megírásához adatközlésükkel nyújtott segítségükért.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 24.

РЕЗЮМЕ

Автором описаны характерные черты фармацевтической промышленности, появляющиеся в деятельности по охране окружающей среды в виде фактора исследования, проектировки и внедрения. Далее обсуждены три видоизменения организованности венгерских фармацевтических заводов по охране окружающей среды, при подчеркивании деятельности профсоюзного движения в данном направлении. Капиталовложения перечислены по темам сточных вод, загрязнения воздуха и отходных веществ. Далее опицаны задания будущего, с подчеркиванием значения обучения.

SUMMARY

The characteristics of the pharmaceutic industry are determining the factors of research, development and construction of environmental protection activities. Three versions of the environment protective organization of the Hungarian pharmaceutic factories are discussed, emphasizing the role of the trade unions in this aspect. The investments are devided according to sewage, air-pollution and wastes. Finally, the future tasks are described, with a particular stress on the importance of education.

A BVK környezetvédelmi tevékenysége

TÓTH OTTÓ*
LATORCZAI JÁNOS*

Bevezetés

A rövidesen 30 éves fennállását ünneplő Borsodi Vegyi Kombinát hazánk vegyiparának egyik legjelentőseb bázisa. Az 1978-ban 11,3 milliárd Ft-os állami nagyberuházással felépült PVC III. gyár nemcsak terjedelemben, hanem minőségben is nagy változást jelentett a Kombinát életében.

Az 1950—60-as évek gazdasági körülményei nem adtak lehetőséget arra, hogy az iparfejlesztő beruházások melletti állami és vállalati szempontból látszólag gazdaságosnak nem mondható környezetvédelmi berendezések, technológiák betervezésével, építésével terheljük a népgazdaság szűkös erőforrásait. Ezen időben még környezetvédelmi előírások sem léteztek, ebből adódóan a Nitrogénműtrágya gyár üzemei még nem rendelkeztek víz- és levegőtisztaság-védelmi berendezésekkel. A PVC II. gyár beruházása során már sor került ilyeneknek az építésére, de csak részleges megoldást adtak.

Az 1960-as évek végétől — felismerve az egyre növekvő környezetvédelmi igényeket és követelményeket — megkezdtük régebbi üzemeink rekonstrukcióját, környezetvédelmi berendezésekkel való kiegészítését, amelyet jelenleg is intenzíven folytatunk. Ezzel egyidejűleg szervezeti intézkedéseket valósítottunk meg a környezetvédelmi tevékenység hatékonyságának növelésére.

A Borsodi Vegyi Kombinát fejlődésének újabb szakaszát jelentette a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program keretén belül felépült PVC III. gyár. A gyár világszínvonalat képviselő technológiai létesítményei: a De Nora klóralkáli elektrolízis üzem, a Goodrich—Badger vinil-klorid-monomer üzem és a Shin—Etsu polimerizációs üzem. Az évente 150 000 t PVC port előállító gyáróriás víz- és levegőtisztaság-védelmi berendezéseit, technológiáit a környezetvédelmi követelmények meszszemenő figyelembevételével alakítottuk ki. Már a tervezés során számba vettük az üzemelés során képződő környezetszennyező anyagokat, azok eltávolításának és megsemmisítésének lehetőségeit. Saját tervezésű és vásárolt technológiák (pl. magas szervetlen-sótartalmú szennyvizek bepárlása, De Nora higanymentesítő eljárás) beépítésével gondoskodtunk arról, hogy a gyár üzemeltetésekor a kibocsátott szennyező anyagok koncentrációi a rendeletekben előírt határértékek alatt legyenek. A vállalati előrelátást bizonyítja, hogy az 1978-ban megjelent 28/1978. MT számú szennyvízbírságról szóló rendelet szigorú szennyezőanyag kibocsátási határértékeit, egy-két komponens kivételével, tartani tudjuk, annak ellenére, hogy a tervek öt évvel a rendelet megjelenése előtt készültek.

A BVK környezetvédelmi tevékenységének sokrétűségét a vállalatnál található környezetszennyező anyagok és kibocsátó források nagy száma indokolja. Ezek a szennyező anyagok a következőképpen csoportosíthatók:

Vízszennyező anyagok:

A Nitrogénműtrágya gyárban:
ammónia, salétromsav, olaj,
karbamid, ammónium-szulfát és arzén;
A PVC II. gyárban:
klór, nátrium-klorid, sósav, kénsav,
karbidmésziszap, gázolaj, korom;
A PVC III. gyárban:
nátrium-klorid, sósav, higany,
klórozott szénhidrogének.

Ipari hulladékok:

A vállalatnál keletkező hulladékok három fő csoportba sorolhatók:

a) mérgező ipari hulladékok:
arzénnel és higannyal szennyezett anyagok, nehézfémsók;

b) szilárd nem mérgező hulladékok:
Raschig-gyűrű törmelék, mészsalak, szárazra szűrt vízlágyítói iszap stb.

c) nem mérgező zagyok:
kormos-olajos zagy, sóléiszap, klórmész stb.

Légszennyező anyagok:

A Nitrogénműtrágya gyárban:
nitrózusgázok, ammónia, szén-monoxid, por (dolomit), ammónium-nitrát;
A PVC II. gyárban:
klór, sósavgáz, ammónia, acetilén, szén-monoxid, por (karbid), klórozott szénhidrogének;
A PVC III. gyárban:
klór, sósavgáz, klórozott szénhidrogének.

A vízszennyezés csökkentésére irányuló korábbi tevékenységek, intézkedések

A fent leírtakból látható, hogy a BVK alapberuházásainál tisztítóberendezések nem, a bővítéseknél pedig csak kis számban épültek. A 40/1969. korm. sz. rendelet megjelenése — a szennyvízbírság mértéke miatt — a vállalatot igen érzékenyen érintette. A rendelet megjelenése előtt elsősorban a közvetlen veszélyek elhárítására és nagymértékű szennyezések csökkentésére tettünk számos intézkedést. Ezeknek tulajdonítható például, hogy a BVK-ból kikerülő szennyvizek arzénszennyezettsége nagyságrendekkel csökkent.

A későbbiekben vállalati kutatás alapján a technológiai és környezetvédelmi problémák megoldására koncepciókat készítettünk, s ezek alapján az alábbi környezetvédelmi módosítások, berendezések valósultak meg:

a) Gianmarco—Vetrocoke technológia szén-dioxid-mosó szivattyúinak tömszelence rendszerét módosítottuk és a berendezés alapjait elfolyást megakadályozó tálcarendszerbe foglaltuk. Ez-

*Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika

zel a Nitrogénműtrágya gyár elfolyó szennyvizeinek arzén szennyezettsége megszűnt;

b) az ammónia-szintézis-üzemi kompresszorok kenőolajának szennyvízbe jutását olajfogók, fölözőaknák beépítésével, valamint olajregeneráló technológia beiktatásával akadályoztuk meg;

c) vízszennyezés csökkentésére a technológiai folyamatokba vízhűtők helyett léghűtő rendszereket építettünk be. Ezzel a megoldással sikerült elérni, hogy a kritikus szennyező, mérgező anyagok ne jussanak a hűtővízkörbe, ill. azon keresztül a szennyvízbe;

d) a meszes vízlágyításnál képződő nagymennyiségű iszapot korábban földmedencében tároltuk. A rendkívül magas lebegőanyag-tartalom megszüntetését új rendszerű, portábilis vákuum szűrőtelep technológiai sorba való iktatásával értük el;

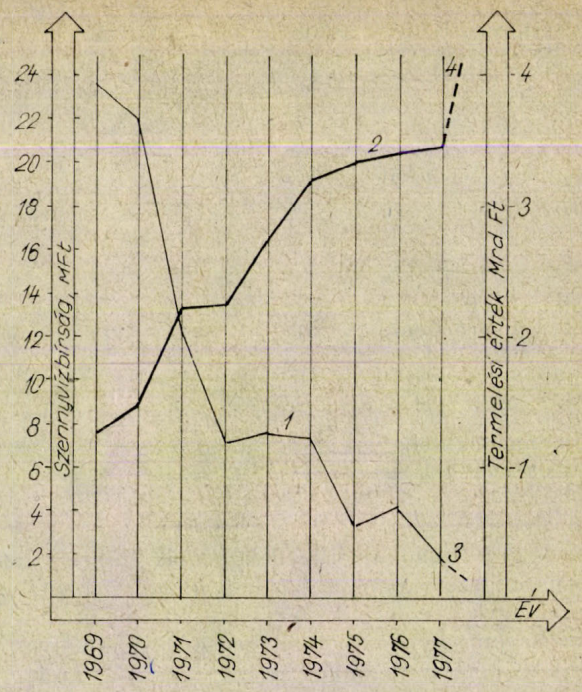
e) a Nitrogénműtrágya gyár szennyvizeinek tisztítására kettő db, egyenként 100 000 m^3-es olajtalanító és átlagosító medencét építettünk. A sorba kapcsolt medencékben két-három hetes tartózkodás során természetes öntisztulás következik be. A két medence stabilizációs tórendszert alkot, amelynek első fokozata anaerob, a második fakultatív tónak fogható fel. 1975-ben a tórendszerre 5 db úszó-levegőztetőt telepítettünk, amely a tó tisztítási hatásfokát 10%-kal javította;

f) az Elektrolízis Gyáregység sólékezelő rendszeréhez tartozó dortmundi ülepítők lebegőanyagmentes, tiszta sós vizét visszavezettük az Elektrolízis sólékörébe. A megvalósítás eredményeként évente mintegy 1000—1400 t sószennyezést küszöbölünk ki, amely egyben anyagmegtakarítást is jelent;

g) A PVC gyáregység szennyvizeinek előtisztítására, a PVC por nagy többségének leválasztására dortmundi ülepítőt építettünk be. Ezzel a gyáregységből távozó szennyvíz lebegőanyagtartalma az eredetinek huszad részére csökkent;

h) a PVC II. gyár bővítése alkalmával savsemlegesítő üzemrész épült, amelynek működtetését automatikus pH-mérő, -szabályozókör végzi. A semlegesítés eredetileg mésztejadagolással történt. Technológiai változtatással megoldottuk, hogy a mésztej helyett a hulladékként jelentkező karbidmésziszappal is elvégezhető ez a művelet. A savsemlegesítő hatásfokának növelésére kettő db, egyenként 9600 m^3-es átlagosító medencét építettünk, amelyből a szennyvíz 85—95%-os tisztítási hatásfokkal távozik.

Vállalatunk szennyvíztisztító berendezésekre, technológiai módosításokra 1978-ig saját fejlesztési alapból 166 millió forintot fordított. A beruházások hatékonyságát mutatja, az időközben fizetett szennyvízbírság és a vállalat termelési értékének alakulása, amelyek az 1. ábrán láthatóak.



1. ábra Szennyvízbírság és termelési érték alakulása
kifizetett szennyvízbírság; *2* termelési érték; *3* tervezett szennyvízbírság; *4* tervezett termelési érték

A komplex szennyvíztisztító üzem

A PVC III. nagyberuházás költségeinek 10%-át kitevő környezetvédelmi (víz- és levegőtisztaság-védelmi, ipari hulladékmegsemmisítő) létesítmények közül jelentőségénél és terjedelménél fogva kiemelkedik a komplex szennyvíztisztító üzem. Technológiáját a BVK műszaki kollektívája dolgozta ki az Észak-Magyarországi Vízügyi Igazgatóság szakembereinek közreműködésével.

A PVC III. üzemeiben keletkező szennyvizeket — a szennyezők kémiai jellegétől, koncentrációjától és keletkezési helyétől függően — külön csatornarendszerekben vezetjük el. A Vinil-klorid-monomer és a Polimer üzemből elfolyó szennyvízben szervesanyagok, szerves oldószerek is találhatók. Ezért az ún. „szerves" csatornahálózatot üvegszálerősítésű poliésztergyantából terveztük. A sóoldó- és klórüzemekből a savas-, lúgos szennyvizeket elvezető csatornahálózat anyaga különleges PVC. Ugyanebbe a „szervetlen" csatornahálózatba vezetjük a technológiai blokkokban összegyűlt csapadékvizeket is (pl. tetővizet). A Vízelőkészítő üzemben és a Monomer üzemben keletkező igen magas szervetlen-sótartalmú szennyvizek, amelyek bepárlásra kerülnek; szintén üvegszálerősítésű poliészter csövön kerülnek ki a bepárlótelepre. A házi fekáliás szennyvizek csatornarendszere a negyedik csatornarendszer, anyaga polipropilén. A gyár belső területén a csapadékvíz összegyűjtése csak a közutakról történik, megakadályozva ezzel a kémiai szennyezők csapadékvízbe való jutását. A Szennyvíztisztító üzembe jutó szennyvizek jellemzői az 1. táblázatban található. A Szennyvíztisztító üzem technológiai folyamatábrája és elrendezési helyszínrajza a 2. és 3. ábrán látható.

A központi gyárteleptől mintegy másfél kilométerre a Sajó folyó jobb partján épült az üzem első létesítménye az átemelő gépház. Ide a szenny-

1. táblázat

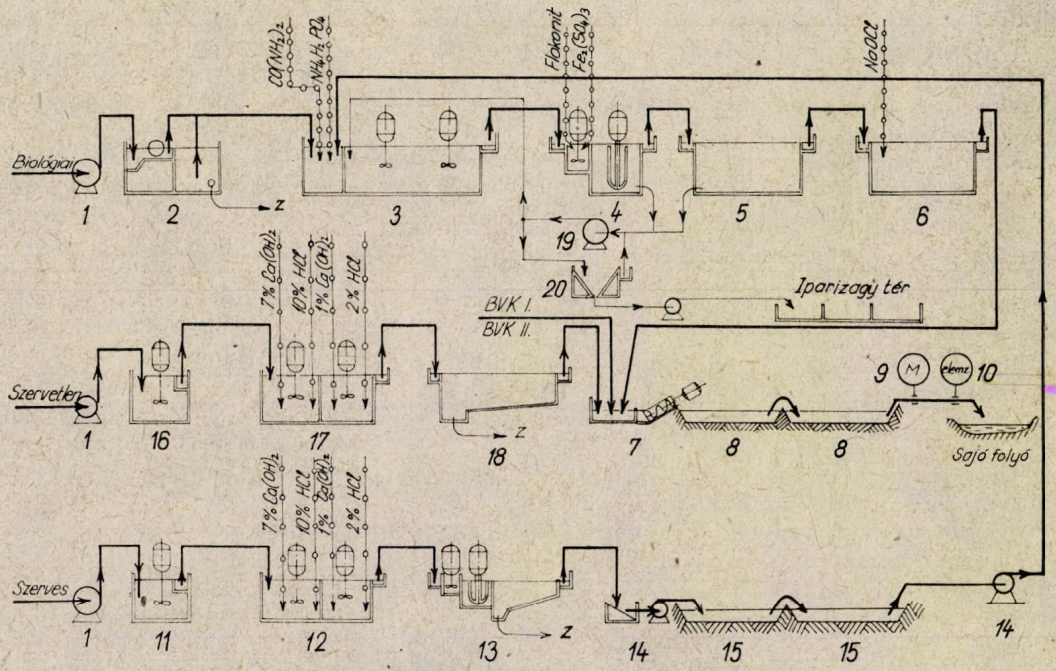
A szennyvíztisztító üzembe jutó szennyvizek jellemzői (a szervesanyag-tartalmú szennyvízhez keverve)

Szennyvízfajták	Mennyiségi jellemzők		Minőségi jellemzők	
	$Q_{át}$, m³/h	Q_{es}, m³/h	pH	össz. oldott anyag, s %
Szervetlen anyagokat tartalmazó szennyvíz	630	1300	2—12	—
Szerves anyagokat tartalmazó szennyvíz	480	1000	4—11	—
Magas szervetlen sótartalmú szennyvíz	30	30	6—8	4—6
Kommunális szennyvíz	160	160	7—8	—
Zagytéri előtisztított szennyvíz	200	200	11—12	—

vizek gravitációval érkeznek a már említett csatornarendszereken keresztül, s innen a megfelelő kezelőegységbe jutnak. Az üzem komplexitását az ún. háromvonalas technológia jelenti, amelyet a fizikai, kémiai és biológiai tisztító módszerek alkalmazása jellemez. A szervesanyag-tartalmú szennyvizet átemelő szivattyú továbbítja 2 db 5000 m³-es földfelszínre épített egalizáló beton medencébe. A szervetlen anyagokat tartalmazó Szennyvíztisztító üzembe időszakonként változó kémhatással érkező szennyvizek indokolták. A lúgos és savas szennyvizek egymással történő semlegesítése egyrészt csökkenti a tisztítás költségeit, másrészt nem okoz sótartalom-növekedést. Mind a szerves-, mind a szervetlen anyagokat tartalmazó szennyvizek ezután gravitációval kétfokozatú semlegesítő medencébe jutnak. A durva semlegesítés 7%-os kalcium-hidroxidos szuszpenzióval ill. 10%-os sósavoldattal, a finom semlegesítés az említett anyagok 1%-os, ill. 2%-os oldatával történik. A semlegesítés során keletkező és a már egyébként is jelenlevő lebegőanyagok leválasztása hosszanti átfolyású, ún. lipcsei ülepítő medencékben megy végbe. Az ülepítők kotrószerkezetei — figyelembe véve a különleges üzemi körülményeket — finn licenc alapján készültek.

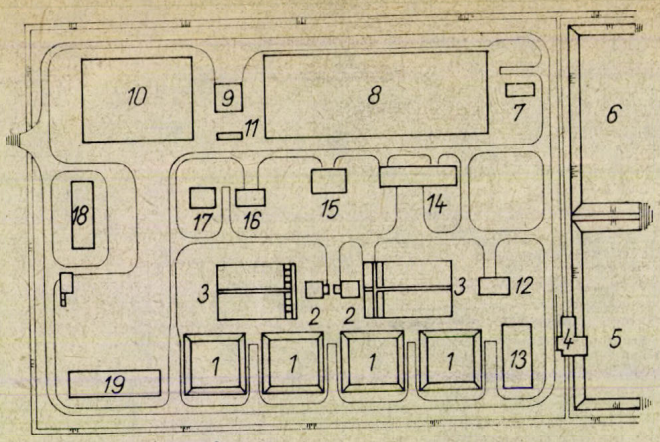
A szennyvíztisztító minden — szennyvízzel érintkező — technológiai berendezését többrétegű, Krautoxin típusú, korrózió ellen védelmet nyújtó festékkel láttuk el. Ez egy különleges poliésztergyanta, amely savnak, lúgnak és oldószernek egyaránt ellenáll. A szervetlen szennyezőket tartalmazó víz ülepítés után csavarszivattyú-telepen keresztül az utóátlagosító és stabilizációs tórendszerbe ($2 \times 100\,000$ m³) jut. A szervesanyag-tartalmú szennyvíz az ülepítés után átlagosító medencéken ($2 \times 100\,000$ m³) folyik keresztül, majd a biológiai bontóreaktorba kerül. Ide vezetjük — rácson és homokfogón keresztül — a kommunális szennyvizet is.

A biológiai bontóreaktor 3 db 8000 m³-es egységét 3×8 db, 51 kg/h oxigén bevitelére alkalmas rotorral láttuk el. A biológiailag tisztított szennyvíz eleveniszap- és lebegőanyag-tartalmát — flokkuláló anyagok bekeverése után — utóülepítő



2. ábra A szennyvíztisztító üzem egyszerűsített technológiai folyamat ábrája

1 átemelő szivattyú; *2* rács, homokfogó; *3* biológiai bontó reaktor; *4* gyorsbekeverő, flokkuláló; *5* biológiai utóülepítő; *6* fertőtlenítő; *7* csavarszivattyú; *8* utóátlagosító és stabilizációs medence; *9* Parschall mennyiségmérő műtárgy; *10* automata mintavevő és elemző állomás; *11* szerves átlagosító (2 db); *12* kétfokozatú semlegesítő; *13* gyorsbekeverő, flokkuláló, utóülepítő; *14* szerves közbenső átemelő szivattyúház; *15* szerves közbenső átlagosító medence; *16* szervetlen átlagosító (2 db); *17* kétfokozatú semlegesítő; *18* szervetlen utóülepítő; *19* iszaprecirkulációs gépház; *20* iszapsűrítő



3. ábra A szennyvíztisztító üzem elhelyezési helyszínrajza

1 átlagosító medence; *2* kétfokozatú semlegesítő; *3* ülepítő medence; *4* csavarszivattyú gépház; *5* utóátlagosító és stabilizációs medence; *6* szerves közbenső átlagosító medence; *7* rács, homokfogó; *8* biológiai bontóreaktor; *9* gyorsbekeverő, flokkuláló; *10* biológiai utóülepítő; *11* iszapsűrítő; *12* szerves közbenső átemelő gépház; *13* fertőtlenítő; *14* vegyszerkezelő; *15* transzformátor ház; *16* iszapszivattyú gépház; *17* recirkulációs szivattyú gépház; *18* központi műszerterem; *19* karbantartó műhely

medencében távolítjuk el. A kiülepedett iszap egy részét — iszapsűrítés után — visszajuttatjuk az eleveniszapos bontóreaktorba (százszázalékos recirkuláció). A fölösiszapot nyomóvezetéken zagytérre juttatjuk. Ülepítés után a — már tisztított — vizet fertőtlenítő medencében nátrium-hipoklorittal kezeljük és csavarszivattyú segítségével az utóátlagosító és stabilizációs medencékbe emeljük.

A vízügyi hatóságok a Borsodi Vegyi Kombinát számára egységes ipari szennyvízelvezető főcsatorna kialakítását írták elő. Ezért a Nitrogénműtrágya gyár és a PVC II. gyár tisztított szennyvizeit — a PVC III. gyár tisztított szennyvizeihez — az utóátlagosító és stabilizációs tórendszerbe vezetjük.

Az egyesített szennyvíz innen Parschall típusú mennyiségmérő műtárgyon és automatikus mintavevő, elemző állomáson keresztül ömlik a Sajó folyóba.

A magas szervetlensó-tartalmú szennyvizek elhelyezésére és töményítésére a BVK műszaki kollektívája egy szabadalmazás alatt álló eljárást dolgozott ki. Ezek a vizek a Szennyvíztisztító üzem külön egységét képező bepárló telepre kerülnek. Ez a különleges bepárlási technológiával dolgozó egység a Sajó folyó bal partján épült fel. A bepárlás lényege a sós szennyvíz intenzív párologtatása. Ez a módszer külön fűtési energiát nem igényel. A telep az üzemelés során beérkező szennyvizek eredeti térfogatát századrészére csökkenti és lehetővé teszi a tömény oldat tározását, későbbi újrahasznosítását. Érdekessége még, hogy a bepárlás fajlagos költségigénye (3 Ft/m³) két nagyságrenddel kisebb az egyéb — fűtéses technológiával dolgozó eljárásokénál.

Az egész komplex Szennyvíztisztító üzemre a magasfokú műszaki színvonal és az automatizáltság jellemző. Irányítását 41 dolgozó — központi vezérlőteremből — váltóműszakban végzi, kézi beavatkozásra csak üzemzavar esetén van szükség. A beépített műszereket és vezérlő egységeket a dán ELAN cég tervezte és szállította.

A magas technológiai színvonal eredménye, hogy a szennyvíztisztítás fajlagos költségigénye 1,8 Ft/m³.

A levegőszennyezés csökkentésére irányuló tevékenység, intézkedések

A Nitrogénműtrágya gyár építésekor rendeletek még nem szabályozták a légtérbe jutó szennyezőanyagok mennyiségét, de már a levegőtisztaságvédelmi törvények megjelenése előtt a levegőszennyezés csökkentéséről számos intézkedés látott napvilágot.

A Megyei KÖJÁL 1965-től végez rendszeres imissziós méréseket a vállalat területén és környékén. 1972-ben elkészült a vállalat területén levő emisszióforrások teljes kvalitatív és kvantitatív térképe. A sajátos és nehéz helyzet jól érzékelteti, hogy a vállalat kazincbarcikai gyártelepein 42 db légszennyező forrás van. A speciális légszennyező anyagokra vonatkozó emissziós és imissziós méréseket, valamint azok kiértékelését több intézet is végezte, pl. ÉMI, NEVIKI, KÖJÁL.

Néhány légszennyező anyag fajlagos kibocsátási értékét tünteti fel a 2. táblázat.

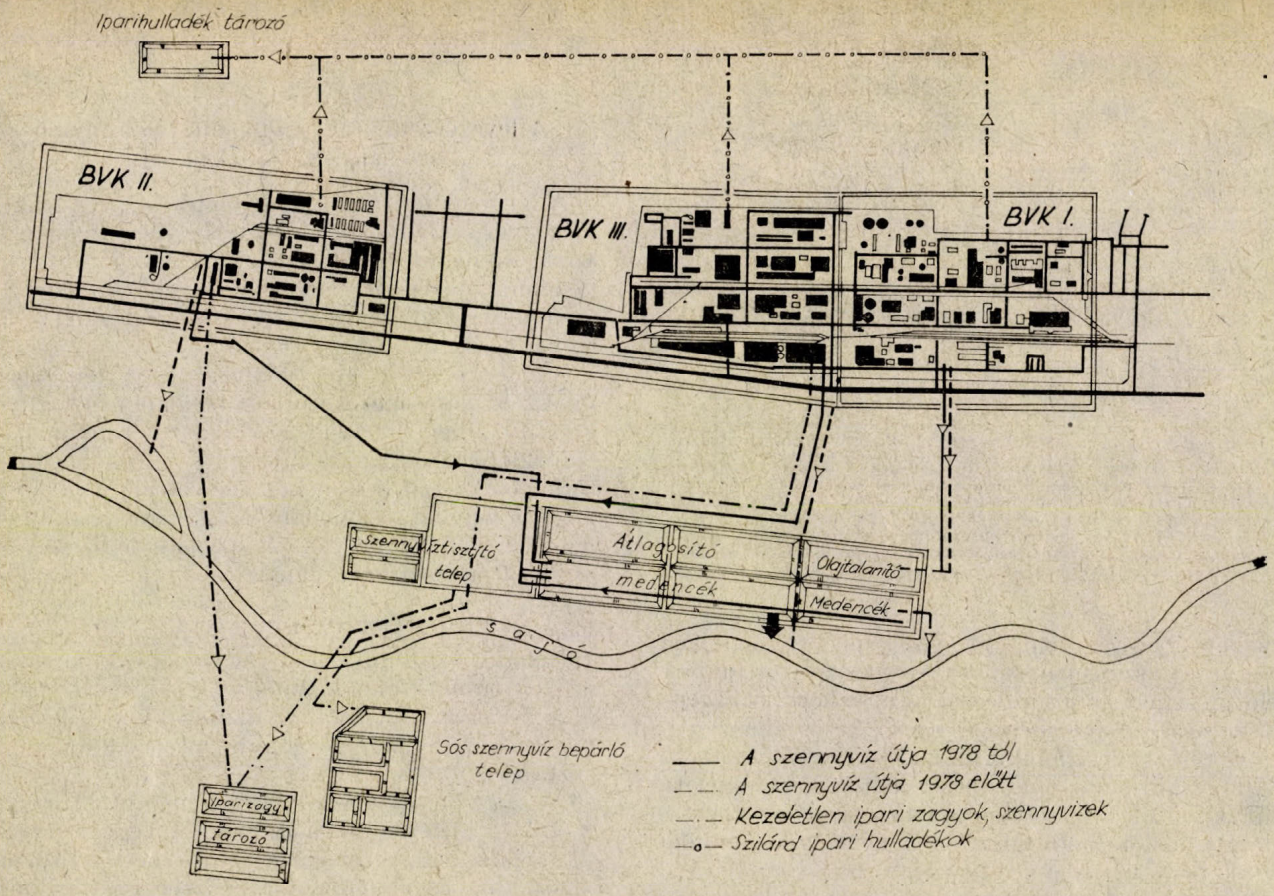
A kibocsátó források analízisén kívül a levegőtisztaság védelmére az alábbi intézkedéseket végeztük el:

a) A salétromsav üzemi véggázkéményt 25 méterről 72 méterre magasítottuk. A véggáz nitróztartalmának csökkentése érdekében javítottuk az abszorpció hatásfokát. Ezzel a — vállalat által kidolgozott — mélyhűtéses eljárással a véggáz nitróztartalma 0,5—0,6 tf%-ról 0,2—0,3 tf%-ra csökkent;

2. táblázat

Néhány, a BVK által kibocsátott légszennyezőanyag fajlagos értéke

Kibocsátó	Szennyező anyag	Fajlagos, $\frac{\text{kg szennyező}}{\text{t termék}}$
Rézlúg regeneráló fáklya	NH_3	1,98
	CO	82,8
Ammóniaszintéziskö ri lefúvatók	NH_3	17,6
Savüzemi véggáz kémény	N_xO_y	44,0
Hobler kolonna kürtője	NH_3	0,58
MAS szórótorony kürtői	NH_3	0,0233
	por	0,0057
Dolomitőrlő kéménye	por	0,0538
Karbamid szórótorony kürtői	NH_3	0,179
	por	0,608
Cl_2 megsemmisítő pipája	Cl_2	1,13



4. ábra A Borsodi Vegyi Kombinát helyrajza és kapcsolata a főbb környezetvédelmi létesítményekkel

b) 1974-ben megvalósult a Kőtörő üzemrész porleválasztó rendszere (multiciklonok, Tokaj típusú multipulzátoros zsákos porleválasztó), amely jelentősen csökkentette az emittált szilárd szennyezőanyag mennyiséget;

c) a parciális oxidációs üzemi hulladékgázokat részben ammónia szintézisgáz gyártásához, részben kalorikus célokra hasznosítjuk;

d) az acetilén-homológok elégetésére szolgáló fáklyánál gőz bekeverést alkalmazva a koromszennyezést minimálisra csökkentettük.

Ipari hulladék elhelyezésére irányuló tevékenység, intézkedések

A BVK ipari tevékenysége során folyamatosan keletkező hulladékanyagok elhelyezésére a következő megoldások születtek:

Mérgező hulladékok tárolására a vállalaton belül egy 20 000 m^3-es gazométert alakítottunk át, amellyel az ezredfordulóig megoldjuk a mérgező anyagok biztonságos elhelyezését. Ide ép és jól zárható edényekben évi 20 tonna arzénnal szennyezett hulladék kerül, a vállalatnál keletkező más jellegű mérgező hulladékkal együtt. A nem mérgező iszapok és zagyok elhelyezésére a közeli hőerőmű salakterén „zagykazettákat" alakítottunk ki.

A mind jobban előtérbe kerülő hulladékhasznosítás realitását a karbidmésziszap és a vízlágyító reaktorok iszapjának vállalaton belüli haszonanyagként történő felhasználása bizonyítja. A vízlágyítói iszapot más vállalatok is felhasználják. Új és jövedelmező akciót jelent a vállalat számára a hulladékanyagok és melléktermékek értékesítése (ólomszulfát, híg kénsav, visszanyert sósav stb.), ezért a hulladékok és melléktermékek újrahasznosíthatóságának felülvizsgálata a továbbiakban is jelentős feladat.

Tervezett és jelenleg folyó környezetvédelmi beruházások

A Nitrogénműtrágya gyárban és a PVC II. gyárban a közeljövőben az alábbi környezetvédelmi beruházásokat tervezzük ill. valósítjuk meg:

a) a Kőtörő üzemrész poremissziójának teljes lecsökkentése érdekében nedves porleválasztó egység beépítése;

b) a két gyár savascsatorna hálózatának állaga leromlott, ezért teljes felújítása, s ezzel egyidőben új savsemlegesítő üzemrész építése;

c) a Nitrogénműtrágya gyár és a PVC II. gyár szennyvíztisztítási hatásfokának növelésére 2 db ülepítő medence építése;

d) a jelenlegi sólékezelő technológia elavult, rendkívül komoly környezetszennyezést okoz. Ennek megszüntetésére új, központi sólékezelő rendszert építettünk. Ez a beruházás már elkezdődött;

e) a Nitrogénműtrágya gyárban keletkező éghető, eddig tisztítás nélkül a légtérbe kerülő hulladékgázok központi hőértékesítő kazánban történő elégetése. A HOK-típusú kazánok beruházása befejezés előtt áll;

f) az ipari hulladékok problémájának legújabb megoldási lehetőségei közül — a deponálás mellett — az elégetés módszerét kívánjuk bevezetni, ennek érdekében szilárd-, ill. folyékony szervesanyag elégető berendezés beszerzését kezdtük meg. Az V. ötéves tervben a BVK-ban megvalósuló környezetvédelmi beruházások bruttó értéke 1,38 milliárd forint lesz.

A Borsodi Vegyi Kombinát helyszínrajza a kapcsolódó főbb környezetvédelmi létesítményekkel együtt a 4. ábrán látható.

Kutatási tervek

A környezetvédelmi vállalaton belüli távlati fejlesztését a következő kutatási témák szolgálják:

— elsődleges kutatási téma a salétromsav üzemi véggázok teljes megsemmisítése, a stabilizátor és foszgéngyártás során keletkező mérgező szennyezések kiküszöbölése;

— a BVK által kibocsátott szennyező anyagok környezetre gyakorolt hatásának vizsgálata biológiai kutatássorozat indításával. Ezek értékelése alapján meghatározóvá válnak a további környezetvédelmi intézkedések;

— a szennyvíztisztítás hatékonyságának növelésére a szénabszorbciós, az enzimes, és a fordított ozmotikus tisztítási módszerek alkalmazhatóságának vizsgálata;

- az eddiginél hatásosabb klórmegsemmisítő-hasznosító technológia kidolgozása;

— mérgezőanyag tárolóban elhelyezett anyagok gazdaságos feldolgozása, hasznosítása.

A kézirat *beérkezett:* 1979. márc. 28.

РЕЗЮМЕ

Авторы описывают создавшуюся при развитии предприятия систему защиты окружающей среды Боршодского Химического Комбината г. Казинцбарцика. Рассматривают полученные при производстве загрязняющие окружающую среду вещества и мероприятия на их устранение.

Описывают цех комплексной очистки сточных бод нового завода Комбината, технология которого разработана коллективом комбината. Цех комплексной очистки сточных вод включает в себя и физические, и химические, и биологические методы очистки. Работа цеха, который и по производительности и по техническому уровню в государственном масштабе единственный, полностью автоматизирована. Пуском этого цеха самые важные проблемы предприятия по очистке сточных вод решатся.

Подробно излагают организационные мероприятия по охране окружающей среды, соображения перспективного развития и проекты исследования.

SUMMARY

The authors introduce the Borsodi Vegyi Kombinat's (BVK Kazincbarcika) history of development and it's environment protection system. They also give a view of the different toxic materials that pollute the environment of the plant and of the actions taken to prevent the pollution.

Introduces the new complex sewage treatment unit of the PVC factory of BVK. The process of the new unit was designed by the company's own specialists. The new unit applies physical, chemical and biological purification process. Because of it's capacity and the standard of the process the unit is domestically unique, it is automatically operated. With the functioning of the unit the company's most significant waste water problems will be solved.

Detailed explanation is given about the organizing actions against enviromental pollution, the developments in this field in the future and the plans for research activities.

Lapunk példányonként megvásárolható

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 78. szám alatti

hírlapboltokban

A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet környezetvédelmi kutatásai

CSIKÓS REZSŐ*

Intézetünk közel egy évtizede foglalkozik eredményesen az emberi környezet megóvását célzó kutatási témákkal, amely időszak alatt számottevő tudományos eredmények születtek és számos iparilag már megvalósított megoldást dolgoztunk ki főként az olajipari és petrolkémiai technológiák során keletkező szennyezések csökkentésére. Ezek köre napjainkban egyre bővül és az Intézet által végzett engineering tevékenység ezt elősegítette, amelytől további újszerű és hatékony megoldások mielőbbi ipari megvalósítását várjuk a jövőben is. A következőkben a teljesség igénye nélkül érintenék néhány területet, amelyek méltán reprezentálják ezirányú erőfeszítéseinket és az eddig elért eredményeket.

A víztisztításnál elért eredmények

A kőolajfeldolgozó üzemek vízszükséglete általában többszöröse a feldolgozott olaj mennyiségének. Mind a hűtővíz ismételt felhasználása (recirkuláltatása), mind pedig a szennyvíz folyókba engedése a szennyvíz olajmentesítését teszi szükségessé. Az Intézetben kidolgozott M-AERMIX levegőztető keverő eljárás szerint egyik — főleg nagy vízfelhasználók számára való — alkalmazásánál a már meglevő hagyományos medencékbe szükséges számban építenek be flotáló csöveket. A flotáló csövek — a mamutszivattyú elvét felhasználva — a tisztítandó folyadékot intenzív függőleges mozgatása közben apró levegőbuborékokkal telítik. A felszálló csövek aljánál bevezetett levegő hatására a folyadék a csövekben felfelé, a csövek közötti térben pedig lefelé áramlik. Így a technológiai célra bevezetett levegő az egész folyadéktömeget egyenletesen és intenzíven keveri. A buborékok a szennyvízben diszpergált olajszemcsékhez és egyéb lebegő anyagokhoz tapadva elősegítik azok felúszását, flotálását. A megoldás nagy előnye, hogy alacsony beruházási és üzemeltetési költséggel új létesítményeknél és a már meglevő medencék tisztítási hatásfokának javítására is alkalmazható és kedvezőek az energiafelhasználási mutatói.

A fenti alkalmazásra jó példa a Dunai Kőolajipari Vállalat recirkulációs vízkörébe utólag beépített flotáló berendezés, amelyik 8000 m^3/h recirkulált víz olajtartalmát vegyszeradagolás nélkül csökkenti le 10—15 g/m^3-re, egyéb lebegőanyag-tartalmát pedig 5—10 g/m^3-re. A flotálási idő 15 perc, fajlagos energiaszükséglete pedig $1{,}26 \times 10^3$ J/m^3 víz [1]. Vegyszeradagolással a tisztítás hatásfoka tovább javítható, amire olyan finoman diszpergált szennyeződések eltávolítása érdekében van szükség, amikor a flotálással való tisztítás nem biztosít kielégítő eredményt.

Az eljárás másik fő alkalmazási területe a főleg kisvolumenű vízfogyasztók számára kidolgozott 5, 10, 15 és 25 m^3/h kapacitású tisztítóberendezéssorokból álló sorozat. A berendezések gyártására az Autófenntartó Ipari Tröszt szombathelyi vállalata rendezkedett be. A kapacitásigényeknek megfelelően kiválasztott berendezés olajokat, zsírokat, lebegő anyagokat és ezek elegyeit tartalmazó szennyvizek tisztítására alkalmas. A felsorolt komponenseken kívül a szennyvizek detergenstartalmát is képes 50—60%-kal csökkenteni, amennyiben a szennyvíz detergenstartalma nem haladja meg a 15—20 mg/l értéket. Ennek megfelelően alkalmazási területe sokrétű, használata a következő területeken előnyös:

— a kőolaj kitermelése, feldolgozása és felhasználása során keletkező szennyvizek,
— gépkocsik alsó és felső mosásakor keletkező szennyvizek,
— élelmiszeripari zsír- és fehérjetartalmú szennyvizek tisztítására.

Az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító technológia egységeit az 1. ábra szemlélteti.

A berendezés telepítése során megfelelő előkezelést biztosító egységek (rács, homokfogó, olajfogó, kiegyenlítő medence) segítségével el kell érni azt, hogy a szívóaknába kerülő szennyvíz pH-ja 7,0—7,8, olajtartalma 50—300 mg/l, lebegőanyag-tartalma 1000 mg/l legyen maximálisan. A berendezés üzemszerűen automatikusan működik, a vezérlését AQUACONTROL elektronikus szintkapcsoló berendezés biztosítja. A különböző kapacitású tisztítósorok blokkba építve kis helyen gyorsan beépíthetők. A tisztítás hatásfokát az 1. táblázat szemlélteti. Az ilyen mértékű tisztítás vegyszerköltsége 0,3—0,4 Ft/m^3 szennyvíz, fajlagos energiaigénye pedig 1,8—2,0 MJ/m^3 szennyvíz.

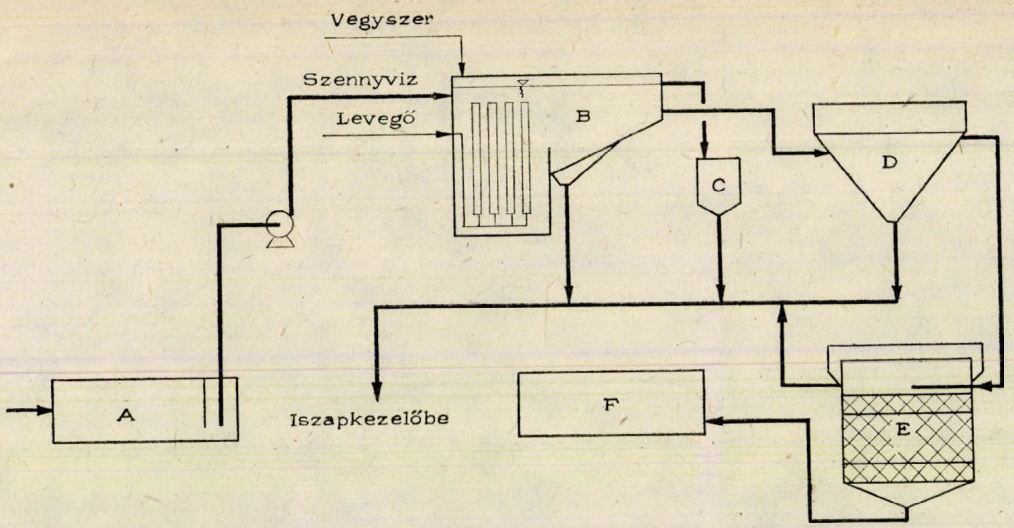
Működő berendezések találhatók a szegedi és nagykanizsai AFIT-nál, a budapesti Vízműveknél, a Német Demokratikus Köztársaságban Karl-Marx-Stadt-ban és Berlinben, és mintegy 10 db szállítása és üzembe helyezése jelenleg folyik.

Az M-AERMIX eljárás az egyéb szakirodalomból ismert eljárásokhoz képest is igen kedvező fajlagos energiafelhasználással alkalmazható az eleveniszapos biokémiai szennyvíztisztítás mélylevegőztetésére is. Az eljárás alkalmazásakor a szennyvizen átvezetett levegő oxigéntartalmának mintegy 20%-a oldódik a vízben, 1,1—1,5 MJ/kg O_2 fajlagos energiafelhasználás mellett.

Levegőszennyezés elkerülésével vagy megszüntetésével kapcsolatos kutatások

Ismeretes, hogy napjainkban a levegőt a legkülönbözőbb módon éri szennyeződés. E szennye-

* Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém



1. ábra. Az M-AERMIX eljárással működő berendezés folyamatábrája

A homokfogó; *B* flotáló; *C* habszeparátor; *D* ülepítő; *E* kavicsszűrő; *F* tisztavíz tároló

ződések mennyisége ma már sok helyen meghaladja azt a mértéket amelyet az érvényes hatósági rendelkezések előírnak. Éppen ezért világméretekben megindult a harc a szennyeződés további növekedésének megfékezésére vagy mérséklésére. Ezt a tevékenységet azonban gátolja az, hogy minden gyakorlati intézkedés beruházást és költségnövekedést jelent. Ennek ellenére szükséges, hogy körültekintő munkával, színvonalas és költségkímélő megoldásokkal eredményeket érjünk el.

A járművek okozta környezetszennyező hatások csökkentésére vonatkozó kutatások

Napjainkban az Otto-motorok üzemanyagaival szemben támasztott összetett követelmények a vizsgálat aspektusától függően a következő csoportokba sorolhatók:

— üzemanyag gazdaságosság,
— műszaki feltételek,
— környezetvédelmi előírások betartása, melyek együttes kielégítése körültekintő kutatómunkát igényel.

Az alábbiakban a legutolsó pontra vonatkozó intézeti tevékenységet ismertetem.

A benzinmotorok okozta egyik környezeti szennyeződés visszaszorítása a kompresszióttűrési tulajdonságok javítására adagolt ólom-alkilátok mennyiségének csökkentésével vagy a motorhajtóanyagból való teljes kizárásával oldható meg.

Az egyre fokozódó motorhajtóanyag-felhasználás, a motorikus követelmények ugyanakkor felszínre hozzák a nagy oktánszámú üzemanyagkomponensek technológiájának továbbfejlesztési igényét. Ezen kettős igény kielégítésére az Intézetben olyan nagy oktánszámú benzinkomponens metil-tercier-butiléter (MTBE) gyártástechnológiáját dolgoztuk ki, amellyel csökkenthető az ólomtartalom mellett a kipufogógázok egészségre ártalmas komponenseinek (CO, CH, NO_x) mennyisége és bizonyos felhasználási körülmények között (városi forgalom) egyidejűleg mintegy 5%-os fajlagos üzemanyagmegtakarítást, vagy 5%-os maximális teljesítménynövekedést biztosít az ólmozott referencia benzinnel összehasonlítva [2].

1. táblázat

A tisztítás hatásfoka 5, 10, 15 és 25 m³/h kapacitású előregyártott berendezésekben

Szennyvíz szennyezettsége, g/m³ belépő szennyvíz		tisztított szennyvíz		Tisztítás hatásfoka, %	
olaj	lebegő anyag	olaj	lebegő anyag	olajra	lebegő anyagra
260	460	8	16	96	96

A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy az MTBE és a C_4-alkoholok (elsősorban a szek.-butanol) megfelelő arányú keverékei rendkívül előnyösen alkalmazhatók motorbenzin keverőkomponensként — műszaki, gazdasági és környezetvédelmi szempontból egyaránt.

A 2. táblázatban az MTBE-t, valamint az MTBE-szek.-butanol (50—50 %) keverékét tartalmazó benzinek „Europa test" szerinti gázemissziós vizsgálati eredményeit mutatom be.

Látható, hogy a 0,6 g Pb/liter ólomtartalmú 98-as oktánszámú referencia benzinhez képest, az ólommentes „kísérleti" üzemanyag átlagosan 24%-os CO emisszió csökkenést mutat, egyidejűleg mérsékelt CH emisszió csökkenés mellett. Ezek az eredmények jól egyeznek a Sun Oil Corp.-nél 15% MTBE-t tartalmazó benzinnel, „Federal test procedure"-val lefolytatott vizsgálatok eredményeivel [3].

A fékpadi vizsgálatokon túl alkalmazástechnikai kísérleteket is végeztünk a Volán Tourist Vállalat gépkocsijain a különböző üzemanyagkompozíciók utóérzékenységének megállapítására. A kísérletben résztvevő gépkocsikat rendszeresen ellenőriztük és a kipufogógázokból vett minták összetételének részletes vizsgálatából megállapítottuk, hogy a káros szennyeződések mennyisége lényegesen csökkent. A kísérleti program során intézetünk együtt-

2. táblázat

A gázemissziós vizsgálatok („Europa-test" összesített eredményei)

a) CO, g/ciklus

Gépkocsitípus	98-as referencia benzin	14% MTBE tartalmú „kísérleti" benzin			16% MTBE + szek.-butanol (50/50) tartalmú „kísérleti" benzin		
		92-es	98-as	Csökkentés, %	92-es	98-as	Csökkentés, %
Polski Fiat 125	105	72	74	30	74	—	30
Peugeot 504	265	224	224	15	217	—	18
Audi 60—L	252	189	183	26	188	—	27
Skoda S—100	169	—	—	—	—	130	23
				átlag: 24			átlag: 24
b) CH, g/ciklus							
Polski Fiat 125	7,3	6,8	6,9	7	6,5	—	11
Peugeot 504	5,9	6,0	5,8	∅	6,0	—	∅
Audi 60—L	6,0	5,4	5,6	8	5,4	—	10
Skoda S—100	5,4	—	—	—	—	5,2	4
				átlag: 5			átlag: 6

működött a Szovjetunió Össz-szövetségi Olajipari Tudományos Kutató Intézetével (VNII NP), az Autóipari Kutató Intézettel (AUTOKUT) és a Közúti Közlekedési Tudományos Kutató Intézettel (KÖTUKI).

A környezet szennyezése szempontjából jelentős forrást képviselnek a jármű Diesel-motorok is, amelyek száma a jövőben sem csökken, sőt a gyors ütemben növekvő számú teherautók és autóbuszok mellett az American Petroleum Institute (API) becslése szerint 1990-re a személyautók 10%-a is Diesel-üzemű lesz. Ez a tény is aláhúzza a motorizációval kapcsolatos környezetvédelmi problémák kielégítő megoldásának szükségességét a füstcsökkentés és ezzel összhangban a rákkeltő anyag kibocsátás mérséklés tekintetében is. Az autógyárak újabban konstrukciós változtatásokkal is törekszenek a Diesel-motorok káros emissziójának csökkentésére, ami a jövőt illetően javíthatja a helyzetet, de a jelenleg meglevő motoroknál már nincs erre lehetőség. Ezek esetében a füstcsökkentő adalékok alkalmazása jelenthet megoldást.

Intézetünkben ezért olyan hatékony füstcsökkentő adalékot fejlesztettünk ki, melynek alkalmazása számos előnnyel bír más módszerekkel szemben, mivel konstrukciós változtatást nem igényel, nem csökkenti a motor teljesítményét és az üzemanyag-felhasználás gazdaságossági mutatóit is kedvezően befolyásolja. A füstcsökkentő adalék — mint promotor — részt vesz az égési folyamatban és az égést tökéletesebbé téve csökkenti a kipufogógáz koromtartalmát.

Az ezirányú kutatómunka kezdetén különböző hazai és külföldi adalékanyagokat próbáltunk ki ellenőrizve azok közvetlen és járulékos hatásait. A MÁFKI-ban szintetizált füstcsökkentő adalékot összehasonlítva a külföldi hasonló adalékokkal azt találtuk, hogy mind szerkezetben, mind hatékonyságban hasonló. Kémiai összetétele: alkil-benzol-szulfonsav bázisos fémkarbonátja.

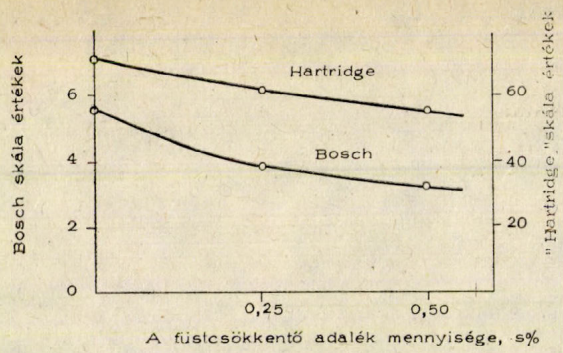
Az M-255 jelzésű Ba-tartalmú adalékunk igen kedvező hatásokat mutatott mind a fékpadi, mind pedig a járműkísérleti vizsgálatok eredményei alapján, sőt a rákkeltő anyagok kibocsátását (mint pl. az igen karcinogén, 3,4-benzpirén) csaknem teljesen kiküszöbölte. Az ENSZ Ba-tartalmú adalékok alkalmazását tiltó határozata értelmében azonban mindezen kedvező hatások ellenére át kellett állni más — nem mérgező hatású — fémkomponenst tartalmazó adalék kialakítására.

Az újonnan kifejlesztett M-256 márkanevű Ca-tartalmú füstcsökkentő adalék már megfelel az ENSZ előírásainak és füstcsökkentő hatása megegyezik az M-255 adalékéval, amit a fékpadi vizsgálatok igazoltak. Az adalékot 0,25 s% koncentrációban alkalmazva 20—30%-kal, 0,5 s% koncentrációban alkalmazva pedig 50—60%-kal csökken a kipufogógáz füst- és koromtartalma [4].

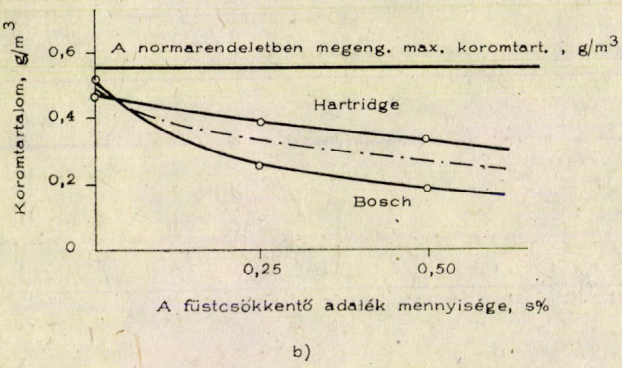
A 2. ábrán *Ikarus* autóbuszok M-256 jelű füstcsökkentő adalékot tartalmazó gázolajjal üzemelt RÁBA—MAN motorjaival 600 fordulat/perc motorfordulatról kiindulva, a *Bosch* és *Hartridge* típusú készülékkel végzett füstmérések eredményeit mutatjuk be. Az ábra *(a)* része a mérések során észlelt skálaértékeket mutatja a füstcsökkentő adalék koncentrációjának függvényében, a *(b)* rész pedig a skálaértékekből mérőgörbék segítségével meghatározott koromtartalmat mutatja g/m^3 egységben ugyancsak az adalék-koncentráció függvényében. Az ábra tartalmazza még a KPM normarendelet által megengedett maximális koromtartalmat is a vízszintes tengellyel párhuzamosan.

Az Intézet két éve foglalkozik a tüzelő- és üzemanyag—víz mikroemulziókkal, melyek nagyon széles körben alkalmazhatók a Diesel-járművektől az ipari méretű kemencékig, szinte minden területen. A mikroemulziókat alkalmazó tüzelés olyan eljárás, melynek segítségével megközelíthető a tökéletes égés, aminek következtében csökken a kibocsátott füstgáz koromtartalma, valamint a NO_x-ok, CO és SO_x-ek mennyisége.

Az általunk előállított víz az olajban típusú mikroemulziók összetétele víz, szénhidrogén, felületaktív anyag (tenzid) és többértékű alkohol.



a)



b)

2. ábra. A 600 ford/min fordulatszámról kiindulva „BOSCH" és „HARTRIDGE" készülékkel végzett füstmérések eredményeinek összehasonlítása

a) skálaértékek az adalékkoncentráció függvényében; *b)* a skálaértékből számított koromtartalom az adalékkoncentráció függvényében

A víz egyik funkciója, hogy hevítéskor az olajcsepp belsejében hirtelen elpárolog és mikroexplóziója révén az olajcseppeket is tovább atomizálja, növelve a fajlagos felületet. A megnövelt felület a levegővel való jobb érintkezés következtében tökéletesebb és rövidebb égést biztosít, csökkentve a koromképződést.

A víz másik funkciója, hogy elpárolgása következtében csökken az átlagos lánghőmérséklet és megszűnnek a lokális túlmelegedések, ami a NO_x-ok mennyiségének csökkenéséhez vezet.

A víznek emulzióként való bevitele az üzem- és tüzelőanyagokba történhet mechanikai úton, vagy kémiai anyagokkal az ún. tenzidekkel.

Intézetünknél egy korábban kifejlesztett adalék új változatát használtuk fel emulgeátorként a mikroemulziók előállításához.

Irodalmi források szerint üzemanyagként elsősorban a 10% körüli víztartalmú emulziók jöhetnek számításba, míg tüzelőanyagként még a 30% vizet tartalmazókat is alkalmasnak tartják. A legnagyobb problémát az emulzióstabilitás jelenti, amelynek megoldásán napjainkban is világszerte dolgoznak, mert a néhány napos stabilitási idő jelenleg nagy akadályt jelent a széles körű alkalmazás útjában (szállítás, tárolás). Az általunk előállított emulziók eddigi vizsgálataink szerint két hónapon keresztül is stabilak maradtak, a későbbi stabilitásromlást a hőmérséklet változása idézte elő. Éppen ezért a kutatásaink a hőmérséklet-érzékenység csökkentésére vonatkoznak. Az emulziók füstcsökkentő hatásának vizsgálatára a MÁF-

3. táblázat

Gázolajjal és emulziós gázolajjal üzemelő motor emissziós gázainak összehasonlítása

Emissziós gázok	Gázolaj önmagában, 3000 ford/min	Emulziós gázolaj, 3000 ford/min
NO_x, ppm	180	70
CH (CH_4-ben), ppm	550	130
CO, %	0,05	0,01
Korom, g/m³	0,08	0,02

Emulziós gázolaj összetétele: 69,0% fűtőolaj
1,0% szorbitán szeszkvioleát
3,0% metilalkohol
30,0% víz

KI Motorkísérleti Osztályán fékpadi kísérleteket végeztünk. Az előkísérletekből megállapítottuk, hogy 6% vizet tartalmazó gázolaj alkalmazásakor a Diesel-motor átalakítására nincs szükség és a korom, valamint az NO_x-ok mennyisége jelentősen csökkenthető. Ezen eredményeink összhangban vannak az irodalmi adatokkal, melyekből kettőt a 3. és 4. táblázatban mutatok be [6, 7].

Fűtőolaj emulziókat eddig csak emulgeátorral állítottunk elő. A mechanikai előállítású mikroemulziók előállítását most kezdjük el, a feladat elvégzésére jelenleg készülünk fel.

A napjainkban e területen folyó kiterjedt kutató munkához (USA, Japán) — amelynek célja a környezetszennyeződés csökkentése mellett a fajlagos üzemanyag-megtakarítás elérése — intézetünk is kapcsolódni kíván, mivel az eddig elért eredmények e szempontból biztatóak.

Környezetszennyező technológiai véggázok átalakítása

A technológiai folyamat során keletkező — az emberi környezetbe káros — gázok katalitikus tisztítása terén is jelentős eredményeket ért el az Intézet. Ezirányú kutatásunk három fő területre terjed ki:

— katalizátorok kidolgozása és fejlesztése
fém katalizátorok, amelyek műszaki adatait az 5. táblázat tartalmazza [8],
fémoxid típusú katalizátorok, amelyek műszaki adatait a 6. táblázat szemlélteti [9].
A katalizátorgyártás ipari háttere a Kőbányai Porcelángyárnál biztosított és a termelés meg is indult,
— készülékek és technológiai berendezések kialakítása, fejlesztése és tervezési adatszolgáltatás,

4. táblázat

Fűtőolajjal és emulziós fűtőolajjal üzemelő kazán emissziós gázainak összehasonlítása

Emissziós gázok	Fűtőolaj önmagában	Emulziós fűtőolaj
NO_x, ppm	350	240
SO_x, ppm	900	620
Korom, g/m³	0,23	0,08

Emulziós fűtőolaj összetétele: 69,2% fűtőolaj (kéntartalma 1,8%)
0,8% etoxilált laurilalkohol
30,0% víz

Fémkatalizátorok műszaki adatai — *5. táblázat*

Forma	Raschig	Lemez	Golyó
Méret	5—35 mm	max. 1800 mm	5—25 mm
Litersúly	0,8 kg	0,7 kg	1,0 kg
Szabad térfogat	50 %	60 %	60 %
Felső hőmérséklethatár	1000 °C	450 °C	800 °C
Üzemi hőmérséklet	180—450 °C	180—350 °C	180—450 °C
Térsebesség	10—50 000 h^{-1}	20—50 000 h^{-1}	20—200 000 h^{-1}

Élettartam: 10 000 üzemóráig az eredeti aktivitás 98%-a.

— technológiák és eljárások kidolgozása *egyedi, egyszerű véggáztisztítási megoldású kombinált tisztító eljárás*, amikor is a katalitikus oxidáció előtt visszanyerik az értékes szénhidrogéneket.

Ipari megbízások alapján technológiai eljárásokat dolgoztunk ki technológiai véggázok, üzemi levegő bűzös és egészségre ártalmas szennyezéseinek megsemmisítésére, mely megoldásokból az alábbiakban sorolunk fel néhányat, bemutatva a széleskörű alkalmazás lehetőségeit.

Kísérleti üzemi szintű megvalósítást értünk el:
— a kávépörkgázok szagtalanításánál,
— műanyagipari lágyítógőzök eltávolításánál,
— egy állati szerveket feldolgozó üzemben a távozó bűzös gázok szagmentesítését sikeresen oldottuk meg nagylaboratóriumi berendezés segítségével.

Ipari méretű megvalósításaink e területen a következők:
— a Kőbányai Gyógyszerárugyár Dorogi Gyáregységében a B_{12} vitamin gyártásához tartozó porlasztásos szárító véggázainak tisztítása,
— kivitelezés alatt áll a Zalai Kőolajipari Vállalatnál a 200 000 t/év kapacitású bitumen oxidációs üzem véggázainak tisztítására szolgáló technológia,
— a kiviteli tervek elkészültek és az építés megkezdődött a LNK-ban a Blachowniai Petrolkémiai Kombinátban egy 550 000 t/év kapacitású bitumenoxidációs üzem véggázainak tisztítására szolgáló technológia megvalósítására.

Az Intézet foglalkozik még az abszorpciós gáztisztítási technológia kifejlesztésével, azzal a céllal, hogy a technológiai véggázokból kinyert szénhidrogéneket közvetlenül fűtési célokra is felhasználjuk.

Szilárd és folyékony szennyezések megszüntetése

Napjaink fejlődése magával hozza az élő szervezetre káros melléktermékek, mérgek, izotóphulladékok eltemetésének és tárolásának problémáit is. Ezek megoldásával elkerülhető a káros mértékű víz- és légszennyezés. Ezen feladatok megoldásában Intézetünk elsősorban a folyékony vegyipari mérgek és radioaktív hulladékok hatástalanítása és biztonságos tárolása terén tevékenykedik és keresi az új lehetőségeket.

A megnyugtató megoldáshoz olyan technológiát kellett kidolgozni, amelyben az élő szervezetre káros anyagokat olyan finomszemcsés állapotba lehet hozni, hogy azok a felmelegített bitumen micelláiba be tudjanak épülni és a bitumen kihűlése után a micellákba zárt káros anyagok a környezet felé semmilyen sugár- vagy mérgező ártalmat nem terjeszthetnek.

A bitumen hatástalanítási technológiára való kiválasztását sok más — a technológia számára kedvező — fizikai tulajdonsága mellett az indokolta, hogy a bitumenek viszkoelasztikus rendszerként viselkednek és különösen lágyuláspontjuk alatti hőmérséklet-tartományban vegyi anyagoknak, a radioaktív sugárzásoknak, a víz és légkör hatásainak jól ellenállnak.

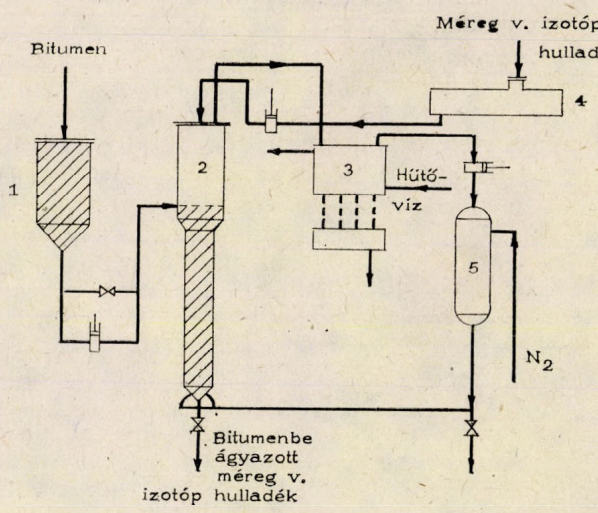
Korábban már kialakítottunk egy 1 l/h teljesítményű szakaszos üzemű kísérleti reaktort, amit továbbfejlesztve nyertük az ismertetésre kerülő 3. ábrán látható folyamatos technológiát.

A technológia lényege az, hogy a reaktorban levő, N_2-gázzal kevert olvadt bitumen felületére juttatott oldott, vagy szuszpendált méreg, vagy

6. táblázat

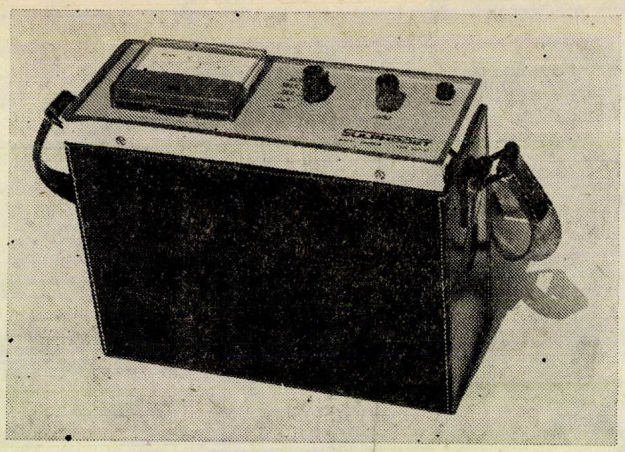
Fémoxid katalizátorok műszaki adatai

Forma	Raschig
Méret	16×16 mm
Litersúly	1,2 kp/l
Porozitás	40 %
Hőmérséklethatár	1000 °C
Alkalmazási hőmérséklet	300—450 °C
Terhelhetőség	5—10 000 m^3 gáz/m^3 katalizátor



3. ábra. Méreg- vagy izotóphulladék hatástalanítására kidolgozott folyamatos technológia

1 előmelegítő; *2* reaktor; *3* szeparátor; *4* méreg- vagy izotóphulladék tartály; *5* pufferedény



4. ábra. A hordozható Sulphodet készülék kéntartalmú légszennyezők mérésére

izotóphulladék elveszti oldó-, illetve szuszpendáló szerét, és a közben képződő nagy felületű habfázis biztosítja a szilárd anyag rendkívül egyenletes és finom eloszlású beágyazását a bitumenbe. A méreg-, vagy izotóphulladék töménysége és minősége szabja meg a beágyazás hőmérsékletét, az adagolás sebességét és a hulladék/bitumen arányt. A semleges N_2-gázkeverés pedig megszünteti a gyulladás- és robbanásveszélyt. Az eljárás végén keletkező bitumenbe ágyazott hulladéktömbök biztonságosan elhelyezhetők.

Kísérleti tapasztalataink szerint ez a berendezés némi kiegészítéssel alkalmassá tehető kisebb vegyipari üzemekben, mezőgazdasági üzemekben stb. keletkező mérgek, hulladékok (arzén-, cián-, foszfor-, kéntartalmú stb. hulladékok) hatástalanítására is [5].

A szilárd halmazállapotú hulladékok ipari hasznosítására vonatkozóan is végzünk kísérleteket elsősorban hőbontásos technológiák alkalmazásával.

Környezeti szennyeződés mérésére alkalmas műszerek és módszerek fejlesztése

A vizsgálati módszerek és berendezések fejlesztése során az Intézet három fő műszertípust fejlesztett ki a szerves és szervetlen légszennyezők mérésére olyan szempontok figyelembevételével, amelyek együttes kielégítése biztosítja, hogy a készülékek képesek kielégíteni az ilyen jellegű ellenőrző műszerek iránti keresletet. A SULPHODET nevű hordozható készülék kéntartalmú légszennyezők (kén-hidrogén, kén-dioxid) mérésére alkalmas 1 mg/m³ kén-hidrogén alsó detektálási határral. A műszer érzékelője katalitikus mikroreaktorral felszerelt, zárt radioizotópos sugárforrással működő elektronbefogásos detektor. A készülék a 4. ábrán látható.

Főbb részei a tápegység, a detektor és az integrált áramkörös elektronikus egység. Mérési elve pedig a következő: a radioizotópos sugárforrás által létrehozott ionizációs áram csökken a mikroreaktorban a kéntartalmú légszennyezőkből képződött kén-trioxidból és vízgőzből kialakuló aerosol hatására a légszennyező koncentrációjával arányos mértékben, amit a kijelző műszeren mg/m³ egységben lehet leolvasni.

Vegyipari jellegű üzemekben levő berendezések kéntartalmú gáz-, vagy gőzemissziójának vizsgálatára, valamint ezen munkahelyek levegőszennyezettségének mérésére, biztonságtechnikai-egészségvédelmi ellenőrzésre szolgál. A hordozható alapkészülék továbbfejlesztésének eredményeként született meg a több célra is használható műszer, amely a különböző szelektív reagenst tartalmazó előtétek alkalmazása, valamint a mikroreaktor módosítása révén szélesebb körű alkalmazást és nagyobb szelektivitást biztosít a felhasználók számára (halogén szennyezők, NO_x-ok, halogénezett CH-ek meghatározása).

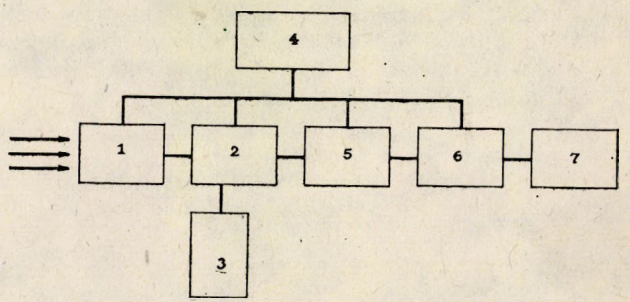
A berendezéshez tartozik még kiegészítő elemként egy hatékony elektrosztatikus szűrő a poroskormos-füstös levegőjű környezetben végzendő mérések zavartalanságának biztosítása érdekében.

A hordozható *Sulphodet* készülék azonos mérési elv és érzékelő detektor felhasználásával kidolgoztuk a kéntartalmú légszennyezők mérésére, regisztrálására és jeladásra alkalmas, folyamatos működésű, többcsatornás hálózati telepített készülékváltozatot, amely széles körben alkalmazható a különböző légszennyezettségmérési feladatok megoldására. A telepített változat neve *Sulphoreg*.

A hordozható *Carbodet* készülék, mint alapkészülék a levegőben ppm koncentrációban levő szerves légszennyezők mérésére szolgál. Érzékelő eleme lángionizációs detektor, legnagyobb érzékenysége 0,1 mg/m³ benzol (vagy más szerves légszennyező). A készülék blokk-diagramja az 5. ábrán látható.

Fő részei a tápegység, a detektor, az integrált áramkörös elektronikus egység és hidrogéngázforrás. Működési elve: a szivattyún keresztül továbbított — gáz vagy gőz formában levő — szerves komponensekkel szennyezett levegő bekerül a lángionizációs detektorba és a hidrogénnel táplált ionizáló lánggal érintkezve koncentrációjával arányos ionizációs áramnövekedést okoz, ami erősítés után egy logaritmikus skálával ellátott kijelző műszeren olvasható le ppm egységben.

A vegyipari jellegű szerves emisszióforrásokon kívül kazánok, gépjárművek, szivárgó gázvezetékek szerves kibocsátásának közvetlen meghatározása mellett az emissziós források közelében imissziós mérésekre is használható.



5. ábra. A Carbodet készülék blokk-diagramja

1 szivattyú; *2* detektor; *3* H_2-gázforrás; *4* tápegység; *5* erősítő; *6* ionizációs áramkiegyenlítő; *7* kijelző műszer

A többcélú alkalmazást lehetővé tevő megfelelő reagenst tartalmazó előtétedény beépítésével a szerves légszennyezők mérésére bevezetett lángionizációs *Carbodet* készülék alkoholgőzök levegőben (vagy leheletben) való szelektív mérésére, továbbá aldehidek vagy anilingőzök szelektív meghatározására tehető alkalmassá. Az azonos elvek alapján működő telepített változat a mérésen kívül regisztrálásra és jeladásra is alkalmas folyamatosan működtethető kétcsatornás változatban. A telepített változat neve: *Carboreg.*

A városi és földgáz szagosításának, etil-merkaptán koncentrációjának, ellenőrzésére, illetve más merkaptánok mérésére fejlesztettük ki a *Thiodet* nevű hordozható készüléket, mellyel kis- és középnyomású hálózati helyeken robbanásveszélyes környezetben is végezhető mérés. A mérendő gáz állandó sebességgel áramlik át az elektrokémiai elven működő detektoron, melynek árama az etil-merkaptán koncentrációjával arányos. A kénhidrogén megkötésével a mérés az etil-merkaptánra szelektív. Méréshatára 0—80 mg etil-merkaptán/m^3 gáz. Az érzékenység hőmérsékletfüggése 5 °C-onként változó söntökkel kompenzálható.

Előtétreaktor alkalmazásával a nem merkaptán típusú S-tartalmú szagosítók mérésére is alkalmas. A folyamatosan működő telepített változat kifejlesztése jelenleg folyik, amelynek neve: *Thioreg.*

Egyéb környezetvédelemmel kapcsolatos kutatások

A gázok szagosításának szükségessége a gázgyártás technológiájában, valamint a felhasználásban bekövetkezett minőségi és mennyiségi változásokkal párhuzamosan vetődött fel. Feladat ezen a téren egy műszaki és fiziológiai követelményeket kielégítő, egyben a célnak leginkább megfelelő szagosító anyag (odoráns) kiválasztása, előállítása volt. Szagosításkor adott szagosító anyagot — annak tulajdonságaitól függő koncentrációban — a gázelosztó hálózatba juttatnak automatikus adagoló berendezés segítségével. Az odorálószer hatására az esetleges gázszivárgás időben észlelhető és elkerülhető egyrészt a környezet nagyobb mérvű szennyezése, másrészt a szivárgás következtében előálló fokozott balesetveszély.

A megfelelő anyag kiválasztása során problémát okozott a szénhidrogének szagelfedő hatásának (szaginterferenciának) leginkább ellenálló odorálószer kialakítása. A vizsgálati eredmények szerint a kipróbált anyagok és keverékek közül egy háromkomponensű odoránst találtunk a legmegfelelőbbnek. Az általunk kísérletileg meghatározott összetételben előállított keveréket Sopronban egyhetes üzemkísérletnél kipróbáltuk és a felhasználó szakemberek, valamint saját méréseink alapján is megfelelőnek, hatékonynak találtuk.

A felsorolt kutatási eredmények jól mutatják, hogy az Intézetben folyó, a környezetünk megóvását szolgáló kutatások milyen széles területet fognak át és már eddig is jelentős eredményekhez vezettek, amelyeknek egy része bevezetésre került.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 19.

IRODALOM

[1] *Nagy—Kovács—Rauschenberger:* VEAB értesítő III, 226 (1978).
[2] *Csikós—Pallay—Laky—Radcsenko—Englin—Robert:* Hydrocarbon Processing 7, 121 (1976).
[3] *Reynolds—Smith—Steinmetz:* Oil and Gas J. 22, 50 (1975).
[4] *Tóth—Pudmer—Börzsönyi—Bencze:* VEAB értesítő III, 218 (1978).
[5] *Magyar—Mózes—Kristóf:* VEAB értesítő III, 231 (1978).
[6] *Noda és társai:* (Toyo Rubber Industry Co. Ltd.) JAPAN KOKAI Pat. 75 58, 104 (1973/75).
[7] *Shimoto—Yoshinori* (Tayho Kogyo Co. Ltd) JAPAN KOKAI Pat. 77 36, 104 (1975/77).
[8] *Welther—Sebestyén:* VEAB értesítő III, 211 (1978).
[9] *Csikós—Laznikné—Balogh:* KGST VÁB Bulletin (kiadás alatt).

РЕЗЮМЕ

В сообщении кратко обсуждены исследования проводящиеся в институте в связи с охраной окружающей среды. Более подробно излагаются результаты, которые уже осуществлены в промышленности или находятся в стадии внедрения. Такими являются процессы каталитической очистки отходных газов, уничтожающие органические загрязнения воздуха, или очистительные установки типа М-АЗРМИКС малой или большой мощности для очистки воды от масла. Коротко описаны методы контрольного испытания загрязнений, и приборы разработанные для этой цели. Наконец, изложены некоторые исследования, которые с точки зрения охраны окружающей среды и в будущем могут иметь болшое значение, например, получение и использование углеводородных эмульсий.

SUMMARY

The publication deals shortly with the research activity of the Institute concerning environmental protection. The results introduced or being introduced into the industrial practice are described in detail. Among others, the the M-AERMIX type small and great capacity water deoiling purifying lines or the catalytic end-gas purifying processes eliminating the air pollution, are described. There is a short description of the investigation methods controlling pollution, and also of the instruments developed for this purpose. Finally, some research activity is described which may have a great importance in the future as environmental protection is concerned, e. g. the preparation and use of hydrocarbon emulsions.

Ipari hulladékégetők kiválasztása

HARANGOZÓ GYÖRGY*

Bevezetés

Az égetés magas hőmérsékleten végzett oxidáció. A minél tökéletesebb oxidáció, a sikeres égetési folyamat érdekében *Lewis* és társai szerint [1] a következő alapvető követelményeket kell biztosítani:

1. állandó hőmérséklet;
2. a komponensek jó összekeverése;
3. elegendő reakcióidő;
4. megfelelő oxigénellátás.

Ezen paraméterek helyes megválasztását a tervezés során, a megfelelő égetőkemence kialakításánál kell biztosítani. A minél tökéletesebb égetésre való törekvés azonban ezen túlmenően feltételezi és szükségessé teszi az anyagok, esetünkben a hulladékok kellő előkészítését és beadagolását a kemencébe. Az égetés során keletkező, környezetre káros anyagokat tartalmazó füstgáz tisztítása további feladatot jelent. A hulladékok égetése a tényleges égetési műveleten túlmenően tehát egy komplett technológiai folyamatot jelent, amely magában foglalja az anyagok előkészítését és adagolását, az égetést, célszerűen a hőhasznosítást, továbbá a füstgáztisztítást, a hamu- és salakeltávolítást és a szennyvíztisztítást. Jelen munkánkban — fenntartva és hangsúlyozva a többi művelet jelentőségét és az egymással való szoros kapcsolatát — elsősorban az égetéssel, az ipari hulladékok égetésére alkalmas kemencékkel foglalkozunk.

A hagyományos tüzelőberendezésekhez képest az ipari hulladékégetők tervezésénél speciális problémák merülnek fel a hulladékok eltérő halmazállapotából, változó összetételéből, esetenkénti jelentős víztartalmából, a komoly korróziós jelenségekből és a számottevő füstgáztisztítási feladatokból adódóan. Figyelembe kell venni, hogy alacsonyabb fűtőértékű hulladékok esetén kiegészítő tüzelést kell alkalmazni. Tekintettel kell lenni az égéstér kialakításánál arra, hogy az oxidáció nemcsak szilárd fázisban, hanem folyadékban és olvadékban, valamint a vegyianyagok jelentős illékonyanyag-tartalma miatt gázfázisban megy végbe. A füstgázok tökéletesebb kiégetése, a por- és pernyetartalom csökkentése érdekében általában utóégető kamra alkalmazása szükséges. A hulladékégetőknél korróziós jelenségek a kemencénél és a hulladékhő kazánnál jelentkeznek a legsúlyosabb mértékben. A megfelelő korrózióvédelem elméleti megfontolások és gyakorlati tapasztalatok alapján különleges szerkezeti anyagok alkalmazásával, alkalmas konstrukciós megoldásokkal és megfelelő üzemeltetési paraméterek megválasztásával érhető el.

Az ipari hulladékok égetése, a megfelelő technológia kialakítása igen sok probléma tisztázását és megoldását igényli. Az utóbbi időben — elsősorban a fejlett ipari országokban — gyors ütemben létesülő ipari hulladékégetők, azok működési tapasztalatai igazolják, hogy ezek a kérdések megoldhatók és a hulladékégetés jóval több előnnyel, mint hátránnyal jár.

Az égetés az iparvállalatok környezetkárosító hatásának csökkentésére, a termelés során keletkező szilárd, folyékony és gáznemű melléktermékek, hulladékok ártalmatlanítására alkalmas eljárás. A hulladékégetés viszonylag kis helyigényű, hatékony művelet. A megsemmisítendő anyagok térfogat- és súlycsökkenése ennél az eljárásnál a legnagyobb. Az égetést 800 °C felett végzik, így a folyamat bűzmentes és higiénikus. A maradék minimális szerves anyagot tartalmaz, különösebb utókezelést nem igényel, rendezett körülmények között probléma nélkül deponálható.

Az emissziós értékek alkalmas füstgáztisztítási művelettel a kívánt szint alatt tarthatók. A környezetvédelmi szempontok kielégítése révén a telephellyel szemben nincsenek különleges követelmények. A hulladékégetés teljesen gépesíthető, előnyösen és könnyen összekapcsolható más hulladékártalmatlanítási és hasznosítási műveletekkel.

A hulladékok égetéssel történő ártalmatlanítása jelentős beruházási és üzemeltetési költséget igényel. A hulladékégetés előnyeinek minél szélesebb körben való érvényesítése, a ráfordítások — lehetőség szerint — racionális szinten tartása, a maximális üzemi biztonság és a környezetvédelmi követelmények kielégítése érdekében igen gondos előkészítéssel, körültekintő technológiai tervezéssel, működő üzemek tapasztalatainak felhasználásával, a helyi sajátosságok figyelembevételével lehet és kell hozzáfogni az ipari hulladékégető létesítéséhez.

A hulladékok mennyiségi és minőségi jellemzői

Az ipari hulladékok igen eltérő és időben is viszonylag gyakran változó összetétele, a különböző füstgáztisztítási igény, a gyakran fellépő korróziós problémák miatt minden hulladékra, minden körülmények között általánosan alkalmazható égetőberendezésről nem beszélhetünk. Az ipari hulladékégető kiválasztásánál, tervezésénél minden esetben az ártalmatlanítandó hulladék mennyiségi és minőségi jellemzőiből kell kiindulni.

A hulladékok halmazállapota, mérete, konzisztenciája, gyulladási hőmérséklete, fűtőértéke, kémiai tulajdonságai fontos szerepet játszanak az égetésnél és ezzel összhangban befolyásolják, megszabják a szükséges előkezelés (aprítás, adagolás stb.) módját. Égetéstechnikai szempontok meghatározhatják az anyagok beadagolási helyét. Pl. a jól éghető, magas fűtőértékű oldószereket forgódobos kemencéknél az utóégető kamrában égetik el. A hulladékok hamutartalma, a keletkező salak

* EGYT Gyógyszervegyészeti Gyár, Budapest

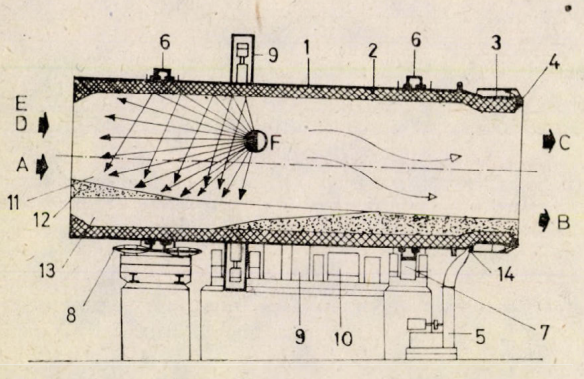
olvadáspontja révén alapvetően meghatározza a kemence típusát, a salakeltávolítás módját, befolyásolja a füstgáztisztítási technológiát is. A hulladék mennyisége és fűtőértéke együttesen megszabja az égető hőteljesítményét, ami a kemence típusának megválasztásánál szintén fontos tényező lehet.

Ipari hulladékok égetésére használatos kemencék

Forgódob kemence

A forgódob kemence szilárd, pépes és folyékony hulladék elégetésére alkalmas berendezés. Ha különböző halmazállapotú és változó összetételű hulladékkeveréket kell ártalmatlanítani, ez a kemence eljárástechnikailag megfelelő megoldásnak mutatkozik. Sokoldalúságának akkor van különös jelentősége, ha az égetőberendezés tervezésekor a hulladékösszetétel jövőbeni változásai még nem ismeretesek, de azokat figyelembe kell venni.

A forgódob kemence vázlatát az 1. ábra tünteti fel. A forgódob több, összehegesztett, hengeralakú szakaszból áll és a hulladék haladási irányába lejt. A forgódobot tűzálló anyaggal bélelik ki. A termikusan erősen igénybevett kiömlési szakaszt hőálló acélöntvényből, zárószerelvényekkel ellátott, kettősfalú, léghűtéses hengerként alakítják ki. A kemence homlokfalát szintén tűzálló anyaggal borítják. A homlokfalba építik be a hulladékadagoló berendezést, az égőket és az égési levegő bevezetésére szolgáló elemeket. A homlokfal a forgódobtól különválasztható. A forgódob hajtását szabályozható hajtómű végzi. Így lehetőség van a kemence fordulatszámának, a hulladék kemencében való tartózkodási idejének megváltoztatására. A kemence forgó mozgása a hulladékok intenzív összekeverését, átforgatását és az égési levegővel való hatékony érintkeztetését segíti elő. Az égetendő anyag a kemencetér állandó hősugárzásának hatására megszárad, meggyullad és gyakorlatilag teljesen kiég. A forgódob lejtése és forgó mozgása a hulladékot a kiömlési szakasz irányába továbbítja, ahol folyamatosan távoznak el a hamu, a salak és a füstgázok. Amennyiben a hulladék fűtőértéke nem biztosítja a kívánt tűztérhőmérsékletet, támasztó tüzelést alkalmaznak. A kiegészítő tüzelőanyagot pótolhatják a magasabb fűtőértékű oldószerek, folyékony hulladékok.



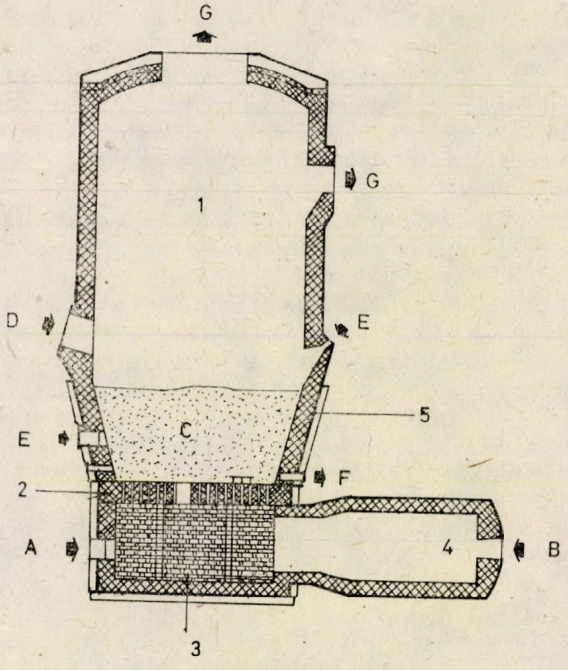
1. ábra. Forgódob kemence vázlatrajza

A hulladékok adagolása; *B* hamu, salak kihordás; *C* füstgázok; *D* kiegészítő tüzelőanyag; *E* égéslevegő; *F* hősugárzás; *1* forgódob köpenye; *2* tűzálló bélés; *3* kiömlési szakasz; *4* zárószerelvények; *5* hűtőlevegő ventillátor; *6* futógyűrűk; *7* vezetőgörgők; *8* a kemence hosszanti vezetése; *9* fogaskoszorú; *10* szabályozható meghajtás; *11* vízgőz zóna; *12* hulladékok; *13* elégethető anyagok; *14* hamu, salak

Fluidágyas kemence

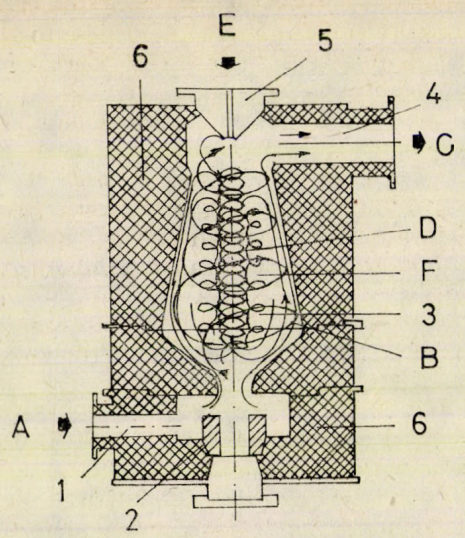
A fluidágyas kemence folyékony, pépes, valamint viszonylag homogén összetételű és egységes szemcseméretű szilárd hulladékok elégetésére alkalmas berendezés. Gyakorlatban folyadékok és pépes anyagok, iszapok ártalmatlanítására használják. Az égetőberendezés ágyazati rétegéül általában kvarchomokot alkalmaznak. Az égetendő hulladékot a fluidágy teljes keresztmetszetében el kell oszlatni. A fluidizációs rétegen végbemenő intenzív anyag- és hőátadás következtében nagyon rövid reakcióidő mellett lehetővé válik a hulladékok teljes kiégetése. Ez az égetőberendezés nagyon gyorsan reagál az üzemeltetési feltételek változásaira, a hulladékok fűtőértékére, a szilárd anyagok szemcseméretére, a keletkező salak minőségére stb.

A fluidágyas kemence, amelynek vázlatát a 2. ábra mutatja be, lényegében függőleges tengelyű, hengeres égetőberendezés. A kemencét tűzálló falazattal bélelik ki. Az égési levegőt a kemence alján táplálják be, szükséges esetben előmelegítés után. Induláskor a megfelelő üzemi hőmérsékletet kiegészítő tüzeléssel biztosítják. A különlegesen kiképzett padozaton egyenletesen eloszlatott levegő állandó örvénylésben tartja a homokréteget az égető kamra kúpos részében. A hulladékokat és szükséges esetben a kiegészítő tüzelőanyagot közvetlenül a fluidágyba adagolják és minimális levegőfelesleggel égetik el. A keletkező hamu részben a füstgázokkal távozik, részben a fluidággyal



2. ábra. Fluidágyas kemence vázlatrajza

A égési levegő; *B* indulási tüzelőanyag; *C* fluidágy; *D* hulladékok, homok; *E* kiegészítő tüzelőanyag; *F* hamu és homok kihordás; *G* füstgáz; *1* kemenceakna; *2* kemencefenék; *3* szélkas; *4* indítási égetőkamra; *5* tűzálló bélés



3. ábra. Ciklon-kemence vázlatrajza

A forró gázok; *B* spirál alakú főáramlás; *C* füstgázok; *D* visszaáramlás; *E* hulladékok; *F* turbulenciazóna; *1* forrógáz beömlési csőcsonk; *2* örvénylési test; *3* reakciótér; *4* tűzálló falazat; *5* gázkiömlési csőcsonk; *6* acélköpeny

együtt távolítható el. A távozó füstgázok tisztítására mechanikus, elektrosztatikus leválasztókat és nedves mosókat alkalmaznak.

Ciklon-kemence

A ciklon-kemence olyan nagy teljesítményű égetőberendezés, amelyben porlasztható folyékony és pépes hulladékokat lehet megsemmisíteni. A berendezést elsősorban halogénezett szénhidrogének elégetésére alkalmazzák. A füstgázból a halogének savként visszanyerhetők.

A ciklon-kemence vázlatát a 3. ábra szemlélteti. A kemence különlegesen kialakított, gyakran körtealakú égetőberendezés. Alul helyezkedik el a gázbevezető csőcsonk és az örvénylést előidéző kamra. Az égetéshez szükséges gázokat a kemencéhez érintőlegesen hozzáépített különleges berendezésben állítják elő. Az égetőberendezés lényeges része a körtealakú reakciótér, amelynek felső részéhez érintőlegesen kapcsolódik a gázelvezető. A kemencét tűzálló falazattal bélelik ki. A forró gázok nagy örvényléssel áramlanak a reaktorfenéken át az égető kamrába; kitágulnak és spirál alakban felfelé haladnak, majd a reaktor felső részén keresztül elhagyják az égetőt. A füstgázok radiális kitágulása a reaktor közepén nyomáscsökkenést hoz létre. A nyomáscsökkenés hatására a reaktor tengelye mentén visszaáramlás alakul ki, amely a finoman szétporlasztott hulladékokat magával ragadja. A két áramlás között rendkívül nagy turbulenciájú zóna alakul ki, mely a gázok és az elégetendő anyagok intenzív összekeveredését idézi elő. Ilyen körülmények között igen nagy hő- és anyagátadási tényezők érhetők el.

Tokos kemence

Vízszintes elrendezésű, tűzálló falazattal bélelt, hengeralakú égetőberendezés. Alkalmazása elsősorban folyékony hulladékok és iszapok ártalmatlanítására célszerű. Jól használható agresszív hatású és robbanásveszélyes hulladékok égetésénél. A tokos kemencéket általában kisebb hőteljesítményű igények esetén alkalmazzák. A füstgázok tökéletes kiégetése nem minden esetben biztosítható.

Aknakemence

A kemence állóhenger formájú, tűzálló falazattal bélelt égéstér, amelybe felülről, esetleg oldalról táplálják be az égetendő hulladékot. Kis hőteljesítményeknél, jól éghető folyékony, szilárd és gáznemű hulladékok esetében alkalmazzák.

Rostélyos kemence

A jobb levegőellátás és a keverés érdekében az aknakemencéket rostélyszerkezettel látják el. A rostélyok közül a mozgórostélyos és billenőrostélyos szerkezeteket alkalmazzák. Napjainkban a rostélyos kemencéket — korlátozott mértékben — egyes iparágakban a homogén hulladékok megsemmisítésére használják. A gyakran változó összetételű hulladék üzembiztos és teljes kiégetése nem biztosítható. Komoly problémákat, gyakori meghibásodásokat okozhat az előmelegítés, ill. az égetés során elfolyósodó szilárd hulladék.

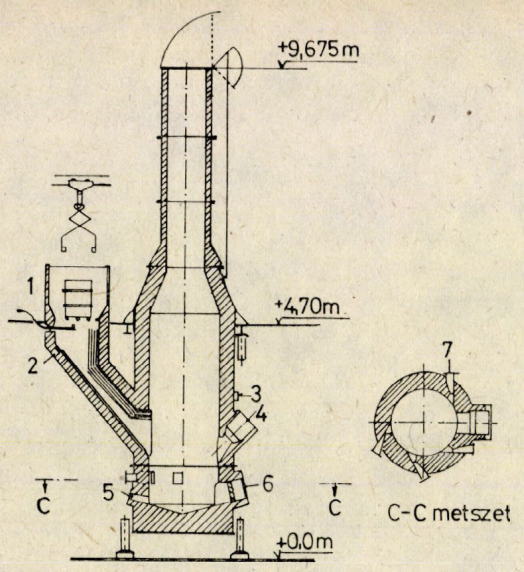
Kísérleti és üzemi tapasztalatok

Az ártalmatlanítandó hulladékok tulajdonságainak és az égetéshez használt kemencetípusok ismerete mellett nagy jelentősége van a kísérleti tapasztalatoknak. A kísérleti munka szerepét, a változó összetételű, vegyes ipari hulladék kezelésére, adagolására, elégetésére, a keletkező hamu eltávolítására, a füstgáztisztításra kiterjedő, a biztonságos üzemi technológia kialakítása érdekében végzett munkát, tanulságosan mutatja be egy nagy vegyipari vállalat ezirányú szervezett tevékenysége.

A szakirodalomban jól követhető ez a kísérleti-fejlesztő tevékenység és a személyes tapasztalatok is alátámasztják azt a nagy szakmai gyakorlatot, biztonságos üzemvitelt, amellyel az igen széles termékösszetétel mellett, több mint 5000 gyártási folyamatból keletkező ipari hulladékok megsemmisítését végzik.

A BASF ludwigshafeni telepén egy 1,4 m átmérőjű és 10 m magas, 300—500 kg/óra teljesítményű, tűzálló bélésű aknakemencét állítottak fel a vegyipari hulladékok égési tulajdonságainak megfigyelésére, tapasztalatok gyűjtésére [2, 3].

A kísérleti kemence vázlatát mutatja be a 4. ábra. A szilárd és a hordókból felmelegítés után kifolyatható viszkózus hulladékokat zsilipen keresztül adagolják a kemencébe. A por halmazállapotú anyagokat levegő injektálással táplálják be. Így sikerül finom eloszlású festék- és műanyagporokat füstmentesen elégetni. A hamut kézi erővel távolítják el alsó ajtón keresztül. Az égetést — szükséges esetekben — egy olajtüzelésű támasztóégő biztosítja. Az égéslevegőt a kemence oldalán táplálják be. Annak ellenére, hogy a kísérleti kemence egyszerű felépítésű és a szakaszos adagolás, hamueltávolítás jelentősebb munkaerőt igényel,



1. ábra. Kísérleti aknakemence vázlatrajza

1 adagolózsilip; *2* égő a sűrű anyagok felmelegítéséhez; *3* csőcsonk a porok beadagolásához; *4* kiegészítő tüzelés olajégője; *5* tűzszító ajtó; *6* hamueltávolító; *7* tartalék olajégő és az égéshez szükséges levegő bevezetése

a berendezést kisebb mennyiségek ártalmatlanítására jól tudják használni. A kemencében 1956—1970 között 52 000 üzemóra alatt 10 000 tonna hulladékot égettek el.

Az 1960-ban üzembe helyezett, hulladékhőhasznosító kazánnal ellátott, rostélyos kemencében további tapasztalatot szereztek az ipari hulladékok elégetésében. A rostélyos kemence szerkezeti felépítés szempontjából egy városi szemétégető berendezésnek felel meg, a hőhasznosító kazánban azonban kiegészítő égetőkamrát alakítottak ki a folyékony hulladékok elégetésére. Az üzemeltetés során sok problémát okoztak a rostélyról lefolyó megolvadt salak, az elégés előtt képlékennyé és folyékonnyá váló hulladékok, a kemencefalakon gyakran jelentkező károsodások. Ezeket csak részben tudták ellensúlyozni a kalóriaszegény háztartási hulladék hozzákeverésével, a szerkezeti anyagok változtatásával, a rostély és a kemencefalak hűtésével. A problémák ellenére a rostélyos berendezésben az 1969-ben történő átépítésig 200 000 tonna szilárd és 37 000 tonna folyékony hulladékot égettek el.

Az ipari hulladékok között időközben megnövekedett a műanyagok, a magas fűtőértékű hulladékok részaránya. Szükség volt — a rostélyos kemence mellett — az égetőkapacitás bővítésére. Annak ellenére, hogy abban az időben nem állt rendelkezésre kellő üzemi tapasztalat a forgódob kemencékre vonatkozóan, a vállalat szakemberei az akna kemencénél és a rostélyos berendezésnél szerzett ismeretek alapján mégis a forgódobos megoldást választották és 1964-ben 2 db 0,9—1,1 tonna/h kapacitású berendezést helyeztek üzembe. Abból a meggondolásból indultak ki, hogy az új égetőberendezésnek szilárd anyagok, porok, magas fűtőértékű hulladékok ártalmatlanítására egyaránt alkalmasnak kell lennie [4].

A forgódob kemencék üzemeltetése során fejlesztették tovább a különböző halmazállapotú hulladékok beadagolásának módját. A kemence tűzálló bélésének élettartamát a tapasztalatok szerint csökkentették a korundfal és a hulladékok közötti reakciók, melyek során alacsony hőmérsékleten olvadó eutektikum képződött. A kísérleti eredmények alapján a továbbiakban magas hőmérsékleten égetett magnezit-téglákat alkalmaztak, melyeken adalékanyagokkal ún. salakbundát képeztek. Ez a védőréteg megakadályozta a hulladék és a falazat közötti közvetlen érintkezést és hosszabb élettartamokat eredményezett. A hulladékok sótartalma korróziós problémákat okozott. Ezért a kazánnál konstrukciós változtatásokat hajtottak végre, megoldották az üzemeltetés közbeni tisztítást.

Az ipari hulladékok mennyiségének fokozott ütemű növekedése további kapacitásbővítést igényelt és 1971-ben újabb 2 db forgódob kemencét helyeztek üzembe. A korábbi berendezések többéves tapasztalatait nagymértékben figyelembe véve több helyen előnyös változtatásokat hajtottak végre. Növelték a forgódob átmérőjét, megoldották a viszkózus hulladékok, kátrányok hordóban történő adagolását. A füstgázok tökéletesebb kiégetése érdekében nagyobb utóégető kamrát alakítottak ki. Különleges fotocellával ellenőrzik a füstgázok feketedési fokát, így szükséges esetben leállíthatják a hulladékok adagolását és így több égéslevegő áll rendelkezésre a jobb kiégetéshez. Továbbfejlesztették a hőhasznosító kazán tisztítási lehetőségeit.

A forgódob kemencékkel szerzett kedvező tapasztalatok alapján 1973-ban és 1977-ben újabb égetőberendezéseket helyeztek üzembe. A legújabb berendezésnél — a korábbinaknál alkalmazott elektrosztatikus füstgáztisztítástól eltérően — kétfokozatú gázmosóval biztosítják az előírt emissziós értékeket. A füstgáztisztításnál végrehajtott változtatást a hulladékok összetételének változása indokolta. Csökkent a szilárd hulladékok részaránya, így a nyers füstgázok por- és pernyetartalma. A folyékony hulladékok kén- és halogéntartalma viszont hatékony gázmosókat tett szükségessé.

A BASF ipari hulladékainak elégetése érdekében mintegy kétévtizedes, úttörő jellegű, kísérleti-fejlesztő munkát végzett. Annak ellenére, hogy a vállalatok többségénél ilyen mértékű kísérleti munkára idő, műszaki és anyagi ráfordítások korlátai miatt nincs lehetőség, a fentiek fontos szempontra hívják fel a figyelmet: az üzembiztos égetési technológia kialakítása annál megalapozottabb lesz, minél jobban sikerül megismerni a változó összetételű, vegyes ipari hulladékok tulajdonságait, minél több információ áll rendelkezésre az anyagok kísérleti körülmények között tanulmányozott viselkedéseiről.

Hulladékok komplex feldolgozása

A korábbiakban a környezetvédelem érdekében az ipari hulladékok hatástalanítása, égetéssel történő megsemmisítése volt az elsődleges cél. Az

utóbbi években gazdasági szempontok, az anyag- és energiahiány arra ösztönöztek, hogy a környezetvédelem szélesebb körű értelmezése kerüljön előtérbe az ipari hulladékok ártalmatlanításánál is. Egyre általánosabban fogalmazódik meg az a felismerés, hogy az égetést a hulladékok kezelésének, hatástalanításának egyik lehetséges módjának kell tekinteni.

A hulladékok kezeléséhez, az értékes anyagok visszanyerésének speciális technológiáihoz magas technikai színvonalú, termelékeny módszerek állnak rendelkezésre. A hulladékok szelektív feldolgozása és ártalmatlanítása a beruházási és üzemeltetési költségek fajlagos csökkentése mellett lényegesen növeli a hulladékkezelő-rendszer átbocsátóképességét. Égetésre — amely a tapasztalatok szerint egyike a legköltségesebb műveleteknek — csak az értékes nyersanyag visszanyerésére nem alkalmas és más módszerekkel nem ártalmatlanítható hulladékok kerülnek. A hulladékok ilyen értelmű, komplex feldolgozása szoros kapcsolatban van a fejlett ipari országokban egyre nagyobb számban létesülő regionális ipari hulladékkezelő telepekkel. A hulladékkezelő rendszerben az égetést összekapcsolják a hulladékhasznosítási és egyéb ártalmatlanítási módszerekkel.

Szakirodalom és üzemelő berendezések tapasztalatai alapján vegyes ipari hulladékok kezelésére, feldolgozására és megsemmisítésére a következő vázlatos áttekintés adhat bizonyos útmutatást.

A szilárd ipari hulladékok közül a háztartási szeméthez hasonló hulladékokat, a csomagolóanyagokat és göngyölegeket, a textil-, műanyag-, papír- és fahulladékokat, vegyipari melléktermékeket, gumihulladékokat általában előzetes osztályozásnak és aprításnak vetik alá. A hasznos nyersanyagokat, továbbfeldolgozásra alkalmas anyagokat elkülönítik. A maradék környezeti ártalmat nem okozó részét rendezett körülmények között deponálják, a többit — amelyet más módon nem lehet hatástalanítani — elégetik. Az égetést leggyakrabban forgódob kemencében, ritkábban rostélyos berendezésekben végzik. Az olajjal szennyezett földet, derítő- és szűrőföldet közvetlenül forgódob kemencébe viszik és ott ártalmatlanítják.

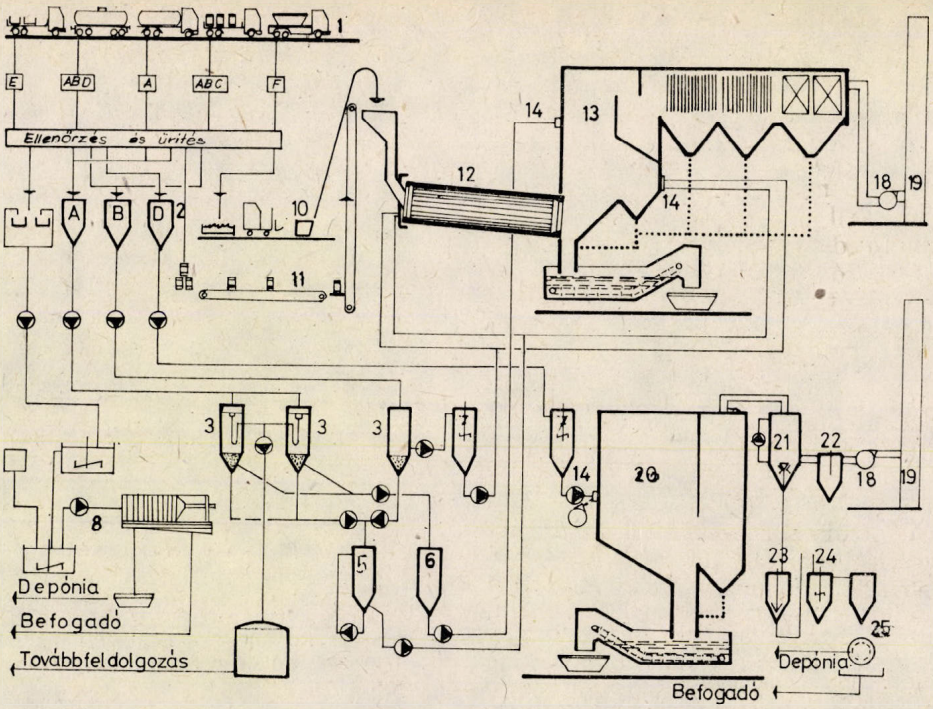
A folyékony ipari hulladékok közül a fáradt olajat, emulziókat, szerves anyag, olaj- és oldószertartalmú szennyvizeket dekantálással és egyéb szétválasztási műveletekkel különítik el a különböző fázisokra. A szerves fázisból továbbfeldolgozás során nyerik vissza a hasznos nyersanyagokat. A vizes fázisokat bepárolják, esetenként szűréssel tisztítják. A továbbfeldolgozásra nem alkalmas szerves anyagokat, befogadóba nem bocsátható vizes fázisokat forgódob kemencében, esetenként fluidágyas kemencében, égetőkamrában égetik el. Mérgező anyagokat (cianid, króm, sav, lúg stb.) tartalmazó hulladékokat előzetes kezeléssel hatástalanítják, közömbösítik, majd töményítik és a maradékot forgódob vagy fluidágyas kemencében égetik el. Nem regenerálható oldószerkeverékeket, desztillációs maradékokat és klórozott szénhidrogén hulladékokat forgódob kemencében, fluidágyas kemencében vagy égetőkamrában semmisítik meg. Pasztaszerű hulladékokat, festék és lakkmaradványokat, gyantákat, bitument, enyvet közvetlenül égetésre viszik. A különböző iszapokat (derítő-, olaj-, ipari szennyvíziszap stb.) égetés előtt — célszerűen a hulladékhő hasznosításával — megszárítják. Galvanikus és edzőüzemek mérgező tulajdonságú iszapjait, savas iszapokat előzetesen méregtelenítik, közömbösítik és esetenként töményítik az égetés előtt. A pasztaszerű hulladékok, iszapok égetésére forgódob kemencét, fluidágyas kemencét és különleges égetőket használnak.

Az előzőekben említett megoldások könnyebb megértése, az égetés és az egyéb hulladékkezelési, ártalmatlanítási műveletek kapcsolatának szemléletesebbé tétele érdekében, de semmiképpen a tipizálásra való törekvés jegyében, két példát mutatunk be. Több hasonló műszaki tartalmú megoldás közül — véletlenszerűen — a von Roll cég technológiai koncepcióját választottuk ki.

Vegyes ipari hulladék kezelésére alkalmas telep technológiáját szemlélteti az 5. ábra. A megoldás figyelembe veszi a hulladékok mennyiségi és összetétel szerinti, várható ingadozását. A hasznos nyersanyagok visszanyerése mellett, a maradékok égetéssel való megsemmisítése, a hulladékhő hasznosítása, a megfelelő füstgáztisztítás és a deponálásra alkalmas salak előállítása tartozik a rendszer fő célkitűzései közé.

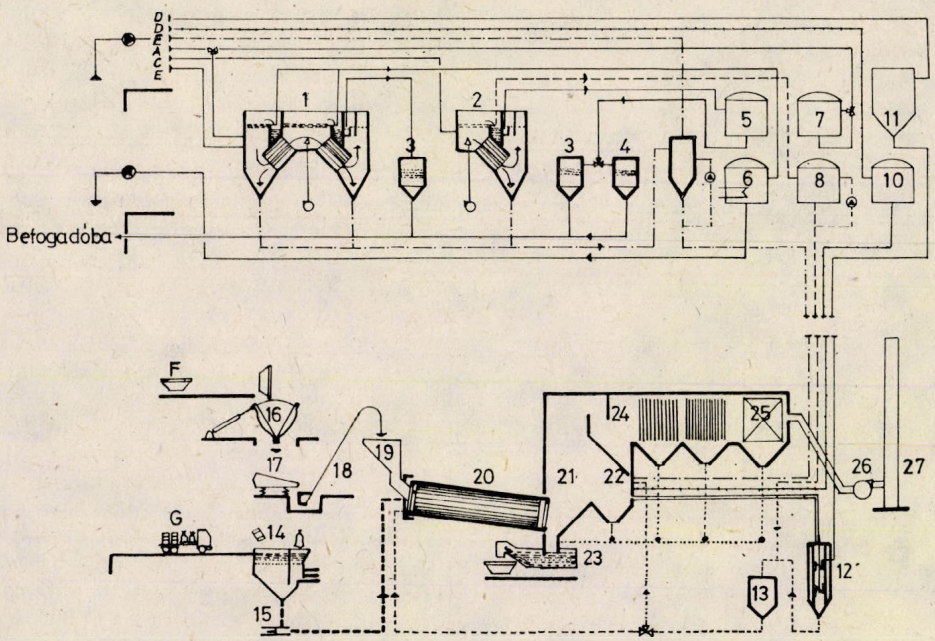
Az értékes nyersanyag visszanyerése elsősorban a fáradt olajra vonatkozik, melyet dekantálással választanak le és készítenek elő továbbfeldolgozásra. A szervetlen hulladékok méregtelenítésére szennyezőanyagonként előzetesen kidolgozott technológiák állnak rendelkezésre, amelyeket keverős reaktorokban, leválasztó tartályokban és különböző szűrőberendezésekben valósítanak meg. A méregtelenítés után kapott szennyvíz befogadóba engedhető, az iszap deponálható.

A nem hasznosítható többi hulladékot két, egymástól független égetőberendezésben égetik el. A viszonylag kisebb mennyiségű, klórozott szénhidrogén hulladékokat égetőkamrában ártalmatlanítják, a füstgázokat gázmosóban tisztítják. Az egyéb, vegyes összetételű hulladékokat a forgódob kemencében, egyes folyékony anyagokat a kemence utóégető kamrájában égetik el és a keletkező, elsősorban por, pernye szennyezést tartalmazó füstgázokat száraz portalanítással tisztítják. A kiégett salak nedves salakeltávolítón keresztül lép ki a kemencéből, deponálásra alkalmas minőségben. Vegyes ipari, de különösen az olajjal szennyezett folyékony hulladékok kezelésére és hatástalanítására alkalmas a 6. ábrán bemutatott technológia. Az olajos hulladékok jellegéből kiindulóan különböző módszerekkel oldják meg az olaj leválasztását és további felhasználásra való előkészítését. A szilárd hulladékokat aprítás után adagolják be a forgódob kemencébe. A szivattyúzhatóan folyékony és pasztaszerű anyagokat szintén a kemence homlokfalán keresztül juttatják be az égetésre. Az utóégető kamrában különleges kiképzésű égőkkel égetik el a folyékony hulladékok



5. ábra. Vegyes ipari hulladék kezelésének technológiai folyamatábrája

A fáradt olajok; *B* szennyezett szerves oldószerek, desztillációs maradékok, vegyipari melléktermékek; *C* festékmaradványok, olajiszap; *D* klórozott szénhidrogének; *E* szervetlen hulladékok, króm és cián maradékok; *F* szilárd hulladékok, csomagoló anyagok, vegyipari melléktermékek; *1* beérkezés (A—F csoportú hulladékanyagok); *2* közbenső tárolás; *3* dekantálás (A, B, D anyagcsoport), *4* olajtároló; *5* iszapsiló; *6* közbenső tartály; *7* keverős tartály, *8* közömbösítés; *9* méregtelenítés és szűrőprés E anyagcsoportra; *10* szilárd anyag adagolás (F anyagcsoport); *11* hordós göngyölegek beadagolása; *12* forgódob kemence; *13* utóégető kamra; *14* speciális égő; *15* hamu, salakeltávolítás; *16* hulladékhőkazán; *17* elektrofilter; *18* ventillátor; *19* kémény; *20* égetőkamra D anyagcsoport számára; *21* füstgázmosó; *22* cseppleválasztó; *23* előbesűrítő; *24* semlegesítő; *25* derítő és dobszűrő



6. ábra. Olajipari hulladékok kezelésének technológiai folyamatábrája

A ballasztvíz (olaj tartályhajókból); *B* olaj-víz keverékek (tartálytisztításból); *C* fáradtolaj, benzin, oldószerhulladék; *D* emulziók; *E* olajiszap (tartálytisztításból); *F* szilárd ipari hulladék; *G* vegyipari üzemek és olajfinomítók hulladékai, iszapok és paszták; *1* kombinált szilárd anyag-olaj lemezes leválasztó mikroflotálóval; *2* lemezes olajleválasztó mikroflotálóval; *3* homokszűrők; *4* aktívszenes szűrők; *5* közbenső tároló szennyvíz részére; *6* visszanyert olaj tárolótartály; *7* ballasztvíz közbenső tárolótartály; *8* fáradtolaj (C anyagcsoport) tárolótartály; *9* iszapsiló; *10* emulzió tárolótartály; *11* emulzió közbenső tárolótartály; *12* filmbepárló emulzió besűrítésére; *13* tárolótartály; *14* különleges feladó hordók ürítésére; *15* különleges dugattyús szivattyúk; *16* szilárd anyag vágóberendezés; *17* vibrációs adagoló; *18* felvonó; *19* adagoló; *20* forgódob kemence; *21* utónégető kamra; *22* különleges égő; *23* salak- és hamueltávolító; *24* hulladékhőkazán; *25* elektrofilter; *26* ventillátor; *27* kémény

nem hasznosítható maradékait. Az égetésnél keletkező hőenergiát kazánban hasznosítják. A füstgázokat elektrosztatikus szűrőn portalanítják.

Összefoglaló értékelés

Napjainkban fokozott jelentőséggel bír az ipari hulladékok ártalmatlanítása. A hulladékok kezelése során törekedni kell az értékes nyersanyagok visszanyerésére. Gazdasági megfontolások alapján a nem hasznosítható hulladékokat — lehetőség szerint — először fizikai-kémiai műveletekkel méregtelenítik, a keletkező szennyvizet befogadóba engedik, a lerakható szilárd maradékot deponálják. Égetésre csak a nem hasznosítható és más módon előnyösen nem ártalmatlanítható hulladékok kerülnek. Az égetési technológia kialakításánál a hulladékok szükségszerinti előkészítésétől, a keletkező termékek (hamu, salak, füstgáz, szennyvíz) megfelelő kezeléséig, azok környezeti ártalmat nem okozó elhelyezéséig bezárólag kell, egymással szoros összefüggésben, a különböző műveleteket megválasztani.

Az égetési technológia, a szükséges berendezések — különös tekintettel az égetőkemence típusára — kiválasztásakor minden esetben a megsemmisítendő hulladékok jelenlegi és várható mennyiségi és minőségi jellemzőiből kell kiindulni. Célszerű és hasznos a különböző hulladékok sajátosságainak kísérleti körülmények közötti vizsgálata. A különböző égetőkemencék, alkalmazási területük ismerete, az üzemeltetési tapasztalatok felhasználása a kiválasztás fontos tényezője. A műszaki megoldásokat a hulladékok tulajdonságain túlmenően a helyi sajátosságokkal, a környezetvédelmi előírásokkal és az anyagi lehetőségekkel összhangban kell kialakítani.

Az ipari hulladékégetők jelentős beruházási és üzemeltetési költségei, az alkalmazott technológia környezeti és végsősoron társadalmi kihatásai egyaránt kiemelik és igénylik a beruházás előkészítésének fontosságát, alaposságát.

A kézirat beérkezett: 1979. márc. 12.

IRODALOM

[1] *Lewis—Edwards—Santaro:* Chem. Eng. (Deskbook issue) *83*, 115 (1976).
[2] *Leib, H.:* Mitteilungen der VGB. *78*, 182 (1961).
[3] *Leib, H.:* Mitteilungen der VGB. *93*, 434 (1964).
[4] *Womann, H.:* Energie. *23*, 366 (1971).
[5] *Schiller, K.:* Städthygiene. *2*, 35 (1971).

РЕЗЮМЕ

В обезвреждении промышленных отходов важную роль играет сжигание. Качество и количество промышленных отходов обуславливает выбор подходящих установок для сжигания. Статья знакомит читателя с некоторыми типами печей для сжигания промышленных отходов различного происхождения; показывает опытные работы крупного предприятия химической промышленности, связанные с усовершенствованием установок для сжигания. На примере представления технологий применяющихся по цехам переработки промышленных отходов автор показывает крепнущие связи сжигания отходов и их комплексной переработки.

SUMMARY

Incineration has an important role in annihilation of industrial waste. In the selection of the appropiate incinerator the qualitative and quantitative characteristics of the waste in question have a considerable significance. The paper lists the types of incinerators presently used for mixed industrial waste. Experiments concerning the development of an incinerator at a chemical plant are shown. The increasing relation between incineration and complex conversion of waste is discussed by the technologies adapted at the units for industrial waste procession.

Kontakt anaerob szennyvíztisztítás elmélete és kísérleti eredményei

RÉCZEY GUSZTÁV*
OLÁH JÓZSEF*

Bevezetés

A századforduló után a városi és ipari fejlődés[8] következtében különböző típusú és erősen szennyezett szennyvizek jelentek meg. Az ezekben felhalmozódott nagymennyiségű biológiailag bontható szervesanyag eleveniszapos eljárással való eltávolítása csak igen nagy — több tízezer mg/l KOI-ja és BOI-je miatt rendkívül költséges és technológiai szempontból nehezen kivitelezhető. Fenti nehézségek leküzdése érdekében az 50-es évek táján kezdték tanulmányozni az anaerob szennyvízkezelési eljárásokat, melyek közül a továbbiakban az ún. kontakt anaerob szennyvíztisztítással részletesebben foglalkozunk.

Az anaerob folyamat jellemzése

Az anaerob folyamatok szakirodalma terjedelmes, ezért csak a folyamat egészét érintő kérdésekkel foglalkozunk.

Az anaerob rothasztást általában kétlépcsős folyamatnak tekintik, amelynek első lépcsője a savképzés, a második pedig a gázképzés (*McCarty*; [10]). A folyamatos rendszert a gyakorlatban egyfokozatú keverővel ellátott tartály-fermentorban valósítják meg, a két alapfolyamat itt együtt megy végbe, ezért az alábbiakban ismertetett sav- és metántermelő fázist elsősorban csak szakaszos rendszerben lehet tanulmányozni.

Savtermelő fázis

Toerien és Siebert [17] a savtermelő fázisból sokféle aerob és fakultatív anaerob és főleg obligát anaerob baktériumot izolált. Az elkülönített fajok zömmel ecetsavat, propionsavat és vajsavat termeltek, hangyasav, valeriánsav csak egész kis mennyiségben fordult elő. A legtöbb faj termelt laktátokat is, amely a metánfermentáció során propionátokká, acetátokká, hidrogénné és szén-dioxiddá alakult át.

Toerien és Hattingh [16] adatai szerint a savtermelő fázisban és az obligát (szigorúan anaerob) nem metántermelő baktériumok száma $39\times\times10^7$/ml-től 15×10^9/ml-ig, az aerob és a fakultatív nem metántermelő anaerobok száma pedig 8×10^5/ml-től 1×10^8/ml-ig változott. Ezek a vizsgálatok teljesen újszerűek voltak és azt mutatták, hogy a savtermelő baktériumok jelentékeny és állandó hányada obligát anaerob.

A tudomány mai állása mellett még mindig nem világos, hogy az aerob és a fakultatív anaerob baktériumok lényeges szerepet játszanak-e a rothasztás savtermelő folyamataiban és még további vizsgálatok szükségesek a kérdés tisztázására (*Toerien és Hattingh*; [16]).

Metántermelő fázis

A szervesanyagok anaerob lebontásának egyik terméke a metángáz, melyet a savtermelő fázis anyagcsere végtermékeiből a metántermelő baktériumok állítanak elő (*McCarty*; [10]).

Az anaerob rothasztókban a metántermelő baktériumok (Methanosarcina barkerii, Methanobacterium suboxydans, Methanobacterium propionicum stb.) száma 10^6 és 10^8/ml között van, ha ezt a savtermelők (Lactobacillus bifidus, Veillonella gazogenes, Propionibacterium, Butyribacterium stb.) számával összevetjük úgy tűnik, hogy a két fázisban a baktériumok száma közel azonos. Ma még nem tisztázott a két fázis baktériumpopulációja közötti összefüggés.

Toerien és Hattingh [16] szerint a szén-dioxid redukciója metánná az (1) egyenlet szerint megy végbe:

$$CO_2+4\,H_2=CH_4+2\,H_2O. \qquad (1)$$

Általánosságban ez a reakció így fogalmazható meg:

$$4\,H_2A+CO_2=4\,A+CH_4+2\,H_2O. \qquad (2)$$

ahol H_2A bármely, a metánbaktériumok által aktiválható szervesanyag lehet.

Barker [16] szerint a M. omelianskii az etilalkoholt majdnem kvantitatíve acetáttá oxidálja:

$$2\,CH_3{-}CH_2{-}OH+CO_2=2\,CH_3{-}COOH+CH_4. \qquad (3)$$

A (3) reakció nem megy végbe szén-dioxid hiányában.

A szén-monoxid metánná történő redukcióját a Methanobacterium formicicum, M. omelianskii és Methanosarcina barkerii tiszta tenyészeteivel vizsgálták. A folyamat az alábbi egyenletek szerint megy végbe:

$$4\,CO+4\,H_2O=4\,CO_2+4\,H_2 \qquad (4)$$

$$CO_2+4\,H_2=CH_4+2\,H_2O \qquad (5)$$

$$4\,CO+2\,H_2O=3\,CO_2+CH_4 \qquad (6)$$

Stadtman és Barker [16] kimutatták, hogy a vajsav fermentációja az etilalkoholéhoz hasonló:

$$2\,CH_3CH_2CH_2COOH+2\,H_2O+CO_2=4\,CH_3COOH+CH_4. \qquad (7)$$

A propionsavat a Methanobacterium propionicum a [8], [9] és [10] reakció szerint hasznosítja:

$$4\,CH_3CH_2COOH+8\,H_2O=4\,CH_3COOH+4\,CO_2+24\,H \qquad (8)$$

$$3\,CO_2+24\,H=3\,CH_4+6\,H_2O \qquad (9)$$

$$4\,CH_3CH_2COOH+2\,H_2O=4\,CH_3COOH+CO_2+3\,CH_4 \qquad (10)$$

* Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Központ, Budapest

McBride és Wolfe [11] szerint a metán a CO_2-redukciója révén keletkezik, azonban az alkoholok pl. a metilalkohol fermentációjánál ez nem érvényes, mert a metán a metilalkohol metilcsoportjából keletkezik.

Stadtman és Barker [16] az ecetsav lebontás mechanizmusát vizsgálták, az eredményeik azt mutatták, hogy a metán teljes egészében a metilcsoportból, míg a szén-dioxid az acetát karboxilcsoportjából keletkezik:

$$C^*H_3C^+OOH \rightarrow C^*H_4 + C^+O_2. \qquad (11)$$

A hangyasav közvetlen redukciója után metán is keletkezik, a metán nagy hányada azonban a szén-dioxid redukciója révén jön létre.

A metántermelés biokémiai útját még nem tisztázták egyértelműen és a jelenlegi ismereteink még mindig hiányosak arra nézve, hogy egy komplex szubsztrát miképpen bomlik le metánná és szén-dioxiddá.

A környezet hatása a metánfermentációra; redoxpotenciál

A metánbaktériumok legtöbb faja szigorúan (obligát) anaerob, amelyek csak oxigén távollétében és alacsony redoxpotenciál mellett szaporodnak. A redoxpotenciál függ az iszap minőségétől, illósavak koncentrációjától, a CO_2 százalékától, pH-tól és a baktérium aktivitástól. *Dirasian* és munkatársai [4] megállapították, hogy nyers iszap esetében az illósav fermentáció optimális potenciáltartománya −508 és −516 mV közé esik. A metánfermentáció potenciál-optimuma pedig −520 és −527 mV tartományban van.

pH. Minden baktériumfajnak megvan a maga optimális pH-jú közege, amely a szaporodás és anyagcserefolyamat számára a legkedvezőbb. Az egész rothasztás optimális pH-ja mintegy kompromisszum útján jön létre a különböző fajoknak megfelelő optimális pH-kból. *Barker* [16] szerint a metántermelés szempontjából legkedvezőbb a 6,4 és 7,4 közé eső pH tartomány. Megfigyelése szerint 6 alatt, ill. 8 feletti pH értéknél a metántermelés hirtelen lelassul.

Hőmérséklet. Az enzimes reakciók sebességének növelésénél a hőmérséklet emelésének hatása csak adott határok között érvényesül. A gyorsuló hatás mellett mindinkább előtérbe lép az emelkedő hőmérséklet hatására bekövetkező fehérje-denaturálódás.

Pfeffer és mtársai [13] vizsgálták a hőmérsékletnek az anaerob folyamat sebességére és a tartózkodási időre gyakorolt hatását (1. táblázat).

1. táblázat

Hőmérséklet hatása a lebontási sebességre és a tartózkodási időre (Pfeffer és társai; [13])

Hőmérséklet, °C	Viszonylagos sebesség	A 35 °C-os értékhez viszonyított tartózkodási idő
5	0,1	10
15	0,4	2,5
25	0,8	1,2
35	1,0	1,0

2. táblázat

Különböző anyagok toxikus koncentrációi Köhler [8] adatai szerint

Ion, ill. anyag megnevezése	Nyers iszaphoz adott koncentráció, mg/l		
	stimuláló hatás	hatást nem fejt ki	toxikus hatás
Ammónium	50—200	1500—3000	3 000
Nátrium	100—200	3500—5500	8 000
Kálium	200—400	2500—4500	12 000
Magnézium	75—150	1000—1500	3 000
Kalcium	100—200	2500—4500	8 000
Réz	100	150—250	>300
Cink	50	150	>250
Nikkel	50	100—300	>500
Króm(VI)	—	100	>200
Króm(III)	50	100—300	>500
Vas(III)	100	150—300	>500
Vas(II)	100	300—500	>1 000
Hg(II)	—	<1,5	>2,2
Cianid	1	2—4	>5
Szulfid seml.	—	~30	>50
Szulfid lúgos közegben	50	~100	>200
Detergens	100	150—300	>500
Fenol	50	~100	>150

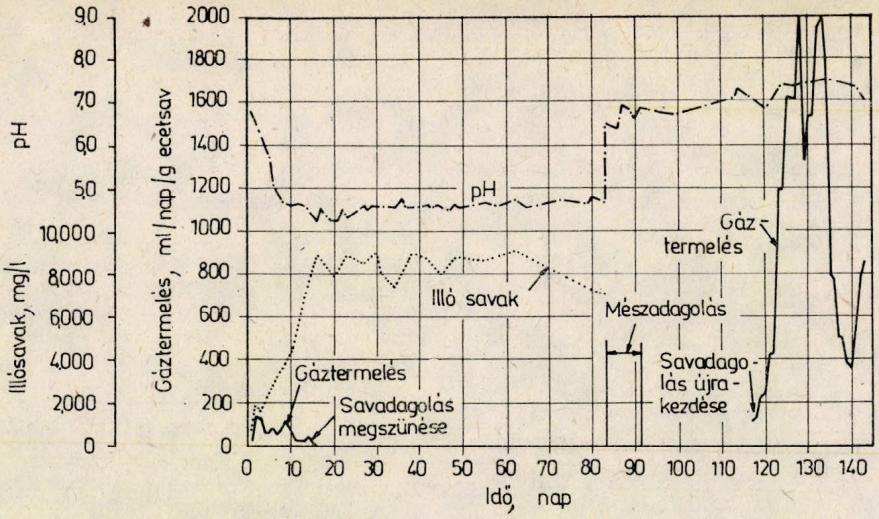
Toxikus anyagok hatása. A kationok nagy koncentrációban észlelhető toxikus hatása minden egyes baktériumfajnál másképpen érvényesül. Mivel a rothasztás heterogén kultúrájú rendszer a toxicitást csak közvetett paraméterekkel — mint pl. acetát hasznosítás, gázfejlődés — tudjuk mérni (*Hayes* és mtársa; [5]).

A különböző anyagok toxikus koncentrációit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

Ásványi tápanyag-szükséglet. A szervesanyag stabilizációjához szervetlen (nitrogén, foszfor) tápanyagok is szükségesek. Ha ezek a szennyvízben nincsenek jelen, pótlásukról gondoskodni kell. *Malina* [9] szerint a sejtek $C_5H_9NO_3$ átlagos tapasztalati képlete alapján a *nitrogénszükséglet* kiszámítható. Ebben az esetben ez mintegy 11%-a a tisztítás során szintetizálódott iszap szervesanyag-tartalmának.

A C/N arány fontos szerepet játszik az anaerob lebontásban. *Sanders és Bloodgood* [14] a szükséges C/N súlyarányt 16-ban állapították meg. Ha a mikrobális nitrogénigény meghaladja a szubsztráttal beadagolt nitrogén mennyiségét, úgy az az oldott fázis és a rendszer egyensúlyi viszonyainak felborulását vonja maga után. A foszforigény a nitrogénszükséglet 12—15%-a.

Illósavak hatása. McBride és Wolfe [11] adatai alapján meglepően nagy ecetsav-koncentrációkat (9000 mg/l acetát) elvisel az anaerob rendszer. Az 1. ábra ecetsav adagolás hatását mutatja be, melynek eredményeképpen a pH értéke 5,0-re lecsökkent. A pH 7-re történt visszaállítása után a rendszerhez adott ecetsav hatására intenzív gázfejlődés kezdődött.



1. ábra. Ecetsav-adagolás hatása az anaerob rendszerre (adagolt ecetsav 3,35% az iszap szárazanyagára vonatkoztatva)

Az anaerob rothasztók működését meghatározó főbb tényezők

Szubsztrát-összetétel

A szubsztrát összetétele az egyik legfontosabb tényező, mely meghatározza az anaerob rothasztó ökoszisztémáját. A szennyvizek a következő vegyületcsoportok változó mennyiségeiből állnak: szénhidrátok, aminosavak, fehérjék, zsírsavak, lipidek, alkoholok, valamint az élő sejtekből eredő nitrogéntartalmú vegyületek (*Wiedemann*; [18]).

A házi és ipari eredetű szennyvizekben előforduló *szénhidrátok* számos vegyületcsoportot — többek között hexózokat, pentózokat, aldózokat, ketózokat, keményítőt, cellulózt és pektineket — tartalmaznak. Ipari eredetű szennyvizek poliszacharidokat pl. keményítőt, cellulózt, pektineket és xilánokat is tartalmazhatnak.

A *fehérjék* a legtöbb szennyvízben jelen vannak és egyes esetekben a szervesanyag nagyobb részét — mintegy 25%-át — is alkothatják.

Lipidek a legtöbb ipari eredetű szennyvízben jelen vannak. A lipidek hidrolízise során zsírsavak és alkoholok képződnek. Szabad zsírsavak is előfordulhatnak szennyvízben, mint a bakteriális anyagcsere végtermékei.

A vegyületek másik csoportja *mikrobiológiai eredetű:* DNS és RNS nukleinsavakat, béta-hidroxi vajsavat, valamint a sejtfal anyagait tartalmazzák.

Az anorganikus anyagok és a különböző organikus, szaporodást serkentő anyagok rendszerint elegendő mennyiségben jelen vannak a szennyvizekben és a gyakorlatban ritkán mutatkozik ezekből hiány.

Szubsztrát-terhelés

A stacioner rothasztás biztosítása miatt elsőrendű fontosságú, hogy milyen sebességgel adagoljuk a lebontandó szubsztrátot a rendszerbe. A terhelés változtatható az átfolyási sebesség, vagy a betáplált szubsztrát szervesanyag-koncentrációjának a növelésével, vagy csökkentésével. A gyakorlatban kézenfekvőnek látszik az átfolyási sebesség értékének a változtatása, ezzel együtt természetesen a térfogati terhelés, ill. a tartózkodási idő is megváltozik.

Az elkevert rendszerben a rövid tartózkodási idő azt eredményezheti, hogy nagy mennyiségű lebontatlan anyag távozik az elfolyóban. A hosszabb tartózkodási idő (kisebb terhelés) tökéletesebb lebontást biztosít (*Moore és Schroeder*; [12]).

A folyamatban keletkező gázmennyiséget, a szubsztráteltávolítás mértékét, a pH-változást a tartózkodási idő függvényében a 2. ábra mutatja be.

Hőmérséklet

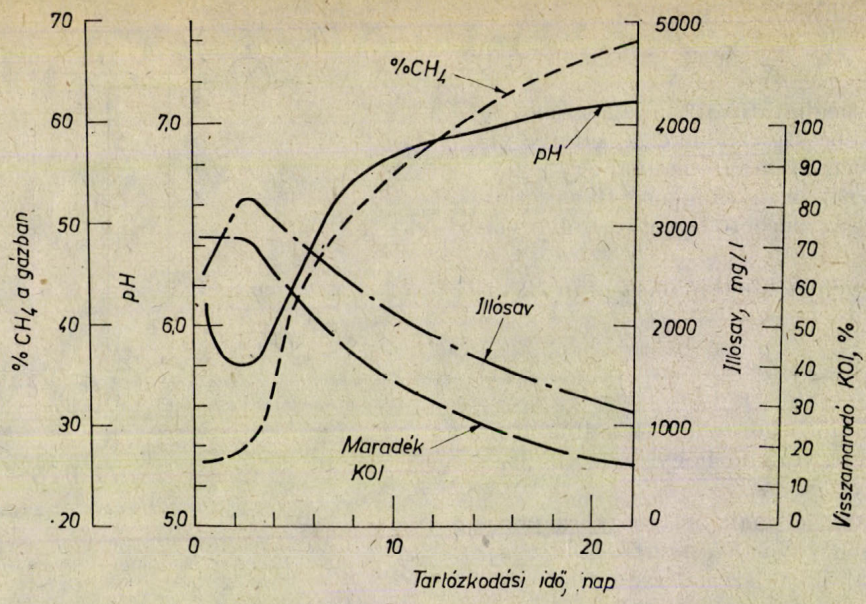
Az anaerob mikroorganizmusok szaporodása szempontjából három optimális hőmérsékleti tartományt különböztethetünk meg, nevezetesen a pszichrofil (20 °C alatt), a mezofil (20—45 °C között) és a termofil (45 °C felett) tartományt. *Buswell* [2] szerint a metántermelés 0—55 °C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban mehet végbe. A folyamat gazdaságosan azonban csak a mezofil tartományban valósítható meg.

Oltóanyag

Az anaerob folyamat beindításának legcélszerűbb módja, ha egy jól működő rothasztóból származó oltóiszapot adagolunk a rendszerbe.

Az oltóanyaggal belépő baktériumok közül csak azok maradnak fenn, amelyek képesek a szubsztráthoz és a környezethez alkalmazkodni.

Az anaerob rothasztó rövid idő alatt nem állítható át egyik szubsztrátról a másikra. Az új szubsztráthoz való alkalmazkodás idejét adaptációs időnek nevezik. Ennek pontos ideje nincs még megállapítva és szubsztrátonként változik. Az adaptációs idő alatt a szubsztráthoz és a környezethez legjobban alkalmazkodó fajok választódnak ki az eredeti oltóanyagból.



2. ábra. A szervesanyag anaerob lebontása

Üzemelési mód

Az üzemelésnek két szélső esete van: a szakaszos és a tökéletesen elkevert folyamatos rendszer.

Az anaerob rothasztásban az elkevert rendszerek terjedtek el. A teljesen elkevert rendszer egyetlen hátránya, hogy szükségképpen el nem bontott anyag is távozik a rendszerből. A konvencionális anaerob rothasztóval — mint nyílt keverős tartályreaktorral szemben a kétfokozatú recirkulációval ellátott kevert rendszer előnyösebb, ui. a recirkuláció segítségével a sejtkoncentráció a reaktorban viszonylag állandó szinten tartható.

Reakciókinetika

Biológiai rendszerek (anaerob, aerob) kinetikájával kapcsolatban az utóbbi években sok tanulmány jelent meg. *Andrews, Cole, Pearson* [1], *Holló és mtársai* [6], *McCarty* [10] valamint *Pfeffer és mtársai* [13] részletesen tárgyalják a baktériumszaporodás és tápanyag-eltávolítás viszonyait szubsztrát által korlátozott és nem korlátozott körülmények között. A folyamatot leíró matematikai modellek nagy hasonlóságot mutatnak azokkal, melyek az eleveniszapos szennyvíztisztítást írják le. Miután ezek jól ismertek, itt csak azokat az összefüggéseket mutatjuk be, melyek segítségével a tervezéshez szükséges kinetikai konstansok meghatározhatók. Mint látni fogjuk ezek meghatározása során különválasztható a savas és metános fermentáció folyamata is.

A tápanyag-eltávolítás és baktériumszaporodás viszonyait az alábbi összefüggés írja le:

$$\frac{dX}{dt} = Y\frac{dS}{dt} - k_e X. \tag{12}$$

A *Monod*-féle összefüggés szerint

$$\frac{1}{X}\frac{dS}{dt} = v_s = v_{sm}\frac{S}{K_s+S}. \tag{13}$$

A két egyenlet kombinációjával az alábbi

$$\frac{1}{X}\frac{dX}{dt} = Yv_{sm}\frac{S}{K_s+S} - k_e, \tag{14}$$

illetve a következő

$$v_{xn} = Yv_s - k_e \tag{14a}$$

összefüggéseket kapjuk.

A (14*a*) egyenletből levezethető az az összefüggés, melynek segítségével, az Y és k_e állandók meghatározhatók. Ez a következő:

$$\frac{S_0-S_e}{X} = \frac{1}{Y} + \frac{k_e}{Y}t. \tag{15}$$

A két állandó tipikus értékeit *Malina* [9] nyomán a 3. táblázatban ismertetjük.

Az anaerob szennyvíztisztításhoz szükséges iszapkoncentráció a reaktorban

$$X = \frac{Y(S_0-S_e)}{1+k_e t}. \tag{16}$$

A tartózkodási időt pedig az alábbi összefüggés segítségével számíthatjuk:

$$t = \frac{1}{Yk_1S_e - k_e}. \tag{17}$$

A szubsztráteltávolítás sebességi állandója (k_1) meghatározható a (18) egyenlet alapján:

$$v_s = k_1 S_e. \tag{18}$$

A folyamatos rendszer tápanyagmérlege:

$$\begin{aligned} T_h S_0 \quad &- v_s X \quad - T_h S_e \quad = 0 \\ \text{tápanyagbevitel} &- \text{lebontás} - \text{kimosás} = 0. \end{aligned} \tag{19}$$

3. táblázat

Kinetikai állandók (Malina; [9])

Szubsztrát	Hozamkonstans Y(—)	Pusztulási állandó k_e (nap^{-1})
Zsírsavak	0,054	0,038
Szénhidrátok	0,24	0,033
Fehérjék	0,076	0,014

A (19) egyenlet átrendezésével kapjuk:

$$v_s = \frac{S_0 - S_e}{Xt} . \qquad (20)$$

Az ilyen módon meghatározott fajlagos szervesanyag eltávolítási sebesség értékeket az elfolyó víz minőségének függvényében ábrázolva egy egyenest kapunk, melynek iránytangense (k_1) és tengelymetszete $S_{e,\,min}$ az elérhető legjobb elfolyó vízminőség.

A (18) és (20) egyenlet kombinálása után S_e kifejezhető:

$$S_e = \frac{S_0}{1 + k_1 Xt} . \qquad (21)$$

Az elfolyó víz minősége tehát számítással is előre jelezhető. Megjegyezzük, hogy fenti kifejezés elsősorban BOI-ra érvényes.

A (14*a*) egyenlettel definiált nettó iszapszaporodási sebesség segítségével a *fölösiszapképződés* fajlagos sebessége az alábbiak szerint számítható:

$$F_i = (Yv_s - k_e)XV + QX_0 . \qquad (22)$$

Az anaerob tisztítás alatti iszapszaporulat, hozamkonstans nagysága kb. a fele az aerob viszonyok között mérhető értéknek.

Az anaerob szennyvíztisztítás során a szubsztrát-eltávolítás mértékének a legszembetűnőbb jele a *gázfejlődés* mértéke. *Malina* [9] szerint a fejlődő gáz mennyisége:

$$G = 0{,}35(S_0 Q - 1{,}42F_i), \qquad (23)$$

ahol 1,42 (−) konstans,

0,35 ($Nm^3\,kg^{-1}$) konstans, az 1 kg KOI eltávolításakor keletkező metángáz mennyisége.

Alkalmazási terület

Az anaerob kontakt eljárást elsősorban tömény ipari szennyvizek tisztítására használják. A 4. táblázatban bemutatjuk azokat a példákat, amelyeknél sikeresen alkalmazták az eljárást.

Kísérleti munka

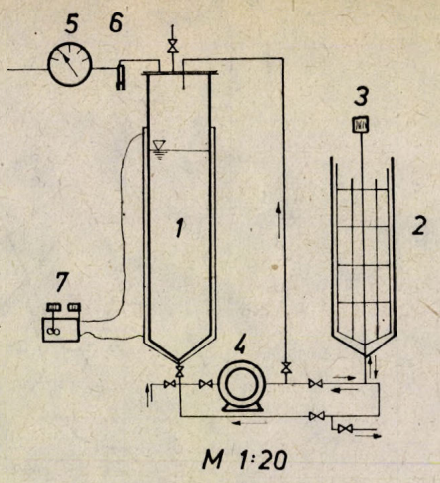
Célkitűzés

Az általunk végzett kutatások célja az volt, hogy eldöntsük, a kontakt anaerob eljárást érdemes-e bevezetni a hazai gyakorlatba vagy sem. Irodalmi példák azt bizonyítják, hogy a kérdéses anaerob módszert bizonyos esetekben előnyben részesítik az aerob eljárásokkal szemben. Láthattuk azt is, hogy kizárólag nagyon tömény (nagy oxigénigényű) ipari eredetű szennyvizek tisztítására alkalmazták az eljárást. Fentiekhez alkalmazkodva választottuk ki a *gyógyszeripari fermentációs* és a *vágóhídi* szennyvizeket, melyekkel a kísérleteket végrehajtottuk.

4. táblázat

Alkalmazási terület és elért eredmények

Megnevezés és irodalmi hivatkozás	Terhelés BOI_5-ben, kg/m^3/nap	S_0 (BOI), mg/l	Tart. idő, nap	Hatásfok, %
Cukorgyár [9]	3,0	5 100	10	80 (BOI)
Szeszipar [2]	—	15 000	30	66 (BOI)
Gyógyszeripar [2]	3,5	—	—	95 (BOI)
Konzerv [15]	1,0	—	—	90 (KOI)
Gyógyszer (VITUKI)	0,76	10 700	24	86 (KOI)
Vágóhíd (VITUKI)	1,0	10 200	22	68 (KOI)



3. ábra. Kísérleti berendezés

1 rothasztó tartály (100 l); *2* sűrítő keverővel (100 l); *3* motor (5 kW); *4* centrifugál szivattyú (40 l/min); *5* gázóra; *6* gázmosó palack; *7* termosztát

Kísérleti berendezés

A kontakt anaerob szennyvíztisztítás az aerob rendszerekhez nagyon hasonló berendezésekben hajtható végre. Ennek megfelelően alakítottuk ki kísérleti berendezésünket, melyet a 3. ábrán mutatunk be. A reaktor zárt tartály, térfogata megegyezik a nyitott ülepítő térfogatával. A reaktor keverését centrifugálszivattyú végzi, a fűtést ultratermosztáttal oldottuk meg. A viszonylag kis szennyvízhozam miatt a táplálást és az elvételt naponta egyszer végeztük.

Kísérletek gyógyszeripari szennyvízzel

Az alkalmazott tartózkodási időket, iszapkoncentrációt, a be- és elfolyó vízminőséget, a gázfejlődési értékeket a gyógyszeripari víznél az 5. táblázat tartalmazza. A számított eredményeket a 6. táblázat mutatja be.

A kinetikai konstansok meghatározását a 4. és 5. ábra alapján végeztük el. A tisztításhoz szükséges iszapkoncentrációt és a tartózkodási időt a

5. táblázat

Gyógyszeripari szennyvíz anaerob kezelése, kísérleti körülmények

Jellemzők	Tartózkodási idő (nap)				
	2	4	8	12	24
S_0 KOI (mg/l)	12 130	10 560	10 320	10 710	9860
S_e KOI (mg/l)	10 120	7 600	5 520	4 030	2500
X (g/l)	0,358	0,34	0,52	0,795	0,54
Gáz l/nap)	46	39	28	21	16
CH_4 (%)	35,3	38,9	45,1	58,2	68,7
Q (l/nap)	30	15	7,5	5	2,5

Általunk önkényesen felvett szennyvízhozamok esetére a keletkező fölösiszap és gázmennyiséget a 8. táblázat tartalmazza. A fajlagos iszapterhelés és tisztítási hatásfok kapcsolatát a 9. táblázat, illetve a 6. ábra mutatja be.

Energiaviszonyok

A kontakt anaerob szennyvízkezelés során a reaktorban az elegy hőmérsékletét 35 °C-on kell tartani. Ez nagyon sok hőt igényel, pl. 100 m³/nap szennyvízhozam esetén, ha feltételezzük, hogy a szennyvíz 15 °C-os, akkor a felmelegítés hőszükséglete:

$$Q_f = CG\,\Delta t,$$
$$Q_f = 2\,000\,000 \text{ kcal/nap}. \qquad (24)$$

Ehhez járul még a rothasztó falán keresztül távozó hőmennyiség, amit természetesen pótolni kell. Ez

$$Q_v = kF(t_2 - t_1). \qquad (25)$$

A k hőátadási együttható többrétegű fal esetén a (26) összefüggéssel számítható:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \sum_1^n \frac{L}{K}}. \qquad (26)$$

Tehát a Q_v hőveszteség számításához előbb meg kell határozni k értékét. Ha a reaktor fala az alábbi szerkezeti anyagokból áll: 30 cm beton — 4 cm légrés — 20 cm Hungarocell, akkor

$$K = 0{,}154 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot °\text{C}.$$

A rothasztó térfogata $Q = 100$ m³/nap és $t = 24$ nap tartózkodási idő esetén (gyógyszeripari szennyvíz) $V = 2400$ m³. Gömb alakot feltételezve a felület $F = 866{,}3$ m².

A téli -15 °C-os hőmérsékletet figyelembe véve

$$t_2 - t_1 = 35 - (-15) = 50 \text{ °C},$$

tehát a (25) egyenlet szerint

$$Q_v = 160\,092 \text{ kcal/nap}.$$

A napi energiaszükséglet télen

$$Q_t = Q_f + Q_v = 2\,160\,092 \text{ kcal/nap}.$$

Üzemi körülmények között az energiatermelő rendszertől 20% biztonságot kívánunk meg, tehát

$$Q_{\ddot{u}} = 1{,}2 Q_t = 2\,592\,110 \text{ kcal/nap}.$$

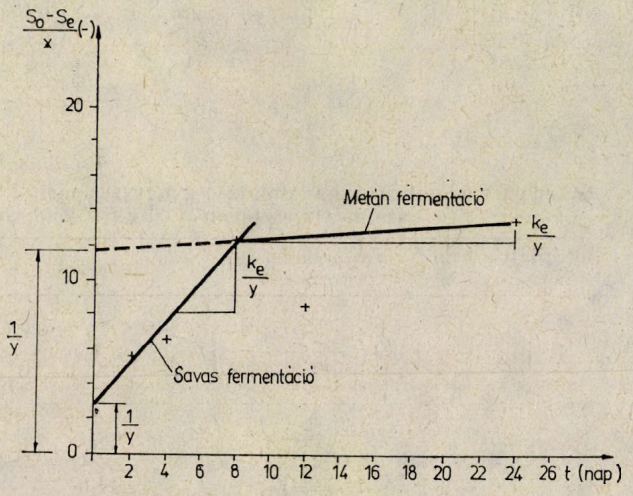
6. táblázat

Gyógyszeripari szennyvíz anaerob kezelése, kísérleti eredmények

v_{xn}	Tart. idő, nap	$S_0 - S_e$, g/l	$Q(S_0 - S_e)$, g/nap	CH_4, liter	$\frac{S_0 - S_e}{X}$	$v = \frac{S_0 - S_e}{X \cdot t}$	$\frac{\text{m}^3 CH_4}{\text{kgKOI} \cdot \text{nap}}$
0,5	2	2,010	60,3	16,2	5,6	2,8	0,268
0,25	4	2,960	44,4	15,7	6,56	1,64	0,34
0,125	8	4,800	36,0	12,6	12,32	1,54	0,35
0,08	12	6,680	33,4	12,18	8,4	0,7	0,36
0,04	24	7,360	18,4	10,9	13,4	0,56	1,59

(16), illetve (17) egyenletekkel számoltuk ki. Az eredmények a 7. táblázatban találhatók.

A 4. ábrán jól szétválnak egymástól a savas és metános erjedést jellemző konstansok. Látható, hogy a savas erjedés a gyorsabb, illetve termelékenyebb folyamat, az eljárás szűk keresztmetszete a metánfermentáció folyamata. A savas erjedés fázisában a hozamkonstans összevethető értékű az aerob rendszerekre jellemző értékekkel, a metánfermentációnál az egy nagyságrenddel kisebb.



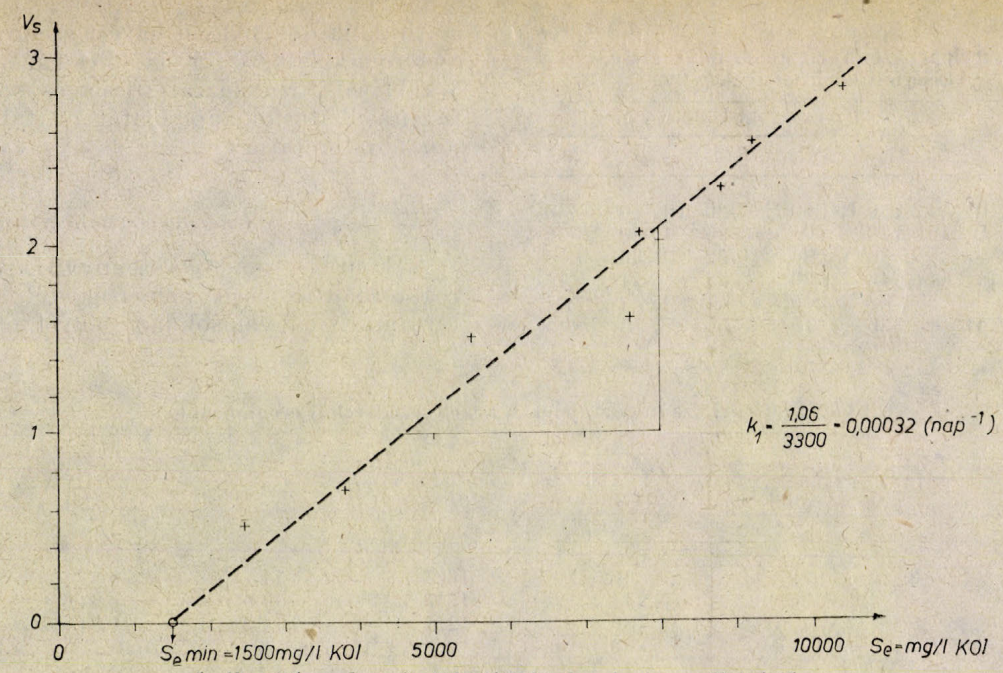
4. ábra. Kinetikai konstansok meghatározása gyógyszeripari szennyvíznél

Savas fermentáció: $\frac{1}{y} = 2{,}8 \quad y = 0{,}357$

$\frac{k_e}{y} = \frac{4}{3{,}5} = 1{,}1 \quad k_e = 0{,}11 \quad y = 0{,}0392$

Metán fermentáció: $\frac{1}{y} = 1{,}18 \quad y = 0{,}0847$

$\frac{k_e}{y} = \frac{1}{16} = 0{,}0625 \quad k_e = 0{,}0053$



5. ábra. A szubsztrát-eltávolítási sebesség és az elfolyó víz kapcsolata

7. táblázat

Kinetikai állandók (mért adatok)

Szennyvíz-típus	k_1, nap^{-1}	k_e, nap^{-1}	Y —	t, nap	X, kg/cm^3
Gyógyszeripari	0,00032	0,0053	0,0847	24	0,7
Vágóhídi	0,0004	0,008	0,128	8,3	1,0

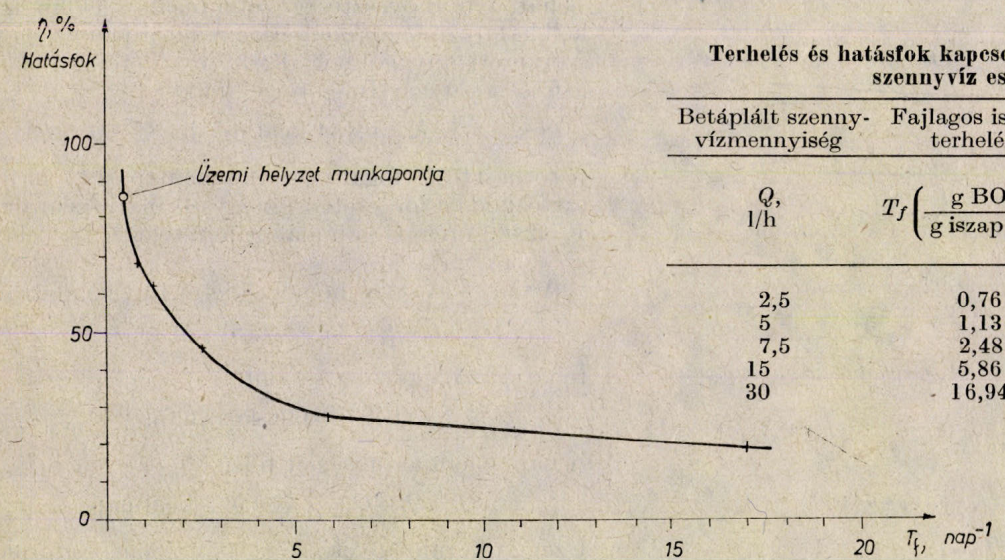
Ezzel szemben áll a rothasztó által termelt gáz hőtartalma. A metán égéshője 8550 kcal/Nm^3. Tehát Q=100 m^3/nap esetében a termelt gáz által (8. táblázat) képviselt hőmennyiség

$$Q_g = 2\,265\,750 \text{ kcal/nap.}$$

8. táblázat

A gyógyszeripari szennyvíz gáztermelése

Napi szennyvíz mennyiség	A fölösiszap mennyisége	A CH_4 napi mennyisége	Iszapkor
Q, m^3/nap	Fi, kg/nap	CH_4 Nm^3/nap	I_k, nap
25	29	61	14,03
50	59	132	14,03
100	118	265	14,03
150	177	398	14,03
200	237	530	13,97
250	295	663	14,03
300	354	796	14,03
500	533	1354	12,95
700	825	1855	14,04
1000	1180	2710	14,03



6. ábra. A fajlagos iszaptermelés és tisztítási hatásfok közötti összefüggés

9. táblázat

Terhelés és hatásfok kapcsolata a gyógyszeripari szennyvíz esetében

Betáplált szennyvízmennyiség	Fajlagos iszapterhelés	Hatásfok
Q, l/h	$T_f\left(\frac{\text{g BOI}_5}{\text{g iszap nap}}\right)$	%
2,5	0,76	68,4
5	1,13	62,1
7,5	2,48	44,6
15	5,86	27,5
30	16,94	18,6

10. táblázat

Energiamérleg

Napi szennyvíz-hozam, m^3/nap	A reaktor térfogata, V, m^3	A reaktor felülete, F, m^2	Termelt hő, kcal/nap	Téli hőigény (kcal/nap			
				felmelegítés	veszteség	20% biztonság	összes
25	600	342,8	523 637	$0{,}5 \cdot 10^6$	63 350	112 670	676 020
50	1 200	545,5	1 132 872	$1 \cdot 10^6$	100 808	220 016	1 320 824
100	2 400	866,3	2 265 750	$2 \cdot 10^6$	160 100	432 020	2 592 120
200	4 800	1375,5	4 531 500	$4 \cdot 10^6$	254 200	850 840	5 105 040
300	7 200	1802,6	6 801 525	$6 \cdot 10^6$	333 120	1 266 624	7 599 744
500	12 000	2534,4	11 574 990	$10 \cdot 10^6$	468 357	2 093 671	12 562 028
700	16 800	3171,3	15 860 250	$14 \cdot 10^6$	586 056	2 917 211	17 503 267
1000	24 000	4024,3	23 085 000	$20 \cdot 10^6$	743 690	414 738	24 892 428

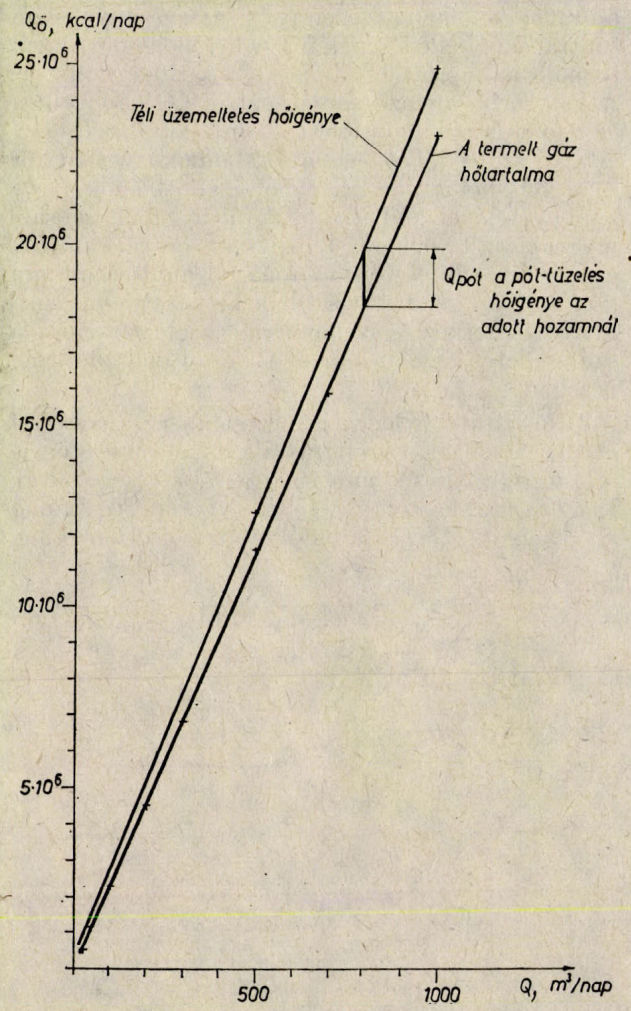
Ez nem fedezi a téli hónapokban az összes hőszükségletet, pótfűtésre van szükség. A hiány

$$Q_p = 326\,360 \text{ kcal/nap},$$

ami 33 kg/nap gázolaj hőenergiájának felel meg.

Az évi 10,2 °C átlagos hőmérsékletet véve alapul a hőveszteség: $Q_0 = 79\,405$ kcal/nap, a fenti számolást megismételve a pótfűtésre átlagosan 23 kg/nap gázolaj mennyiség adódik.

A 10. táblázatban a gyógyszeripari szennyvíz különböző hozamokhoz tartozó téli hőmérlegét mutatjuk be. A 7. ábrán a termelt és a szükséges hőmennyiséget a hozam függvényében ábrázoltuk. A két görbe különbsége a pótfűtési igény. A 8. ábrán azt mutatjuk be, hogy a hozam függvényében az összes termelt energiának hány százaléka a pótfűtés energiaszükséglete.



7. ábra. Szennyvízhozam és energiaszükséglet közötti kapcsolat (gyógyszeripari szennyvíz)

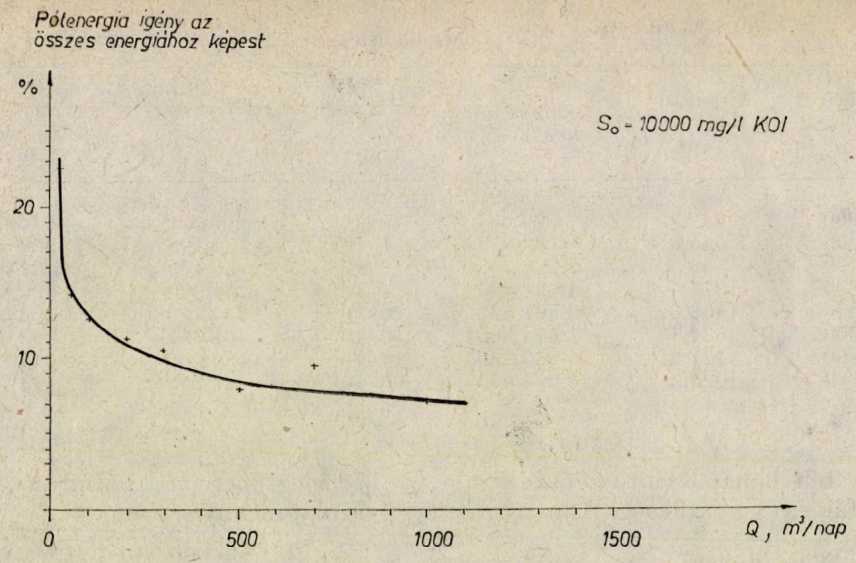
A kísérletek értékelése

A bemutatott két félüzemi kísérlet alapján a következőket állapítjuk meg:

1. Az anaerob kontakt eljárás általában sikeresen alkalmazható tömény ipari szennyvizek előtisztítására. Alkalmasságát azonban laboratóriumi méretű előkísérletekkel kell eldönteni.
2. A rendszerről elfolyó víz KOI-ja aránylag nagy, ezért valamilyen aerob utókezelésre feltétlenül szükség van.
3. Bebizonyosodott, hogy technikailag nehéz és nem is feltétlen szükséges az anaerob iszaprothasztásnál megkívánt magas 10—20 g/l-es iszapkoncentráció fenntartása a rendszerben, megfelelő iszapkor és tartózkodási idő esetén 1 g/l körüli iszapkoncentráció is elegendő.
4. A kinetikai konstansok lényegesen alacsonyabb értékűek mint aerob viszonyok között. Emiatt a szennyvíz tartózkodása kb. egy nagyságrenddel nagyobb, mint aerob rendszerekben.
5. A gázfejlődés intenzitása alacsonyabb mint anaerob iszapkezelés esetén, ezért a fejlődő gázból kinyerhető energia nem elegendő a rendszer 35 °C-on való tartásához. A pótenergiaigény az összesen szükséges energiának mintegy 10—40%-a.

Tervezési alapadatok meghatározása

Az anaerob szennyvíztisztítás tervezésének alapjául a mikroorganizmusok anyagcseréjét leíró matematikai modellek, illetve az ezekből levezethető anyagmérleg egyenletek szolgálnak. Az egyenletekben szereplő különböző konstansokat minden eset-



8. ábra. A pótenergia százalékos megoszlása a szennyvízhozam függvényében

ben kísérletekkel kell meghatározni, értékük a szennyvíz jellegétől és minőségétől függ. A konstansok ismeretében lehet a tisztítási eljárás jellemző paramétereit meghatározni. Ezek a következők:

a) tartózkodási idő,

b) iszapkoncentráció,

c) fölösiszap-képződés sebessége,

d) gázfejlődés sebessége,

e) elfolyó víz minősége,

f) energiamérleg.

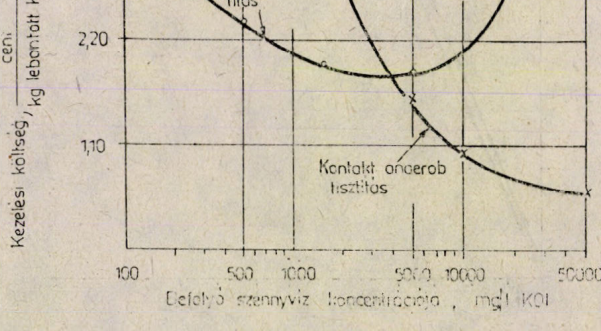
A modellkísérletekhez a kísérleti berendezés térfogatát nem érdemes nagyra választani a fellépő nagy szennyvízmennyiség-igény miatt. Véleményünk szerint egy 4—5 literes kísérleti berendezéssel jó eredményt lehet elérni.

A kísérleti munkát minden esetben a szennyvíz minőségi (KOI, BOI_5, pH, lebegőanyag, szerves-N és P, lúgosság, illósav) felmérése előzi meg, ugyanis ennek alapján dönthető el, hogy a szennyvíz anaerob úton kezelhető-e. Ezután a szokásos anaerob fermentációs technika alapján járunk el: a beoltás után a tervezett szervesanyag-terhelést beállítjuk, majd a folyamatos táplálást és elvételt mindaddig folytatjuk, míg a tisztított elfolyó szennyvíz KOI-ja stabilizálódik. A vizsgálati eredményeket az 5. és 6. táblázatnak megfelelően feldolgozzuk, majd a kinetikai konstansokat a 4. és 5. ábra szerint határozzuk meg. A tartózkodási időt a (17), az iszapkoncentrációt a (16), a fölösiszap-képződés sebességét a (22), a fejlődő gáz mennyiségét pedig a (23) egyenlettel számíthatjuk. Az elérhető legjobb elfolyó vízminőséget (S_{emin}) a szubsztrát-eltávolítási sebesség (v_e) és az elfolyóvíz (S_e) kapcsolata (5. ábra) alapján határozhatjuk meg. Az energiamérleg felállításánál általában 10 °C-os szennyvízhőmérsékletet, téli időszakra −15 °C-os levegőhőmérsékletet és 35 °C-os üzemi hőmérsékletet célszerű figyelembe venni.

Gazdasági értékelés

Irodalmi adatok szerint az eljárás akkor válik gazdaságossá, ha a kezelendő szennyvíz KOI koncentrációja nagyobb mint 4000 mg/l. A 9. ábra azt mutatja be, hogy a szennyvíz szervesanyag-koncentráció növekedésének függvényében hogyan változnak az aerob és anaerob tisztítás költségei. A két görbe metszéspontja azt a KOI koncentrációt jelöli meg, mely felett az anaerob kezelés egyáltalán szóba jöhet. A metszéspont közvetlen környezetén belül mindig a helyi adottságok figyelembevételével kell kiválasztani a gazdaságosabb megoldást. 10 000 mg/l KOI-koncentrációnál nagyobb értékek esetén az anaerob módszerek minden esetben gazdaságosabbak az aerob eljárásnál, mert a keletkező gáz nemcsak az eljárás energiaszükségletét fedezi, hanem további energiaforrást is jelent.

Tájékoztató jelleggel ismertetjük az anaerob és aerob eleveniszapos eljárás alkalmazása esetén jelentkező fajlagos szennyvízkezelési költségeket akkor, ha a megkívánt elfolyó vízminőség azonos S_e=2500 mg/l KOI, a befolyó víz S_0=10 000 mg/l



9. ábra. A szennyvízkoncentráció és kezelési költség közötti kapcsolat

11. táblázat

Az eleveniszapos és a kontakt anaerob eljárás költség-összehasonlítása

(1000m³/nap gyógyszergyári szennyvízre vonatkoztatva)

Megnevezés	Eleven-iszapos eljárás	Kontakt anaerob eljárás
Tartózkodási idő (nap)	2,3	8,3
Reaktor-térfogat (m³)	3500*	8 300
Fölösiszap mennyiség (kg/nap)	5650	1 900
Oxigénigény (kg/nap)	8200**	—
Gázfejlődés (Nm³ metán/nap)	—	4 820
Beruházási költség (ezer Ft)	8750	24 900
Üzemköltség (ezer Ft/év)	4380	730
Amortizáció (ezer Ft/év)	875	2 490
A szennyvízkezelés fajlagos üzemköltsége (Ft/m³)	14,4	11,2
Iszapkezelés (Ft/m³ szennyvíz)	6,0***	2,0
Összes fajlagos költség (Ft/m³/szennyvíz)	20,4	13,2

* Nagy oxigénbeviteli igény miatt.
** 5 db ∅ 2400-as Aerator.
*** Iszapkezelés költségét a szennyvíz 1 m³-ére vonatkoztattuk.

KOI koncentrációjú, és a hozam $Q = 1000$ m³/nap. Azért választottuk az $S_e = 2500$ mg/l-es elfolyó vízminőséget, mert fentiek értelmében az anaerob eljárás kisebb elfolyó koncentráció gazdaságosan nem érhető el. A számítás eredményét a 11. táblázatban foglaltuk össze.

Az összehasonlításnál figyelembe vett elfolyó vízminőség azonban nem felel meg a jelenlegi hazai előírásoknak, mindkét esetben további tisztítási fokozatot kell bevezetni, ami célszerűen egy újabb eleveniszapos rendszer (II. fokozat). Az anaerob rendszerről elfolyó víz ($S_e = 2500$ mg/l KOI) gazdaságosan csak aerob módszerrel kezelhető tovább. Amennyiben nagyon tömény ($S_0 = 10\,000$ mg/l KOI) szennyvizet eleveniszapos rendszerrel akarunk kezelni, számolnunk kell azzal a ténnyel, hogy csak kétfokozatú eljárás alkalmazásával érhetünk el megfelelő eredményt.

Jelölések

Q	szennyvízhozam	m³/nap
X	iszapkoncentráció	g/l
S	szubsztrátkoncentráció	mg/l
k_e	pusztulási állandó	nap^{-1}
v_s	fajlagos szubsztrát eltávolítási sebesség	nap^{-1}
v_{sm}	maximális fajlagos szubsztrát-eltávolítási sebesség	nap^{-1}
K_s	szubsztrát Michaelis állandója	mg/l
Y	hozamkonstans	—
v_{xn}	nettó iszapszaporodási sebesség	nap^{-1}
S_0, S_e	nyers ill. tisztított szennyvíz szervesanyag koncentrációja	mg/l
t	tartózkodási idő	nap
k_1	szervesanyag eltávolítási sebességi állandója	nap^{-1}
T_f	fajlagos iszaptermelés	nap^{-1}
T_h	fajlagos hidraulikus terhelés	nap^{-1}
F_i	fölösziszap mennyiség (szárazanyag)	kg/nap
η	tisztítási hatásfok	—
V	reaktor-térfogat	m³
k	hőátadási tényező	kcal/m² ·h ·°C
λ	hővezetési tényező	kcal/m² ·h ·°C
L	falvastagság	m
K	hővezetési tényező	kcal/m² ·h ·°C
Δt	hőmérséklet-különbség	°C
t_1, t_2	külső és belső hőmérséklet	°C
C	fajhő	kcal/kg ·°C
G	tömeg	kg
F	felület	m²
$Q_{ö}$	összes hőigény	kcal/nap
Q_t	téli hőigény	kcal/nap
Q_g	a termelt gáz hőtartalma	kcal/nap
Q_f	felmelegítés hőszükséglete	kcal/nap
Q_v	hőveszteség	kcal/nap
Q_h	hiányzó hőmennyiség	kcal/nap

IRODALOM

[1] *Andrews, J. F.—Cole, R. D.—Pearson, E. A.:* „Kinetics and characteristics of Multi-stage Methane fermentation" Sanitary Engineering Research Laboratory Report No. 64—11. University of California, Berkeley (1964).

[2] *Buswell, A. M.:* „Fermentations in Waste Treatment" Industrial Fermentations 518—555, Chemical Publishing Company New York (1954).

[3] *Cillie, G. G.—Henzen, M. R.—Stander, G. J.—Baillie, R. D.:* Anaerobic digestion—IV. The application of the process in waste purification. Water Research. 3, 623—643 (1969).

[4] *Dirasian, H.—Molof, A.—Borchardt, J.:* Electrode potentials developed during sludge digestion. Journal Wat. Pollut. Control Fed. *35* (4) 424—439 (1963).

[5] *Hayes, T. D.—Theis, T. L.:* The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. Journal Wat. Pollut. Control Fed. *50* (1) 61—72 (1978).

[6] *Holló, J.—Kirchnopf, L.—Kurucz, I.—Nyeste, L.—Sevella, B.—Szigeti, L.—Veres, A.:* Baktériumfermentációk matematikai modellezése. A kémia újabb eredményei. Akadémiai Kiadó. Budapest, 39/1978.

[7] *Keefer, C. E.—Urtes, H. C.:* Digestion of volatile acids. Journal Wat. Pollut. Control Fed. *34*, (6) 592—604 (1962).

[8] *Köhler, R.:* Schadenswirkungen auf den Schlammfaulungsprozess durch stagnierend und toxisch wirkende Stoffe. Wasser Luft und Betrieb *10*, (6) 1—8 (1966).

[9] *Malina, J. F.:* „Advance in anaerobic Sludge Digestion" Advances in Water Quality Management University of Texas, Austin (1976).

[10] *McCarty, P. L.:* Energetics and Kinetics of Anaerobic Treatment. Anaerobic Biological Treatment Processes. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971).

[11] *McBride, B. C.—Wolfe, R. S.:* Biochemistry of Methane Formation. Anaerobic Biological Treatment Processes. American Chemical Society. Washington, D. C. (1971).

[12] *Moore, S. F.—Schroeder, E. D.:* An investigation of the effects of residence time on anaerobic bacterial denitrification. Water Research *4*, (10) 685—694 (1970).

[13] *Pfeffer, J. T.—Leiter, M.—Worlund, J. R.:* Population dynamics in anaerobic digestion. Journal Wat. Pollut. Control Fed. *39*, (8) 1305—1322 (1967).

[14] *Sanders, F. A.—Blodgood, D. E.:* The effect of nitrogen-to-carbon ration on anaerobic decomposition. Journal Wat. Pollut. Control Fed. *37*, (2) 1741—1752 (1965).

[15] *Steffen, A. J.—Bedker, M.:* „Operation of Full-scale Anerobic Contact Treatment Plant for Meat Packing Wastes" Proceedings 16th Industrial Waste Conference (1961).

[16] *Toerien, D. F.—Hattingh, W. H. J.:* Anaerobic digestion I. The microbiology of anaerobic digestion. Water Research *3*, 385—416 (1969).

[17] *Toerien, D. F.—Siebert, M. L.:* A method for the enumeration and cultivation of anaerobic „acid-forming" bacteria present in digesting sludge. Water Research *1*, (6) 397—404 (1967).

[18] *Wiedemann, F.:* Einrichtungen zur Umwälzung des Schlammes in Faulräumen. „gwf" wasser/abwasser, *118*, 1—5 (1977).

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 31.

РЕЗЮМЕ

В ходе исследований доказывалось, что метод контактной анаэробной очистки является экономичным при концентрации ХПК сточных вод, превышающей 10.000 мг/л. Из экономических соображений выходит, что концентрацию ХПК очищенного оттока не следует снижать ниже предела $S_e =$ 2500 мг/л., поэтому данный метод может служить лишь в качестве предварительной очистки.

Энергия газа, образовывающегося в ходе процесса, частично или полностью покрывает потребности системы в энергии. При очистке сточных вод с концентрацией ХПК $S_0 \geq 20000$ мг/л можно расчитывать на образование дополнительной энергии. Количество избыточного ила — продукта анаэробного процесса составляет примерно одну треть количества, образовывающегося при действии аэробной системы. Расходы на обработку осадков уменьшаются в результате и того, что обезвоживание анаэробного ила производится легче, чем активного ила аэробной системы.

Считается целесообразным отечественное применение данного метода при решении экономической очистки промышленных стоков высокой концентрации (мясной, фармацевтической и пищевой промышленностей), поддающихся биологическому разложению.

SUMMARY

Our experimental results verified, that anaerobic contact treatment becomes economical as soon as the COD concentration of the waste to be treated is in excess of 10 000 mg/1. Because of economical considerations, COD reduction below 2500 mg/1 is not advisable.

Energy demands of the process can be convered partly or completely by the gas production of the process itself, if the influent COD is higher than 20 000 mg/1, a net energy gain can be calculated with. The amount of excess sludge production is about one-third compared to that of the aerobic process. A further reduction of sludge treatment costs is rendered possible by the easier dewatering of the anaerobic sludge as compared to the dewatering of aerobic sludge.

In our opinion, application of the process must be by all means taken into consideration if the treatment of concentrated biodegradable sludge is to be solved economically (slaughter house, pharmaceutical and food industry etc).

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343

Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT

Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.

Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293.

Révai, Eger. F. v.: Vilcsek János. 79 1894

Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.

Előfizetési ára: Egy évre 240,— Ft egyes szám ára: 20,— Ft.

Index: 25,541

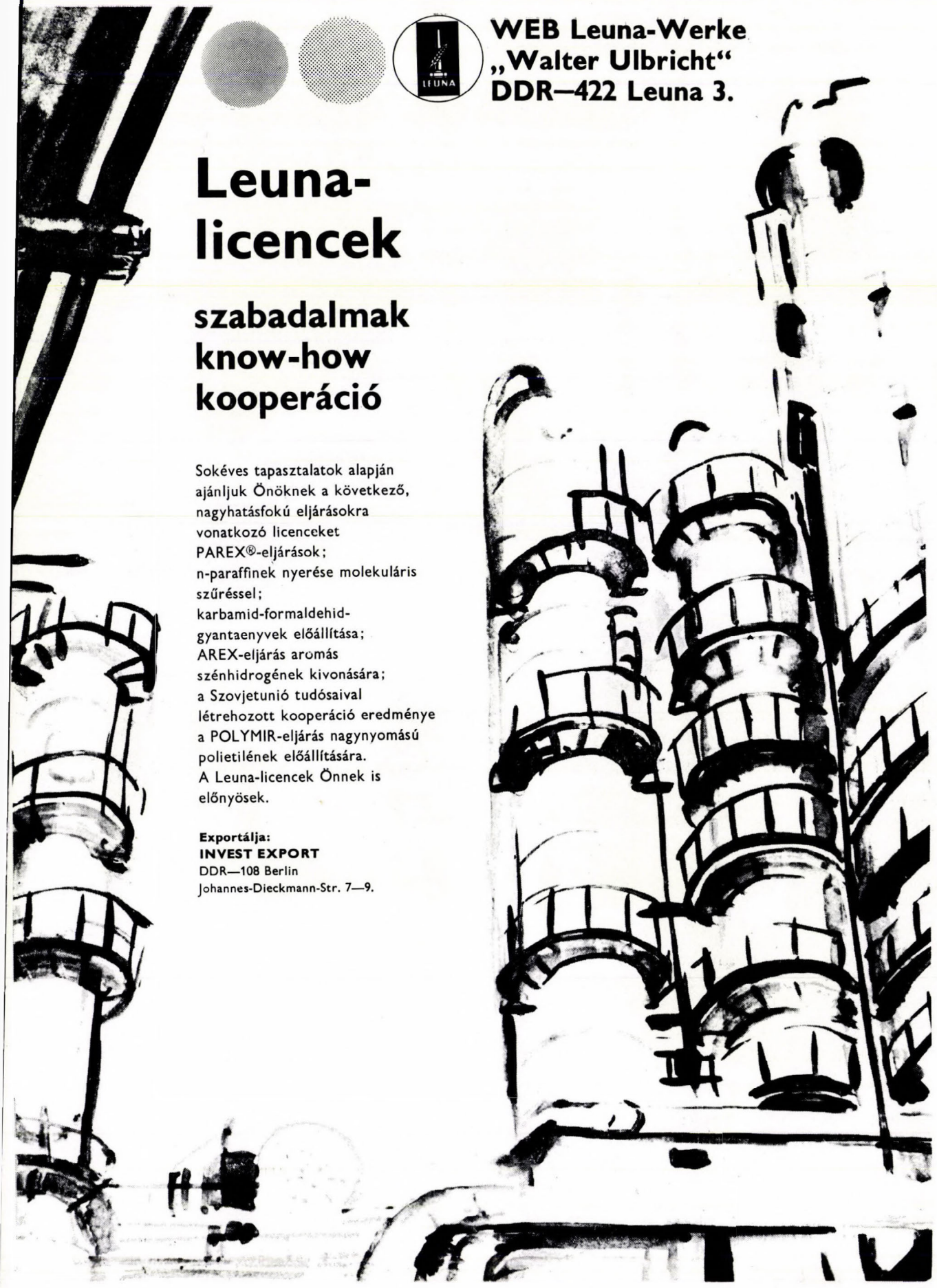
WEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht"
DDR—422 Leuna 3.

Leuna-licencek

szabadalmak know-how kooperáció

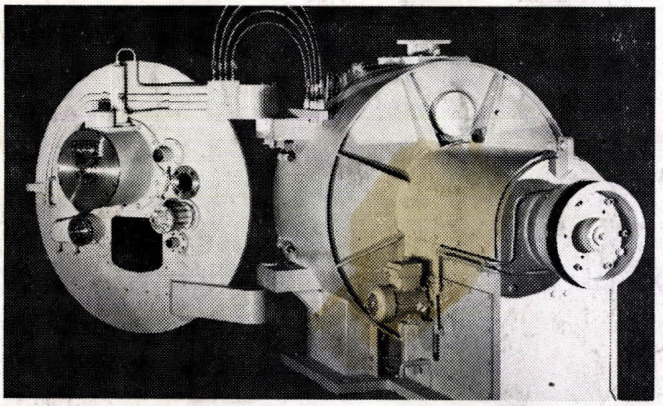
Sokéves tapasztalatok alapján ajánljuk Önöknek a következő, nagyhatásfokú eljárásokra vonatkozó licenceket
PAREX®-eljárások;
n-paraffinek nyerése molekuláris szűréssel;
karbamid-formaldehid-gyantaenyvek előállítása;
AREX-eljárás aromás szénhidrogének kivonására;
a Szovjetunió tudósaival létrehozott kooperáció eredménye a POLYMIR-eljárás nagynyomású polietilének előállítására.
A Leuna-licencek Önnek is előnyösek.

Exportálja:
INVEST EXPORT
DDR—108 Berlin
Johannes-Dieckmann-Str. 7—9.

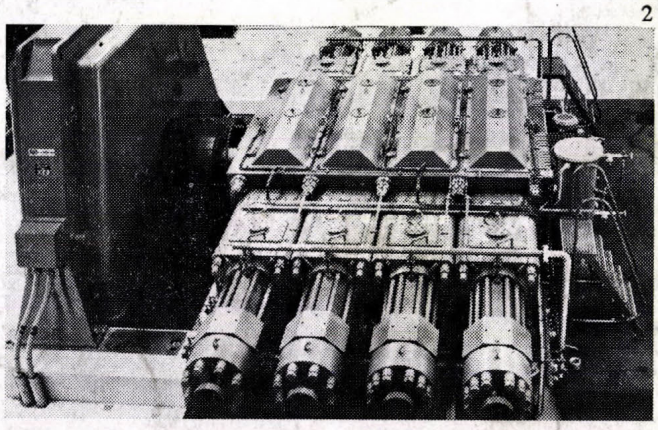


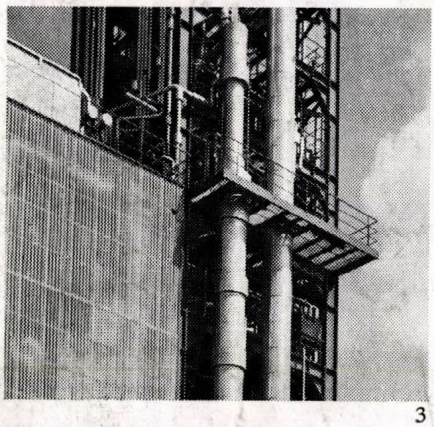
SULZER
megbízható partner a vegyipar különböző ágaiban

1

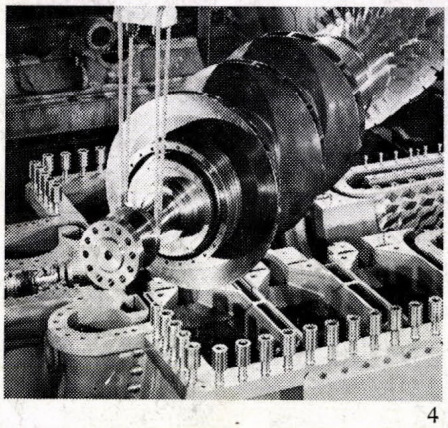


2

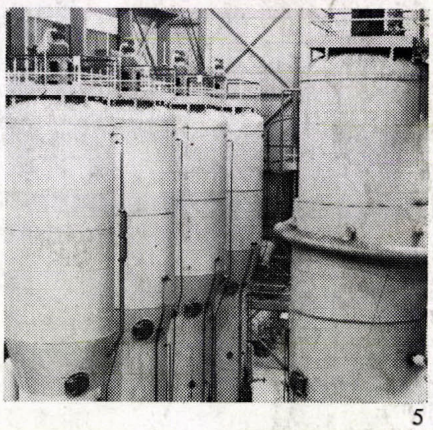




3



4



5

SULZER ismeri a vegyipar problémáit és követelményeit, legyenek azok akár a kutatás, gyártás vagy az energiaelőállítás vonalán. SULZER ismeri a környezetszennyezési problémákat, az üzemekre szabott kemény követelményeket, ezért összehangolt programokkal, modern gépekkel és berendezésekkel áll az eljárástechnika és vegyipari technológia szolgálatában.

Működési területek

Elpárologtató és kristályosító berendezések;
Centrifugák, szárító és hűtőgépek;
Furfurol- és cellulóz-ipari berendezések;
Vákuum-lepárlóoszlopok (rektifikáció), sztatikus keverőelemek;
Kazánok és villamos erőtelepek;
Energia-visszanyerőturbinák;
Hőkicserélők vegyipari technológiai berendezések részére;
Levegő kompresszorok és cseppfolyósító berendezések;
Fűtő-hűtő és klímaberendezések, hűtőtornyok;
Szabályozókészülékek, hajtóberendezések és elektronikus építőelemek;
Gammasugárzó-berendezések a sugárkémiai ipar számára;
Sterilizáció és szennyvíz iszap fertőtlenítés;
Szivattyúk mindennemű alkalmazásra és szállítóteljesítményre;
Ipari vízfeldolgozó és szennyvíztisztító berendezések;
Folyadékgyűrűs légszivattyúk;
Olajmentes és olajozott nagynyomású kompresszorok;
Ipari gázturbinák:;

Üzemlétesítés

Tervezés, építés, anyagbeszerzés, szerelés;

1 Vízszintes hámozócentrifuga (ESCHER WYSS).

2 Nagynyomású kompresszor 3500 légkörnyomásig polietilén előállítására (Burckhardt).

3 Folyamatos oszlop a vegyipar számára.

4 Axiál-radiál-izotermikus (ARI=állandó hőfokon sűrítő) kompresszorok levegőszétválasztó berendezések részére.

5 Elpárologtató, sűrítő és kristályosító vegyipari technológiai berendezés (ESCHER WYSS).

SULZER®

Gebrüder Sulzer
Aktiengesellschaft
CH-8401 Winterthur, Schweiz
Telex 76165

21W. 84-2 un

Látogassa meg a **Sulzer** cég **VEGYIPARI GÉP SZIMPÓZIUMÁT** 1979. november 8-án a METESZ Székházban, Budapest V., Kossuth Lajos tér 6—8.

E 674

magyar kémikusok lapja

1979/10

XXXIV. ÉVFOLYAM
505—560 OLDAL
MGKLAL 34 (10)
505—560 (1979)

XXXIV. ÉVFOLYAM 10. SZÁM. 1979.

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

TARTALOM

Heil Bálint—Markó László: Az oxoszintézis fejlődésének újabb irányai 505

Klopp Gábor—Sütő József—Szebényi Imre: A salétromsavüzemi véggázok tisztítási lehetőségei 512

Mizsei Zsuzsanna—Szántai Sándor: Fluorabszorpciós rendszerek a foszforműtrágya gyártásnál 518

Lugosi György: A NEVIKI levegőtisztaság-védelmi információs rendszerének tervezése 522

Balla László—Sisak Csaba: A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban II. 527

Nádasy Miklós: A piretroidok kémiája 534

A szerves kémia újabb eredményei

Tomasz Jenő: A szintetikus polinukleotid kémia újabb eredményei ... 538

Tőke László—Fenichel László: Koronavegyületek 549

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő) KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR
Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606 Postafiók 223. Telefon: 221-293.
Révai, Eger. F. v.: Vilcsek János. 79 2050
Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlapüzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 240,— Ft egyes szám ára: 20,— Ft.

Index: 25,541

СОДЕРЖАНИЕ

Б. Хейл—Л. Марко: Новые направления развития оксо-синтеза 505
Г. Клопп—Й. Шютё—И. Себени: Возможности очистки отходных газов азотнокислотного завода 512
Ж. Мижеи—Ш. Сантаи: Фторопоглощающие системы при производстве фосфористых минеральных удобрений 518
Дь. Лугоши: Проектировка информационных систем по защите чистоты воздуха в Исследовательском Институте Основной Химической Промышленности (НЗВИКИ) 522
Л. Балла—Ч. Шишак: Изучение гидродинамики жидкой фазы в каскадах пузырьковых и пенных колонн с избирательными перегонками, II. 527
М. Надаши: Химия пиретроидов 534

Новые результаты органической химии

Й. Томас: Новые результаты химии синтетических полинуклеотидов 538
Л. Тёке—Л. Фенихель: Соединения «краун» 549

CONTENTS

B. Heil—L. Markó: New Trends in the Development of Oxo Synthesis 505
G. Klopp—J. Sütő—I. Szebényi: Possibilities to Purify the End-gas from Nitric Acid Plants 512
Zs. Mizsei—S. Szántai: Fluor-absorbing Methods in the Production of Phosphorous Fertilizer 518
Gy. Lugosi: The Scheme of Informational Systems by NEVIKI for Air- cleaness Protection 522
L. Balla—Cs. Sisak: Study on the Hydrodinamics of Liquid Phase in Cascade-connected Bubble- and Foam Columns with Selective Diapragms II. 527
M. Nádasy: The Chemistry of Pyrethroides 534

Newest Results of Organic Chemistry

J. Tomasz: Recent Results in the Chemistry of Synthetic Polynucleotides 538
L. Tőke—L. Fenichel: The Crown Compounds 549

Heil Bálint—Markó László: **Az oxo-szintézis fejlődésének újabb irányai**

A hidroformilezési reakció területén az elmúlt 10—15 esztendőben végzett vizsgálatok bebizonyították, hogy néhány átmeneti fém (pl. Rh és Pt) aktívabb és szelektívebb katalizátor lehet, mint az oxo-szintézisben eddig kizárólagosan alkalmazott kobalt. Ezek közül is kiemelkednek a ródiumkarbonilok és néhány származékuk. A reakció ipari megvalósítása szempontjából a ródium-foszfin komplexek regdelkeznek a legkedvezőbb sajátságokkal. Segítségükkel az olefinek hidroformilezése enyhe reakciókörülmények között és kis katalizátor-koncentrációval végezhető. E származékoknak megfelelő hordozókhoz történő rögzítése megkönnyíti a katalizátor regenerálását anélkül, hogy az aktivitás- és szelektivitás jelentős csökkenésével kellene számolnunk. Mindkét katalizátor-típus kedvező tulajdonságai és a ródium katalizátoros technológiák kisebb beruházási költségei indokolják ezen eljárások további térhódítását.

[Magy. Kém. Lapja 34, 505 (1979)]

Klopp Gábor—Sütő József—Szebényi Imre: **A salétromsav-üzemi véggázok tisztítási lehetőségei**

A nitrogén-oxidok a legártalmasabb levegőszennyező anyagok közé számítanak. A salétromsav-üzemek nitrogén-oxid kibocsátása viszonylag csekély, ennek ellenére igen kártékony lokális szennyezőforrásnak bizonyul. A szerzők felsorolják a legfontosabb nitrogén-oxid emissziós forrásokat, ismertetik a salétromsav-üzemi nitrogén-oxid emisszióra vonatkozó hazai és külföldi előírásokat, áttekintik a különféle salétromsav-üzemi véggáztisztító eljárásokat, elemzik ezek hazai alkalmazási lehetőségeit és beszámolnak azokról a kísérleti eredményekről, amelyeket a hazai természetes alapú savalló zeolitadszorbensekkel a salétromsav-üzemi véggáztisztítás területén elértek.

[Magy. Kém. Lapja 34, 512 (1979)]

Mizsei Zsuzsa—Szántai Sándor: **Fluorabszorpciós rendszerek a foszforműtrágya gyártásnál**

A szuperfoszfát gyártásnál alkalmazott abszorpciós rendszerek — elsősorban az új környezetvédelmi előírások miatt — az utóbbi időben változtatást igényeltek. Jelenleg még nincs minden hazai foszforműtrágya gyárunkban beépítve az új, nagy hatásfokú rendszer. A korszerűtlen abszorpciós kamrák számos üzemeltetési hátrányán túl a környezetvédelmi előírások betartására sem képesek. Az új rendszerek mind a környezetvédelem, mind a többlet fluor nyerés miatt előnyösebben alkalmazhatók.

[Magy. Kém. Lapja 34, 518 (1979)]

Lugosi György: **A NEVIKI levegőtisztaság-védelmi információs rendszerének tervezése**

A közlemény rövid áttekintést ad az információgyűjtés hazai helyzetéről, valamint néhány külföldi mérőhálózatról.

Ismerteti az Intézet által kialakított levegőtisztaságvédelmi információellátó rendszer kialakításának szempontjait és az eddig elkészült rendszer működését. A rendszer dialógust lebonyolító, emissziót ellenőrző, méréseredményt kiértékelő, emissziós határértéket számító, valamint a leválasztó berendezéseket ismertető programból áll.

[Magy. Kém. Lapja 34, 522 (1979)]

Balla László—Sisak Csaba: **A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban II.**

A szerzők kísérleti tapasztalatai szerint az ún. ellenáramú szelektív válaszfalas buborék-, ill. habkolonnakaszkádok nem tekinthetők tisztán ellenáramúaknak, hanem bonyolult konvektív áramlásrendszer alakul ki bennük. Az energiaminimum elv alapján számítási módszert dolgoztak ki az átvezetőcsöveken és a válaszfalakon átáramló folyadékmennyiségek meghatározására. Kaszkádmodellt alakítottak ki a folyadékfázis áramlástani viszonyainak leírására. A konvektív áramrendszer számítására kidolgozott módszer, valamint az előző közleményben ismertetett, a habkolonnapárokra vonatkozó eredmények felhasználásával a modell alapján számítani tudták a kaszkádkészülékben kialakuló egyensúlyi koncentrációviszonyokat. A számított és a mért eredmények megfelelő egyezést mutattak.

[Magy. Kém. Lapja 34, 527 (1979)]

Nádasy Miklós: **Piretroidok kémiája**

A növényekből és az állatokból kivonható természetes hatóanyagok önmagukban is felhasználhatók a növényvédelemben, kivonásuk azonban általában költséges, bonyolult molekulaszerkezetük miatt pedig nehezen szintetizálható, labilis vegyületek. Valódi jelentőségük abban rejlik, hogy a biológiailag aktív természetes vegyületek továbbfejlesztése az új növényvédőszer-kutatás egyik stratégiáját képezheti, mert szerkezetük módosításával, toxofor csoportjukat más, könnyen és olcsón hozzáférhető molekularésszel kapcsolva új, az eredetinél hatásosabb szintetikus peszticidekhez juthatunk.

Kitűnő példa erre a piretroidok kémiájának fejlődése. Ezen belül jelenleg már olyan analógokat fejlesztettek ki, amelyek nagyon megközelítik az ideális rovarölőszer kritériumait.

[Magy. Kém. Lapja 34, 534 (1979)]

Tomasz Jenő: **A szintetikus polinukleotidkémia újabb eredményei**

A dolgozat rövid áttekintést nyújt az oligo- és polinukleotidok kémiai szintézisének különböző módszereiről és összefoglalja a legfontosabb eredményeket.

[Magy. Kém. Lapja 34, 538 (1979)]

Tőke László—Fenichel László: **Koronavegyületek**

A közlemény áttekintést ad a koronavegyületek, elsősorban a koronaéterek előállításáról és komplexképző tulajdonságairól. Ez utóbbival kapcsolatosan a közlemény részletezi a koronavegyületek katalitikus szerepét szilárd—folyadék fázistranszfer reakciókban.

[Magy. Kém. Lapjt 34, 549 (1979)]

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

LOGIKA ÉS TUDOMÁNY

Niels Bohr, az atomfizikusok egyik iskolájának megalapítója, aki az elsők között emelte fel szavát az atombomba elterjedése ellen, szokta volt mondani munkatársainak, amikor azok új elképzelésüket előadták: „Ön nem gondolkodik, ön egyszerűen logikusan következtet".

Egy másik atomfizikus, *Otto Frisch* véleménye szerint a jó tudós olyan ember, aki hamis feltételezésekből helyes következtetésre jut.

Albert Einstein példázata ennek fordítottja. Szerinte a tudós bolhával kísérletezik. Leteszi íróasztalára és rákiált: ugorj. A bolha elugrik. Befogja, kitépi a lábait, így teszi az íróasztalára és ismét rákiált: ugorj. A bolha nem ugrik. A tudós bevezeti naplójába a kísérletéből levont következtetést: ha a bolha lábait kitépik: megsüketül.

(*Forrás:* Economist; 1979. aug. 25. p. 63.)

A KOPPANÁS HŐJE

A naprendszer legmelegebb pontja nem a nap belseje, hanem a Jupiter mágneses mezejének széle, amelybe ütközve, a napról odasugárzott részecskék 300—400 millió °C-ra melegszenek fel, igaz, hogy ez hőmérővel nem lenne érzékelhető, hiszen a Jupiter mágneses terének szélén az anyag sűrűsége 1000-szer kevesebb az űrénél, amelynek minden cm^3-ében mintegy 1 atom található, szemben a légkör 10^{19} atom/cm^3 sűrűségével.

Ütközéssel javasolnak most a földet környező űrben 1 millió °C-t és 20 millió bar nyomást mesterségesen előállítani. Kissé kitérő, de egyébként azonos földkörüli pályára, egymással szemben ellentétes irányú keringésre kilőtt mesterséges holdakról, a szemben elhaladáskor, sörét szerűen 10 cm átmérőjű golyókat lőnének ki. Ezek frontális ütközésekor állnának elő ezek az extrém paraméterek.

(*Forrás:* CEN; 1979. június 18. p. 20.)

MŰANYAGHÁRTYÁN REPÜLNI

Az Entrópia rovatban „Légibicikli" címmel beszámoltam arról, hogy emberi erővel hajtott, műanyagból készült repülőgépén, 1979. június 12-én, *Bryan Allen* átrepülte a La Manche csatornát.

A 33 m fesztávú, különlegesen könnyű, kerékpár áttétellel forgatott légcsavarral hajtott, szinte csupa szárny gépében fölhasznált műanyagok közül most megemlítik a szerkezeti elemeket, melyek aromás gyűrűt tartalmazó poliamidból készültek, a felületi burkolatot, ami poliészterfilmből és a szerkezeti feszítő kábeleket, amelyek anyaga poliacetál.

(*Forrás:* CEN; 1979. június 18. p. 4.)

A MARS SEM SZOBATISZTA

A Mars bolygó sarkainak fehér sapkáiról régen gyanítják, hogy alkotóanyaguk jég. A Mars-szondák azonban mindeddig csak csontszáraz talajt találtak a felszínen.

1973-ban a Mars napközelben volt. Ekkor csillagászati távcsővel észlelni lehetett, hogy a Mars egyenlítőjétől délre két területen fényes foltok terjedtek el. Az 1976. évi Mars-szondák e foltok fölött a Mars légkörében nagyon kevés, de mégis tízszer annyi vízpárát találtak, mint más helyen.

A Mars felületén a hőmérséklet ingadozása olyan, hogy a víz rajta csak rövid ideig lehet cseppfolyós halmazállapotban, túlnyomórészt jég vagy pára formájában létezhet csupán. Kivételt ez alól, a bolygó napközeli állásában, egyenlítője közelében azok a pontok képezhetnek, ahol a víz a talajban eleve is fagyott sólé formájában található. Ilyenkor a bolygó felületén néhány napra átmenetileg folyékony is maradhat a víz.

(*Forrás:* CEN; 1979. június 18. p. 4.)

VÁNYADT NAPSUGÁR

Egy megelőző entrópia rovatban, „A napsugár ára" címmel, a földkörüli stacioner műbolygó pályára vezérelt napsugár-erőművel foglalkoztam, aminek előbecsült fajlagos beruházási költsége egy új magyar barnaszén erőmű és a hozzátartozó bánya fajlagos beruházási költségének 3—5-szörösét teszi ki.

Dehát miért nem elég nekünk az a napsugár ami a Föld felületét éri?

A szilícium egykristályon alapuló mai földi napsugár-cellák fajlagos beruházási költsége 400 000 Ft/kW, tehát az űrerőművének kétszerese.

A Texas Instruments most szabadalmazott egy új napsugár cellarendszert, amelynek továbbfejlesztésével reméli, hogy a fajlagos beruházási költséget 20 000 Ft/kW-ra tudja lecsökkenteni, ami már gazdaságos.

A napsugár cella vizes jódhidrogén oldatban szuszpendált, tized mm átmérőjű szilícium sörétzagyból áll. A sörétet olvadt szilícium fúvókás porlasztásával állították elő.

A tetőre helyezett átlátszó anyagból készült csőkígyó rendszerben kering a zagy. Napfény hatására, a szilícium gömböcskéken a hidrogénjodid elektrolizál hidrogén gázzá és jód vizes oldatává. Az egyes napsugárcella elemek (tehát a szilícium egy kristály sörétek) között nem huzalozás adja a villamos kapcsolatot, hanem maga a jódhidrogén oldat elektrolit, minek következtében a rendszer olcsó és mechanikai meghibásodástól mentes.

Tekintettel arra, hogy egy háztartás világítási és kalorikus villamos áramot elsősorban nem a napsütéses időszakban, hanem este igényli: az elemi hidrogén és jód formájában kémiailag tárolt napsugár energiát külön berendezésben és más időpontban kell villamosárammá átalakítani. A fáradt jódos víz elektrolitot nappal tárolják, a keletkezett hidrogént pedig fémhidrid formájában kötik meg. Az esti órákban (valószínűleg a tetőn felmelegedett vizes jódoldat eleven hőjével), a hidrogént a fémhidridből felszabadítják és vele egy jódos vízhidrogén tüzelőanyag cellában áramot termelnek. A katódban a jódos vízből regenerált jódhidrogén oldatot, nappal, újból a napsugár cellasorba a tetőre vezetik.

Amerika napsugaras déli államaiban a családi házak tetejére épített berendezés gazdaságilag is reményteljes lehet, de a mérsékelt égövön és sok lakásos emeletes házakban nem használható, mert a tetőn elhelyezett napsugár cella tetőfelületi teljesítménye 80 watt m^2-ként. Hazai viszonyok között, 100 m^2 tetőfelüle alatt nem egy család él, mint Amerikában, hanem négy szinten nyolc lakást feltételezve, napsugaras óránként, egy magyar lakásra 1 kW villamos teljesítmény jutna, márpedig lakásaink villamosenergia-fogyasztása naponta 10—15 kWh-ra tehető; ehhez pedig átlagosan napi 10—15 napsugaras óra lenne szükséges, ami meteorológiailag kizárt.

(*Forrás:* Economist; 1979. IX. 1. p. 83.)

IPARTÖRTÉNELMI LEITERJAKAB. Egy Amerikában 1963-ban kiadott fotokémiai könyv lábjegyzete közli, hogy fotokróm anyagot a történelemben először *Nagy Sándor* használt időszámításunk előtt a IV. században. Ez a hivatkozás több kutató érdeklődését fölkeltette. A forrás után nyomozva egy hetilap Glossza rovatáig jutottak, amely azt közölte, hogy *Nagy Sándor* köpenyének széle fotokróm anyaggal volt átitatva, amely a nap fényességétől függően színét változtatta és így *Nagy Sándor* volt az első karóra tulajdonos.

A glossza szerzője a következő magyarázatot adta: szóviccről volt szó, ami a harmincas években híres dzsesszzenekarról jutott eszébe, amelynek ismert neve Alexander's Rag-Time Band. Alexander, azaz Sándor, így egyedül csak makedón *Nagy Sándor* lehet. A kötőjel önkényes áthelyezésével a zenekar nevének szószerinti fordítása: Sándor rongyból készült időszalagja.

Hasonló veszélyre persze m r *Kainthy Frigyes* figyelmeztetett a fordítással (ferdítéssel) foglalkozó krokijában, ahol *Ady Endre* „Tisza-parton" című versének kezdő sorait: „Jöttem a Gangesz partjairól hol álmodoztam a déli verőn" többször fordította oda vissza magyarról németre és viszont. Végeredményül azt kapta, hogy „A Herz-féle szalámiban sokkal sűrűbb a só."

Kötőjel áthelyezésével már én is megpróbálkoztam. A hazai vegyipar átszervezésekor, a hatvanas évek elején, az egyik iparágban egyetlen országos nagyvállalatot hoztak létre, amelyet az érintett iparágra jellemző hárombetűs anagrammával jegyeztek, mert tapintatból el akarták kerülni, hogy az új vállalatban az azt alkotó legnagyobb és legpatinásabb gyáregység hegemóniája már a névben is szembe tűnjön. Sajnos az eltörölt név a higany mellett a múltszázadi nyelvújításból az egyetlen a vegyiparban fennmaradt szó volt. Amikor a kedélyek lecsillapodtak és az új vállalat a tőkés világpiacon saját képében is fel akart lépni, új nevet is keresett és erre pályázatot írt ki. Azt javasoltam, vegye fel ismét az eredetit, de mivel ez a külföldi olvasót visszahökkenti, írja emígyen: Rug-gyant-A, ami amerikaiul prima óriáspokrócot jelent ugyan szószerinti fordításban (és némileg erőszakolt helyesírással) de legalább érthető és kimondható. Nem is tudom miért nem nyertem meg a pályázatot? Ezért van az, hogy nemzetközi sportesemények, akár tengerentúli televíziós közvetítésekor bánatosan szemlélem a bika emblémát, noha jelenleg az őz jobb lenne. Ugyancsak némi leiterjakabal az angolból „deer" helyett „dear"-ként visszafordítva „drágá"-nak is lehetne értelmezni; ebben lenne ráutaló tartalom is.

(*Forrás:* TR; 1979. január 30. p. 25. Ady Endre művei. Szépirodalmi Könyvkiadó, Bp. 1972. I. p. 27.

Karinthy Frigyes: Így írtok ti, Szépirodalmi Könyvkiadó, 1973. II. p. 250.)

S. Gy.

1979 DEC 3

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 10. szám

Az oxoszintézis fejlődésének újabb irányai

HEIL BÁLINT*
MARKÓ LÁSZLÓ*

Bevezetés

A telítetlen szénhidrogének hidroformilezése (oxoszintézis) a szerves vegyipar egyik legfontosabb eljárása. Az immár 40 éves szintézis első három évtizedes fejlődésének néhány jellegzetességét foglaltuk össze előző közleményünkben [1]. Bemutattuk, hogy az iparban kizárólagosan alkalmazott kobaltos technológiák mellett — egyelőre kísérleti jelleggel — megkezdték más átmeneti-fémek katalitikus alkalmazását is.

A szintézis iránt megnyilvánuló változatlan érdeklődést bizonyítja az utóbbi tíz esztendőben megjelent több száz szabadalom és közlemény mellett az újonnan épülő nagyüzemek száma is. Ennek köszönhető, hogy az 1975-ben előállított oxo-termékek mennyisége elérte a 3,5 millió tonnát [2]. E szakasz — melynek legfontosabb eredményeit rendszerezi összefoglalónk — legfőbb vonása a ródium-alapú katalizátor-rendszerek térhódítása. Dolgozatunkban ezért, előző összefoglalónkkal ellentétben, nem tárgyaljuk az egyes konkrét vegyületeknek hidroformilezéssel történő előállítását, hanem elsősorban az újabb katalizátorok kidolgozásával, tulajdonságaik vizsgálatával foglalkozó közleményeknek szenteljük figyelmünket. Külön fejezetben ismertetjük az újonnan kidolgozott katalizátor-rendszerek gyakorlati, nagyüzemi alkalmazását és felvázoljuk a fejlődés várható irányát is.

Az irodalmi adatok gyűjtését 1978 decemberében zártuk le.

Kobalt alapú oxo-katalizátorok

Az oxoszintézis klasszikus katalizátora a $Co_2(CO)_8$, amelyből a reakció körülményei között $HCo(CO)_4$ képződik. E katalizátor legnagyobb hátránya, hogy még α-olefinek átalakítása során is nagymennyiségű elágazó aldehid keletkezik, amely a további felhasználás szempontjából általában értéktelen, legnagyobb részüket még ma is elégetik:

$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{HCo(CO)_4} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO + R{-}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

A fent említett hátrány ellensúlyozására számos próbálkozás történt, például az elágazó aldehidek olefinné, szén-monoxiddá és szénhidrogénné történő visszaalakítására, amihez az aldehidet fém ródium- vagy Pd-Ni-kontakton kell elbontani [3,4]. Egy másik megoldás szerint a propilénből melléktermékként képződő i-butiraldehidet oxidatív dekarbonilezésnek vetik alá CuO katalizátoron vízgőz és levegő jelenlétében [5]:

$$(CH_3)_2CH{-}CHO + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + CO + H_2O.$$

Mindkét eljárást kísérleti üzemben is kipróbálták, nagyüzemi alkalmazásukra azonban tudomásunk szerint még nem került sor.

A kutatások ezért elsősorban olyan módosított katalizátorok kidolgozására irányultak, melyek túlnyomórészt a n-aldehidek keletkezéséhez vezetnek. Ilyen típusú katalizátorok pl. a különböző tercier foszfinokkal módosított kobalt karbonilok, az ún. Shell-katalizátorok: $HCo(CO)_3PR_3$ [6—9]. Ezek lényegesen stabilisabbak a hagyományos $HCo(CO)_4$ katalizátornál. Segítségükkel csökkentett nyomáson (50—100 bar) meghatározott olefinek esetén a n : i-aldehid aránya a foszfin nélküli 80 : 20-ról 90 : 10-re is növelhető. Ezt a kedvező hatást a módosított katalizátor elsősorban az addició nagyobb regiospecifikussága és nem az olefin előzetes izomerizációjának megakadályozása révén fejti ki [10, 11]. Ezen katalizátorok hátránya, hogy egyrészt hidroformilező aktivitásuk lényegesen kisebb, másrészt hidrogénező altivitásuk nagyobb és így a keletkező aldehid részben alkohollá hidrogéneződik.

Kedvező hatást fejtenek ki a különböző nitrogéntartalmú bázikus adalékok is [12]. Segítségükkel elsősorban az aldolkondenzációból eredő nagyobb molekulasúlyú melléktermék képződése szorítható vissza.

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

Ródium alapú oxo-katalizátorok

Minőségi fejlődést eredményezett a periódusos rendszer VIII. mellékcsoportjában szereplő egyéb fémek katalitikus tulajdonságainak felismerése [13, 14]. Közülük kiemelkednek a ródium karbonilszármazékai [$(Rh_4)CO_{12}$, $Rh_6(CO)_6$], melyeknek aktivitása 3—4 nagyságrenddel nagyobb a hagyományos kobalt-karbonilok aktivitásánál [15].

A ródium-karbonil-katalizátorok hátránya azonban nagy izomerizáló képességük [16,17], mely a kobalt-karbonilokhoz viszonyítva lényegesen több i-aldehid keletkezéséhez vezet.

Gyakorlati felhasználásukat nehezíti az is, hogy bármely ródiumvegyületből is indulunk ki, a katalitikus folyamatban elsődlegesen a rendkívül aktív, de kevéssé stabilis $Rh_4(CO)_{12}$ képződik, mely a reakció körülményei között a gyengén oldódó $Rh_6(CO)_{16}$ származékká alakul át. Ez a vegyület az autokláv falára rakódik és íly módon katalizátor veszteséghez vezet.

Tercier foszfinokkal és foszfitokkal módosított ródium katalizátorok

Az említett hátrányok kiküszöbölését — a kobalt katalizátoroknál alkalmazott módszerhez hasonlóan — különböző adalékok, elsősorban tercier foszfinok és foszfitok alkalmazásával érték el. Ily módon stabilisabb és a hidroformilezési reakció szempontjából szelektívebb katalizátorokhoz jutottak, melyekkel a reakció enyhébb körülmények között végezhető. A nagyszámú közlemény és szabadalom közül csak néhányat említünk.

Az Union Carbide munkatársai foszfitokkal és tercier foszfinokkal módosított ródium-katalizátoraikkal enyhe reakciókörülmények között dolgoztak (330—400 K, 20—30 bar) [18, 19]. Termékeikben a n : i-aldehid aránya ≦ 30: 1. A British Petroleum kutatói a $Rh_6(CO)_{16}$ katalizátort PPh_3-nal kombinálták és 1-hexénből 35 bar nyomáson, 355 K hőmérsékleten 73% n-heptaldehidet tartalmazó terméket állítottak elő [20]. Japán szerzők az aril-foszfittal stabilizált ródium katalizátorukat erélyesebb körülmények között alkalmazták (300 bar és 460 K) és etilént 100%-os konverzió mellett 93%-os hozammal alakítottak át propionaldehid és propil-alkohol elegyévé [21].

A tercier foszfin-tartalmú ródium katalizátorok alapvegyülete a *Wilkinson* által előállított, stabilis $HRh(CO)(PPh_3)_3$, melyből a hidroformilezési reakció körülményei között különböző katalitikusan aktív származékok [$HRh(CO)(PPh_3)_2$, $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$] képződnek. Hatásmechanizmusuk vizsgálatával részletesen foglalkoztak [22]. E vizsgálatok eredményeit e helyen nem ismertetjük, csupán a komplexek gyakorlati felhasználásának lehetőségét mutatjuk be.

Az említett katalizátorok nagy aktivitása akár azt is lehetővé teszi, hogy a hidroformilezési reakciót atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten hajtsuk végre [23]. Szelektivitásuk is kiemelkedő, így pl. az olefinek hidrogéneződése gyakorlatilag elhanyagolható. Foszfin-felesleggel dolgozva a keletkező aldehid-elegy normál: izo-aldehid aránya 10 : 1. További foszfin-felesleggel, esetleg trifenil-foszfin olvadékban végezve a reakciót, ez az arány még tovább javítható [24—27].

Strohmeier 1-hexén-t hidroformilezett $HRh(CO)(PPh_3)_3$ katalizátorral 318 K hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson [28]. A keletkezett aldehid-elegyben az egyenes- és elágazó aldehid-izomer aránya 99 : 1 volt. Az egy mól katalizátor által előállított aldehid-molekulák száma 28 000-nek adódott, bizonyítva a katalizátor nagyfokú stabilitását. Hasonló eredménnyel alkalmazták a komplexet más szerzők mind folyékony [29—31], mind gáz halmazállapotú olefinek átalakítására [32].

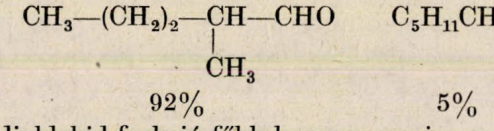
Oro és munkatársai 1-heptén hidroformilezását vizsgálták $[Rh(NBD)Cl]_2 + PPh_3$-ból „in situ" előállított katalizátorrendszerrel (NBD = norbornadién). Széles tartományban változtatva a reakció körülményeit a n-aldehidek részaránya (~100%-os aldehid hozam mellett) 75—80%-nak adódott [33]. Eredményes vizsgálatokat végeztek karboxilátoródium-foszfin komplexekkel

$$[Rh(Bu_3P)_2(CO)(OAc)]$$

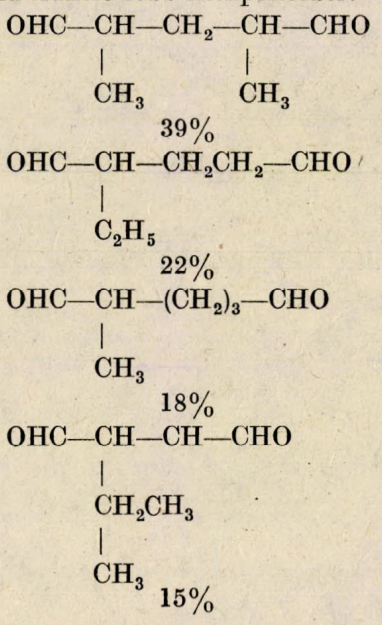
is [34]. Ezek a származékok azonban kevésbé szelektív katalizátorok.

Diolefinek és acetilének hidroformilezése ródium katalizátorokkal

Diolefinek hidroformilezésekor — a hagyományos $Co_2(CO)_8$ katalizátort alkalmazva — az egyik kettőskötés telítődik és a reakcióban — telített szénhidrogének mellett — telített monoaldehidek keletkeznek. Nagy foszfin-felesleggel (25—175 P/Rh) mind $Co_2(CO)_8$, mind Rh_2O_3 katalizátorral a kiindulási dién 50%-ban dialdehidek elegyévé alakítható [35, 36]. Penta-1,3-dién-ből pl. $Rh_2O_3 + PBu_3$ katalizátorrendszerrel 55 : 45 arányú monoaldehid-dialdehid elegy keletkezik, melyből a monoaldehid frakció összetétele:



A dialdehid frakció főbb komponensei:



$$OHC—CH—(CH_2)_3—CHO$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_3$$
$$\quad\quad 3\%$$

A reakció első lépésében telítetlen aldehid képződik, mely azután vagy hidrogéneződik, vagy hidroformilezés révén dialdehiddé alakul át.

Hasonló eredménnyel alkalmazható a $HRh(CO)(PPh_3)_3$, a $(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$ és a $(PPh_3)_3RhCl$ katalizátor is [37, 38].

Macho $RhCl(CO)(PPh_3)_2$-komplexszel a C_4-pirolízis frakciót alakította át és megállapította, hogy az alkalmazott körülmények között a butadién is jó hatásfokkal hidroformileződik [39]. Konjugált telítetlen karbonsav-észterek hidroformilezése foszfinnal módosított katalizátor-rendszerrel ugyancsak telített monoaldehid származékhoz vezet [40].

Eredményesen alkalmazták a $HRh(CO)(PPh_3)_3$ katalizátort acetilének hidroformilezésére is [41—43]. Mind véghelyzetű, mind belső acetilén esetében monoaldehid a termék.

Ródium+amin katalizátorok

A ródium-katalizátor különböző nitrogén tartalmú bázisokkal is kombinálható. Japán szerzők megállapították, hogy piridin jelenlétében az akrilnitril hidroformilezésének sebessége közel egy nagyságrenddel nő [44]. Más tercier aminok lehetővé teszik a reakció hőmérsékletének csökkentését. A British Petroleum szabadalma [45] szerint az amin adalék megakadályozza a reakció során képződő aldehid redukcióját alkohollá. Ezzel szemben *Jurewitz* és munkatársai ródium+amin katalizátor-rendszerrel egylépcsős oxo-alkohol szintézist fejlesztettek ki [46].

A *Fell* és munkatársai által kidolgozott igen aktív $HRh(CO[(PhCH_2)_3N]_3$ összetételű katalizátor [47—49] segítségével olefinek atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten 90% feletti hozammal alakíthatók aldehidekké.

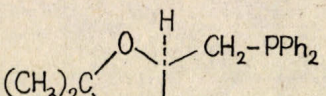
Aszimmetrikus hidroformilezés

A fémorganikus katalízis területén bekövetkezett nagyarányú fejlődés, az újabb és újabb sztereoszelektív reakciók kidolgozása ismét előtérbe helyezett egy, a hidroformilezés alapreakciójának felfedezése óta (1938) aktuális problémát, az aszimmetrikus hidroformilezés gondolatát. Ennek lényege, hogy alkalmas katalizátorok segítségével olefinekből optikailag aktív aldehideket állítsunk elő a hidroformilezési reakció segítségével. A megvalósításnak több módja is lehetséges, mint azt az alábbi példák mutatják:

$$C_6H_5—C=CH_2 \xrightarrow[kat*]{CO,\ H_2} C_6H_5—\overset{*}{C}H—CH_2—CHO$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad|$$
$$\quad\quad CH_3\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \qquad (1)$$

$$C_6H_5—CH=CH_2 \xrightarrow[kat*]{CO,\ H_2} \xrightarrow[kat*]{CO,\ H_2} C_6H_5—\overset{*}{C}H—CHO+$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad

francia szerzők is [55—58], akik ródiumalapú katalizátorukhoz optikailag aktív foszfinként az ún. DIOP-ot **(II)** használták.



II.

Egyéb átmenetifém-alapú katalizátorok

A hagyományos kobalt- és az elmúlt évtizedben kifejlesztett ródiumkatalizátorok mellett nagyszámú kutató foglalkozott más átmenetifémek aktivitásának tanulmányozásával is. Az eddig vizsgált fémkomplexek hidroformilező aktivitása általában elmarad a már tárgyalt katalizátorokétól, az *Orchin* által leírt $PtH(SnCl_3)(PPh_3)_2$ [59] azonban a $Co_2(CO)_8$-nál aktívabbnak bizonyult.

M. Yamaguchi az általa $Co_2(CO)_8$, $Rh(CO)_4$ és $Ir(CO)_4$ összetétellel jelzett komplexek aktivitását hasonlította össze és a következő arányokat találta [60]: Co : Rh : Ir = 1 : 300—500 : 50—100. Az irídium ilyen nagy aktivitását más vizsgálatok eddig nem erősítették meg és ellentétben áll a régebbi mérésekkel [13]. *Rudkovszkij* irídium alkalmazásakor jelentős mennyiségű telített szénhidrogént is talált a reakcióelegyben [61]. A keletkező aldehidek egyharmada elágazó [62, 63].

Számos közlemény foglalkozik a különböző összetételű ruténium-komplexek, mint $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(Me_2PPh)_2(CO)_3$, $[Ru(CO)_2(PPh_3)Cl]$ vizsgálatával is [64—69]. Az alkalmazott erélyes reakciókörülmények között (360—420 K; 100—1000 bar) keletkező aldehidelegy >30% elágazóláncú izomert tartalmaz [70]. Valamivel aktívabb $a(PPh_3)_3$-$RuCl_2$+Et_3N összetételű katalizátorrendszer [71].

Ellentmondó adatokat közöl az irodalom a rénium hidroformilező aktivitásáról. *Homeier* (Universal Oil Products) [72] azt találta, hogy a rénium-karbonil szelektivitásban felülmúlja a megfelelő kobalt- és ródium katalizátorokat. *Fell* és munkatársai ezzel ellentétes következtetésre jutottak [73].

A Pt-komplexszel kapott kedvező eredményt részben már említettük. Más szerzők kísérleteikhez a hasonló $SnCl_2$+$PtCl_2(PPh_3)_2$ (5 : 1) katalizátorrendszert használták és az 1-heptént 333 K hőmérsékleten és 70 bar nyomáson 100%-os konverzió mellett 90%-os szelektivitással tudták aldehidekké átalakítani [75, 75]. *Tanaka* és munkatársai ugyanezzel a rendszerrel 1-hexént hidroformileztek [76] és 94%-os konverzió mellett ugyancsak 90% feletti szelektivitást értek el.

Csehszlovák szerzők $IrCl(CO)Ph_3P$ összetételű katalizátorral dolgoztak [77] dimetil-karbamid jelenlétében és 1-oktént hidroformilezve 96%-ban nonil-aldehidet nyertek, melynek 95%-a egyeneslláncú terméknek bizonyult.

Az egyéb átmeneti-fémekkel (Fe, Ni, Pd, Zn, Au-Mn, Cr, W, Mo, V, Ti) végzett kísérletek csak elméleti jelentőségűek. Az említett katalizátorok aktivitása és szelektivitása messze elmarad a korábban tárgyalt fémekétől.

Ródium katalizátorok regenerálása

A homogé nkatalitikus folyamatok nagyobb arányú gyakorlati alkalmazását elsősorban a katalizátor elválasztásának és regenerálásának nehézsége akadályozza. Ez az oka annak, hogy az iparban alkalmazott katalitikus folyamatoknak csupán kis hányadát alkotják a homogén katalitikus alapú eljárások. A katalizátor visszanyerésének problémája az igen drága ródium- és egyéb nemesfém-katalizátorok esetében természetesen még nagyobb jelentőségű. Lényegében ez dönti el, hogy a laboratóriumban előnyösen végzett reakció alkalmas-e ipari megvalósításra. Érthető tehát, hogy az értékes ródium visszanyerésére számos módszert dolgoztak ki.

Kis molekulasúlyú olefinek és foszfinokkal módosított ródium katalizátorok alkalmazása esetén a probléma folytonos üzemben igen egyszerűen oldható meg úgy, hogy a szerves termék a gázfázissal távozik a reaktorból míg a ródiumkomplexek — nem lévén illékonyak — visszamaradnak a reaktorban. Amennyiben a termékek nem eléggé illékonyak és kémiai módszerekhez kell folyamodni, a legegyszerűbb eljárások a ródiumot a hidroformilezés reakcióelegyéből úgy távolítják el, hogy az elegyet hordozó (aktív szén, Al_2O_3, szilikagél, MgO, diatoma föld) jelenlétében vízzel forralják. Egy japán szabadalom szerint [78] íly módon az alkalmazott fém 95%-a különíthető el. Hasonló elvek alapján végzi a regenerálást a Union Oil Co is [79]. Eljárása szerint a reakcióelegy desztillációs maradékát szilika oszlopon kromatografálják és a ródiumnak csupán 2%-át veszítik el. A British Petroleum [80] a hidroformilezés reakcióelegyét megfelelően méretezett szilikon membránon bocsátja át a katalizátor elkülönítése céljából.

Az eljárások egy másik csoportja [81—86] a reakcióelegyben oldott katalizátort hidrogén-peroxiddal, erős ásványi- vagy szerves savval, esetleg NaCN-dal vagy NaOH-dal történő kezeléssel [87] vízoldhatóvá teszi, majd a vizes oldatból nyeri ki a fémet. Ily módon az értékes fém 94—99%-a regenerálható.

A japán *Ajinomoto* cég [88] ciklohexén hidroformilezésének reakcióelegyét 323—333 K hőmérsékleten fém higannyal kezeli és az alkalmazott katalizátor 99%-át különíti el.

A British Petroleum egy másik eljárásában [89] a kobalt- vagy ródium-komplex katalizátort terc. foszfint tartalmazó polimerrel komplexálja és a szűréssel elkülönített polimerből nyeri ki a fémet.

Homogén katalizátorok heterogenizálása

A homogén és heterogén katalizátorok más-más előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek. Előnyös tulajdonságaik egyesítését célozzák azok a kísérletek, melyekkel a fémkomplexeknek valamilyen

1. táblázat

Oxo-technológiák összehasonlítása (propilén feldolgozása esetén)

Megnevezés	Alkalmazott eljárás		
	hagyományos (Ruhrchemie, BASF, ICI Kuhlmann)	Shell	ródium-katalizátoros
Katalizátor	$HCo(CO)_4$	$HCo(CO)_3PBu_3$	$HRh(CO)(PPh_3)_3$
Reakcióhőmérséklet, K	380—450	430—470	330—390
Üzemnyomás, bar	200—350	50—100	1—50
Katalizátorkoncentráció, (%fém/olefin)	0,1—1,0	0,6	0,01—0,1
Előállított termék	aldehid	alkohol	aldehid
n : i butiraldehid arány	80 : 20	88 : 12	92 : 8
Az átalakult olefinre számított n-izomer hozama	67	67	76

hordozó felületére történő rögzítését oldják meg. Az ilyen katalizátorok készítésének módjait jelen írásunkban nem tárgyaljuk, csupán utalunk egy, e lap hasábjain megjelent korábbi közleményünkre [90] és az abban közölt részletesebb irodalomra.

A „heterogenizált homogén katalizátorok" vizsgálatával nagyszámú szabadalom és közlemény foglalkozik.

Függetlenül attól, hogy az átmeneti fémkomplexeket, elsősorban a ródium származékokat, szilikát alapú szilárd hordozó felületére viszik [91—97] vagy sztirol-divinil-benzol alapú polimer oxigén-, foszfor- és nitrogénatomjaihoz kötik kémiai úton („komplexálják") [98—104], a képződő katalizátorok jelentős aktivitással és jó szelektivitással rendelkezhetnek. Amerikai szerzők szerint [105] sztirol-divinil-benzol alapú difenil-foszfin csoportokat tartalmazó polimer hordozókat $HRh(CO)(PPh_3)_3$ komplexszel kezeltek és a képződött katalizátorral 1-pentént hidroformilezve megállapított hogy a n : i aldehid arány kedvezőbb, (n/i =16 : 1), mint a megfelelő homogénkatalitikus reakcióban.

Ródium katalizátor alapú oxo-technológiák

Az eddigiekből is látszik, hogy a ródium katalizátor alapú hidroformilezési reakció ipari megvalósítása több technikai kérdés mellett elsősorban a katalizátor recirkulációjának hatékony megoldását követeli meg. A Monsanto cég által kidolgozott, homogén ródium katalizátoros ecetsav szintézis [106] egyértelműen bizonyította, hogy ez a kényes technológiai probléma megoldható. A várakozásnak megfelelően megszületett a ródium katalizátor alapú oxo-eljárás is. Ezt a Union Carbide fejlesztette ki — együttműködve a Davy Powergas és a Johnson Matthew cégekkel [107—110]. Az első propionaldehid üzem 1975-ben Texas Cityben kezdte meg a termelést évi 45 et kapacitással. Ezt követte a 130 et kapacitású butiraldehid üzem Puerto Rico-ban. A tervek szerint egy további, 100 et kapacitású üzem Svédországban kezdi meg működését 1979-ben [111].

Az eljárás $HRh(CO)(PPh_3)_3$ katalizátora enyhe reakciókörülmények alkalmazását (360—390 K; 30 bar) teszi lehetővé. A gázalakú olefineket a lényegében trifenil-foszfin olvadékban kialakuló homogén katalizátor oldaton vezetik keresztül. Itt lejátszódik a reakció és az illékony aldehid gőz formájában távozik a reaktorból. A nem illékony katalizátorból ilymódon gyakorlatilag nincsen veszteség. A rendkívül egyszerű katalizátor recirkulációs technológia folytán — ez a művelet gyakorlatilag hiányzik — a beruházási költségek alacsonyabbak a hagyományos kobalt katalizátoros üzem beruházási költségeinél. A várakozással ellentétben — ismét csak a jó katalizátor-recirkuláció folytán — az üzem fajlagos katalizátor költségei is kedvezőbbek a klasszikus kobaltos üzemekénél. Az eljárás legfontosabb jellemzőit — összehasonlítva a klasszikus eljárásokéval az 1. táblázat mutatja [2], melynek kedvező adatai a ródiumos technológia további térhódítását valószínűsítik.

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 7.

IRODALOM

[1] *Heil-Markó:* Magyar Kémikusok Lapja 1968. 12. sz. 669—676.
[2] *Cornils, B.:* Hydr. Proc. *54*, (6), 83 (1975).
[3] *Falbe-Hahn:* Chem. Ztg. *1972*, 96 (3), 164—9.
[4] *Orlicek, A. F.:* Ger. Offen. 1, 913, 198 (1970); C. A. *72*, 121004 (1970).
[5] *Droste, W.:* Erdöl u. Kohle *28*, (6), 291 (1975).
[6] *Tucci, E. R.:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 7, (1), 32—8 (1968).
[7] *Tucci, E. R.:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. *1970*, 9 (4), 516—21.
[8] *Orchin-Rupilius:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. *1971*, 10 (2), 142—5.
[9] *Piacenti—Bianchi—Benedetti—Frediani:* J. Organometal. Chem. *1970*, 23 (1), 257—64.
[10] *Hershman—Craddock:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. *1968*, 7 (3), 226—27.
[11] *Tucci, E. R.:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. *1968*, 7 (3), 227—8.
[12] *Fell—Shanshool—Asinger:* J. Organometal. Chem. *1971*, 33 (1) 69—72.
[13] *Imyanitov—Rudkovszkij:* Neftehimija *3*, No 2, 198 (1963), C. A. 59, 7396 (1963).
[14] *Imyanitov—Rudkovszkij:* Karbonilirovanije Nenasyshchenych Uglevodorov *1968*, 28—36.
[15] *Heil—Markó:* Chem. Ber. *101*, 2209—2214 (1968).
[16] *Gankin—Genender—Rudkovszkij:* Zh. Prikl. Khim. *1968*, 41 (10), 2275—81.
[17] *Heil—Markó:* Chem. Ber. *1969*, 102 (7), 2238—40.
[18] *Pruett—Smith:* J. Org. Chem. *1969*, 34 (2), 327—30.
[19] *Pruett—Smith:* S. African 68 04,937 (1968), C. A. *71*, 90819s (1969).
[20] *Foster—Lawrenson:* Ger. Offen. 1,901,145 (1969), C. A. *71*, 123572 m (1969).

[21] *Yamaguchi—Onoda:* Japan. 69 02,683 (1969), C. A. *70*, 105951 j (1969).
[22] *Heil B.:* Magyar Kémikusok Lapja *1977* 2. sz. 69.
[23] *Evans—Osborn—Wilkinson:* J. Chem. Soc. A. *1968*, (12) 3133—42.
[24] *Wilkinson—Brown:* J. Chem. Soc. A. *1970*, (17), 2753—64.
[25] *Wilkinson, G.:* Brit. 1, 357,735 (1970). C. A. *81*, 119889 j (1974).
[26] *Wilkinson, G.:* Fr. Demande 2,072,146 (1971), C. A. *77*, 4914 p (1972).
[27] *Fowler, R.:* Brit. 1, 387,657 (1975), C. A. *83*, 58122 w (1975).
[28] *Strohmeier—Kühn:* J. Organomet. Chem. *1976*, 110 (2) 265—70.
[29] *Olivier—Booth:* Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr. 1969, 14 (3), A7—11.
[30] *Sibert, J. W.:* U. S. 3,515,757 (1970), C. A. *73*, 30630 y (1970).
[31] *Pruett—Smith:* Ger. Offen. 2,062,703 (1971), C. A. *75*, 109844 c (1971).
[32] *Hershman—Robinson—Craddock—Roth:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. *1969*, 8 (4), 372—5.
[33] *Oro—Manrique—Royo:* Transition Met. Chem. *3*, 383—384 (1978).
[34] British Petroleum Co. Ltd.: Fr. 1, 558, 222 (1969), C. A. *72*, 21226 n (1970).
[35] *Fell—Rupilius:* Tetrahedron Lett. *1969*,(32), 2721—3.
[36] *Fell—Boll:* Chem.-Ztg. *1975*, 99 (11), 452—8.
[37] *Fell—Boll—Hagen:* Chem.-Ztg. *1975*, 99 (12), 485—92.
[38] *Macho—Halmo:* Petrochemia *1974*, 14(5—6), 117—22.
[39] *Macho—Polievka:* Ropa Uhlie *1976*, 18 (1), 18—26.
[40] *Fell—Hagen—Rupilius:* Chem.-Ztg *1976*, 100 (7—8), 308—12.
[41] *Fell—Beutler:* Erdöl Kohle, Erdgas Petrochem *1976*, 29 (4), 149—53.
[42] *Fell—Beutler:* Erdöl Kohle, Erdgas Petrochem. *1976*, 29 (4), 149—53.
[43] *Fell—Beutler:* Tetrahedron Lett. *1972*, (33), 3455—6.
[44] *Tomohide—Gentaro:* Korgyo Kagaku Zasshi *70* (7), 1172—7 (1967); C. A. *68*, 28966 x.
[45] British Petroleum Co. Ltd. Fr. 1, 549, 414 (1968), C. A. *72*, 2995 p (1970).
[46] *Jurewicz—Rollmann—Whitehurst:* Adv. Chem. Ser *1974*, 132, 240—51.
[47] *Fell—Müller:* Monotsh. Chem. *1972*, 103(5), 1222—31.
[48] Symp. on Chem. of Hydroformylation and Relat. React., Veszprém, Proc. *1972*, 105.
[49] *Fell—Geurts:* Chem.-Ing.-Tech. 1972, 44 (11), 708—12.
[50] *Pino—Botteghi—Consiglio—Pucci:* Symp. on Chem. of Hydroform. and Relat. React., Veszprém, Proc. *1972*, 1—5.
[51] *Botteghi—Consiglio—Pino:* Chimia *1972*, 26 (3), 141—3.
[52] *Ogata—Ikeda:* Chem. Lett. *1972*, (6), 487—8.
[53] *Tanaka—Watanabe—Mitsudo—Yamamoto—Takegami:* Chem. Lett. 1972, (6), 483—5.
[54] *Tanaka—Ikeda—Ogata:* Chem. Lett. *1975*, (11), 1115—18.
[55] *Salomon—Consiglio—Botteghi—Pino:* Chimia *1973*, 27 (4), 215—17.
[56] *Consiglio—Botteghi—Salomon—Pino:* Angew. Chem. *1973*, 85 (15), 663—5.
[57] *Pino—Consiglio—Botteghi—Salomon:* Adv. Chem. Ser. *1974*, 132, 295—323.
[58] *Stern—Hirschauer—Sajus:* Tettrahedron Lett. *1973*, (35), 3247—50.
[59] *Hsu—Orchin:* J. Am. Chem. Soc. *1975*, 97, 3553.
[60] *Yamaguchi, M.:* Shokubai *1969*, 11 (6), 179—95,e C. A. *73*, 13787 n (1970).
[61] *Imyanitov—Rudkovszkij;* Zs. Prikl. Him. *40*, (9) 2020 (1967).
[62] *Foster—Lawrenson:* Ger. Offen. 1, 911. 631 (1969), C. A. *72*, 21322 h (1970).
[63] *Yamaguchi, M.:* Japan. 7021,292 (1970), C. A *73*, 87435 z (1970).
[64] *Pino — Braca — Piacenti — Sbrana — Bianchi — Benedetti:* New Aspects Chem. Metal Carbonyls Deriv., Int. Symp., Proc. 1st 1963, E2/13M. Inorg. Chim. Acta: Padua, Italy.
[65] *Braca—Sbrana—Piacenti—Pino:* Chim. Ind. (Milan) *1970*, 52 (11), 1091.
[66] *Lawrenson—Green:* Ger. Offen. 2,026,926 (1971), C. A. *74*, 124822 s (1971).
[67] *McClure—Slaugh:* Ger. Offen. 2,060,863 (1971), C. A. *75*, 10987 q (1971).
[68] *Frediani—Bianchi—Piacenti:* Chim. Ind. (Milan) *1973*, 55 (6), 543.
[69] *Sanchez—Delgado—Bradley—Wilkinson:* J. Chem. Soc., Dalton Trans. *1976*, (5), 399.
[70] *Schultz—Bellstedt:* Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. *1973*, 12 (3), 176.
[71] *Wilkinson, G.:* Brit. 1,219,763 (1971), C. A. *74*, 87398 k (1971).
[72] *Homeier, E. H.:* U. S. 3,948,999 (1976), C. A. *85*, 32396 e (1976).
[73] *Fell—Shanshool:* Chem.-Ztg. *1975*, 99 (5), 231.
[74] *Müller—Hoffmann—Aquila—Siegel:* Ger. Offen. 2.226,212 (1973), C. A. *80*, 70726 m (1974).
[75] *Schwager—Knifton:* Ger. Offen. 2,322,751 (1973), C. A. *80*, 70727n (1974).
[76] *Tanaka—Kiso—Saeki:* Japan Pat. 78 50, 102 (1978), C. A. *89*,5965n (1978).
[77] *Polievka—Macho—Repas—Filadelfyova:* Czech. Pat. 168. 191 (1977), C. A. *87*, 183 996 t (1977).
[78] *Yamaguchi—Onoda—Nakajima—Koike:* Ger. Offen. 1,945,574 (1970), C. A. *73*, 7796e (1970).
[79] *Olivier—Synder:* U. S. 3,539, 634 (1970), C. A. *74*, 66288 j (1971).
[80] *Goldup—Westaway—Walker:* Ger. Offen. 1,953, 641 (1971). C. A. *74*, 80298 n (1971).
[81] *Oliver, K. L.:* U. S. 3,547, 964 (1970), C. A. *74*, 66299 p (1971).
[82] *Falbe—Weber:* Ger. 1,290,535 (1969), C. A. *70*, 117278 h (1969).
[83] *Kummer—Schwirten—Schindler:* Ger. Offen. 2, 448,005 (1976), C. A. *85*, 77622 s (1976).
[84] *Gregorio—Montrasi:* Ger. Offen. 2, 502, 233 (1975), C. A. *83*, 198364 b (1975).
[85] *Booth, F. B.:* U. S. 3,641,076 (1972), C. A. *76*, 101934 g (1972).
[86] *Falbe—Weber:* Fr. 1, 598, 768 (1970), C. A. *75*, 40965 y (1971).
[87] *Olivier, K. L.:* U. S. 3,530,190 (1970), C. A. *73*, 132733 h (1970).
[88] Ajinomoto Co., Inc.: Fr. 1, 518, 305 (1968), C. A. *71*, 12665 z (1969).
[89] *Allum—Hancock—Pitkethly:* Ger. Offen. 2.051, 458 (1971), C. A. *75*, 37596 y (1971).
[90] *Heil, B.:* Magyar Kémikusok Lapja XXXII., 2. sz. 88.
[91] *Paulik—Robinson—Roth:* U. S. 3,487,112 (1969), C. A. *72*, 68984 r.
[92] *Robinson—Paulik—Hershman—Roth:* J. Catal. *1969*, 15 (3), 245—9.
[93] *Pruett—Groves:* U. S. 3,499,932 (1970), C. A. *72*, 110900 n.
[94] *Bond, G.:* Ger. Offen. 2,047,748 (1971), C. A. *75*, 25968 h.
[95] *Bond, G.:* Brit. 1, 332, 894 (1973), C. A. *80*, 36704 y.
[96] *Rony—Roth:* Catal., Proc. Int. Symp. 1974, 373—91.
[97] *Rony—Roth:* J. Mol. Catal. *1975*, 1 (1), 13—25.
[98] *Allum—Hancock—Lawrenson:* Ger. Offen. 2,022, 710 (1971), C. A. *75*, 5199 e.
[99] *Capka—Svoboda—Cerny—Hetflejs:* Tetrahedron Lett. *1971*, (50), 4787—90.
[100] *Boucher—Oswald—Murrell:* Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc. *1974*, 19 (1), 162—71.
[101] *Hancock — Howell — Pitkethly — Robinson:* Catal. Proc. Int. Symp. *1974*, 361—71.
[102] *Bayer—Schurig:* Angew. Chem. *1975*, 87 (13), 484—5.

[103] *Arai—Kaneko—Kunugi:* Chem. Lett. *1975*, (3), 265—8.
[104] *Allum — Hancock — Howell — Pitkethly — Robinson:* J. Catal. *1976*, 43 (1—3), 322—30.
[105] *Pittman—Hanes:* J. Am. Chem. Soc. *1976*, 98 (17), 5402—5.
[106] *Robinson—Hershman—Craddock—Roth:* Symp. on Chem. of Hydroform. and Relat. React., Veszprém, Proc. *1972*, 111.
[107] European Chem. News *27* (677), 31 (1975).
[108] Chem. Eng. *83*, (24), 90 (1976).
[109] Chem. Ing. Techn. *48*, (12), 1187 (1976).
[110] Chem. Ind. *28* (7), 426 (1976).
[111] *Ahlstrom, L.:* Kem. Tidskr. *1977*, 89 (5), 18—19.

SUMMARY

Research done on hydroformylation in the last 10—15 years proved that some transition metals (e. g. Rh and Pt) may be more active and selective catalysts as cobalt which has been exclusively used so far in oxo-processes. Among them rhodium carbonyls and a great variety of their substituted deriatives may be considered as favorities. Especially rhodium-phosphine complexes working under moderate reaction conditions and in low concentration fulfill the expectations of practice and this lead to their use on an industrial scale. Fixation of these derivatives on a suitable support offers further advantages in recovering the catalyst without significant loss in activity and selectivity. The favourable characteristics of both type of catalysts together with the low costs of investment makes future application of rhodium oxo-technologies promising.

РЕЗЮМЕ

В исследовании реакции гидроформилирования в последние 10—15 лет было выявлено, что некоторые переходные металлы (напр. Rx или Pt) могут служить более активными катализаторами чем кобальт, который был до сих пор единственным катализатором оксосинтеза. Из них карбонили родия и некоторые их производные могут рассматриваться, как ведущие. С точки зрения производственного внедрения реакции гидроформилирования олефинов наиболее благоприятными свойствами обладают фосфиновые комплексы родия, работающие в мягких реакционных условиях и при низких концентрациях катализатора. Фиксация этих производных к подходящим носителям облегчает регенерацию катализатора без существенного снижения активности и избирательности. Благоприятные характеристики обоих типов катализатора и в то же время заниженные затраты капиталовложений обосновывают ожидаемое распространение технологий применяющих родиевые катализаторы.

A salétromsav-üzemi véggázok tisztítási lehetőségei

KLOPP GÁBOR*
SÜTŐ JÓZSEF*
SZEBÉNYI IMRE*

Bevezetés

Az emberiség ipari tevékenysége során a levegőt szennyező öt legfontosabb anyag: a por, a nitrogén-oxidok (NO és NO_2), a kén-oxidok (SO_2 és SO_3), a szénhidrogének és a szén-monoxid, amelyekre nézve pl. az Amerikai Egyesült Államokban emissziós korlátozásokat is bevezettek [1]. Ezek közül jelenleg a nitrogén-oxidokat (NO_x) tartják az egyik fő veszélyforrásnak.

A nitrogén-oxidok nem csak az ember tevékenysége folytán jutnak a levegőbe. Ezek ősidők óta keletkeznek légköri elektromos kisülések, vulkáni tevékenység valamint egyes baktériumok tevékenységének következtében is. Az így keletkezett nitrogén-oxidok azonban egyenletesen oszlanak el a légkörben, ezért az ebből eredő ún. háttérkoncentráció csak 0,2—5 ppb-nek adódik [2]. A nagyvárosok környezetében éves átlagban megfigyelt koncentráció-értékek ezt 1—2 nagyságrenddel is meghaladják, 0,01—0,05 ppm körül alakulnak. Rövidebb időszakokban azonban ennél jóval nagyobb értékeket is megfigyeltek. A legnagyobb napi érték 0,07—0,22, a legnagyobb óraátlag 0,13—0,45 ppm [2].

A nitrogén-oxidok a szén-monoxidhoz hasonlóan erős vérmérgek. A belégzett levegőben 0,055 ppm mennyiségben már csökkentik a légzőszervek ellenállóképességét a fertőzésekkel szemben [3]. Szaguk kb. 0,1 ppm töménységtől érezhető. 1 ppm körüli koncentrációnál már 10 perces behatásra megnövekszik a légutak áramlási ellenállása, 4—5 ppm-nél pedig az oxigén parciális nyomásának csökkenése is megfigyelhető az artériás vérben. 25—75 ppm koncentráció bronchitishez, tüdőgyulladáshoz vezet, néhány 100 ppm töménységben pedig tüdőödémát, fulladást okoznak. A nitrogén-oxidoknak tartósan kitett embereknél krónikus légúti megbetegedéseket figyeltek meg [2]. A nitrogén-oxidok — különösen szénhidrogének jelenlétében — előidézői lehetnek a nagyvárosi füstköd (smog) képződésnek.

Hazánkban az Általános Balesetelhárító és Egészségvédő Óvórendszabály (ÁBEO) az üzemek légterében maximálisan 5 mg/m³ nitrogén-oxid koncentrációt (MAK-érték) enged meg.

1970-ben a világon emittált teljes nitrogén-oxid-mennyiséget 53 millió t-ra teszik [2]. A levegőbe kerülő nitrogén-oxidok mennyisége napjainkban az Amerikai Egyesült Államokban mintegy 22 millió t évenként [3], és ez a mennyiség 1990-ig 28 millió t-ra növekedhet. A szennyezőforrások mindössze 5%-ánál tartják jelenleg kivihetőnek a 90%-ot meghaladó hatékonyságú tisztítást, ezzel szemben pl. a porszennyezők 85%-a elérheti ezt a tisztítási fokot.

A levegőt szennyező nitrogén-oxidok túlnyomó többségükben a különböző tüzelő- és üzemanyagok elégetése során keletkeznek és a füstgázokkal vagy a kipufogó-gázokkal kerülnek a levegőbe. Az ipari folyamatok, köztük a salétromsavgyártás közvetlen szennyező hatása együttesen is csak 5%-nyi részt képvisel az összesítésben.

A különféle füstgázok, kipufogó-gázok és a salétromsav-üzemi véggázok szokásos nitrogén-oxid-tartalmát az 1. táblázatban tüntettük fel.

Jóllehet a nitrogén-oxidoknak csak kis része kerül a salétromsav-üzemekből a levegőbe, ezek mint helyi szennyezőforrások igen jelentősek. A hazai salétromsav-üzemekből kikerülő nitrogén-oxidok mennyiségét a „Salétromsav-üzemi véggázok regeneratív nitrózmentesítő eljárásai" c. VEGYTERV-tanulmány [4] nitrogén-monoxidban számolva évi közel 19 000 t-nak adja meg, ami 40 000 t 100%-os salétromsavnak felel meg. Az ilyenmérvű nitrogén-

1. táblázat

A különböző füstgázok, kipufogó gázok valamint a salétromsav-üzemi véggázok nitrogén-oxid-tartalma amerikai [3] és japán [6] adatok szerint

Gázforrás	NO_x koncentráció, ppm	
	amerikai adat	japán adat
Erőmű kazán		
gáz tüzelés	150	—
olaj tüzelés	225	—
szén tüzelés	550	—
Ipari kazán		
gáz tüzelés	150	150— 300
nehéz olaj tüzelés	325	250— 400
szén tüzelés	450	500—1000
Áramfejlesztő generátor		
szikra gyújtásos	3000	—
kompressziós gyújtásos	2500	—
Gázturbina		
gáz tüzelés	400	—
olaj tüzelés	600	—
Kohászati hőkezelő kemence	—	100— 300
Üvegolvasztó-kemence	—	500—1000
Kohógáz	—	100
Kokszkemencegáz	—	100— 400
Cement égető kemence véggáza	—	100— 400
Acél olvasztó kemence véggáza	—	100— 300
Finomító és petrolkémiai csőkemencék véggázai	—	200— 400
Salétromsav-üzemek	—	1500—4000

* Budapesti Műszaki Egyetem, Kémiai Technológia Tanszék

-oxid-emisszio a környezetkárosító hatás mellett már jelentős veszteséget is okoz az üzemeknek.

A salétromsav-üzemek légszennyezése — eléggé szembetűnő jelenség lévén — régóta tiltakozások tárgya. Jelenleg már több ipari országban rendeletek szabályozzák a véggázokban a megengedhető legmagasabb nitrogén-oxid-szintet. Az Amerikai Egyesült Államokban új üzemeknél 209 ppm, régi üzemeknél 400 ppm a megengedett nitrogén-oxid-koncentráció a véggázban [5]. Japánban a régi és új üzemekben egyformán 200 ppm a megengedett maximum [6]. Angliában az új üzemekre 1000 ppm a türési határ, azonban a lefújt gáznak színtelennek kell lennie már a hígítóanyag (levegő) bekeverése előtt. Így a gyakorlatban 1000 ppm-nél jóval alacsonyabb határkoncentrációt követelnek meg. Korlátozások várhatók az NSZK-ban is [7].

Hazánkban a levegőbe kerülő szennyező anyagokra, többek között a nitrogén-oxidokra vonatkozó emissziós korlátozásokat a 19/1974. (XII. 27.) ÉVM számú rendelet tartalmazza. Az egyes szennyező források emissziójára azonban — más országok gyakorlatától eltérően — nem állapít meg általános érvényű határértékeket. A szennyezőforrások megengedett határkoncentrációja sok tényező függvényében tág határok között változhat. A rendelet szerint a határkoncentráció meghatározásakor figyelembe kell venni a terület védettségi fokát, a szennyező anyagokra az 1/1973. (I. 9.) MT rendeletben megadott levegőminőségi normákat, a környezet ún. alapterhelését, a kéménymagasságot, a területen levő kémények számát és a beépítettségi jelleget. A szennyezőanyag megengedhető határkoncentrációját a fenti tényezők figyelembevételével a rendeletben részletezett számítási módszerekkel meglehetősen körülményes módon határozhatjuk meg.

Az említett ÉVM rendelet hiányosságát abban látjuk, hogy nem ösztönöz egyértelműen a szennyezőforrások megszüntetésére. A vállalatok az emittált mennyiség csökkentése nélkül, különböző műszaki intézkedésekkel, pl. a kéménymagasság növelésével is elérhetik az előírások betartását. Az ilyen megoldások főleg azért kifogásolhatók, mivel esetenként meglehetősen költségesek lehetnek, ugyanakkor a végső cél, a szennyezőforrás megszüntetése irányába előrehaladást nem hoznak.

A nitrogén-oxidok abszorpciója

A salétromsav-üzemekben a nitrogén-oxidokat ammónia katalitikus égetésével állítják elő. Az égetésnél katalizátorként platina vagy platina-ródium hálót alkalmaznak, az oxigénszükségletet túlnyomórészt levegő bekeverésével fedezik. Az égetés során nitrogén-monoxid keletkezik, amely a lehűtés alatt oxigénfelvétellel nitrogén-dioxiddá alakul.

A salétromsav előállítása a nitrogén-dioxid vizes abszorpciójával az alábbi reakcióegyenlet szerint megy végbe:

$$3\,NO_2 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3 + NO$$

Mint az egyenletből kitűnik, a salétromsav képződése közben a nitrogén-dioxid harmada mindig visszaalakul nitrogén-monoxiddá, ezért a nitrogén-oxidok megkötése az abszorpció során nem teljes. A túlnyomórészt nitrogénből álló véggázok általában 3% oxigént és 1500—3000 ppm maradék nitrogén-oxidot tartalmaznak.

A salétromsav-üzemekben az ammónia-égetést légköri vagy néhány att nyomáson, a nitrogén-oxidok abszorpcióját ma már csaknem kizárólag nyomás alatt végzik. A véggázkéményen távozó, a nitrogén-dioxidtól jellegzetesen rozsdabarna füstzászló megszüntetésére, az egyre szigorúbb környezetvédelmi előírások teljesítésére a legkézenfekvőbb megoldást az abszorpció hatékonyságának megjavítása hozhatná. A gazdaságossági elemzések [8] azonban megmutatták, hogy a meglevő üzemeknél ez az út általában nem járható. A véggázok nitrogén-oxid-tartalma az abszorpciós üzemek jelenlegi 5 att-ot általában meg nem haladó—nyomásszintjén mérsékelt költségek mellett csak 700—1000 ppm-ig csökkenthető le, és az 500 ppm-es szennyezési szint csak jóval nagyobb beruházással érhető el. Csupán az abszorpció tökéletesítése révén a 200 ppm-es emissziós határ csak különleges megoldással, pl. a Grande Paroisse cég két nyomásfokozaton dolgozó salétromsavgyártó eljárásával teljesíthető. Ennél az eljárásnál [7] az ammónia oxidációját a szokásos 3,5—5,5 att nyomáson, a nitrogén-oxidok abszorpcióját viszont ehhez képest megnövelt 6,5—15 att nyomáson végzik. Ugyanebben a nyomástartományban történik a nitrogén-oxidok megkötése más olyan újabbkeletű salétromsavgyártó eljárásoknál [9] is, amelyek a véggázban 200 ppm alatti nitrogén-oxid-tartalmat garantálnak.

Minthogy meglevő üzemeknél az abszorpció nyomásszintjének hasonló mérvű növelése csak teljes rekonstrukció során valósítható meg, a véggázok előírt tisztításához kevésbé beruházásigényes kiegészítő technológiákat fejlesztettek ki. Megkülönböztetünk regeneratív eljárásokat, amelyeknél a nitrogén-oxidok hasznosíthatók és katalitikus redukciós megsemmisítő eljárásokat.

A véggázok tisztítása abszorpcióval

A nitrogén-oxidok megkötésére abszorbensként a víz mellett számos más anyag is felhasználható. Így pl. NaOH és Na_2CO_3 vizes oldata, mésztej és magnézium-oxid-szuszpenzió, különböző töménységű salétromsav-oldatok, kénsav, ammónia és újabban $KMnO_4$ lúgos oldata is alkalmazást nyer. Az abszorpciós módszerek közé sorolható továbbá a katalitikus abszorpció, ahol a nitrogén-oxidok kimosását oxidáló hatású tölteten végzik [4].

A NaOH és Na_2CO_3 oldattal végzett abszorpciónál a legfőbb gondot a keletkező nátrium-nitrit-tartalmú oldat elhelyezése okozza. A mésztejes abszorpció során a képződő kálcium-nitrit salétromsavval elbontható és a nitrogén-oxidok recirkuláltathatók. Magnézium-oxid szuszpenzió felhasználása esetén a nitriteket hevítéssel lehet elbontani [4].

Az ammóniás abszorpciós eljárást [10], amely hazánkban is ismert, az Amerikai Egyesült Álla-

mokban a Western Ammonia Corp. Dimmitt-i (Texas) 100 t/nap kapacitású salétromsav-üzemében 1974 óta alkalmazzák a véggáz tisztítására. A nitrogén-oxid-tartalmat ezzel az eljárással is 200 ppm alá szorítják le.

A véggáz nitrogén-oxid-tartalmának lecsökkentése három sorbakötött mosó-egységben történik. Az első mosóban a véggázt salétromsavval savanyított oldattal mossák. A savas közeg biztosítja az ammóniás mosóból ide visszavezetett vizes oldat robbanásveszélyes ammónium-nitrit-tartalmának nitráttá oxidálását is. Innen vezetik el a termék vizes ammónium-nitrát oldatot.

A második mosóban vizes ammónium-hidroxid oldattal találkozik a véggáz, a harmadik mosóban a gáz által elragadott ammóniát és sótartalmat távolítják el.

A kénsav abszorbensként való alkalmazását a véggázok nagy nedvességtartalma megnehezíti, mert a kénsav felhígulásakor az értékes nitrozilkénsav képződése megakad [4].

A kálium-permanganátos lúgos abszorpciós nitrózmegkötő eljárásokat Japánban a Mitsubishi Kakoki Kaisha és a Nissan Engineering Ltd. cégek az abszorpciós füstgáz-tisztító eljárások kutatása során fejlesztették ki [11]. A Nissan Engineering eljárásnak 4 változata van, ezek közül az NE-B jelű a kifejezetten salétromsav-gyári véggáz-tisztításra ajánlott. Az eljárásnál termékként káliumnitrát, melléktermékként mangán-dioxid keletkezik, amelyet visszaalakítanak kálium-permanganáttá.

A nitrogén-oxidok eltávolítása katalitikus redukcióval

A salétromsav-üzemi véggázok nitrogén-oxid-tartalmának eltávolítására legelterjedtebben a katalitikus redukció használatos. Megkülönböztetnek szelektív és nem szelektív redukciót. Az elsősorban Japánban kifejlesztett és terjesztett szelektív katalitikus redukció ammóniát alkalmaz redukálószerként. Az ammónia csak a véggáz nitrogén-oxid-tartalmával reagál, ellentétben az elterjedtebb nem szelektív redukcióval, ahol a bekevert redukáló anyag (elsősorban földgáz) először a véggáz oxigéntartalmával és a nitrogén-dioxiddal lép reakcióba, és csak további földgázmennyiséggel érhető el a nitrogén-monoxid redukciója is.

A nem szelektív katalitikus redukció az amerikai nyomás alatt üzemelő salétromsavgyárakban a levegő-kompresszió elektromos energia-szükségletének mérséklésére tett intézkedések eredményeként alakult ki. Ezek az üzemek a levegő-kompresszió energiaszükségletének mind nagyobb hányadát igyekeztek a véggázok energiájának hasznosítása érdekében alkalmazott expanziós turbinákkal előállítani. Ennek érdekében a véggáz energiatartalmát katalitikus égetőkben előzetesen bekevert földgáz elégetésével növelték. A földgáz oxidálásához az oxigént a véggáz maradék oxigéntartalma szolgáltatta.

Az amerikai Chemical Construction Corp. 1954-ben létesítette az első olyan üzemet, amelyiknél a véggáz földgázbekeveréssel végzett felhevítésével megoldották a levegőkompresszió teljes energiaszükségletének fedezését [8]. Az ilyen üzemek a 60-as években tipikussá váltak Amerikában. A katalitikus égetők alkalmazásának szerencsés mellékhatásaként az üzemek színtelen, csak nitrogén-monoxidot tartalmazó véggázt fújtak le és így a korábban gyakori lakossági panaszok is elmaradtak.

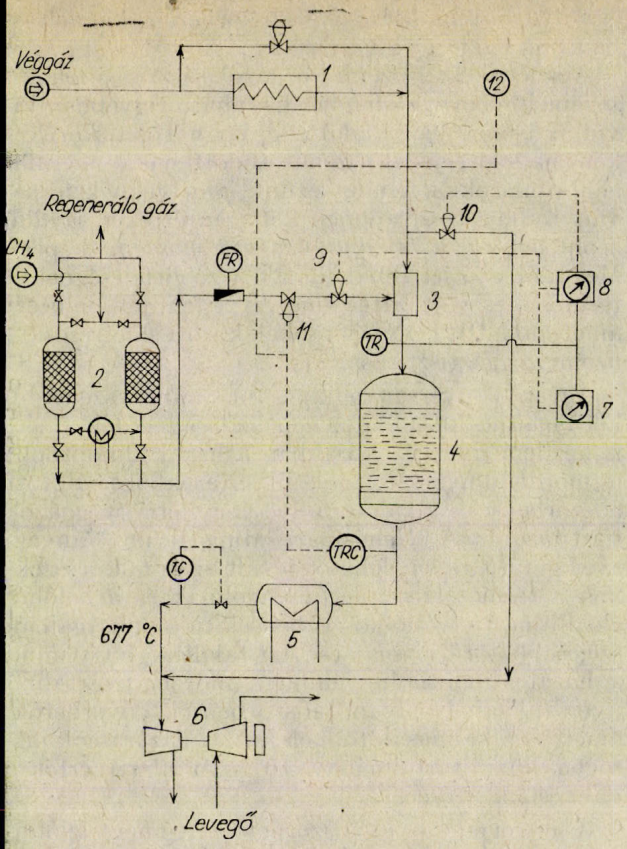
A környezetvédelem jelentőségének felismerése után 1964-ben [8] próbálkoztak először a katalitikus égetőben a nitrogén-monoxid redukálásával. Ennek a véggáz teljes oxigénmentessége az előfeltétele. A véggázok szokásos oxigén- és nitrogén-oxid-tartalma mellett azonban ekkor az égetőben a hőmérséklet 850 °C-t is elérhet, azaz a katalizátor valamint a szerkezeti anyag igénybevétele meg nem engedett mértékig fokozódhat. Az ilyen hőmérsékletű gáz ezenkívül csak hűtés után bocsátható a gázturbinába.

Az itt jelentkező nehézségek leküzdése érdekében később kétfokozatú katalitikus redukciós rendszert alakítottak ki [8]. Ennél a változatnál a véggáznak csak egy részét melegítik elő „külső" energiával a redukció hőmérsékletére. Ezt a gázrészt az első reaktorban „nitrózmentesítik", majd a gáz többi részéhez keverik. A többi gázmennyiség előhevítését a második reaktor előtt ilymódon az előzetes nitrózmentesítés reakcióhőjének egy részével oldják meg. Ezzel elérik, hogy a végleges nitrózmentesítés csak olyan véggáz-hőmérsékletet eredményez, amely a turbinára nem káros.

Az Engelhard Minerals and Chemicals Corp. cég [5] által ajánlott katalitikus égető berendezés kapcsolási rajzát a szükséges automatikák, valamint a molekulaszűrős adszorpciós földgáz-előkéntelenítő feltüntetésével az 1. ábra mutatja. A cég egyfokozatú égetést ajánl. Magasabb, 3% feletti véggáz-oxigén-tartalomnál azonban az üzemet úgy építik, hogy lehetőség nyíljon a nitrózmentesített véggáz egy részének recirkuláltatására a reaktorba a véggázhőmérséklet korlátozása céljából.

Mint az a leírtakból nyilvánvaló, a katalitikus véggáz-nitrózmentesítés alkalmazása meglevő salétromsav-üzemeknél nem problémamentes. Új üzemek tervezésénél azonban ezek a problémák az üzem nyomásszintjének megnövelésével lényegesen egyszerűsíthetők. Az utóbbi esetre szolgáltat példát a Péti Nitrogénművek 7 att nyomáson üzemelő, új salétromsavgyára is, amelynél az abszorpciós torony után 0,15 tf%-nál kevesebb nitrogén-oxidot garantálnak. A tényleges nitróztartalom a 0,1 tf%-ot sem éri el. Így a véggáz nitrózmentesítése az egylépcsős reaktorban olyan földgázmennyiséggel megoldható amely a levegő-kompresszió teljes energiaszükségletének fedezéséhez igényelt bekeverendő földgázmennyiséget sem éri el, és a megsemmisítő reaktorban recirkuláció nélkül is csak olyan hőmérséklet adódik, amely a gázturbina üzemére nem káros. A kedvező egyensúlyi helyzet eléréséhez hozzájárul a katalizátor kit működési hőmérséklete és a gázturbina 700 °C-os meghaladó üzemhőmérséklete is.

Az *ammóniás szelektív katalitikus redukciót* Japánban eredetileg füstgázok nitrogén-oxid-mente-



1. ábra. Az Engelhard cég katalitikus véggáz-nitrózmentesítő berendezésének folyamatábrája

1 véggáz előhevítő; *2* molekulaszűrős földgáz-kéntelenítő; *3* gázkeverő elem; *4* nitrózmentesítő reaktor; *5* hőhasznosító kazán; *6* energiahasznosító turbina-kompresszor egység; *7* metán elemző; *8* oxigén elemző; *9* CH_4/O_2 arány szabályozás helye; *10* nagy O_2-tartalomnál üzembelépő kerülővezeték; *11* a beavatkozás helye nagy reaktorhőmérsékletnél a katalizátor védelme érdekében; *12* beavatkozó rendszer a földgáz-betáplálás megszüntetésére, amikor a savüzemi ammónia-betáplálás leáll

Megjegyzés: az üzemben alkalmazott mérő, regisztráló és szabályozó műszereket az eredeti angol nyelvű nagybetűs rövidítések jelölik.
Ezek jelentése a szerzők értelmezésében:
FR: flow registration, áramlásmérés, regisztrálás;
TR: temperature registration, hőmérsékletmérés, regisztrálás;
TC: temperature control, hőmérsékletmérés, szabályozás;
TRC: temperature registration, control, hőmérsékletmérés, regisztrálás, szabályozás.

A szabályozó berendezések és a beavatkozó egységek közötti kapcsolatot szaggatott vonalak jelzik.

sítésére fejlesztették ki. Legalább fél tucat eljárás létezik egymás mellett [11], amelyek főleg az alkalmazott katalizátor tekintetében különböznek. A Higashi Nihon Metanol Co. üzemében pl. [12] 200 000 Nm^3/h mennyiségű, 200 ppm NO_x^r tartalmú folyékony propán-bután (LPG) tüzeléséből eredő füstgázt kezelnek a Sumitomo Chem. Co. eljárása szerint. Az eljárás ammóniaigénye kb. 30 kg/h, az energiaigény 800 kW.

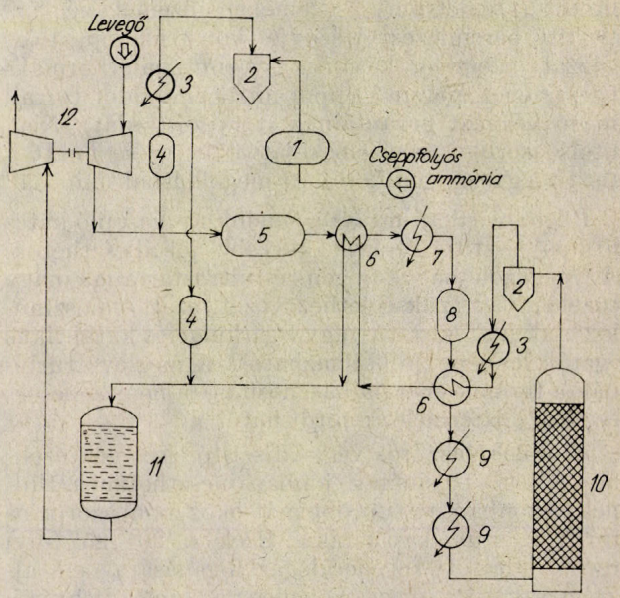
Az ammóniás szelektív katalitikus redukciót salétromsav-üzemekben Japánban sem használják kiterjedten, pedig az itteni sajátos viszonyok között a földgáz csak ritkán áll rendelkezésre. Újabb keletű forrás a Mitsubishi Chem. Industries Ltd. eljárásáról tudósít [6]. Ennek folyamatábráját a 2. ábrán szemléltetjük. Az eljárást 120 t/nap kapacitású, 7 att nyomáson dolgozó salétromsav-üzemben valósították meg. A redukciót 500 °C körüli hőmérsékleten végzik ritkaföldfém-tartalmú katalizátorral. Az ammónia-felhasználás a véggáz NO_x tartalmára vonatkoztatva gyakorlatilag equimoláris. Az üzem ammóniaszükségletének 2—3%-át kell a véggáz nitrózmentesítésére felhasználni. Az eljárás versenyképessége igen kétséges, hiszen a véggáz nitróztartalma teljes egészében elvész, a tetemes ammóniafelhasználás fejében hasznosítható energiatöbblet sem jelentkezik.

A molekulaszűrős adszorpciós véggáztisztító eljárások

A molekulaszűrő adszorbensek megjelenésével a régóta tanulmányozott, de hatékony adszorbens hiánya miatt korábban elvetett adszorpciós véggáztisztító eljárás újra sokat ígérő témaként került a kutatók programjába. A vizsgálatok során a molekulaszűrők hatékony nitrogén-dioxid-adszorbensnek mutatkoztak [13, 14]. A véggázok szennyezési szintjét minden más módszert meghaladó hatékonysággal 10 ppm alatti értékre tudják leszorítani [15, 16].

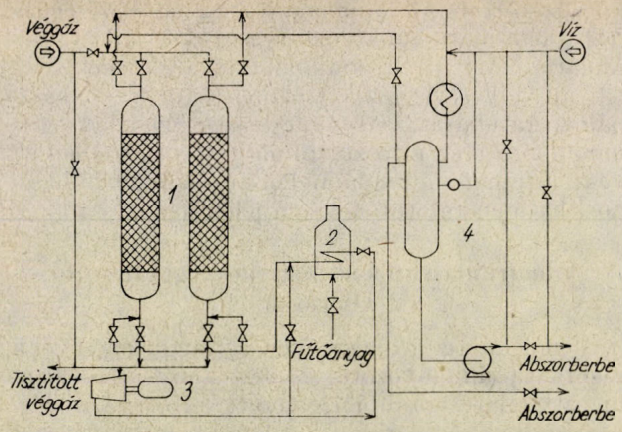
Az adszorpciós eljárások fejlesztését különösen ösztönözte az az igen lényeges körülmény, hogy ezeknél az értékes nitrogén-oxidok nem bontódnak el. A megkötődött nitrogén-oxidok a deszorpció során recirkuláltathatók és az üzem savtermelése ebből eredően 2—3%-kal növelhető. Az adszorpciós eljárások egyébként káros melléktermékek képződésére sem vezetnek, működtetésükhöz elsősorban energiabefektetésre van szükség.

A salétromsav-üzemi véggázok tisztítására az eddigiekben két molekulaszűrős adszorpciós eljárást fejlesztettek ki. Üzemi alkalmazásról azonban csak a molekulaszűrő adszorbensek előállítása és alkalmazása terén vezető szerepet játszó amerikai UNION CARBIDE cég PuraSiv-N jelű eljárása esetében van tudomásunk [17, 18]. Az eljárás két-



2. ábra. A Mitsubishi ammóniás véggáz-nitrózmentesítővel felszerelt salétromsav-üzem folyamatábrája

1 ammónia elgőzölögtető; *2* szeparátor; *3* előmelegítő; *4* ammónia szűrő; *5* ammónia égető; *6* hőcserélő; *7* hőértékesítő; *8* platina szűrő; *9* hűtő; *10* abszorber; *11* nitróz megsemmisítő reaktor; *12* energiahasznosító turbina-kompresszoregység



3. ábra. A NORTON cég molekulaszűrős véggáztisztító berendezésének folyamatábrája

1 adszorberek; *2* regenerálógáz hevítő kemence; *3* regenerálógáz keringtető kompresszor; *4* regenerálógáz tisztító egység

oszlopos rendszert alkalmaz, a regenerálást a tisztított véggáz egy részével végzik. A regenerálógázt az abszorberbe recirkuláltatják. Az oszlopok kétféle töltetet tartalmaznak, az ágyak betáplálási oldalán a töltet szárítási feladatot lát el, a nitrózmegkötés vízmentes körülmények között folyik. Eddig 6 egységet helyeztek üzembe, amelyek teljesítménye 6000—25 000 Nm^3/h között van.

A ZEOLON márkanevű, mordenitbázisú saválló molekulaszűrőket kifejlesztő amerikai NORTON cég (Akron, Ohio) nitrózmentesítő eljárásának folyamatábráját [19] a 3. ábrán mutatjuk be. A regenerálás ennél az eljárásnál is a tisztított véggázzal történik.

A hazai véggáztisztítás helyzete és lehetőségei

Hazánkban csak a Péti Nitrogénművek már említett új salétromsav-üzemében üzemel véggáztisztító berendezés. A szovjet konstrukciójú, földgázzal üzemelő katalitikus bontónál normális üzemmenet esetén 50 ppm nitrogén-oxidot tartalmazó véggázt garantálnak (tervezési adat). Nem utolsó sorban az üzem sajátos tervezése miatt a tisztítóegység igen korszerű megoldásnak minősül.

Régebbi salétromsav-üzemeinkhez hasonló katalitikus tisztítóegységek kevésbé jól illeszthetők. A véggázok nagy oxigén- és nitróztartalma nagy tüzelőanyag szükséglethez vezet, ezért valószínűleg csak kétfokozatú vagy recirkulációs katalitikus égetők lennének alkalmazhatók. A meglevő turbinák a termelt energia hasznosítására nem képesek, ez csak gőztermelésre fordítható.

A molekulaszűrős véggáztisztító egységek ezekhez a régi üzemekhez jobban illeszthetőnek tűnnek. Azonban itt is problémát okoz az abszorpciós tornyok szűk kapacitása. Ezek a 20—25%-nyi recirkuláltatott regenerálógáz fogadására nem alkalmasak. Ráadásul jelenleg a molekulaszűrős tisztítóegységek kizárólag tőkés importból szerezhetők be. Mindezek miatt a meglevő salétromsav-üzemeinknél a véggáztisztítási kérdések import berendezéseket feltételezve csak rekonstrukcióval együtt, minimálisan az abszorberek kapacitásbővítése mellett oldhatók meg.

A salétromsav-üzemi véggázok tisztítási lehetőségeinek elemzésekor nem hagyható figyelmen kívül az ismert hazai adottság, hogy Tokaj környékén nagykiterjedésű zeolitosodott vulkáni tufaelőfordulásokkal rendelkezünk, amelyeknek fő ásványi alkotórészét éppen két igen értékes saválló zeolit-féleség, a *klinoptilolit* és a *mordenit* képezi. Megtalálható itt tehát annak a zeolitféleségnek a természetes változata, amelyet a fentebb említett amerikai NORTON cég többek között salétromsav-üzemi véggáztisztításra ajánl.

Ásványi nyersanyagkincsünk minél szélesebb körű hasznosítása fontos népgazdasági érdek. Ezért is kezdeményeztük korábban a hazai klinoptilolit és mordenit nyersanyagok, ill. az ezekből előállított adszorbensek alkalmazását vegyipari véggázok tisztítására. A Nehézipari Minisztérium anyagi támogatása révén lehetővé vált számunkra ezeknek a természetes nyersanyagoknak és a belőlük előállítható saválló adszorbensek tulajdonságainak szélesebb körű vizsgálata. Azt találtuk, hogy mind a hazai klinoptilolit-, mind a mordenit-tartalmú nyersanyagból olyan adszorbensek nyerhetők, amelyek alkalmasak többek között gázáramok nitrogén-dioxid-tartalmának 10 ppm alatti értékre való csökkentésére.

A nitrogén-dioxid-adszorpcióra legmegfelelőbbnek talált adszorbenseket legutóbb a Tiszai Vegyi Kombinát salétromsav-üzemében 30 kg adszorbensterű kísérleti véggáztisztító berendezésben is kipróbáltuk. Megállapítottuk, hogy ezek az adszorbensek tényleges salétromsav-üzemi körülmények között is felhasználhatók a véggáz tisztítására. Regenerálásuk az ammónia-égetőkből származó, 7 tf% nitróztartalmú, 340 °C hőmérsékletű gázzal is kielégítően elvégezhető. Ennek a regenerálási módnak előnye, hogy az adszorbensen megkötött nitrogén-oxidokat közvetlenül a salétromsav-üzem fő áramkörébe juttatja vissza, az abszorberen áthaladó gázmennyiség nem növekszik meg. Hátránya, hogy kevésbé hatékony, ennek következtében a tisztított véggázban a szennyezési szint a szokottnál magasabb, ill. a kapott áttörési kapacitás a maximálisan elérhetőnél alacsonyabb. Az alkalmazott technológiával 4,5 g/Nm^3 nedvességtartalmú véggázban, kb. 50% mordenittartalmú adszorbenssel nitrogén-dioxidra vonatkoztatva 3 s% körüli áttörési kapacitásokat értünk el 2 at nyomáson. Áttörési kapacitásnak a töltet átlagos, fajlagos abszorbátum-megkötését nevezzük a működési idő alatt az aktivált töltetsúlyra vonatkoztatva.

Az üzemi kísérleti munka a NIM és a TVK támogatásával a teljes adszorpciós ciklus, az adszorbenséllettartam és más tényezők tanulmányozása végett tovább folytatódik. Természetes zeolit-kincsünk ilyen és hasonló célú hasznosításával iparunk nem csak a környezetvédelem néhány különösen sürgető problémájának korszerű megoldásához járulhat hozzá, hanem jól működő referencia-üzemek megépítésével az importigények egyidejű csökkentése mellett nagyértékű adszorbensek, továbbá ad-

szorpciós berendezések és eljárások gazdaságilag előnyös komplex exportját is elősegítheti.

A kézirat beérkezett: 1978. okt. 23.

IRODALOM

[1] *McCuthen, G. D.:* Chem. Eng. Progress, *73*, 8, 58 (1977).
[2] AMBIO, *6*, 5, 290 (1977).
[3] *Ricci, J. L.:* Chem. Eng., *84*, 4, 33 (1977).
[4] Salétromsavgyári véggázok regeneratív nitrózmentesítő eljárásai. Irodalmi tanulmány, Vegyiműveket Tervező Vállalat, 1976.
[5] *Gillespie, G. R.—Boyum, A. A.—Collins, M. F.:* Chem. Eng. Progress, *68*, 4, 72 (1972).
[6] *Yamaguchi, M.—Matsushita, K.—Takami, K.:* Hydrocarbon Proc., *55*, 8, 101 (1976).
[7] European Chem. News, *25*, 652, 38 (1974).
[8] *Newmann, D. J.:* Europe and Oil, *10*, 5, 44 (1971).
[9] Hydrocarbon Proc., *56*, 11, 187—188 (1977).
[10] *Service, W. J.—Schneider, R. T.—Ethington, D.:* Oil and Gas J., *74*, 30, 123 (1976).
[11] *Ushio, S.:* Chem. Eng., *82*, 15, 70 (1975).
[12] *Oka, H.—Ichiki, E.—Shiraishi, T.:* Hydrocarbon Proc., *53*, 10, 113 (1974).
[13] *Sundaresan, B. B.—Harding, C. I.—May, F. P.—Hendrickson, E. R.:* Environmental Sci. and Techn. *1*, 2, 151 (1967).
[14] *Joithe, W.—Bell, A. T.—Lynn, S.:* Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., *11*, 434 (1972).
[15] *Sohlo, J.:* Kemian Teollisuus, *28*, 12, 901 (1971).
[16] *Fornoff, L. L.:* AIChE. Symp. Series, *68*, 126, 111 (1972).
[17] Environmental Sci. and Techn., *8*, 2, 106 (1974).
[18] Chemical Week, *111*, 24, 45 (1972).
[19] *Kiovsky, J. R.—Koradia, P. B.—Hook, D. S.:* Chem. Eng. Progress, *72*, 8, 98 (1976).

РЕЗЮМЕ

Окиси азота считаются одними из наиболее вредных загрязняющих веществ воздуха. Эмиссия окисей азота из азотнокислотных заводов является относительно незначительной, но все же она оказывается весьма вредным локальным источником загрязнений. Авторами перечислены самые важные источники эмиссии окисей азота, описаны отечественные и зарубежные предписания касающиеся эмиссии окисей азота на заводах азотной кислоты, дан обзор о разных процессах очистки отходных газов азотнокислотных заводов, проанализированы возможности отечественного использования последних, и дан отчет о результатах опытов, выполненных в Венгрии по очистке отходных газов на заводах азотной кислоты с применением адсорбентов из кислотоупорного цеолита отечественного природного основания.

SUMMARY

The oxides of nitrogen are among the most harmful pollutants in the air. Nitrogen-oxide emission of nitric acid plants is relatively small, but it has been proved as a very damaging source of local pollution. The authors give a survey of the most important sources of nitrogen-oxide emission; review the emission norms of nitric acid plants in Hungary and in some other countries. Different processes for the purification of nitric acid plant tail gases and the possibilities of their application in Hungary are also discussed. Experimental results achieved in Hungarian nitric acid plants by application of Hungarian made acid resistant molecular sieve adsorbents of natural origin are also reported.

Fluorabszorpciós rendszerek a foszforműtrágya gyártásnál

MIZSEI ZSUZSANNA*
SZÁNTAI SÁNDOR*

A fluor környezeti ártalma

Az 1975. I. 1-én életbe léptetett környezetvédelmi rendelet következtében a szuperfoszfát-üzemek fluorabszorpciós rendszereinél változtatásokra volt szükség. A fluoridtartalmú gázok káros hatása a környezetre többé-kevésbé ismert.

Embereknél 1 ppm fluort tartalmazó víz kifejezetten előnyös a fogszuvasodás ellen. Belélegezve 3 ppm még nem okoz közvetlen károsodást. 10 ppm már rosszullétet idézhet elő. Ennél töményebb gáz már izgatja a szem kötőhártyáját, garat- és légúti rendellenességet, bőrfájdalmat okoz. 500—1000 ppm-nél a fájdalom fokozódik, majd gégegörcs következtében beáll a halál [1].

Állatoknál a mérgezés korai jelei a kibocsátás helyétől az uralkodó szél irányában 11 km-nél távolabb is mutatkoznak. Különösen a szarvasmarha és a juh érzékeny fluortartalmú levegő belégzésére. Az előrehaladott fluorózis hasmenésben, súly-, és termékenységcsökkenésben, valamint a tejhozam csökkenésében nyilvánul meg. A fluorózis diagnózisát a csont és fog fluortartalmának meghatározásával állapítják meg [2].

Fluortartalmú gázok hatására a növények elsárgulnak. A károsodás első jelei a levél szélein mutatkoznak [2]. Kérdéses továbbá a fluortartalmú növények élelmezési, ill. takarmányozási célokra való felhasználhatósága is. A szerkezeti anyagokat — vas, fa, porcelán stb. — erősen korrodeálja.

Az 1975. január 1-én hatályba léptetett 19/1974. XII. 27. ÉVM számú rendelet az egyes légszennyezési anyagok megengedett kibocsátási határértékeit, emisszióját adja meg.

Ez szükségessé tesz bizonyos változtatásokat a jelenleg nem megfelelően üzemelő véggáztisztító rendszereket illetően. Ez vonatkozik esetünkben a szuperfoszfát üzemek fluorabszorpciós rendszereire, amelyek egyrészt állagromlásuk, másrészt korszerűtlenségük következtében a modern követelményeknek már nem felelnek meg.

A szuperfoszfát gyártásnál keletkező fluortartalmú gázok jellemzése és az itt alkalmazott abszorpciós rendszerek

Szuperfoszfát-gyártás

A szuperfoszfát-gyártás folyamán mint ismeretes a fluorapatitot kénsavval megbontják amikor hidrogén-fluorid szabadul fel, amely reakcióba lép a nyersfoszfát kovasavtartalmával és szilícium-tetra-fluoriddá alakul.

A szuperfoszfát előállításánál a nyersfoszfát fluortartalmának közelítőleg 25—40%-a — átlagosan 30%-a — szabadul fel és kerül szilícium-tetraf-luorid formájában gázfázisba.

A felszabaduló fluor arányát a felhasznált nyersfoszfát eredete, a kénsav hőmérséklete és koncentrációja, valamint a feltárás más körülményei határozzák meg.

A felszabadult szilícium-tetra-fluorid a feltáró rendszerből távozva az abszorpciós rendszerbe jut, ahol friss vízben, vagy körfolyamatban tartott hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldatban elnyelődik.

A szilícium-tetra-fluorid abszorpciója a vízben, vagy vizes oldatban kémiai reakcióval történik:

$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

A szilícium-tetrafluorid vizes abszorpciójának tanulmányozásához szükséges ismerni a különböző hidrogén-(sziliko-fluorid)-tartalmú oldatok vízgőz tenzióját a hőmérséklet függvényében. Mivel vízmentes hidrogén-(sziliko-fluorid) ismeretlen, az oldat felett egyidejűleg vízgőz, szilícium-tetrafluorid és hidrogén-fluorid létezik. A disszociáció lefolyása valószínűleg a következő reakcióegyenlet értelmében játszódik le:

$$H_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_4 + 2\,HF$$

Az abszorpció mechanizmusára nem térünk ki, részletekbe menően *Whynes* tanulmányozta [4].

Hazánkban a Tiszamenti Vegyiművek, a Peremartoni Vegyipari Vállalat és a Budapesti Vegyiművek gyárt szuperfoszfátot és nyer melléktermékként hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldatot, amely a továbbiakban a hazai fluorsó-előállítás nyersanyagát képezi.

Ezért az abszorpciós rendszerek hatásfokának növelése a környezetvédelmen túlmenően a fluor nyersanyagforrás növelését is jelenti.

A feltáróból távozó, abszorberbe belépő gázok összetétele, paraméterei a különböző gyártelepeken közel azonosak, mivel azonos Moritz—Stendaert-rendszerű feltárókkal és kólafoszfáttal üzemelnek, kivétel a Tiszamenti Vegyiművek, ahol afrikai eredetű foszforitot is feltárnak.

Fluortartalmú gázok jellemző adatai egy feltárókamra esetén:

mennyiség	kb. 18 000 m³/h,
fluortartalom	8—15 g/m³,
hőmérséklet	50—80 °C.

(A fluortartalom ingadozása egy adott rendszeren belül is gyakori.)

Mechanikus abszorpciós rendszerek

Korábban a szuperfoszfát-gyártásnál ún. mechanikus abszorbereket alkalmaztak, amelyek általában három darab sorba kapcsolt álló-, az újjabbak fekvőhengeres abszorberből álltak. A hazai üzemek közül már csak a Peremartoni Vegyipari Vállalatnál működnek az utóbbi rendszerű abszorpciós berendezések. A folyadékot itt a fürdőbe

* Vegyiműveket Tervező Vállalat, Budapest

merülő forgó lapátok segítségével szórják, permetezik az áramló gáztérbe. A permetfüggöny képzése és változtatása a szórólapátok fordulatszámának változtatásával és a folyadékszintnek a szórólapáthoz viszonyított megfelelő beállításával lehetséges. A rendszer ellenáramban dolgozik. A feltáró kamrából kilépő gáz a már „betöményített" hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldattal találkozik az első fekvőhengeres abszorpciós kamrában. A gáznak a kéménybe történő belépése előtt, az abszorpciós rendszer végén vezetik be a vizet, amelynek mennyiségét az oldat-koncentrációtól függően szabályozzák. A gázt ventillátor szívja el és nyomja a véggázkürtőn át a környezetbe. A termelt hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldatot az abszorpciós rendszerhez tartozó gyűjtő tartályból szivattyúval a feldolgozó, fluorsó-üzembe szállítják. Üzemelése elvileg folyamatos, de a kovasav lerakódás miatt gyakran kell takarítani, ezért gyakorlatilag szakaszosan üzemeltetik. Gyakori a szórólapátok leállása, a csapágyak, tengelyek, tömítések, gumibevonatok meghibásodásai miatt. Az üzemszerű takarítást megelőzően a hatásfok már érezhetően csökken, amely a szabadba távozó fluor mennyiségének jelentős növekedését jelenti.

Megbízható mérések a távozó gázok összetételére vonatkozóan csak a Peremartoni Vegyipari Vállalat abszorpciós rendszeréről állnak rendelkezésünkre, amelyeket a Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai Technológiai Tanszéke végzett 1973-ban [5].

A méréseket az évi nagyjavítást követő napokban, tehát az abszorpció üzemelését tekintve optimális körülmények között végezték és az abszorpciós rendszer hatásfokát 94% és 97% közöttinek találták. A mérések átlagából az abszorpciós hatásfok 96,44% volt. Ezek az értékek a véggáz-kibocsátást illetően 0,25—0,65 g/Nm^3, átlagosan 0,489 Nm^3, fluortartalmat, ill. 4,75—12,35 kg/h, átlagosan 9 kg/h fluorkibocsátást, emissziót jelentenek. A terméksav 1,5—5 m^3/h, kb. 100 g/l fluortartalmú hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldat.

Változtatások, korszerűsítések a szuperfoszfát-üzemi fluorabszorpciós rendszereknél

A mind szigorúbb környezetvédelmi követelmények kielégítésére az NDK szakemberei fejlesztettek ki a szuperfoszfát-üzemi véggázok elnyeletésére alkalmas habkolonnás abszorpciós berendezést.

A habkolonnák alkalmazásának előnye — nagy felület biztosítása, mechanikus forgó részek kiiktatása stb. —, széles körben ismertek.

A szilícium-tetra-fluorid-abszorber megbízható üzemelésének elsődleges feltétele a szilícium-tetrafluorid gáz elnyeletésekor kiváló kovasav csapadék lerakódásának megakadályozása. Ezért a habkolonnás abszorbernél különlegesen kialakított tálcákat alkalmaztak, és az áramlási viszonyokat — gázsebesség, locsolási sűrűség — úgy alakították ki, hogy biztosítsa a fáziserintkezéshez megfelelő habmagasságot, valamint a folyadék egyenletes lefolyását a torony, ill. a fenék keresztmetszetén. Kovasav sehol sem tud lerakódni, és ily módon nem befolyásolja az abszorpció folyamatos üzemelését. A rendszer részletesebb műszaki jellezőit nem áll módunkban ismertetni, mivel azok a VEB Konstructions und Ingenieurbüro Chemie Leipzig szellemi tulajdonát képezik.

Az NDK-ban kifejlesztett típus két változatban, egy és két abszorpciós toronnyal készül. Hazánkban erre az utóbbira, a kétfokozatú abszorpciós rendszerre eddig a Tiszamenti Vegyiművek és a Budapesti Vegyiművek tért át. A technológia, ill. berendezés alkalmazásával a levegőbe kibocsátott fluoridok koncentrációja 10 mg/Nm^3 alá csökken. Ezzel világszínvonalon tesz eleget a környezet védelmének.

A Peremartoni Vegyipari Vállalat meglevő abszorpciós rendszerét a Veszprémi Vegyipari Egyetemen kifejlesztett habkolonnával tervezi kiegészíteni. Az ebből kilépő gáz fluortartalma 20—25 mg/Nm^3 között várható, 40 em^3/h véggázelszívás mellett [5].

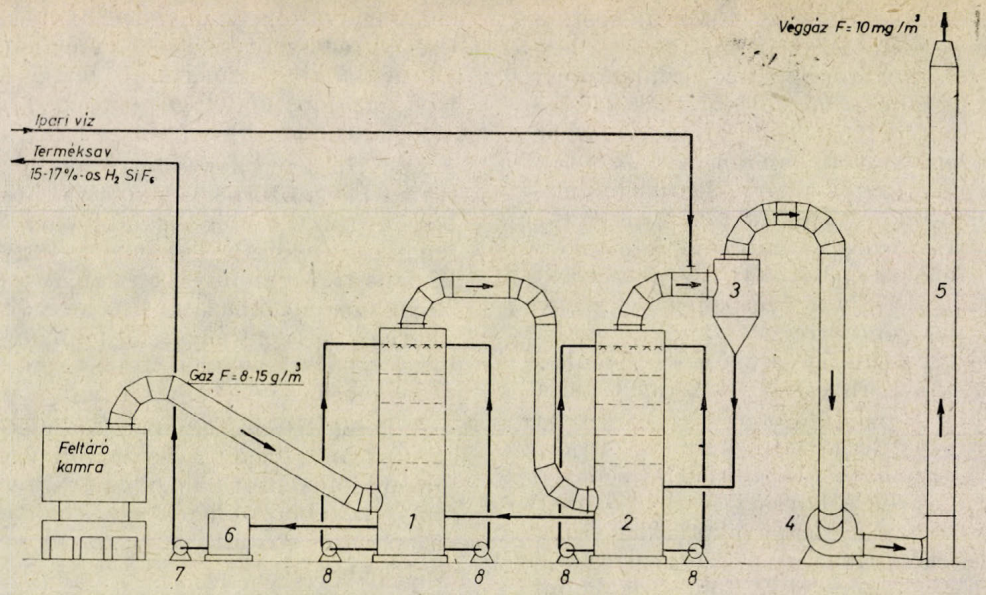
Az NDK-ban kifejlesztett ún. „habkolonnás" abszorpciós rendszer technológiája

A rendszer két sorba kapcsolt abszorpciós toronyból, majd ezt követő cseppleválasztóból és kéményből áll, és a hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldat cirkuláltatásához szükséges szivattyúkból. Az elszívó ventillátor a cseppleválasztó és kémény közötti csővezetékbe van beépítve (1. ábra). A feltárókamrából távozó fluortartalmú gáz az első torony alján lép be és ellenáramban halad a locsolósavval. Az előtisztított gáz a torony tetején lép ki, majd belép a második toronyba, ahol teljesen azonos módon halad, mint az *1* toronynál.

A tisztított gázt a cseppleválasztóból szívja el a véggázventillátor. Az abszorpcióhoz szükséges víz a cseppleválasztón lép be, és a *2* torony aljába áramlik. Innen a már cirkuláltatott kb. 7%-os oldat túlfolyón keresztül távozik az *1* torony aljába. A savat (H_2SiF_6) mindkét toronyban cirkulációs szivattyúk (tornyonként 2 db) mozgatják, adagolják a torony felső részébe. Túlfolyással vézik a terméksav elvételt az *1* toronyból is. A rendszer üzemelését szint-, nyomás- és hőmérséklet-mérő műszerekkel ellenőrzik.

A rendszer adatai a TVM-nél létesítendő abszorpciós rendszer alapján:

feldolgozandó gázmennyiség	36—40 em^3/h
fluortartalom	8—15 g/m^3
hőmérséklet	max. 80 °C
abszorpciós tornyok száma	2 db
abszorpciós tornyok átmérője	2,6 m
abszorpciós tornyok magassága	9,6 m
hasítékos tálcák száma	4 db
cseppleválasztó átmérője	2 m
gázvezeték átmérője	1,2 m
cirkuláltatott sav mennyisége	240 m^3/h (tornyonként)
nyomásesés a rendszerben	350 mm vo.
tisztított gáz fluortartalma	10 mg/m^3
terméksav	15—17%-os H_2SiF_6



1. ábra. Habkolonnás abszorpciós rendszer

1, 2 habkolonnák; *3* cseppleválasztó; *4* ventillátor; *5* kémény; *6* gyűjtő tartály; *7, 8* szivattyúk

a környezetbe kerülő fluor mennyisége	0,4 kg/h
véggázkürtő-magasság	35 m

(VEGYTERV tervezés)

Alkalmazott gépek, berendezések

A rendszerhez — egy-, vagy kétlépcsős kiviteltől függően — egy, ill. két torony tartozik, a tornyok után cseppfogó, ventillátor és kémény van. A híg sav keringetésére két-két szivattyú szolgál tornyonként.

A tornyok felső részében vannak elhelyezve a hasítékos tálcák, amelyek mint a torony belső felülete is, gumizottak. Az egyenletes terhelés elérése céljából a tálcák vízszintesre állítása fontos követelmény, ezért a konstrukció lehetővé teszi a tornyon kívüli finom beállítást.

A tornyok aljában levő híg hidrogén-(szilikо-fluorid)-oldat keringtetését epoxigyanta-alapú műanyagból készült szivattyúk végzik.

A feltárókamrában felszabaduló fluortartalmú gázokat gumival bélelt, acéllemez csővezetékkel vezetik. A torony, vagy tornyok után a vezetékbe cseppfogó van beépítve, amelyben az elragadott cseppek jó része leválasztható. Friss vizet is itt vezetnek be.

A rendszert a cseppfogón keresztül ventillátor szívja meg, amelynek nyomóoldali vezetéke lejtősen van építve a gumizott véggázkéményig.

A kémény alja folyadékzáron keresztül a savas szennyvizeket gyűjtő csatornába van bekötve. Miután a gázvezeték és a kémény tisztítási igénye gyakori, célszerű ehhez megfelelő konstrukciót kialakítani. A tisztítást végezhetik nagynyomású vízzel is, ez kíméli meg legjobban a gumibélést és a szükséges tisztítónyílások száma is kevesebb lehet. A kémény lehet önhordó, ill. kikötött, vagy csak a gáz vezetésére szolgáló, egy köré épített tartó acélszerkezettel. Ez utóbbi megoldásnál mind a karbantartás, mind a kéménytagok esetleges cseréje egyszerűbb, de a beruházási költsége nagyobb, azonban hosszabb távon a leggazdaságosabb megoldást adja. Az abszorpciós folyadék vezetése nagy átmérőjű gumizott acélcsövekben, ill. gumitömlőkben történik.

A 15—17%-os hidrogén-(sziliko-fluorid)-oldat gyűjtő tartályba áramlik, ahonnan az elvételt szivattyúval végzik általában szakaszosan. Az abszorpciós rendszer kezelésére, ellenőrzésére a csővezetékek és cseppfogó alátámasztására tartószerkezetet kell építeni.

Különösebb korrózióvédelemre az acélszerkezetnél nincs szükség, mert elfolyások üzemszerűen nem lehetnek, s ha tisztításkor folyik is abszorpciós folyadék a padlóra, az lemosható.

A berendezések környezetét saválló térburkolattal, összefolyókkal és elvezető csatornával kell ellátni.

A berendezések nem igényelnek épületet, azonban a kezelőhelyek lefedése mindenképpen célszerű.

Összefoglalásképpen lerögzíthetjük, hogy a szuperfoszfát-üzemekben beruházott új abszorpciós rendszerek megfelelnek a környezetvédelmi előírások követelményeinek és lényegesen jobb hatásfokkal hozzájárulnak a gyártható fluorsó-termékek mennyiségének növeléséhez.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 8.

IRODALOM

[1] NIMDOK. Bp. 1971. 3. sz.
[2] *Barker* és szerzőtársai: Air Pollution World Health Organization. Genf. 196.
[3] *Moldván, Popovici:* The British Sulphur Co. Ltd. London. 1969.
[4] *Whynes:* Trans. Inst. Cheen. Eng. *34* 118—126 (1956).
[5] Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai, Technológiai Tanszék beszámoló jelentése (1973).
[6] Chemische Technik 1972. *8* 522—523.
[7] VEGYTERV dokumentáció. 1975.

РЕЗЮМЕ

В последнее время — в первую очередь ввиду новых предписаний по охране окружающей среды — потребовалось изменение абсорбционных систем, использовавшихся при производстве суперфосфата. В настоящее время новые, высокоэффективные системы установлены еще не на всех венгерских заводах фосфорных удобрений. Несовременные, устаревшие абсорбционные камеры, помимо ряда эксплуатационных недостатков, непригодны и для соблюдения предписаний по охране окружающей среды. Новые системы более благоприятны как с точки зрения охраны окружающей среды, так и ввиду извлечения большего количества фтора.

SUMMARY

The absorption systems used in the production of superphosphate — primarily due to the new environmental protection regulations — have been changed during the recent years. At present the new, very efficient system is not yet applied in each domestic phosphate fertilizer plant. In addition to a lot of operating disadvantages the out of date absorption chambers are not able to meet the environmental protection regulations. The new systems can be favourably used for environmental protection and for the recovery of surplus fluor.

A NEVIKI levegőtisztaság-védelmi információs rendszerének tervezése

LUGOSI GYÖRGY*

Általános áttekintés

A levegőtisztaság-védelemmel kapcsolatos információk forrásaikat tekintve erősen inhomogének. Akár az emissziós, akár az immissziós adatokat vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy az adatgyűjtés, és annak eszközei, az adatrögzítés és továbbítás aszerint változik, hogy milyen hatóság, vállalat vagy szerv gyűjti, illetve szolgáltatja.

Ugyancsak erősen inhomogén mind az ipari, mind pedig a hatósági mérőeszköz-állomány is. Nincs összhang a mérést végző intézmények között a mintavétel módszerének és gyakoriságának kérdésében sem.

A hazai gyakorlatban sajnos még nem alakult ki a levegőtisztaság-védelem egységes mérőhálózata. Az adatfeldolgozás, valamint a tárolás (ha egyáltalán van) intézményenként változik. Ennek megfelelően nem beszélhetünk az információszolgáltatás kialakult rendszeréről sem.

Az egységes mérőhálózati rendszerrel kapcsolatos eddigi negatív megjegyzések természetesen nem azt jelentik, hogy egyes vállalatoknál és intézményeknél nem alakultak ki megfelelő mintavételezési, mérési, adatgyűjtési és feldolgozási módszerek. Ezek azonban még nem alkotnak egységes egészet. A továbbiakban elsősorban az információs szempontok figyelembevételével megvizsgáljuk a hazai helyzetet, majd részben összehasonlításul, részben példaként bemutatunk néhány külföldi rendszert. Végül ismertetjük a NEVIKI által kifejlesztett rendszert.

Az információk forrásai

Az ÉVM 19/1974. (XII. 27.) számú miniszteri rendeletében intézkedik a légszennyezési bírságról [1]. Ebben rögzíti az egyes levegőszennyező anyagok emissziójának megengedhető mértékét, az alapterhelés, a területi besorolás és a kéménymagasság függvényében. Például az „egyéb" területeken" 5 m magas kéményen 0,44 kg/h, 20 m magas kéményen 7 kg/h, 50 m magas kéményen pedig 875 kg/h mennyiségű kén-dioxid bocsátható ki. Ez, a kéménymagasság függvényében rohamosan emelkedő mennyiség, a vállalatokat inkább magasabb kémények vagy kürtők építésére, nem pedig leválasztó berendezések alkalmazására készteti.

Az Építésügyi és Városfejlesztési Minisztérium 10/1973. számú közleményében rendszeresítette a "Légszennyező kibocsátási jelentés" című űrlapot, amelyet minden gazdasági tevékenységet folytató ipari és építőipari vállalat, gazdálkodó szerv, szövetkezet, iparjogosítvány alapján gazdasági tevékenységet folytató állampolgár, és minden $0{,}3 \cdot 10^6$ kcal/h teljesítménynél nagyobb központi fűtőberendezés tulajdonosa köteles kitölteni és azt minden év január 30-ig a telephely szerint illetékes tanács építésügyi feladatokat ellátó szakigazgatási szervéhez, a fővárosban a Közmű és Mélyépítési Főigazgatóságra beküldeni [2].

Az adatlapokhoz meglehetősen hosszú (négy A4-es oldalon megadott) kitöltési utasítás is tartozik. Már itt érdemes megemlíteni, hogy ennek a kérdőívnek az alkotói sem tudtak megbirkózni azzal a feladattal, hogy egyértelmű és egységesen kitölthető adatlapot szerkesszenek. Ez sajnos majdnem minden ilyen jellegű űrlap közös hibája. A problémán az sem segít, hogy utána külön kódolási fázis következik.

Ez a fentiekben ismertetett kérdőív-rendszer alkotja a levegőtisztaság-védelmi adatok — legalábbis mennyiségében — legfőbb forrását. Az eddigiekből is kitűnik, hogy ez az adathalmaz jelenleg nem képez minden szempontból jól kezelhető adatbázist, és a gyűjtő intézmény legfeljebb szúrópróba szerűen tudja ellenőrizni az adatok valódiságát.

Az ÉVM-en kívül természetesen több más intézmény is gyűjt adatokat, illetve végez méréseket a levegőtisztaság-védelem területén. Így pl. az OKI, illetve a KÖJÁL, a vegyipar területén a NEVIKI, és természetesen az egyes vállalatok maguk is.

A mintavevő, mérő, illetve ellenőrző intézmények között nem alakult ki érdemi együttműködés, amelynek eredményeként a megfigyelés, illetve mintavételezés rendje és módszerei, valamint az adatgyűjtő és adattovábbító eljárások egységesíthetők lettek volna. Sajnos nem beszélhetünk arról sem, hogy mérő vagy adatgyűjtő hálózat alakult volna ki.

Nem szabad azt sem figyelmen kívül hagynunk, hogy a használatos mérőműszerek, az úgynevezett „primer információtermelő alrendszerek" mondhatni „természetesen" nem mutatnak egységes képet. Ezt a helyzetet tovább nehezíti, hogy a méréseknél elkerülhetetlenül szükséges, igen pontosan meghatározott koncentrációjú mintagázok (kalibráló-gázok) is csak ritkán állnak rendelkezésre. Ennek következtében a különböző helyről származó mérési adatok igen nagy szórást mutatnak, és a ténylegesen immissziós koncentrációk csak rendkívül nagy hibával adhatók meg. Ez sajnos oda vezet, hogy az emisszió — transzmisszió — immisszió láncból nem lehet az egyik mérésével a másikat kellő biztonsággal kiszámítani, még akkor sem, ha a helyi viszonyokhoz alakított, kipróbált terjedési modellel dolgozunk.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Levegőtisztaság-védelmi és Irányítástechnikai Főosztály, Budapest

Néhány külföldi irányzat ismertetése

A környezetvédelem és ezen belül a levegőtisztaság-védelem feladata szokatlanul összetett. Ennek keretében nemcsak az emissziós és immissziós mérési problémákat, hanem a szabványosítási, törvényhozási, egészségügyi, adatgyűjtési és feldolgozási, valamint az előrejelzési kérdéseket is egységes szempontok szerint kellett rendezni. Kialakították azokat a szervezeteket is, amelyek megkapták a megfelelő pénzügyi támogatást és az aktív beavatkozás jogkörét is.

Viszonylag nagy területre kiterjedő egységes rendszer létrehozása mind anyagi, mind munkaszervezési szempontból nagy ráfordítást igényel. Így ilyen jellegű példák csak az iparilag fejlett államokból vehetők. Néhány számadatot érdemes megvizsgálnunk az amerikai ráfordításokból. (Ez a szám még akkor is feltűnően nagy, ha figyelembe vesszük a területi, az ipari fejlettségi vagy a lélekszámbeli különbségeket.)

Az USA 1975-ben kb. 9 milliárd dollárt költött környezetvédelemre.

A következőkben megvizsgáljuk a levegőminőség ellenőrzésére létrehozott hálózatokat is.

Már a 70-es évek elején is több mint 100 hálózat és 2—300 ellenőrző állomás működött világszerte, a levegőtisztaság-védelmének érdekeit szolgálva [3]. Ezeknek a száma és komplexitása az utóbbi években erősen megnövekedett. Több, komplett mérőhálózat telepítésével is foglalkozó cég alakult; pl. az Egyesült Államokban az ERT, a Radian és a Rockwell. Természetesen az említetteken kívül is számos olyan cég működik, amely a mérő és adatfeldolgozó berendezések széles skáláját ajánlja és szállítja. Amint említettük, ezek a feladatok rendkívül nagy ráfordítást kívánnak. Így pl. az USA-ban 1976-ban 157 millió dollárt és kb. 7000 emberévnyi munkát (!) fordítottak a levegőtisztaság-védelmére, és ebben nem szerepel a szövetségi Kormány által nyújtott támogatás. Ebből az összegből 49 millió dollárt kizárólag koncentráció-ellenőrzési kérdésekre használtak. Az USA-ban három nagy hálózatépítő társaság szerepel, az ERT (Environmental Research and Technology), a Radion Corp. és a Rockwell International. Az ERT első hálózata 1971. végén kezdett működni, és ma már mintegy 50 funkcionál. Az AIRMAP néven üzemeltetett renszerük a legnagyobb magánkézben levő ellenőrző hálózat a világon. Közel 260 megfigyelő állomás több mint 1000 paramétert mér, ebből 742-t real-time üzemmódban. Mindezek az adatok két adatfeldolgozó központban gyűlnek össze, az egyik Chicagoban, a másik Concordban van. A telepítés mérőberendezéseinek költségei meghaladták a 4 millió dollárt. Ez a rendszer az adatellenőrzésen és az elemző munkán kívül előrejelzéseket is ad. Itt meg kell jegyeznünk, hogy természetesen minden adatgyűjtő rendszer igen pontos meteorológiai adatokat is rögzít (a koncentráció mérések helyén).

Természetesen mérőhálózatok nemcsak az Egyesült Államokban működnek. Igen kiterjedt mérőhálózat üzemel például Hollandiában, amelynek létrehozásában és kiépítésében jelentős szerepe volt a Philips műveknek [4]. Az általuk kifejlesztett hálózatot már több külföldi államban is használják. A hollandiai úgynevezett „Rijnmond" hálózatot, amely jelenleg mintegy 80×30 km-es területet fed le szorosan, főként a rotterdami ipari központ ellenőrzésére hozták létre. A népsűrűség itt igen nagy, bár ez a terület az egyébként is igen sűrűn lakott Hollandiának kevesebb mint 2%-a, ennek ellenére a lakosság több mint 8%-a él ezen a területen. Az 1972-ben alapított országos hálózat 250 mérőállomással rendelkezik. 1977—1978-ban 100 állomással bővítik, amelyek a kéndioxidon kívül nitrogén-oxidokat is mérnek, majd a további 30 állomás szén-monoxidot és ózont is érzékel. Ez a rendszer szoros együttműködésben van a Holland Meteorológiai Intézettel és az AIRMAP rendszerhez hasonlóan prognózisokat is ad.

Meg kell említenünk még azt is, hogy a klasszikus kémiai módszereken és a villamos mérőműszereken kívül a levegőben levő szennyezőanyagok felderítésére, illetve kimutatására egyre nagyobb mértékben használják az ún. távérzékelés által nyújtott lehetőségeket, a mikrohullámú, valamint a látható fényfrekvenciájú lézereket, az infravörös spektroszkópiát, a Raman-spektrum analízist, az ultraibolya fotomegjelenítést és a Fourier interferencia spektrográfiát [5].

Összefoglalásképpen mondhatjuk, hogy mind vállalati, mind állami szinten a komplex mérőhálózatok telepítése, és a központi számítógépes kiértékelés és adatfeldolgozás a jelenlegi irányzat. Ezek a rendszerek részben a vállalatok, részben az ellenőrző szervek kezelésében vannak.

Néhány hazai eredmény ismertetése

Az előzőekben már felsoroltuk a mérést végző és adatokat gyűjtő illetve feldolgozó hazai intézményeket. Az adatfeldolgozási munkáinkkal kapcsolatosan komplett rendszert nem alakítottak ki. Az eddig említett intézmények közül a NEVIKI Levegőtisztaság-védelmi Osztálya foglalkozott ennek a területnek átfogó vizsgálatával természetesen alapvetően vegyipari szempontból. Ez értelemszerűen csak az adatgyűjtés körében jelent bizonyos megszorításokat, az adatrögzítés, az adattovábbítás, valamint az adatfeldolgozás terén végzett munka tetszés szerint adaptálható.

Az ÉMI az adatfeldolgozási rendszerének rendszerszervezési szempontjairól nem közölt általános jellegű adatokat.

A NEVIKI-ben folyó ilyen irányú rendszerszervezési szempontok a következőkre terjedtek ki:

— adatgyűjtési (bevallási) lapok és kérdésfeltevési módszerek tervezése, figyelembe véve azt a célkitűzést, hogy a már kitöltött lapok közvetlen gépi feldolgozásra legyenek alkalmasak;
— mérőberendezések fejlesztése;
— mintavétel kérdései;
— mérőberendezések telepítési kérdései;

— adatgyűjtés, ill. adatnaplózás;
— adattovábbítás;
— adatfeldolgozás;
— információellátó rendszer tervezés.

A továbbiakban vizsgáljuk meg a fent felsorolt szempontokat. Jelen összeállításunkban már foglalkoztunk a kérdőív-szerkesztés problémájával. Az ott ismertetett típus eleve nem alkalmas arra, hogy különböző képességekkel és információkkal rendelkező adatszolgáltatók használják. Ilyen jellegű feladatokra (tehát akkor, amikor lényegében eldöntendő kérdésre kérnek választ) igen előnyösen használható a közvetlen optikai olvasású kártya. Ennél természetesen lényegesen nagyobb körültekintéssel kell megszerkeszteni a kérdéseket, azok sorrendjét, valamint a megfelelő határokat. A kártyák kitöltése után — élő munka nélkül — az adatok beolvashatók, és a további adatkezelés (minden további kódolási munka nélkül) elvégezhető. Ahol konkrét számadatok közlésére van igény, ott az erre kidolgozott vonalhálóból kell az alfanumerikus jeleket összeállítani.

Ennek a rendszernek az a hátránya, hogy ismétlődő adatszolgáltatás, illetve adatfelvétel esetén sokkal gondosabb előkészítő munkát kíván, mint a szokásos kérdőívek; viszont sokszorosan megtérül a kódolás elmaradása, az adatok egységessége és a közvetlen feldolgozhatóság révén. Ez természetes rendszer-szemléletű tervezést igényel, mivel a gépi rekordfelépítés szempontjait már itt figyelembe kell venni.

A NEVIKI a Nehézipari Minisztérium megbízása alapján már 1972 óta foglalkozik információellátó rendszerek fejlesztésével. A megbízás értelmében a fejlesztési munka konkrét területe a levegőtisztaság-védelem és a mezőgazdaság kemizálása. A software-fejlesztési munka jelentős része területfüggetlen, és így közös fejlesztésként lehet kezelni. Az eltérések csak az egyébként külön blokkba is illeszthető kérdés-válasz rendszer kialakításánál jelennek meg szükségszerűen.

A rendszer kialakításának főbb szempontjai

A rendszer tervezésénél alapvető szempontunk az volt, hogy a vezetői, a tervezői és a kutatói beállítottságú emberek számára is használható eszközzé váljék. Azért, hogy a programrendszert bárki eredményesen használhassa, magyar nyelven hozzáférhető, interaktív működésűnek kell lennie, továbbá lehetővé kell tennie a távadat-feldolgozást is. Mivel a felhasználók általában számítástechnikailag képzetlenek, alapvető szempontnak tekintettük azt is, hogy a rendszer használata programnyelv ismeretét ne igényelje. A felhasználókkal ellentétben a program készítői számára természetesen nagyon lényeges kérdés a megfelelő programnyelv kiválasztása. A feladat és a kérdéskör nem annyira bonyolult számolás, mint inkább megfelelő adatbázis kezelést és logikai döntéseket igényel. Lényeges volt továbbá, hogy lehetővé tegye egy többszörösen összetett feladat áttekinthető, hierarchikus megfogalmazását. A rendszer szervezésénél azt is figyelembe vettük, hogy a már megírt programok ne képezzenek olyan zárt egységet, amely a továbbfejlesztési vagy bővítési igény esetén a rendszer újragenerálását igényelné. Ezen szempontok mindegyikét kielégíti az ún. új elvű programozási nyelvek közé tartozó PROLOG [6]. Ez a nyelv az elsőrendű predikátum kalkulus, a matematikai logika nyelvét használja programozási nyelvként. Nagy előnye, hogy lehetővé teszi a programozók számára azt, hogy inkább a feladat megfogalmazásával, mintsem a megoldás algoritmusával törődjön, mivel a PROLOG-interpreterben beépített tételbizonyító eljárás kitűzi a megoldás útját (ezért is nevezik új elvű nyelvnek).

Az információellátó rendszerbe beleértjük a kérdés-válasz rendszert és az adatvisszakeresést egyaránt. Így a rendszer létrehozásának főbb szempontjai közé tartozott az is, hogy a bevitt, illetve a kigyűjtött adatokkal a kívánt számítások elvégezhetők legyenek. Az alapműveleteket feltételező és egész értékekkel dolgozó feladatokat a PROLOG nyelven belül oldjuk meg, de lehetőséget kell teremtenünk arra is, hogy bonyolult matematikai formulák kiszámításához az alkalmasabb FORTRAN nyelvet használjuk és azt a PROLOG programhoz illeszthető szubrutinként kezeljük.

Ezek használata lehetővé teszi, hogy a rendszert például egy új gyár telepítésének szervezésekor olyan segédeszközként használjuk, amely messze „többet tud", mint egy információvisszakereső rendszer.

A jelenleg működő rendszert az OTSZK (Országos Tervhivatal Számítástechnikai Központja) ICL System 4/70-es gépén valósítottuk meg. Megjegyezzük, hogy a program minden olyan gépre változtatás nélkül átvihető amelynél az interaktív hozzáférés biztosított és PROLOG-interpreterrel is rendelkezik. Ilyen pl. az SZKI (Számítástechnikai Koordinációs Intézet) Siemens gépe, vagy ÁSZSZ (Államigazgatás Számítógépes Szolgálat) Honnewell rendszere.

A jelenleg működő rendszer ismertetése

A programrendszert a 19/1974. (XII. 27.) ÉVM sz. rendelet adatainak felhasználásával alakítottuk ki. A rendelet hét levegőszennyező anyag emissziójának megengedhető mértékét rögzíti a területi besorolási kategóriák, a kéménymagasság és az alapterhelés függvényében. Az ország területét kiemelten védett, védett és ún. egyéb kategóriákba sorolták azzal a céllal, hogy pl. az üdülő körzeteket és az iparilag igénybevehető körzeteket kellően elhatárolják. A kéménymagasságot 5—150 m között 5, ill. 10 méteres lépésközökkel rögzítik.

A rendszer fő részei a következők:

1. *A rendszer és a felhasználó közötti dialógust lebonyolító program.* Működése során a felhasználó a program által feltett kérdésekre válaszolva megadja az összes olyan adatot, amelyekre a rendszernek a további számításokhoz szüksége van.
2. *Az emissziót ellenőrző program.* Működtetése során a felhasználó választ kap arra, hogy a gyár

által kibocsátott légszennyező anyag mennyisége nem lépi-e túl a megengedett határértéket.

3. *A szükséges kéménymagasságot kiszámító program.* Abban az esetben, ha a felhasználó által megadott paraméterek (kéménymagasság, emisszió) mellett a kibocsátott szennyezőanyag mennyisége túllépi a megengedett határértéket, kiszámítja a megfelelő kéménymagasságot. Bizonyos esetekben úgyis a kéménymagasság növelésével a gyár bírságolása elkerülhető. Ugyanakkor azonban a program azonnal felhívja a felhasználó figyelmét arra, hogy a légszennyezés csökkenésére leválasztó berendezéseket célszerű alkalmazni és automatikusan rátér a következő 4. programrészre. Vannak azonban olyan esetek, amikor a kéménymagasság növelésével még a bírságolás sem kerülhető el, és az egyetlen megoldást a leválasztó berendezések alkalmazása jelenti.

4. *A leválasztó berendezéseket kiválasztó program.* Ez a programrész a programrendszer legfontosabb tagja. Ma már egyértelmű álláspont, hogy a légkör nem tekinthető végtelen kapacitású befogadónak. Ennek ellenére a rendelet nagyobb kéménymagasság mellett lényegesen nagyobb mennyiségek kibocsátását engedi meg. Ez kétségtelenül elősegíti a szennyezőanyagok felhígulását, de a kibocsátott mennyiséget nem csökkenti, és egyben a távolabbi területek szennyezését is „biztosítja". Valódi megoldástcsak az, az intézkedés hozhat, amely a kibocsátható szennyezőanyagok mennyiségét csökkenti. Ez pedig (a technológiai változtatásokon kívül) a megfelelő leválasztó berendezések alkalmazásával érhető el.

A program
— az iparág;
— a technológia;
— a szükséges kapacitás és
— a szennyezőanyag koncentrációjának

ismeretében felsorolja azokat az ismert leválasztó berendezéseket, amelyek adott esetben alkalmazhatók. A felhasználó kívánságára minden alkalmasnak látszó leválasztóról részletes felvilágosítást ad. Az információs jegyzék a következőket tartalmazza:

— a leválasztandó szennyezőanyag;
— a leválasztó típusa;
— alkalmazási terület;
— kapacitás (m^3/h-ban);
— leválasztási hatásfok (%-ban);
— szemcseméret (por esetében);
— helyigény;
— segédanyagigény (vízfogyasztás, vegyszerfogyasztás);
— az esetleges katalizátor élettartama és ára;
— energiaigény;
— a berendezés ellenállása (Pa);
— esetleges energiavisszanyerés;
— a termék elhelyezhetősége;
— a hulladék elhelyezhetősége;
— segédberendezések (ventillátor, szivattyú stb.);
— gyártó cég;
— tervezés alatt levő, kísérleti példány vagy sorozatban gyártott berendezés;
— további szöveges tájékoztató és rajz kódja.

Amint már említettük, a rendszer interaktív működésű. A felhasználó leül a terminálhoz, a kezelési utasításnak megfelelően beindítja a programot és ezek után csak annyi a feladata, hogy a feltett kérdésekre válaszoljon. A kérdéseket magyar nyelven fogalmaztuk. A kérdések nagy része információ gyűjtésre irányul, néhány kérdésre adott válasz pedig a konkrét feladatot jelöli ki: kiválasztja az előbbiekben ismertetett részprogramok egyikét (emisszió, kémény, leválasztó, bővebb információ valamely leválasztóról).

Az információgyűjtéshez szükséges dialógus során a program a következőket kérdezi:

— működik-e már a gyár vagy tervezés alatt levő gyárról van szó;
— telephely (megye, község);
— a gyár által kibocsátott szennyezőanyagok felsorolása;
— iparág;
— alkalmazott technológia;
— a kibocsátott légszennyező anyagok koncentrációja mg/m^3-ben;
— a kiáramló véggáz térfogatárama m^3/h-ban;
— kéménymagasság;
— területi besorolás (kiemelten védett, védett, egyéb);
— van-e 10 km-en belül 200 méternél nagyobb szintkülönbség.

A részprogramok kiválasztása az
— emisszió,
— kémény vagy
— leválasztó szavak beütésével történnek.

Ha egy gyáron belül több szennyezőanyagot sorolunk fel akkor a rendszer szennyezőanyagonként veszi sorra a feladatokat.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 15.

IRODALOM

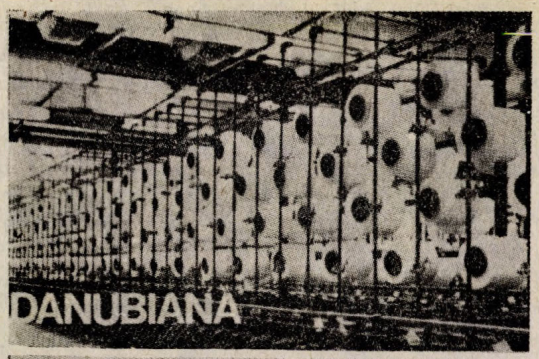
[1] Az építésügyi és városfejlesztési miniszter 19/1974. (XII. 27.) ÉVM számú rendelete a légszennyezési bírságról. Építésügyi Értesítő *27* (1975. febr. 3.) 1. sz.
[2] Légszennyező kibocsátási jelentés. 2. sz. melléklet a 10/1973. ÉVM sz. közleményhez.
[3] Environmental Science and Technology *11* sz. p. 544—549 (1977).
[4] Environmental Science and Technology *11* sz. p. 450—455 (1977).
[5] *Pfafflin, J. R.—Ziegler, E. N.:* Encyclopedia of Environmental Science and Engineering. 2. köt. Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris, 1976.
[6] *Szeredi P.—Futó I.:* PROLOG Kézikönyv. NIM Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézet Softwarefejlesztési Osztály, Bp. 1977.

РЕЗЮМЕ

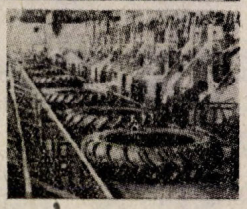
В работе дан краткий обзор о состоянии сборки информаций в Венгрии и о некоторых зарубежных измерительных сетях. Описаны точки зрения разработки в институте информационной системы по охране чистоты воздуха, и представлено введение в эксплуатацию этой системы. В систему входят программы выполнения диалога, проверки эмиссии, вычисления высоты дымовой трубы, а также описания отделительных устройств.

SUMMARY

A brief survey is given of the domestic information acquisition, as well as of some foreign measuring networks. The aspects of developing an information-system for air-pollution control by NEVIKI, further on the operation of the system completed so far are reviewed. The system consists of programs for continuing dialogues, controlling emmission, computing chimney-height, and for introducing equipments of separation.







DANUBIANA

KÜLKERESKEDELMI VÁLLALAT

Egy partner, amelyhez bizalommal fordulnak az egész világon.

A termékek széles választékára vonatkozó export program legfőbb jellemzője az áruk jó minősége és az azonnali szállítási készség.

— Műtrágyák: karbamid, ammónium-nitrát, kalcium-ammónium-nitrát, komplex műtrágyák, diammónium foszfát, szuperfoszfát.

— Normál és acélradiál gépkocsi gumiabroncs köpenyek, valamint személygépkocsi belső gumik, traktor, teherautó, ipari és mezőgazdasági jármű gumi köpenyek.

— Műszaki gumicikkek: ékszíjak, meghajtó szíj, szállítószalagok, kis és nagynyomású gumicsövek és tömlők, akkumulátor keménygumi ládák (testek), gumi profilok és préselt tömítések, gépkocsi gumiszőnyeg.

— Feldolgozott műanyag cikkek: PVC granulátum, fólia, lemez, borító, csövek, profilok, sima és hullámosított lemezek, polietilén fóliák, zacskók és zsákok.
Fogyasztási és ipari célra készített áruk (hordók, kannák, kosarak).
Hőformált polisztirol termékek.

— Vegyi szálak: poli-(akril-nitril), poliamid, polipropilén, poliészter, adipinsav, kaprolaktám, cellofán fólia.

— Egyéb vegyi cikkek: nátrium-nitrát, nátrium-nitrit, ammónium-bikarbonát, butanol, metil-acetát, butil-acetát.

DANUBIANA

KÜLKERESKEDELMI VÁLLALAT

202, A. Splaiul Independentei

BUKAREST — ROMÁNIA

Telefon: 49 50 60/POB 3250

Telex: 11489/748/842/10074 danaz r.

A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban II.

BALLA LÁSZLÓ*
SISAK CSABA*

Bevezetés

Mint arra a cikksorozat első részében** utaltunk, a buborék- ill. habkolonnapárok vizsgálatát elsősorban az tette szükségessé, hogy az eredmények alapján a kaszkádkészülékek áramlástani viszonyait feltárhassuk. A kaszkádok ugyanis végeredményben a vizsgált kolonnapárokból épülnek fel. A kolonnapárok keveredési viszonyainak tanulmányozása azonban csupán egy részét szolgáltatta a szükséges információknak. Ha megvizsgáljuk az ellenáramú kaszkád konvektív áramrendszerét (1. ábra), nyilvánvalóan látszik, hogy az átvezetőcsövekben fellépő visszakeveredés és a válaszfalakon keresztüli átkeveredés mértékéről csak akkor adnak felvilágosítást az előző közleményben ismertett eredmények, ha meghatároztuk a belépő és kilépő folyadékáramok mellett a

$$w_{1,1}, w_{1,2}, \ldots, w_{1,n-1}$$

és a

$$w_{2,2}, w_{2,3}, \ldots, w_{2,n}$$

az áramokat, amelyek az átvezetőcsöveken, illetve a

$$w_{F_1}, w_{F_2}, \ldots, w_{F_n}$$

áramokat, amelyek a válaszfalakon folynak át. Tapasztalataink azt mutatták, hogy csak speciális készülékkialakítás esetén igaz az a korábbi feltételezésünk [1], amely szerint

$$w_{F_1}=w_{F_2}=\ldots=w_{F_n}=0, \qquad (1)$$

következésképpen

$$w_{1,1}=w_{1,2}=\ldots=w_{1,n-1}=w_{1,0}=w_{1,n} \qquad (2)$$

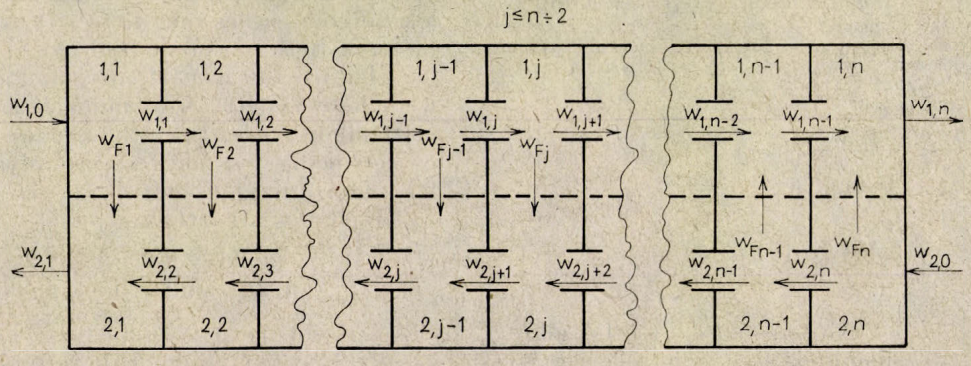
és

$$w_{2,2}=w_{2,3}=\ldots=w_{2,n}=w_{2,1}=w_{2,0}. \qquad (3)$$

Az esetek többségében a kaszkád nem tisztán ellenáramú, hanem bonyolult konvektív áramrendszer alakul ki a készülékben, amelynek összetevői kísérletileg nem vagy csak nagyon nehézkesen határozhatók meg.

A konvektív áramrendszer összetevőinek számítása

Az átvezetőcsöveken átfolyó $w_{i,j}$ és a válaszfalakon átáramló w_{F_i} áramok számítására lehetőséget adott az a kézenfekvő felismerés, hogy az áramrendszer kialakulásánál az energiaminimum elve érvényesül. A $w_{i,j}$ és w_{F_j} térfogatáramok olyan értékeket vesznek fel, hogy a készülék belsejében történő folyadékáramlások során fellépő energiaveszteségek összege minimális legyen a folyadékbetáplálások és elvételek, valamint a készülék működését és méreteit jellemző paraméterek adott értékeinél. Az az állapot, amelynél az energiaveszteségek összege a legkisebb, nyilvánvalóan egyensúlyi állapotot jelent valamennyi átvezetőcsövön, ill. válaszfalon átlépő folyadékáramra nézve. Az egyensúly matematikailag energiamérleg formájában írható fel, amelyben a $w_{i,j}$ és w_{F_j} áramok energiaveszteségei, mint tagok szerepelnek. Az energiaveszteségek az átvezetőcsöveken, ill. a válaszfalakon, azaz a folyadékáramlás útjába eső ellenállásokon fellépő nyomásesésként jelentkeznek. Az energiamérleg felállításához tehát meg kellett határoznunk, hogyan változik az átvezetőcsöveken, ill. a válaszfalakon átáramló folyadék nyomásesése a készülék működésére és méreteire jellemző paraméterek változásának függvényében. A meghatározást kísérleti úton végeztük el és az eredményeket empirikus összefüggések formájában adtuk meg [2].



1. ábra. Az ellenáramú kaszkád konvektív áramrendszerének vázlata

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet, Veszprém
** Magy. Kém. Lapja *34*, 302. oldal (1979)

Az ellenáramú kaszkád nyomásesésmérlegének számítását arra a legegyszerűbb és leggyakoribb esetre [1, 3] mutatjuk be, amikor a

$$w_{1,\,0}=w_{1,n}=w_{2,\,1}=w_{2,\,0} \tag{4}$$

egyenlőségek fennállnak, de a számítások egyéb esetekben is elvégezhetők [2]. Ha a (4) egyenlőségek érvényesek és a kaszkád jellemző méretei egységenként azonosak, akkor nyilvánvalóan teljesülnek bármely lehetséges j-re az átvezetőcsövön átfolyó térfogatáramokra a

$$w_{1,\,j}=w_{2,\,j+1}=w_{1,\,n-j}=w_{2,\,n-j+1} \tag{5}$$

egyenlőségek is a rendszer szimmetriája miatt (1. ábra). A $w_{1,\,j}$ térfogatáramok iránya a $w_{1,\,0}$ irányával, a $w_{2,j}$ térfogatáramok iránya $w_{2,0}$ irányával, egyezik. A válaszfalakon átfolyó áramokra fennáll, hogy

$$w_{F_j}=w_{F_{n-j}} \tag{6}$$

de irányuk ellentétes. Ha $j\leqq n\div 2$ (ahol $\div$ egész számú osztást jelöl), akkor w_F iránya az $i=1$ oldal felől $i=2$ oldal felé mutat.

Természetszerűen az (5) és (6) egyenlőségek alapján a megfelelő nyomásesés-egyenlőségek is fennállnak:

$$\Delta p_{1,\,j}=\Delta p_{2,\,j+1}=\Delta p_{1,\,n-j}=\Delta p_{2,\,n-j+1} \tag{7}$$

$$\Delta p_{F_j}=\Delta p_{F_{n-j}} \tag{8}$$

Az elmondottakból következik, hogy egy olyan egységből, amelyben áramelágazás történik (az egyik átvezetőcsövön is és a válaszfalon keresztül is kilép folyadékáram), a folyadék legfeljebb két úton juthat el a készülék kilépési pontjáig. A két út mentén fellépő eredő nyomásveszteségek egyensúlyi állapotban egyenlők. Az $i=1$ oldal j-edik cellájára a következő nyomásesésmérleg írható fel $j\leqq n\div 2$ esetén:

$$\begin{aligned}&\Delta p_{1,\,j}+\Delta p_{1,\,j+1}+\ldots+\Delta p_{1,\,n-1}=\\&=\Delta p_{F_j}+\Delta p_{2,\,1}+\ldots+\Delta p_{2,\,j}.\end{aligned} \tag{9}$$

Az (5) és a (6) figyelembevételével páratlan n egységszám esetén a (9) egyenlőség a következőképpen alakítható át:

$$\begin{aligned}&2(\Delta p_{1,\,j}+\Delta p_{1,\,j,+1}+\ldots+\Delta p_{1,\,n\div 2})+\\&+\Delta p_{1,\,1}+\ldots+\Delta p_{1,\,j-1}=\\&=\Delta p_{F_j}+\Delta p_{1,\,1}+\ldots+\Delta p_{1,\,j-1}.\end{aligned} \tag{10}$$

Elvégezve az egyszerűsítést:

$$2\Big(\sum_{j}^{n\div 2}\Delta p_{1,\,j}\Big)=\Delta p_{F_j}. \tag{11}$$

Az n egységpárból álló kaszkádra a fentiek alapján egy $2(n-1)$ ismeretlenes egyenletrendszer írható fel, amely $n\div 2$ számú nyomásesésmérleg-egyenletből és $n\div 2$ számú, a térfogatáramokra felírható egyenletből áll. Az egyenletrendszer az empirikus összefüggésekkel [2] kiegészítve megoldható és eredményül a $w_{1,\,j}$ és w_{F_j} térfogatáramokat adja. Például ha n páratlan, az egyenletrendszer a következő:

$$\left\{\begin{array}{l}2\sum_{j=1}^{n\div 2}\Delta p_{1,\,j}=\Delta p_{F_1}\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ 2\sum_{j}^{n\div 2}\Delta p_{1,\,j}=\Delta p_{F_j}\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ 2\Delta p_{1,\,n\div 2}=\Delta p_{F_{n\div 2}}\\ w_{1,\,0}=w_{1,\,1}+w_{F_1}\\ w_{1,\,1}=w_{1,\,2}+w_{F_2}\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ w_{1,\,j}=w_{1,\,j+1}+w_{F_{j+1}}\\ \cdot\\ \cdot\\ \cdot\\ w_{1,\,n\div 2}=w_{1,\,n\div 2+1}\div w_{F_{n\div 2+1}}\end{array}\right. \tag{12}$$

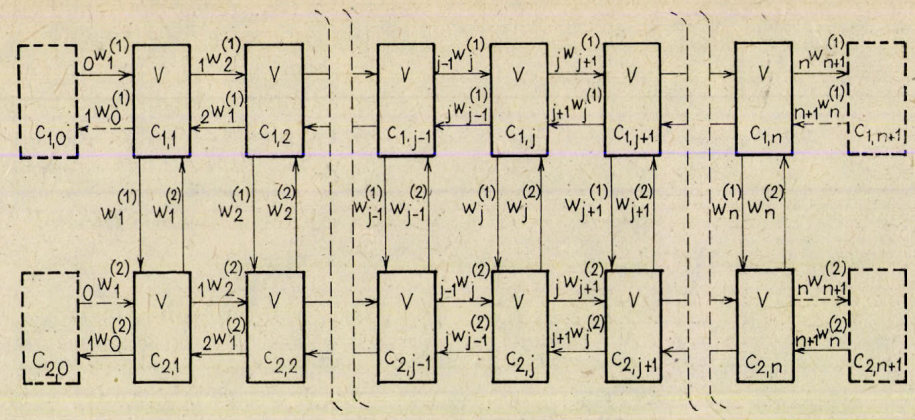
Hasonló egyenletrendszer írható fel páros n esetére is.

Az előző közleményünkben ismertetett eredményeink felhasználásával és az átvezetőcsöveken, ill. a válaszfalakon átáramló folyadékmennyiségek meghatározása révén átfogó fizikai képet alakíthattunk ki az ún. ellenáramú szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádok folyadékáramlási viszonyairól.

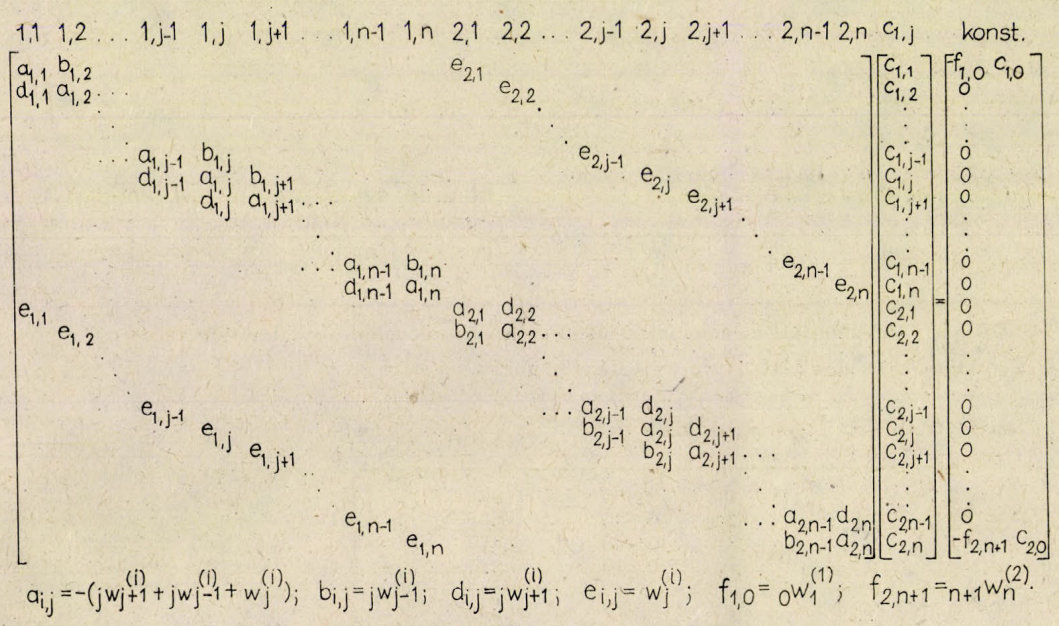
Az ellenáramú kaszkádkészülék szelektív válaszfallal elválasztott buborék-, ill. habkolonnapárok sorozata, amelyben az egyes kolonnapárokat átvezetőcsövek kötik össze. Az átvezetőcsöveken és a válaszfalakon átáramló folyadékmennyiségek értékeit a folyadékbetáplálások, valamint a készülék működésére és méreteire jellemző egyéb paraméterek (felsorolásukat lásd előző közleményünkben) határozzák meg az energiaminimum elv érvényesülése mellett. A folyadékfázisra nézve a válaszfalakon keresztül átkeveredési, az átvezetőcsőben pedig visszakeveredési folyamatok lépnek fel. (Ezek tulajdonságaival szintén előző közleményünkben foglalkoztunk.)

A kaszkádkészülék modellje

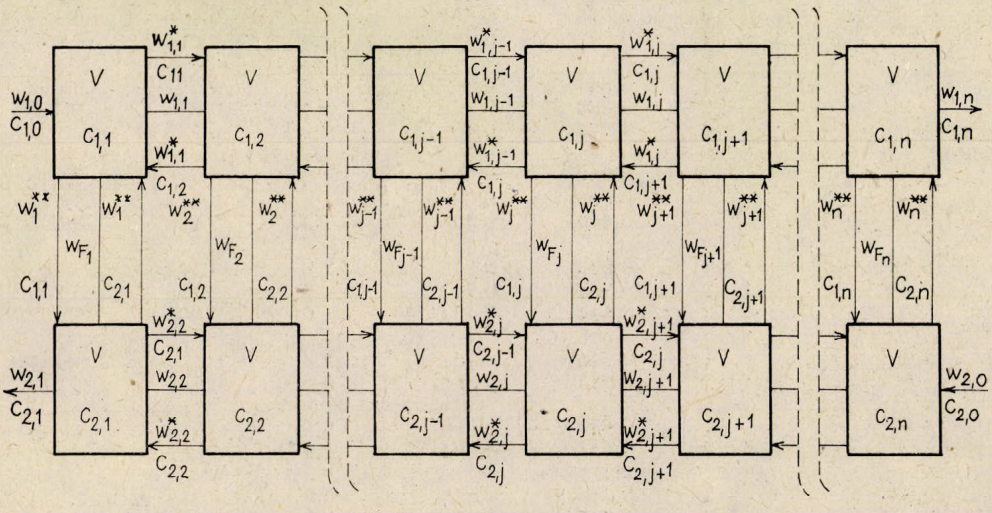
A stacionárius körülmények között működő kaszkádkészülék folyadékkeveredési viszonyaira matematikai modellt dolgoztunk ki. A modellalkotás során figyelembe vettük, hogy a modellezési számítások során fel kell tudnunk használni kiindulási adatokként az eddigi számszerű eredményeket. A modell az ún. belső recirkulációs



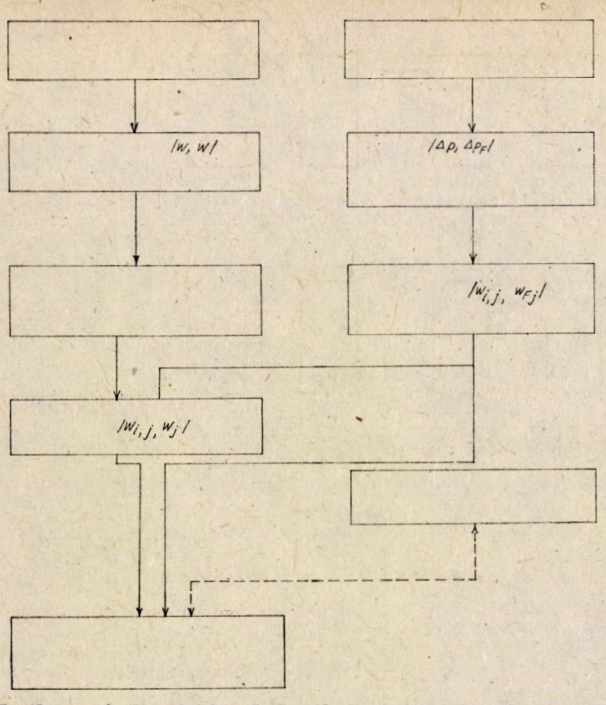
2. ábra. A kaszkádmodell sémája



3. ábra. A modellt leíró mérlegegyenlet-rendszer



4. ábra. A módosított kaszkádmodell sémája



5. ábra. A kaszkádmodell alkalmazása az ellenáramú kaszkád számítására (számítási séma)

modell [4] és az előző közleményünkben ismertetett kolonnapár-modell felhasználásával készült.

A modell sémája a 2. ábrán látható.

A modellre érvényesek az alábbiak:

— az egységekben a folyadékkeveredés tökéletes;
— az egységek hasznos térfogata (V) azonos;
— $i=1, 2$, $0 \leqq j \leqq n+1$;
— az egységek közötti áramok jelentése a következő:

$_jw_{j+1}^{(i)}$ — az i-edik sorban a j-edik egységből a $j+1$-edik egységbe átlépő térfogatáram,

$_{j+1}w_j^{(i)}$ — az ellenkező irányú térfogatáram ugyanazon egységek között,

$w_j^{(i)}$ — az i-edik sor j-edik egységéből a másik sor j-edik egységébe átlépő térfogatáram,

— fennállnak a

$$_1w_0^{(1)} = {}_{n+1}w_n^{(1)} = {}_0w_1^{(2)} = {}_nw_{n+1}^{(2)} = 0 \qquad (13)$$

egyenlőségek.

Az $1 \leqq j \leqq n$ egységekre felírt anyagmérlegek állandó együtthatójú, elsőrendű lineáris differenciálegyenletrendszert adnak, amely stacionárius esetben lineáris egyenletrendszerbe megy át. Ez

1. táblázat

A számított és mért állandósult cellakoncentrációk összehasonlítása

Konstansok: $v' = 0{,}6\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ $A = 2 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^2}$ $q = 1{,}04 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^2}$ $l = 4 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{m}$

n, —	$w_{1,0} \cdot 10^6$, m³/s	j, —	$c_1{}^*j$, — mért	$c_1{}^*j$, — számított	Δc, %	$c_2{}^*j$, — mért	$c_2{}^*j$, — számított	Δc, %
4	2,78	1	0,860	0,846	1,4	0,724	0,683	4,1
		2	0,625	0,666	—4,1	0,516	0,526	—1,0
		3	0,425	0,474	—4,9	0,286	0,334	—4,8
		4	0,240	0,317	—7,7	0,109	0,154	—4,5
4	5,56	1	0,977	0,932	4,5	0,758	0,689	2,9
		2	0,725	0,760	—3,5	0,447	0,474	—2,7
		3	0,487	0,526	—3,9	0,212	0,240	—2,8
		4	0,231	0,311	—8,0	0,028	0,068	—4,0
4	8,33	1	0,997	0,965	3,2	0,750	0,706	4,4
		2	0,829	0,825	0,4	0,363	0,447	—8,4
		3	0,568	0,551	1,7	0,135	0,185	—5,0
		4	0,270	0,294	—2,4	0,004	0,034	—3,0
3	2,78	1	0,841	0,807	3,4	0,597	0,592	0,5
		2	0,623	0,599	2,4	0,375	0,400	—2,5
		3	0,379	0,408	—2,9	0,133	0,193	—6,0
3	5,56	1	0,950	0,905	4,5	0,577	0,569	0,8
		2	0,766	0,688	7,8	0,274	0,313	—3,9
		3	0,417	0,430	—1,3	0,039	0,095	—5,6
3	8,33	1	0,976	0,948	2,8	0,519	0,566	—4,7
		2	0,784	0,741	4,3	0,195	0,259	—6,4
		3	0,444	0,434	1,0	0,007	0,052	—4,5
2	2,78	1	0,774	0,751	2,3	0,420	0,464	—4,4
		2	0,533	0,536	—0,3	0,144	0,249	—10,5
2	5,56	1	0,920	0,859	6,1	0,370	0,398	—2,8
		2	0,621	0,602	1,9	0,039	0,141	—10,2
2	8,33	1	0,948	0,919	2,9	0,339	0,384	—4,5
		2	0,625	0,616	0,9	0,008	0,081	—7,3

2. táblázat

A számított és mért állandósult cellakoncentrációk összehasonlítása

Konstansok: $w_{1,0} = w_{2,0} = 8{,}33 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot s^{-1}}$ $n = 5$ $l = 3 \cdot 10^{-2}\mathrm{m}$ $A = 2 \cdot 10^{-2}\mathrm{m^2}$

$q \cdot 10^4$, $\mathrm{m^2}$	v', $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$	j, —	$c^*_{1,j}$, — mért	számított	Δc, %	$c^*_{2,j}$, — mért	számított	Δc, %
0,53	0,3	1	0,986	0,984	0,2	0,829	0,814	1,5
		2	0,895	0,903	—0,8	0,569	0,634	—6,5
		3	0,516	0,664	—14,8	0,396	0,336	6,0
		4	0,253	0,366	—11,3	0,038	0,097	—5,9
		5	0,126	0,191	—6,5	0,003	0,016	—1,9
0,53	0,4	1	0,976	0,973	0,3	0,803	0,820	—1,7
		2	0,878	0,897	—1,9	0,563	0,643	—8,0
		3	0,491	0,650	—15,9	0,365	0,350	1,5
		4	0,227	0,356	—12,9	0,018	0,103	—8,5
		5	0,151	0,180	—2,9	0,004	0,015	—1,9
0,53	0,5	1	0,990	0,981	0,9	0,806	0,823	—1,7
		2	0,860	0,891	—3,1	0,565	0,649	—1,5
		3	0,490	0,640	—15,0	0,193	0,360	—16,7
		4	0,212	0,351	—13,9	0,021	0,109	—8,8
		5	0,140	0,176	—3,6	—0,005	0,018	2,3
0,53	0,6	1	0,953	0,980	—2,7	0,831	0,824	0,7
		2	0,853	0,887	—3,4	0,594	0,651	—5,7
		3	0,457	0,635	—17,8	0,221	0,363	—14,2
		4	0,207	0,349	—14,2	0,033	0,111	—7,8
		5	0,140	0,175	—3,5	—0,004	0,019	—2,3
1,04	0,3	1	0,994	0,976	1,8	0,676	0,744	—6,8
		2	0,933	0,875	5,8	0,438	0,553	—11,5
		3	0,655	0,679	—2,4	0,165	0,324	—15,9
		4	0,456	0,450	0,6	0,043	0,128	—8,5
		5	0,277	0,255	2,2	0,002	0,027	—2,5
1,04	0,4	1	0,971	0,972	—0,1	0,681	0,750	—6,9
		2	0,907	0,865	4,2	0,482	0,562	—8,0
		3	0,644	0,665	—2,1	0,196	0,336	—14,0
		4	0,445	0,440	0,5	0,057	0,136	—7,9
		5	0,277	0,250	2,7	0,003	0,030	—2,7
1,04	0,5	1	0,979	0,972	0,7	0,678	0,753	—7,5
		2	0,901	0,861	4,0	0,483	0,586	—10,3
		3	0,644	0,662	—1,8	0,203	0,355	—15,2
		4	0,432	0,434	—0,2	0,064	0,142	—7,8
		5	0,267	0,247	2,0	0,002	0,031	—2,9
1,04	0,6	1	1,000	0,972	2,8	0,712	0,755	—4,3
		2	0,899	0,859	4,0	0,517	0,573	—5,6
		3	0,632	0,654	—2,2	0,218	0,349	—13,1
		4	0,397	0,430	—3,3	0,067	0,144	—7,7
		5	0,239	0,246	—0,7	0,002	0,032	—3,0

utóbbit vektor-mátrix írásmódban a 3. ábra mutatja be.

A modell ebben a formájában gépi számításra előnyösen alkalmazható. Szükségünk volt viszont módosított forma kidolgozására is, hogy kiindulási adatokként bevihessük a $w_{i,j}$ és w_{Fj} térfogatáramokat és a keveredési paramétereket. A módosított modell sémája a 4. ábrán látható.

Az eredeti és a módosított modell áramai között az alábbi megfeleltetéseket létesítjük:

a) A belépő áramokra:

$$w_{1,0} = {}_0w_1^{(1)} \text{ és } w_{2,0} = {}_{n+1}w_n^{(2)} \tag{14}$$

b) A kilépő áramokra:

$$w_{1,n} = {}_nw_{n+1}^{(1)} \text{ és } w_{2,1} = {}_1w_0^{(1)} \tag{15}$$

c) A szomszédos egységek közötti $w_{i,j}$ áramokra:

ha $i = 1$,

$$w_{1,j} = |{}_{j+1}w_j^{(1)} - {}_jw_{j+1}^{(1)}| \tag{16}$$

ha $i = 2$,

$$w_{2,j} = |{}_{j-1}w_j^{(2)} - {}_jw_{j+1}^{(2)}| \tag{17}$$

d) Az azonos „oszlopban" levő egységek közötti w_F áramokra:

$$w_{F_j} = |w_j^{(1)} - w_j^{(2)}| \tag{18}$$

e) A $w_{i,j}$ áramok értelmezése azonos az előző közleményben ismertetett modell, ill. a belső recirkulációs modell w^* visszakeveredési tér fogatáramának definíciójával.

Ha $i = 1$,

$$w^*_{1,j} = \frac{{}_jw_{j+1}^{(1)} + {}_{j+1}w_j^{(1)} - w_{1,j}}{2} \tag{19}$$

A számított és mért állandósult cellakoncentrációk összehasonlítása

Konstansok: $n = 5$ $v' = 0{,}6$ m·s^{-1} $q = 1{,}04 \cdot 10^{-4}$ m^2 $l = 4 \cdot 10^{-2}$ m

$A \cdot 10^4$, m^2	$w_{1,0} : w_{2,0}$, —	j, —	$c^*_{1,j}$, — mért	$c^*_{1,j}$, — számított	Δc, %	$c^*_{2,j}$, — mért	$c^*_{2,j}$, — számított	Δc, %
0,5	1 : 1	1	0,982	0,983	—0,1	0,475	0,511	—3,6
		2	0,952	0,945	0,7	0,305	0,331	—2,6
		3	0,825	0,860	—3,5	0,140	0,140	0,0
		4	0,651	0,669	—1,8	0,042	0,055	—1,3
		5	0,464	0,488	—2,4	—0,003	0,017	—1,9
0,5	1 : 2	1	0,954	0,933	2,1	0,341	0,384	—4,3
		2	0,814	0,793	2,1	0,200	0,212	—1,2
		3	0,650	0,599	5,1	0,085	0,083	0,2
		4	0,411	0,381	3,0	0,025	0,032	0,7
		5	0,263	0,233	3,0	—0,007	0,008	—1,5
0,5	2 : 1	1	0,903	0,991	—8,8	0,661	0,768	—10,7
		2	0,937	0,968	—3,1	0,517	0,619	—10,2
		3	0,868	0,916	—4,8	0,297	0,401	—10,3
		4	0,768	0,789	—2,3	0,145	0,206	—6,1
		5	0,621	0,616	0,5	0,034	0,068	—3,4
0,5	3 : 1	1	0,850	0,828	2,2	0,249	0,297	—4,8
		2	0,598	0,582	1,6	0,139	0,143	—0,4
		3	0,373	0,360	1,3	0,056	0,048	1,2
		4	0,231	0,196	3,5	0,015	0,017	—0,2
		5	0,145	0,108	3,7	0,003	0,004	—0,7
1	1 : 1	1	0,988	0,978	1,0	0,606	0,643	—3,7
		2	0,923	0,909	1,4	0,396	0,432	—3,6
		3	0,730	0,770	—4,0	0,179	0,230	—5,9
		4	0,542	0,569	—2,6	0,054	0,091	—3,7
		5	0,348	0,357	—0,9	0,007	0,022	—2,9
1	1 : 2	1	0,913	0,880	3,3	0,423	0,461	—3,7
		2	0,654	0,605	4,9	0,236	0,238	—0.2
		3	0,367	0,340	2,7	0,094	0,091	0,3
		4	0,194	0,167	2,7	0,027	0,027	0,0
		5	0,106	0,077	2,9	—0,007	—0,005	—1,2
1	2 : 1	1	0,984	0,984	0,0	0,886	0,923	—3,
		2	0,961	0,973	—1,2	0,797	0,833	—3,67
		3	0,892	0,909	—4,7	0,591	0,659	—6,8
		4	0,730	0,761	—3,1	0,332	0,395	—6,3
		5	0,528	0,539	—1,1	0,103	0,120	—1,7
1	1 : 3	1	0,723	0,696	2,7	0,277	0,327	—5,0
		2	0,381	0,358	2,3	0,130	0,125	0,5
		3	0,161	0,134	2,7	0,040	0,035	0,5
		4	0,065	0,045	2,0	0,009	0,008	0,1
		5	0,031	0,018	1,3	—0,003	0,001	—0,4

ha $i = 2$,

$$w^*_{2,j} = \frac{j_{-1}w_j^{(2)} + {}_jw_{j-1}^{(2)} - w_{2,j}}{2} \qquad (20)$$

f) A w_j^{**} áramok értelmezése azonos az előző közleményben a kolonnapárra felállított modell w^{**} átkeveredési térfogatáramának definíciójával.

$$w_j^{**} = \frac{w_j^{(1)} - w_j^{(2)} - wF_j}{2} \qquad (21)$$

A fenti kaszkádmodellt alkalmaztuk az ellenáramú kaszkád folyadékáramlási viszonyainak matematikai leírására. Az alkalmazhatóság kritériumai az alábbiak:

a) A készülék egységeiben a folyadékkeveredés jó közelítéssel tökéletes.

b) A készülék celláiban levő folyadéktérfogatok közötti különbség elhanyagolható.

c) A készülék egységeiben a válaszfalak, átvezetőcsövek jellemző méretei azonosak.

Előző közleményünkben utaltunk arra, hogy korábbi megfigyeléseink [1, 5] alátámasztották az *a)* feltétel teljesülését. A *b)* feltétellel kapcsolatosan megállapítottuk, hogy az ellenáramú kaszkád egységeiben levő folyadéktérfogatok közötti különbség 10—15% körül van; ezt az eltérést elhanyagolhatónak tartottuk. A *c)* feltétel teljesülését a készülék megfelelő kialakításával biztosítani tudtuk.

A modell és a készülék „illesztése" az alábbiak szerint történt:

— a készülék cellái a modell egységeinek feleljenek meg;

— a $c_{i,j}$ koncentrációk jelentsék az egyes cellákban kialakuló állandósult koncentrációértékeket;

— a w_{Fj} ill. a $w_{i,j}$ térfogatáramok jelentsék a válaszfalakon, ill. az átvezetőcsöveken átáramló folyadékmennyiségeket;

— a $w^*_{i,j}$ visszakeveredési térfogatáramokat tekintsük az átvezetőcsövekben fellépő folyadékvisszakeveredés mennyiségi jellemzőinek;

— a w^{**}_j átkeveredési térfogatáramok legyenek a szelektív válaszfalakon keresztüli folyadék átkeveredésre jellemző paraméterek.

A modell helyességét a következőképpen ellenőriztük:

Az 5. ábrán látható számítási séma szerint meghatároztuk az ellenáramú kaszkád celláiban kialakuló állandósult koncentrációk értékeit a modellt leíró egyenletrendszer alapján a nyomásesésmérlegnek és a kolonnapárokban végzett keveredési vizsgálatok eredményeinek felhasználásával, különböző paraméterértékeknél. Másrészt mérésekkel is meghatároztuk az ellenáramú kaszkád celláiban kialakuló állandósult koncentrációértéksorozatokat az előbbiekkel azonos paraméterértékeknél. Az egymáshoz tartozó számított és mért koncentrációérték-sorozatokat összehasonlítottuk és az egyezés mértékéből következtettünk a modell adekvátságára.

A számított és mért értékeket és a relatív eltérést az 1., 2. és 3. táblázatok tartalmazzák. A koncentrációértékeket dimenziómentesítettük olymódon, hogy az egyes értékeknek és a $c_{1,0}$ belépő koncentrációnak a hányadosait képeztük, a relatív eltérést ugyancsak $c_{1,0}$-ra vonatkoztattuk. Az összehasonlítást elvégezve megállapítható: a számított és mért értékek megnyugtatóan egyeznek ahhoz, hogy a modellt alkalmasnak tekintsük az ellenáramú szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádok folyadékáramlási viszonyainak matematikai leírására. A modell kidolgozása tehát viszonylagos bonyolultsága ellenére is előrelépést jelent az ellenáramú kaszkádok számítása szempontjából.

A kézirat beérkezett: 1979. január 18

JELÖLÉSEK

$a_{i,j}$ $b_{i,j}$ $d_{i,j}$ $e_{i,j}$ $f_{i,j}$ algebrai kifejezések;
A a szelektív válaszfal felülete, m^2;
$c_{i,j}$ folyadékkoncentráció a kaszkád i, j-edik egységében, $kg \cdot m^{-3}$;
$c^*_{i,j}$ dimenziómentes koncentráció a kaszkád i, j-edik egységében;
Δc eltérés a számított és mért dimenziómentes koncentrációértékek között, %;
i, j természetes számok;
n a kaszkád egységpárjainak száma;
$\Delta p_{i,j}$ kaszkád i, j-edik egységéből az átvezetőcsövön kiáramló folyadék nyomásesése, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$;
Δp_{F_j} a kaszkád j-edik egységpárjának tagjai között a válaszfalon átáramló folyadék nyomásesése, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$;
q az átvezetőcső keresztmetszete, m^2;
v' az üres keresztmetszetre számított lineáris gázsebesség, $m \cdot s^{-1}$;
$(V)_i$ a hasznos készüléktérfogat, m^3;
$^{j}w_{j+1}$ a modell i-edik sorában a j-edik egységből a $j+1$-edik egységbe átlépő térfogatáram, $m^3 \cdot s^{-1}$;
$_{j+1}w_j^{(i)}$ a modell i-edik sorában a $j+1$-edik egységből a j-edik egységbe átlépő térfogatáram, $m^3 \cdot s^{-1}$;
w_j a modell i-edik sorának j-edik egységéből a másik sor j-edik egységébe átlépő térfogatáram, $m^3 \cdot s^{-1}$;
$w_{i,j}$ a kaszkád i, j-edik egységéből az i, $j+1$-edik egységbe átlépő térfogatáram, $m^3 \cdot s^{-1}$;
w_{F_j} a kaszkád j-edik egységpárjai között fellépő térfogatáram, $m^3 \cdot s^{-1}$;
$w^*_{i,j}$ a $w_{i,j}$ térfogatáramhoz rendelten értelmezett, mindkét irányban fellépő visszakeveredési térfogatáramok, $m^3 \cdot s^{-1}$;
w^{**}_j a kaszkád j-edik egységpárjai között mindkét irányban értelmezett átkeveredési térfogatáramok, $m^3 \cdot s^{-1}$.

IRODALOM

[1] *Balla L.:* Dinamikus habok közötti szelektív válaszfalon keresztül történő anyagátadás tanulmányozása. Műszaki doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem, 1969.

[2] *Šisak Čs.:* Válaszfalas habkolonnakaszkádok folyadékkeveredési viszonyainak tanulmányozása. Műszaki doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem, 1977.

[3] *Blickle—Balla:* Chem. Anlagen + Verfahren. *1974* (9), 57, 61.

[4] *Haddad—Wolf:* Canad. J. Chem. Eng. *45*, 100 (1967).

[5] *Nagy, E.:* Anyagátadás körülményeinek vizsgálata buborékoló kolonnában. Műszaki doktori értekezés. Veszprémi Vegyipari Egyetem. 1974.

SUMMARY

The so-called counter-current bubble and sieve-plate columns equipped with selective partitions cannot be considered as completely countercurrent units, rather a complex convective flow structure is formed in them. A calculation method based on the principle of minimum energy was developed to determine the magnitude of the flow through the connecting tube and the selective partition, respectively. A cascade model was created to describe the flow conditions in the liquid phase. The steady-state concentration characteristics in the cascade system could be calculated by the method presented here having used the results described in Part 1 relating to pairs of sieve -plate columns. Calculated and measured values agreed well.

РЕЗЮМЕ

Согласно экспериментальным наблюдениям авторов т.н. противоточные каскады барботажных и пенных колонн с селективными переборками нельзя считать чисто противоточными, поскольку в них образуется сложная система конвективных потоков. На основе закона энергетического минимума был разработан разчётный метод для определения количества жидкости, проходящего по переходным трубам и через переборки. Для описания гидродинамики жидкой фазы была построена каскадная модель. Используя метод, разработанный для расчёра системы конвективных пороков, а также результаты, приведённые в предыдущей статье касательно пар пенных колонн, были рассчитаны стационарные концентрационные соотношения, образующиеся в установке. Между рассчитанными из змеренными данными было установлено хорошее еновпадние.

A piretroidok kémiája

NÁDASY MIKLÓS*

Számos állat- és növényfaj tartalmaz rovarölő hatású anyagokat. A természetes hatóanyagok közül azonban csak kevés használható fel a gyakorlatban, mert ezek a rovarok ellen hatásos vegyületek rendkívül labilisak, fényérzékenyek, szabadföldön az abiotikus tényezők (levegő, víz, napfény stb.) hatására gyorsan elbomlanak és kivonásuk a növényekből, ritkábban az állatokból nagyon költséges. E hatóanyagok rendszerint nagy molekulasúlyú, bonyolult vegyületek, amelyek nehezen szintetizálhatók és mesterséges előállításuk rendszerint még költségesebb. Ezeknek a természetes eredetű hatóanyagoknak felfedezése, kivonása és szerkezetük felderítése mégis rendkívül jelentős a növényvédőszer-kémiában, mert e vegyületek szerkezetének módosítása, toxofor csoportjuk más könnyen szintetizálható és új, olcsó molekula-csoportokkal való összekapcsolása az eredeti anyagoknál biológiailag hatásosabb szintetikus hatóanyagok felfedezéséhez vezethet.

A hazánkban mind szélesebb körben és mind nagyobb erővel meginduló új növényvédőszer-kutatás egyik stratégiája lehet az ilyen jellegű kutató munka, amelyre egyik legjobb és legeredményesebb példa a piretroidok kémiája.

Természetes eredetű piretroidok

A különböző krizantémum-fajok — elsősorban a Chrysanthemum cinerariae-folium, Ch. roseum és Ch. caneum — finomra őrölt virágfejeiből készült por már a XIX. század elejétől ismert rovarölő sajátságairól. 1941-ig Japán és Jugoszlávia (dalmát-por) voltak legnagyobb termelői, jelenleg az évi termés 23 000—26 000 tonna, amelynek több mint felét Kenya termeszti.

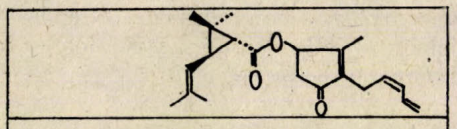
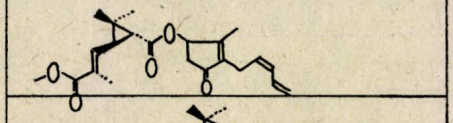
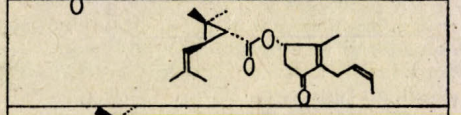
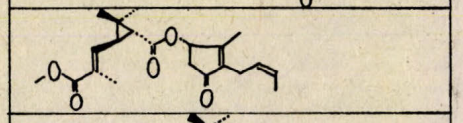
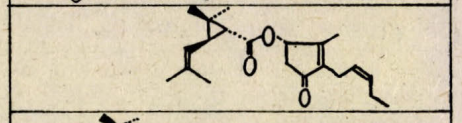
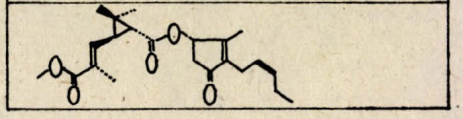
A krizantémum a fészkesek (Compositae) családba tartozó évelő növény. A hatóanyag megtalálható a szárban és a levelekben is, de főleg a virágokban. A szárított virágok piretrin-tartalma a termőhely, a szedés időpontja és a szárítás módja szerint 0,7—1,3% között ingadozik. A virághozam száraz állapotra vonatkoztatva 550—1300 kg/ha.

A virágot nyílás után röviddel leszedik, megszárítják majd vagy megőrlik (piretrum-por), vagy extrahálják poláris és nem poláris oldószerek (metanol és benzol) elegyével. A kinyert extrakt (piretrin) levegő és fény hatására gyorsan inaktiválódik, ezért stabilizátort adnak hozzá.

Az extrakt hatóanyagtartalma 20—25%, tovább tisztítva 90%-os tisztaságú rovarölő hatású termék

1. táblázat

A természetes eredetű piretroidok

Elnevezés	Kémiai összetétele:	Mennyisége a nyers extraktban, %	Szerkezeti képlete
Piretrin-1	(+)-(1R, 3R)-transz-krizentémumsav-(+)-3-penta-1,3-dienil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter	11,4	
Piretrin-2	(+)-(1R, 3R)-transz-piretrinsav-(+)-3-penta-1,3-dienil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter	10,5	
Cinerin-1	(+)-(1R,3R)-transz-krizantémumsav-(+) 3-but-2-enil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter	2,2	
Cinerin-2	(+)-(1R,3R)-transz-piretrinsav-(+)-3-but-2-enil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter	3,5	
Jazmolin-1	(+)-(1R,3R)-transz-krizantémumsav-(+)-3-pent-2-enil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter	1,2	
Jazmolin-2	(+)-(1R,3R)-tansz-piretrinsav-(+)-3-pent-2-enil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-1-il-észter	2,0	

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

nyerhető. Ez az anyag nem egységes, hanem hat észterből (piretroidból) tevődik össze (1. táblázat).

Az észterek optikailag aktívak, jobbra forgatók és abszolút konfigurációjuk 1R, 3R, 4'S [1]. Az alkohol rész oldalláncában a kettős kötés cisz-, a karbonsav-részben (piretrinsav) transz-konfigurációjú [2—5].

A természetes piretroidok széles hatásspektrumú kontakt inszekticidek. Gyorsan bejutnak a rovarok idegrendszerébe és néhány perc után a rovar mozgásképtelen lesz. Ez az ún. taglózó (knock-down) hatás a piretroidoknak jellegzetes sajátsága. E hatás eléréséhez szükséges dózis azonban többnyire nem elegendő a rovar elpusztításához, mert a természetes piretroidok a rovarokban enzimatikusan gyorsan lebomlanak, elvesztik hatásukat és a rovarok egyrésze feléled. Szinergista vegyületek (szezámolaj, piperonil-butoxid stb.) hozzáadásával a rovarölő hatás fokozható.

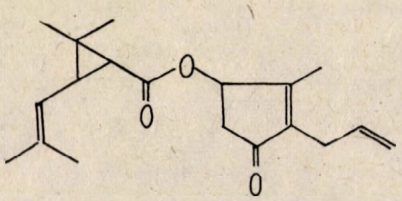
A természetes piretroidok a melegvérűekre gyakorlatilag nem mérgezők. Az egyes észterek akut orális toxicitása (ALD_{50}) patkányokra 200—2600 mg/kg között változik.

A természetes piretroidokat a DDT előtti időszakban néhány mezőgazdasági kártevő ellen felhasználták ugyan, de főleg a közegészségügy területén terjedtek el a szabadföldi körülmények között fellépő gyors inaktiválódásuk miatt. Por alakban alkalmazva csak a lágytestű rovarokba hatolnak be, a különböző ásványi olajokban oldott piretroidok azonban már a kitinen keresztül is be tudnak hatolni a rovarok testébe. Legjobb hatás az aerosol-készítményekkel érhető el.

A természetes piretroidok felhasználása a szintetikus rovarölőszerek (klórozott szénhidrogének, szerves foszforsav-észterek és karbamátok) forgalomba kerülésével visszaszorult, részben nagy áruk (110 dollár/kg), részben labilitásuk miatt. A környezetvédelmi szempontok előtérbe kerülésével azonban ismét jelentőssé váltak. Bár áruk ma is nagyobb a hagyományos szereknél, de a legtöbb mezőgazdasági kártevő ellen már kis mennyiségben (100 g/hektár) hatásosak. Az új alkalmazási technikák (ULV**, aerosol) bevezetésével a felhasználási költségek annyira csökkentek, hogy kiváló tulajdonságaik és a mezőgazdaságban és az erdészetben egyaránt egyre terjedő alkalmazásuk miatt a piretroidok reneszánszáról beszélhetünk.

Szintetikus piretroidok

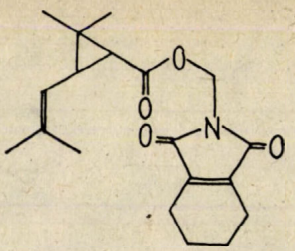
A természetes piretroidok szerkezetének felderítése után azonnal megkezdődött szintézisük kidolgozása mesterséges előállításuk céljából.



1. ábra. Alletrin

(±)-3-allie-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-en-il- (±)-cisz, transz-krizantémumsav-észter

** Ultra Low Volume.



2. ábra. Tetrametrin

E bonyolult, több aszimmetriacentrumot tartalmazó vegyületek szintézise azonban sokkal drágább hatóanyagokat eredményezett, mint a virágból kivont, szintén nem olcsó termék. A piretroidok molekulaszerkezete és biológiai hatása közötti összefüggések vonatkozásában már kezdetben megállapították, hogy a sav- és az alkoholkomponensek csak észterformában aktívak. A ciklopropángyűrűn a geminális metil-csoportok jelenléte szükséges és mindkét alkotórészen levő telítetlen oldalláncok telítésével a biológiai hatás csökken. A hidroxi-ciklopentenon-gyűrűn a telítetlen oldallánc legalább három szénatomos. Ezen az alapon állították elő az első, kereskedelmi forgalomba (1950) került szintetikus piretroidot, az *alletrint* (Pynamin^R). Szerkezete a természetes piretroidoktól csak némileg tér el (a cinerin allil-homológja) (1. ábra) [6, 7]. Az alletrin a közegészségügy területén — elsősorban az Amerikai Egyesült Államokban — nagy szerepet tötött be a legyek és rovarok elleni küzdelemben.

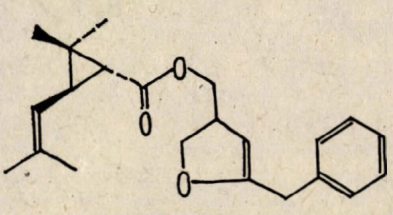
Az alkoholkomponens megváltoztatása

A további kutatások a bonyolult sztereokémiájuk miatt nehezen szintetizálható és fényérzékeny természetes alkoholkomponensek kiváltását célozták. Ezen a téren két kutatóközpont ért el jelentős eredményeket: a japán Sumitomo Chemical Co. Ltd. és a *M. Elliott* vezette angliai National Research and Development Corp. kutatói. Számos olyan hatóanyagot állítottak elő, amelyek savkomponense változatlanul a krizantémumsav, de az alkoholkomponens könnyebben hozzáférhető vegyület. Különösen két hatóanyag érdemel említést.

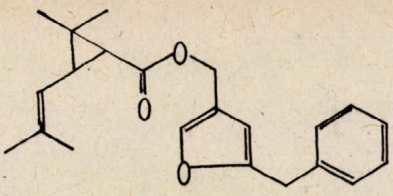
A *tetrametrin* (ftaltrin, Neo-Pynamin^R) (±)-cisz, transz-krizantémumsav-2,3,4,5-tetrahidro-ftálimido-metil-észter [8].

A piretrint felülmúló nagyon erős knock down hatása van legyekre, szúnyogokra és egyéb betegséget terjesztő rovarokra (2. ábra).

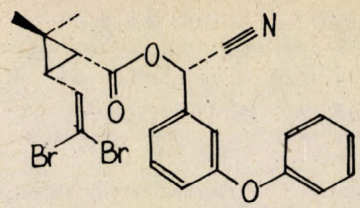
A másik hatóanyag a *rezmetrin*, amely a (±)-cisz, transz-krizantémumsav-5-benzilfuril-3-me-



3. ábra. Rezmetrin



4. ábra. Biorezmetrin



5. ábra. Permetrin

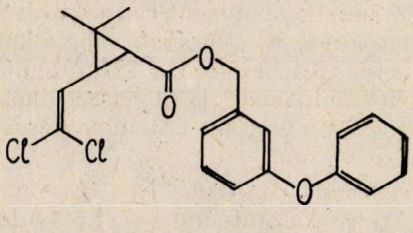
til-észter [9]. Ez az izomerek elegyéből álló hatóanyag, bár taglózó hatása gyengébb a piretrinénél, már mintegy tízszer hatásosabb a legyekre (3. ábra). Sikerült azonban előállítani a tiszta *transz*-izomert is, amelynek térbeli szerkezete és konfigurációja nagyon közeláll a piretrin-1-éhez. Ennek biológiai hatása legyekre már 50-szer nagyobb és hatásspektruma is szélesebb. Ez a hatóanyag, a *biorezmetrin* (NRDC 107) egyúttal valamivel stabilabb is, mint a természetes piretroidok, de levegő és fény hatására viszonylag gyorsan bomlik (4. ábra) [10].

A kutatások első célkitűzését tehát siker koronázta. Sikerült a természetes alkoholkomponenst viszonylag egyszerű alkoholokkal helyettesíteni és olyan hatóanyagokat előállítani, amelyek biológiai hatása felülmúlja a természetes piretroidokét. Bár ipari szintézisük is olcsóbb volt, a vegyületek labilitása azonban nem tette őket alkalmassá arra, hogy a mezőgazdasági növényvédelemben széleskörű alkalmazásra találjanak.

Megállapították, hogy a fényérzékenység oka a krizantémumsav izobutenil-csoportja.

A krizantémumsav módosítása

A kutatások egy újabb szakaszában a kutatók tehát a krizantémumsav-komponenst kezdték módosítani. Az izobutenil-csoport 2,2-dihalogén-vinil-csoportra való felcserélése eredményezte az első fényre stabil piretroidot, amelynek rovarölő hatása is tovább növekedett. A *permetrin* (NRDC-143), amelynek kémiai összetétele (±)-cisz, transz-3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav-3-fenoxi-benzil-észter (5. ábra) már annyira stabil vegyület, hogy szabadföldön több hétig hatásos védelmet nyújt a rovarok kártevése ellen [11].

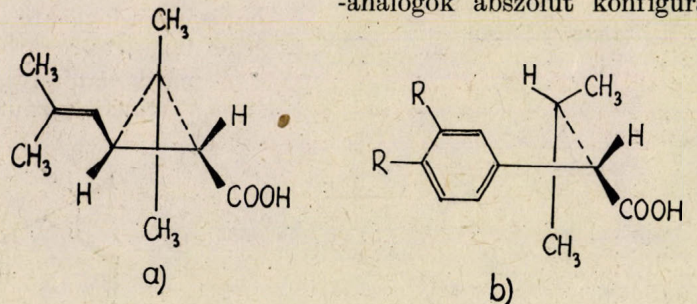


6. ábra. Dekametrin

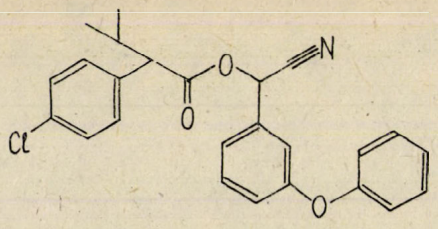
Még kitűnőbb hatóanyag a *dekametrin* (NRDC-161, Decis^{R}) amely (1R, cisz)-3-(2,2-dibróm-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karbonsav-(S)-α-cián-3-fenoxi-benzil-észter. Az 1R, cisz-konfigurációja a rovarölő hatás szempontjából optimális (6. ábra) [12]. Ezt a hatóanyagot a Roussel-Uclaf SA francia cég vette meg és fejlesztette ki. A dekametrin rendkívül gyorsan hat a rovarkártevőkre, ugyanakkor a melegvérűekre gyakorlatilag nem mérgező. A legyekre 5320-szor mérgezőbb, mint patkányokra, míg a természetes piretrin csak 74-szer, a DDT pedig 11-szer toxikusabb. Így felhasználási mennyisége nagyon kicsi. Gyapotkultúrákban 10 g/hektár a hatóanyag-felhasználás. Foszforsavészter rovarölőszerek esetében ez a mennyiség 1—2 kg/hektár. Felhasználási területe a gyapoton kívül a gyümölcsösök, a szőlőültetvények, a főzelékfélék és a kertészet. A francia vállalat a múlt évben már 50 tonna szert állított elő és gyártókapacitását évi 225 tonnára tervezi [13, 14].

A ciklopropánkarbonsav helyettesítése

A szerkezet és a hatás összefüggései alapján a piretroid kutatók körében sokáig az a nézet uralkodott, amely szerint a piretroidok rovarölő hatása szempontjából a molekula ciklopropánkarbonsav csoportja elengedhetetlen. Japán kutatók [15] munkássága alapján kitűnt, hogy a ciklopropánkarbonsav helyettesíthető a 2-fenilalkánsavakkal. A 2-fenilalkánsavak származékainál a szerkezet-hatás-összefüggések analógok a krizantémumsav-származékokéval. A 7. ábra mutatja a természetes krizantémumsav és az (S)-2-fenil-3-metil-butánsav-analógok abszolút konfigurációját. A karboxil-



7. ábra. A (1R, 3R)-(+)-krizantémumsav (a) és a (S)-(+)-2-fenil-3-metil-butánsav-analógok (b) abszolút konfigurációja



8. ábra. Fenvalerát

csoport mellett levő α-szénatomhoz kapcsolódó megfelelő csoportok fedésbe hozhatók, a fenilgyűrű 3- és 4 helyzetű szubsztituensei pedig megfelelnek a krizantémumsav izobutenil csoportjának [16]. E kutatási irány legjelentősebb eredménye a *fenvalerát* (Sumicidin^R, Belmark^R). Ennek a hatóanyagnak az összetétele [R,S-α-ciano-3-fenoxi-benzil]-[R,S-2-(4-klórfenil)-3-metil-butirát] [15, 16]. A vegyület komponenseinek téralkata hasonló a krizantémumsav-észterei megfelelő konfigurációjú sztereoizomerjének téralkatához (8. ábra).

Rendkívül aktív, széles hatásspektrumú inszekticid, kiválóan hatásos mint kontakt és mint gyomorméreg a lepidopterák lárvái ellen. Nagyon jól alkalmazható az ortoptera, hemiptera és a diptera fajok ellen is. Kitűnő mezőgazdasági inszekticid, amely viszonylag hosszú ideig perzisztens szabadföldön, ugyanakkor kis dózisban kell alkalmazni és nem szennyezi a környezetet. A hagyományos inszekticidekkel szemben rezisztenssé vált rovarok ellen is hatásos, mert hatásmechanizmusa eltérő. Felhasználási területe gyapot, gyümölcsös, főzelékfélék, szója, burgonya és cukorrépa. Egyetlen hátránya, hogy csak a leveleket és a gyümölcsöket károsító rovarok ellen véd, mert hatása nem szisztémikus [13, 17].

Összefoglaló értékelés

A piretroidok szerkezetének felismerése, a molekula egyes részeinek és a biológiai hatás összefüggésének tanulmányozása olyan lehetőségeket adott a kutatóknak, hogy a nehezen szintetizálható természetes vegyületek helyett iparilag is gazdaságosan előállítható olyan hatóanyagokat nyerjenek, amelyek a természetes piretroidok önmagukban is kitűnő rovarölő hatását még tovább javították:

— melegvérűekre kifejtett kis toxicitásuk megtartásával jelentős mértékben növekedett rovarölő hatásuk,
— szélesedett biológiai hatásspektrumuk,
— fényállandóságuk széleskörű mezőgazdasági alkalmazásukat is lehetővé tette, ugyanakkor
— változatlanul jó biológiai lebomlásuk, elsősorban a talajban mikroorganizmusok által és
— maradékértékük ppb tartományba esik.

Így fejlődtek ki több mint száz éve ismert higiénés rovarölőszerekből olyan új mezőgazdasági peszticidek, amelyeknek sajátságai már megközelítik az ideális rovarölőszer követelményeit [18].

IRODALOM

[1] *Cahn—Ingold—Prelog:* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *5*, 388 (1966).
[2] *Staudinger—Ruzicka:* Helv. Chim. Acta *7*, 177, 201, 212, 236, 245, 448 (1924).
[3] *La Forge—Barthel:* J. Org. Chem. *12*, 199 (1947).
[4] *Yamamoto, R.:* J. Tokyo Chem. Soc. *40*, 126 (1919).
[5] *Yamamoto, R.:* J. Tokyo Chem. Soc. *44*, 311, 1080 (1923).
[6] *Schechter—Green—La Forge:* J. Am. Chem. Soc. *71*, 1717, 3165 (1949).
[7] *Elliott, M.:* J. Sci. Food Agric. *5*, 505 (1954).
[8] *Kato—Ueda—Fujimoto:* Agric. Biol. Chem. *28*, 914 (1964).
[9] *Elliott—Farnham—Needham—Pearson:* Nature *213*, 493 (1967).
[10] *Elliott—Janes—Graham-Bryce:* Proc. 8th Br. Insec. Fung. Conf. 373 (1975).
[11] *Elliott — Farnham — Janes — Needham — Pulman — Stevenson:* Nature *246*, 169 (1973).
[12] *Elliott — Farnham — Janes — Needham — Pulman:* Nature *248*, 710 (1974).
[13] *Barlow — Hadaway — Flower — Grose — Turner:* Pestic. Sci. *8*, 291 (1977).
[14] *Gw:* Chem. Ind. *30*, 87 (1978).
[15] *Ohno — Fyjimoto — Okuno — Mizutani — Hirano — Itaya — Honda — Yoshioka:* Agric. Biol. Chem. *38*, 881 (1974).
[16] *Ohno — Fujimoto — Okuno — Mizutani — Hirano — Itaya — Honda — Yoshioka:* Pestic. Sci. *7*, 241 (1976).
[17] *Hattori, J.:* Japan Pestic. Inform. *33*, 13 (1978).
[18] *Elliott, M.:* Syynthetic Pyrethroids, ACS Symposium Series *42*. Am. Chem. Soc. Washington D. C. 1977, 1.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 29.

SUMMARY

The natural active ingredients extracted from plants and animals can be used also in their original form as plant protective agents, however their extraction is generally too expensive. Because of their complicated molecular structure they can be synthetized with difficulty and are unstable compounds. Their real importance is, that these biologically active natural compounds can represent a strategy of the research for new pesticides, because—by the modification of their structures—their toxofor group is coupled with easily and cheaply available molecule parts, new synthetic pesticides—more effective than the original ones—can be

Ag excellent e7ample is the developmegt of the chemistry of pyrethroids. Such analogues have been developed, that approach very much the criteria of the ideal insesticide

РЕЗЮМЕ

Экстрагируемые из растений и животных природные действующие вещества, они сами по себе и используемы в зачите растений, однако их извлечение является вообще дорогостоящим, а синтез этих неустойчивых соединений из-за их сложных молекулярных структур затруднителен. Их настоящее значение заключается в том, что эти биологически активные природные вещества при их переработке могут образовать одну из стратегий исследования новых средств для заыиты растений, так как с модификацией их структур, присоединяя токсофорную группу с легко и дешево доступной дробью молекул, получаются новые, ефективнее первоначальных, синтетические пестициды.

Отличным примером этого является развитие химии пиретроидов. В частности, в настоящее время уже вырабатывали такие аналоги, которые очень близкие к критериям идеальных инсектицидов.

A szintetikus polinukleotidkémia újabb eredményei

TOMASZ JENŐ*

Bevezetés

A nukleinsavak, valamint rövidebb-hosszabb részleteik, az oligo- és polinukleotidok kémiai szintézise fiatal, alig több, mint húszéves múltra visszatekintő fejezete a szerves kémiának. Fiatal fejezet, amely azonban — elsősorban a molekuláris biológia fejlődésére gyakorolt hatása miatt — máris bámulatra méltó eredményekkel büszkélkedhet. Története 1955-ben kezdődik, *Michelson* és *Todd* ekkor szintetizálja az első és legegyszerűbb oligodezoxiribonukleotidot, a timidilil(3′—5′)timidint [1]. Az oligoribonukleotidok első szintetikus képviselője, az uridilil(3′—5′)uridin 1959-ben készül el [2]. A terület igazi fejlődése — elsősorban a Khorana-iskola munkásságának köszönhetően — azonban csak a hatvanas évek elején indul meg. *Khorana* munkacsoportja először a csupán egyféle nukleotidot tartalmazó, ún. monoton oligodezoxiribonukleotidok szintézisét oldja meg [3]. Hamarosan megvalósítják a különböző nukleotidokból meghatározott sorrend szerint felépülő kis tagszámú oligodezoxiribonukleotidok lépcsőzetes szintézisét is [4]. A szintetizált di-, tri- és tetradezoxiribonukleotidok igen fontos szerepet töltenek be a genetikus kód megfejtésében [5]. Ugyancsak a Khorana-iskola nevéhez fűződik a 64 lehetséges triribonukleozid-difoszfát, vagy más néven kodon 1966-ban közzétett szintézise [6]. A fejlődés útja nem lehet más, mint a természetes nukleinsavmolekulák, vagy legalábbis minél hosszabb részleteik szintézisére való törekvés. Az első teljes nukleinsavszekvencia, az egyik szállító ribonukleinsav (t-RNS)[1], éspedig a 77 nukleotid egységből felépülő élesztő alanin-t-RNS szekvenciája azonban csak 1965-ben válik ismertté [7]. *Khorana* a t-RNS szekvenciájából visszakövetkeztet a molekulát kódoló szerkezeti gén szekvenciájára és munkatársaival 1970-re elkészíti ezt a 77 bázispárból álló kettős helikális szerkezetű polidezoxiribonukleotidot [8]. Közben kiderül, hogy a szintetizált vegyület elvben sem működhet génként, a működőképes gén ui. sokkal hosszabb az átírásra kerülő szakasznál, sőt az átírt szakasz, az ún. prekurzor molekula is lényegesen hosszabb még, mint a belőle keletkező érett t-RNS. Az izolálási és a szekvenálási módszerek rohamléptű fejlődése azonban lehetővé teszi, hogy felderítsék immár egy gén, éspedig az Escherichia coli tirozin szupresszor-t-RNS-at kódoló gén teljes szekvenciáját [9, 10]. Ennek ismeretében 1976-ra megszületik az első funkcióképes szintetikus gén, egy 207 bázispárból álló kettős helikális szerkezetű dezoxiribonukleinsav (DNS) molekula, a Khorana-iskola sok nagyszerű eredménye között is a legnagyszerűbb [11]. Közben igen sok t-RNS teljes szekvenciája válik ismertté. Megindul e vegyületek szintézisének vizsgálata. Itt az első jelentősebb eredmény 1973-ra születik meg, mikoris *Ikehara* és munkatársai az élesztő alanin-t-RNS egy nonaribonukleotid részletének szintézisét adják hírül [12].

E néhány adat talán kellően érzékelteti azt az óriási utat, melyet a szintetikus polinukleotidkémia az elmúlt másfél-két évtizedben megtett. A fejlődés üteme ma sem lankadó, hiszen újabb és újabb kutatócsoportok szerveződnek a terület vizsgálatára. Ennek eredménye, hogy egyre tökéletesebb és hatékonyabb módszerek látnak gyors egymásutánban napvilágot. A hatalmasra duzzadt ismeretanyag teljes áttekintése a megadott keretek között gyakorlatilag megvalósíthatatlan, ez az összefoglalás csak az alapelvek és a leglényegesebb eredmények vázlatos ismertetésére szorítkozhat.

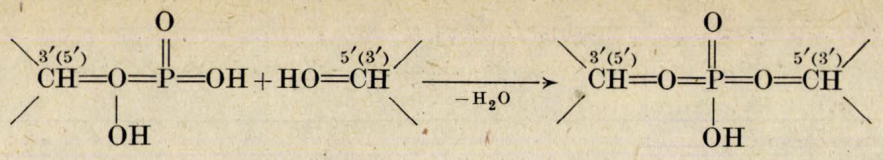
Oligo- és polinukleotidszintézisek

A polinukleotidokat egyaránt felfoghatjuk (3′- vagy 5′-) nukleotid egységekből felépülő lineáris polimereknek, vagy nukleozid egységek foszfodiészter-kötésekkel összetartott láncolatának (1. ábra). A szerkezet fő jellemzője a (3′—5′) helyzetű internukleotid-foszfodiészter-kötés. A polinukleotidszintézisek lényege az internukleotid-kötés kiépítése. Eltekintve a dinukleozid-foszfátok szintézisétől, mindig több internukleotid-kötés egymást követő kiépítéséről van szó.

Az internukleotid-kötés kiépítése egy foszfátkomponens és egy hidroxilkomponens összekapcsolásával történik. A foszfátkomponens szerkezete alapján a kapcsolás két módszerét különböztetjük meg [13]. A Khorana-iskola által kifejlesztett *foszfodiészter-módszer* foszfátkomponense megfelelően védett 3′- (vagy 5′-) nukleotidszármazék (**I**), míg hidroxilkomponense egy szabad 5′- (vagy 3′-) hidroxilcsoportot tartalmazó megfelelően védett nukleozidszármazék (**II**). A megfelelően védett származék kifejezés arra utal, hogy a komponensek mindazon csoportjai, melyek a kapcsolási reakcióban részt vehetnek, de részvételük nem lenne kívánatos, védettek. Ez a módszer mindjárt a kívánt foszfodiészter-kötést (**III**) eredményezi [14].

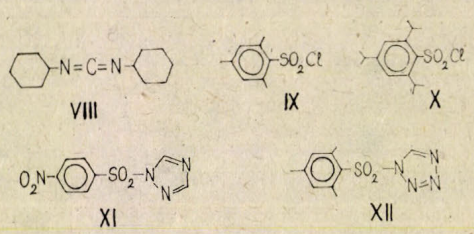
* Magyar Tudományos Akadémia Szegedi Biológiai Központ Biofizikai Intézete

[1] A szállító- vagy transzfer-ribonukleinsavak (t-RNS) a természetes ribonukleinsavak (RNS) legkisebb, 70—90 nukleotid egységből felépülő képviselői. Feladatuk az élő szervezetekben az aminosavakat aktivált formában a fehérjeszintézis „tetthelyére" eljuttatni.

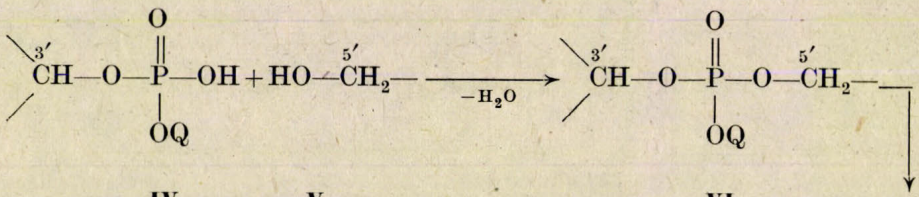


I II III

A *foszfotriészter-módszer* foszfátkomponense ezzel szemben egy megfelelően védett 3′-nukleotidszármazék monoésztere (**IV**), hidroxilkomponense pedik egy szabad 5′-hidroxilcsoportot tartalmazó megfelelően védett nukleozidszármazék (**V**). Ez a módszer közvetlenül foszfotriészter-kötést (**VI**) eredményez, melyről a Q-csoport eltávolítása után juthatunk el a kívánt foszfodiészter-kapcsolathoz (**VII**).

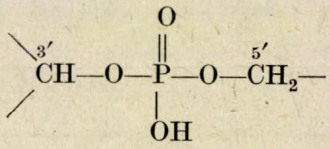


VIII IX X XI XII

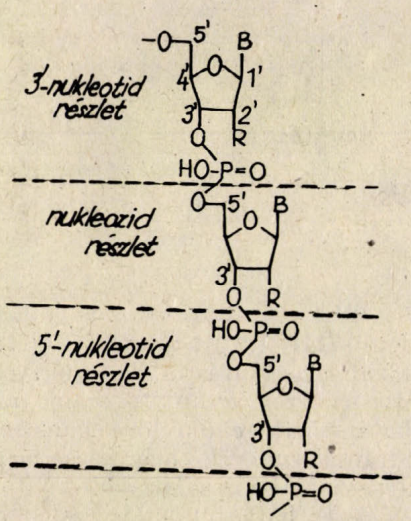


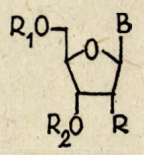
IV V VI

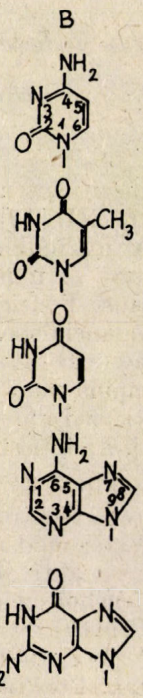
Q = alkil vagy arilcsoport



VII

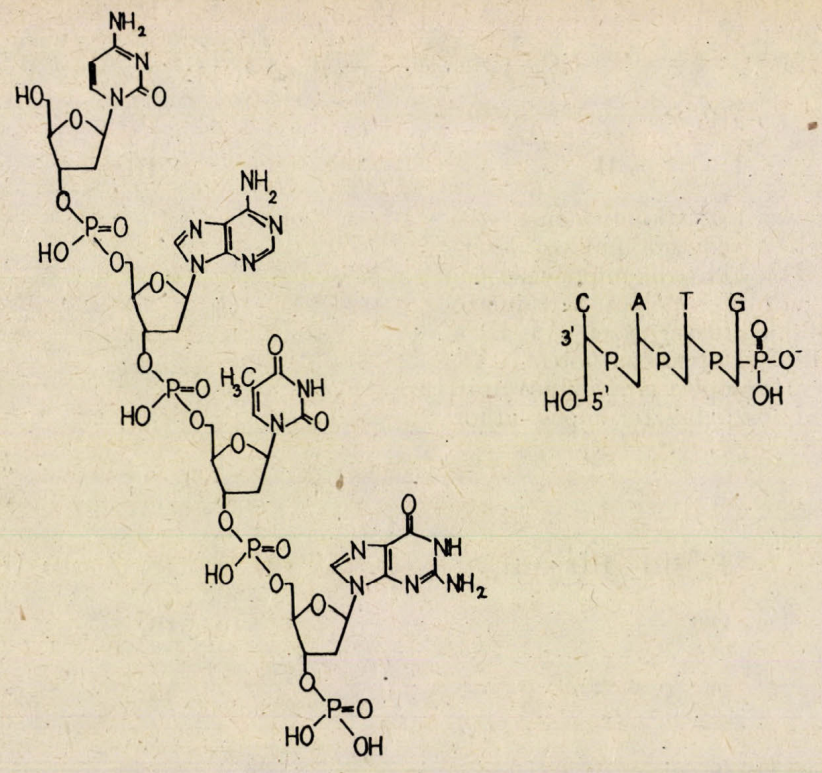




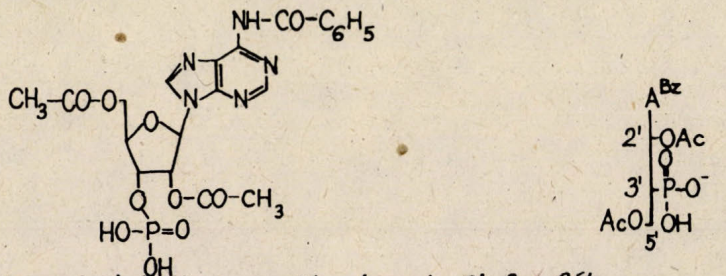


	Nukleozidok	Nukleotidok	
	$R_1=R_2=H$	$R_1=PO_3H_2$, $R_2=H$	$R_1=H$, $R_2=PO_3H_2$
R=H	dezoxicitidin	dezoxicitidin-5′-foszfát	dezoxicitidin-3′-foszfát
R=OH	citidin	citidin-5′-foszfát	citidin-3′-foszfát
R=H	timidin	timidin-5′-foszfát	timidin-3′-foszfát
R=OH	uridin	uridin-5′-foszfát	uridin-3′-foszfát
R=H	dezoxiadenozin	dezoxiadenozin-5′-foszfát	dezoxiadenozin-3′-foszfát
R=OH	adenozin	adenozin-5′-foszfát	adenozin-3′-foszfát
R=H	dezoxiguanozin	dezoxiguanozin-5′-foszfát	dezoxiguanozin-3′-foszfát
R=OH	guanozin	guanozin-5′-foszfát	guanozin-3′-foszfát

1. ábra. A polinukleotidok szerkezeti elve



dezoxicitidilil (3'-5') dezoxiadenilil (3'-5') timidilil (3'-5') dezoxiguanozin-3'-foszfát



N^6-benzoil-2',5'-di-O-acetil-adenozin-3'-foszfát

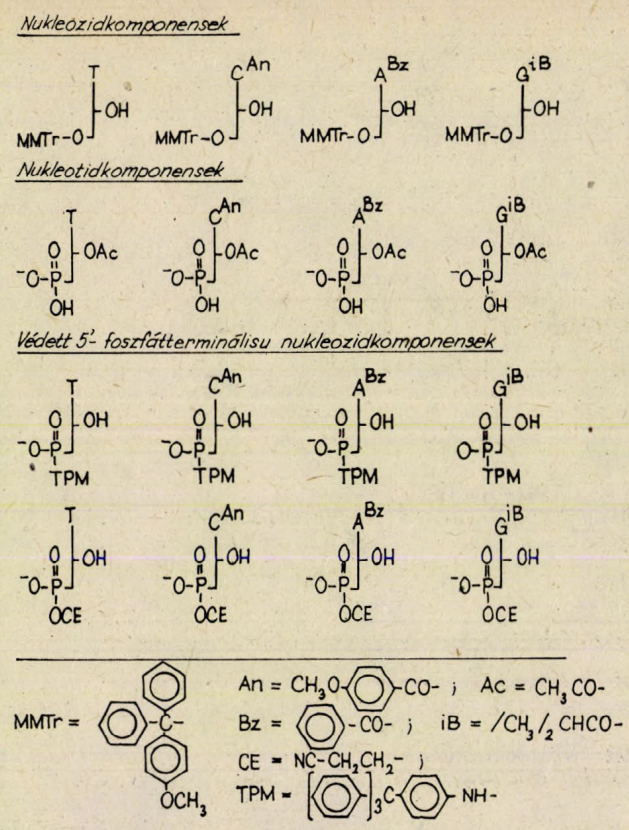
2. ábra. Polinukleotidok és nukleotidszármazékok egyszerűsített ábrázolásmódja

(A foszfotriészter-módszer 5'-nukleotidszármazékot felhasználó alternatívájára eddig nem ismerünk példát.) A foszfotriészter-módszer kifejlesztésén, tökéletesítésén számos iskola munkálkodott, s jelenleg is munkálkodik. Elsősorban *Narang* és munkatársainak eredményei figyelemre méltóak [15].

A foszfátkomponens és a hidroxilkomponens összekapcsolásának természetes előfeltétele egyikük aktiválása. Az internukleotid-kötés kiépítése általában a foszfátkomponens in situ aktiválásával történik. A diészter-módszer leggyakrabban használt aktiválószerei az N.N-.'diciklohexil-karbodiimid (DCC, VIII), a mezitilénszulfoklorid (MS, IX) és a 2,4,6,-triizopropil-benzolszulfoklorid (TPS, X) [14]. A triészter-módszerhez a DCC nem használható, ezért leggyakrabban a TPS-t használják fel. Újabban arilszulfonil-triazolok, például az 1-(p-nitrofenil-szulfonil)-(1H)-1,2,4,-triazol (p-NBST, XI) [16] és arilszulfonil-tetrazolok, például az 1-(mezitilénszulfonil)-(1H)-1,2,3,4-tetrazol (MS-Tetr, XII) [17] alkalmazásával is találkozunk.

A foszfodiészter-módszer során — amint azt *Knorre* és munkatársainak rendkívül elegáns impulzus Fourier-transzform ^{31}P mágneses magrezonancia-spektroszkópiai vizsgálatai bizonyították — az aktiválószer hatására az I nukleotidkomponensből több lépésben az igen reakcióképes nukleozid-monomer-metafoszfát (XIII) keletkezik [18]. Az internukleotid-kötés (III) XIII-nak a II nukleozidkomponens szabad hidroxilcsoportjára történő elektrofil addíciójával alakul ki. A foszfotriészter-módszer során a tényleges foszforilezőszer az aktiválószer hatására a IV nukleotidkomponensből keletkező pirofoszforsav-tetraészter (XIV) [19].

A foszfodiészter-módszer termékelegyei bonyolultak. Bonyolultságuk a szintetizálandó vegyület tagszámának növekedésével fokozódik, s a hoza-



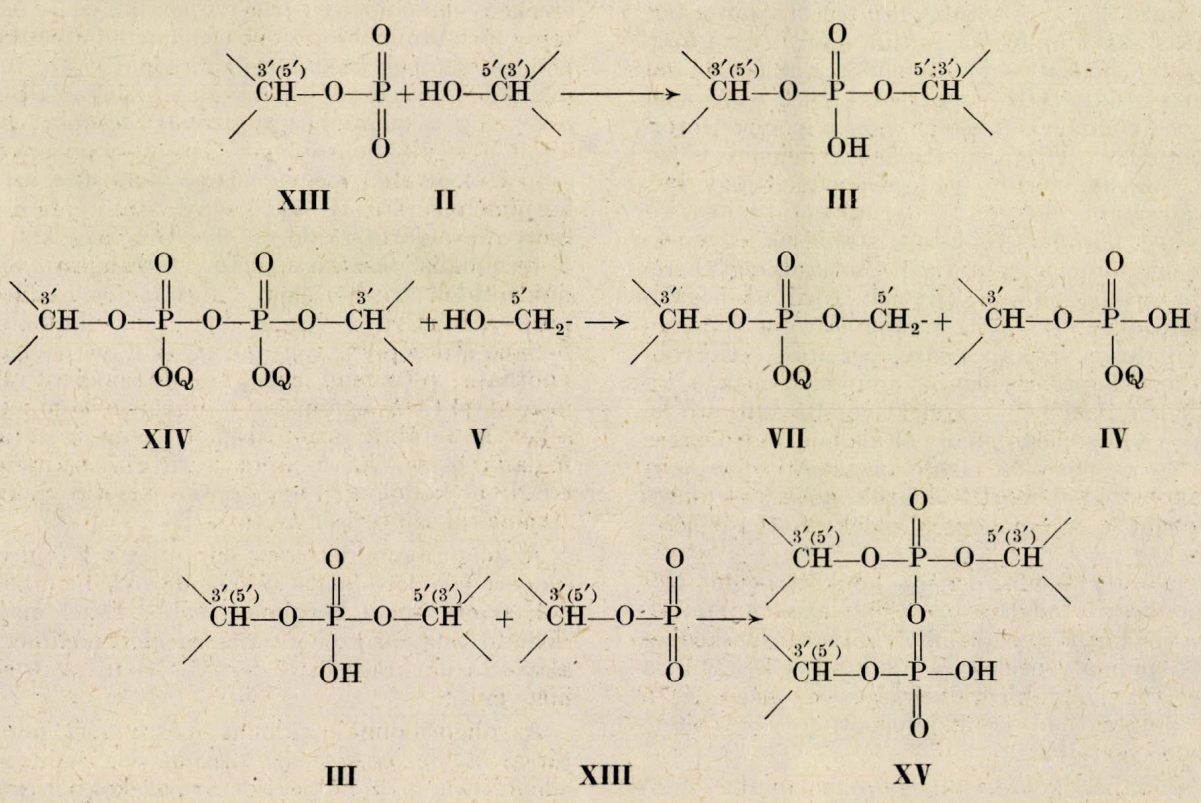
3. ábra. A Khorana-féle oligodezoxiribonukleotidszintézisek leggyakrabban használt monomer komponensei

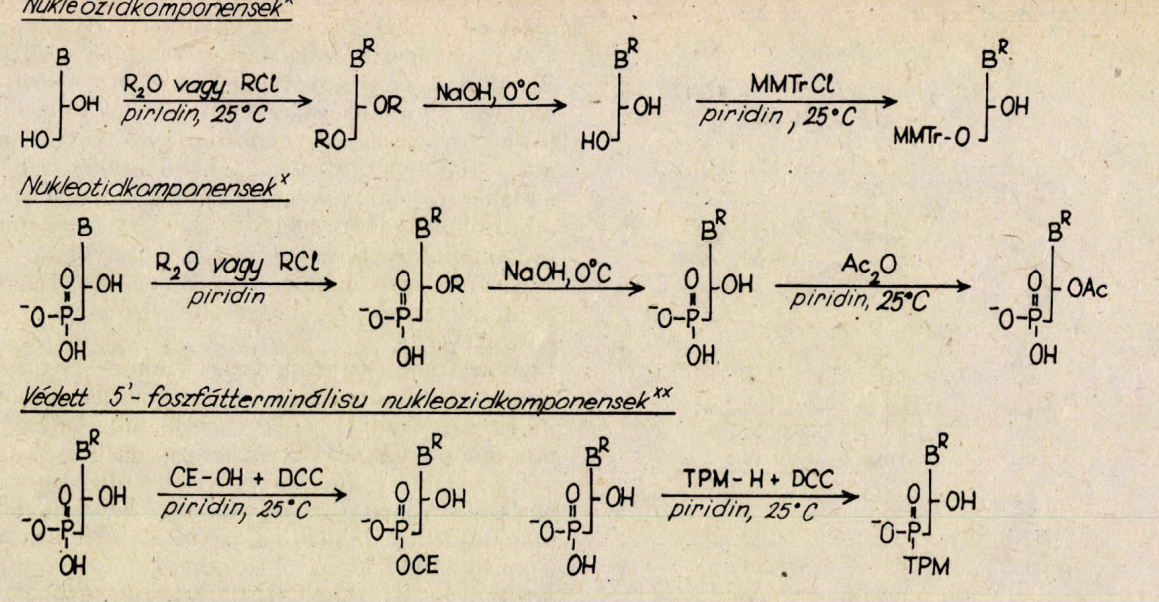
mok rohamosan csökkennek. Emiatt ezt a módszert a 10—12-nél nagyobb tagszámú oligonukleotidok szintézisére nem érdemes használni. A diészter-módszer korlátozott alkalmazhatósága elsősorban a **III** és a **XIII** között bekövetkező, első lépésben a **XV** pirofoszfátszármazékot eredményező gyors átalakulásnak a következménye [18]. A triészter-módszer alkalmazásakor viszont — az internukleotid-kötés savas hidrogénatomjának távolléte miatt — ez az átalakulás nem következhet be, így a mellékreakciók kiküszöbölődnek, következésképp a hozamok is jóval nagyobbak. *Narang* és munkatársainak következetes vizsgálatai nyomán a triészter-módszerrel ma már 30—50-es tagszámú polinukleotidok racionális szintézise is megvalósítható [20].

Akár a diészter-módszert, akár a triészter-módszert alkalmazzuk az internukleotid-kötések kiépítésére, adott szekvenciájú oligonukleotidot monomer egységek *lépcsőzetes* egymáshoz illesztésével, vagy előre kialakított kisebb oligomerek, ún. *blokkok* összekapcsolásával készíthetünk el. Az oligonukleotid molekulát egyaránt felépíthetjük a 3'-terminális felől az 5'-terminális felé, vagy a fordított irányban haladva függetlenül attól, hogy a *lépcsőzetes szintézist* vagy a *blokk-kondenzációt* alkalmazzuk. Az azonos blokkok többrétű felhasználhatósága, valamint az izolálás egyszerűsödése miatt a blokk-kondenzáció előnyösebb a lépcsőzetes szintézisnél, annak ellenére, hogy hozamai általában rosszabbak. A blokk-kondenzációban tehát a kapcsolások mindkét komponense oligomer, a lépcsőzetes szintézis során azonban egyikük monomer.[2]

Említettük már, hogy a komponensek mindazon csoportjait, melyek a kapcsolási reakcióban részt

[2] A dinukleozid-foszfátok szintézisének természetesen mindkét komponense monomer.





x A timidin-származékok szintézise a timidin ill. a timidin-5'-foszfát közvetlen tritilezésével ill. acetilezésével történik.

xx A timidinszármazékok szintézisének timidin-5'-foszfát a kiindulási anyaga

B	R
C	An
A	Bz
G	iB

4. ábra. A Khorana-féle oligodezoxiribonukleotidszintézisek monomer komponenseinek előállítása

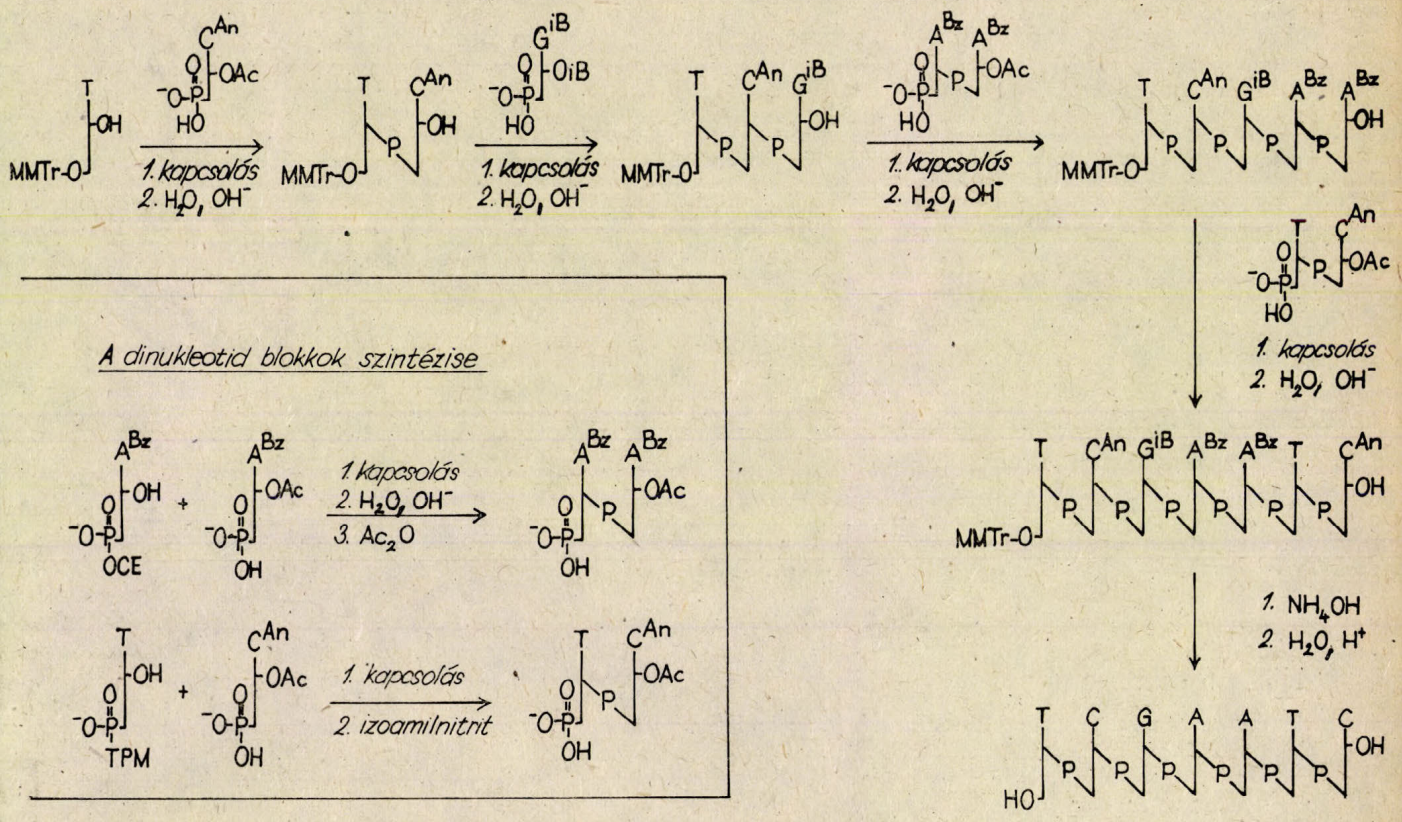
vehetnek, de részvételük nem lenne kívánatos, az internukleotid-kötés kiépítése előtt meg kell védenünk. Meg kell védenünk a nukleozid komponens 3'- (vagy 5'-) hidroxilcsoportjának a kivételével a komponensek valamennyi alkoholos hidroxilcsoportját, az adenin, a citozin és a guanin aminocsoportját, valamint a terminális foszfátcsoportot tartalmazó oligonukleotidok szintézise során a terminális foszfátcsoportot. Tudjuk már, hogy a foszfotriészter-módszerben ezenfelül a nukleotidkomponens egyik P—OH csoportjának, illetve oligomer nukleotidkomponens esetén az oligomer internukleotid—P—OH csoportjának védelmére is sor kerül. Az alkalmazott védőcsoportokat úgy kell megválasztani, hogy az internukleotid-kötés kiépítésének körülményei között stabilisak legyenek, hasításuk során a szintetizált molekula egyéb részei bántódást ne szenvedjenek, továbbá hogy a növekvő oligomer egyik terminálisáról a védőcsoport minden egyes kapcsolási lépés után — a soronkövetkező kapcsolás egyik komponensének a kialakítása érdekében — szelektíve eltávolítható legyen. Védőcsoportokként általában hidrolízissel hasítható csoportokat alkalmaznak. A védőcsoportoknak — védőcsoport feladatuk mellett — fontos szerep jut a komponensek oldékonyságnövelésében is.

Ezek után lássunk néhány konkrét példát először a diészter-módszerre. Előbb azonban tanulmányozzuk át a 2. ábrát, melyből megismerkedhetünk a polinukleotidok és alkotórészeik egyik, a szintetikus polinukleotidkémiában szokásos és a jelen dolgozatban is alkalmazott egyszerűsített ábrázolásmódjával.

A Khorana-iskola az oligodezoxiribonukleotidokat 5'-nukleotidszármazékokból és szabad 3'-hidroxilcsoportot tartalmazó nukleozidszármazékokból az 5'-terminális felől a 3'-terminális felé haladva építi **fel.** A nukleotidkomponens 3'-hidroxilcsoportját általában a lúggal hasítható acetilcsoporttal (a guanozinnál acetilcsoport helyett gyakran izobutirilcsoport a védőcsoport), míg a nukleozidkomponens 5'-hidroxilcsoportját a savérzékeny monometoxi-tritilcsoporttal védi. A heterogyűrűs aminocsoportok védelme mindkét komponens esetében különböző acilcsoportokkal történik. Adenin esetén a benzoil-, a citozinhoz a p-anizoil-, míg a guaninhez az izobutirilcsoport bizonyult a legalkalmasabbnak, amennyiben a védőcsoportok ilyetén megválasztása biztosítja azonos körülmények közötti — tömény vizes ammóniumhidroxid oldattal való — hasíthatóságukat. Az 5'-terminális foszfátcsoportot tartalmazó oligonukleotidok szintéziséhez a terminális foszfátcsoport védelmére a lúggal könnyen eliminálható β-ciano-etilcsoport, vagy az izoamil-nitrittel eltávolítható p-(trifenil-metil)-anilinocsoportot alkalmazzák [14]. A legfontosabb monomer komponenseket a 3. ábra, szintézisüket pedig a 4. ábra foglalja össze. Az 5. ábra a tirozin szupresszor t-RNS-at kódoló gén egy heptanukleotid szekvenciájának a szintézisét mutatja be.

Az oligoribonukleotidok szintézise a 2'-hidroxilcsoport jelenléte miatt az oligodezoxiribonukleotidok szintézisénél körülményesebb. Ezzel magyarázható, hogy az ezen a területen elért eredmények alaposan elmaradnak a dezoxi-sorban elért eredményektől.

Az oligoribonukleotidokat *Khorana* és munkatársai a dezoxi-sorban alkalmazott módszerrel ellentétben — 3'-nukleotidszármazékokból és szabad 5'-hidroxilcsoportot tartalmazó nukleozidszár-

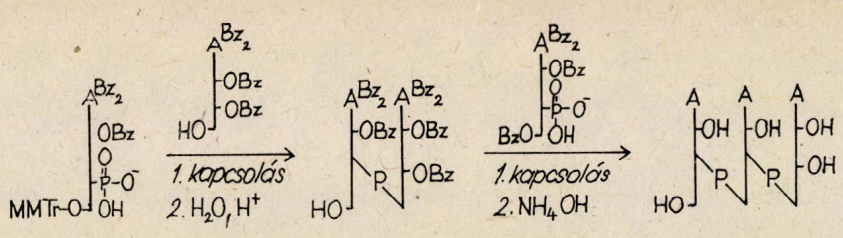


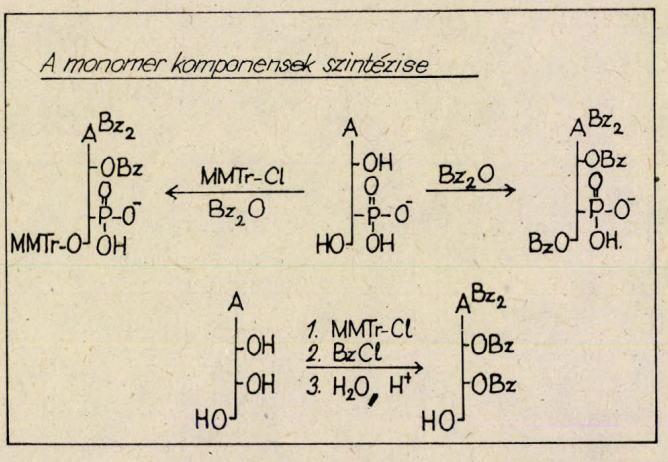
5. ábra. A tirozin szupresszor-t-RNS-at kódoló gén egy heptanukleotid szekvenciájának Khorana szerinti szintézise

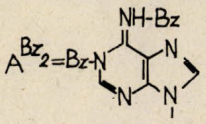
mazékokból — a 3′-terminális felől az 5′-terminális felé haladva építik fel. A 64 lehetséges triribonukleozid-difoszfátot ezen elv alapján egy monomer nukleozidkomponensből és két monomer nukleotidkomponensből szintetizálják [6]. A szintézis menetét a monomer komponensek előállításával együtt az adenilil(3′—5′)adenilil(3′—5′)adenozin példáján szemléltetjük (6. ábra).

Ikehara és munkacsoportja a Khorana-módszerhez hasonlóan szintetizálja az oligoribonukleotidokat, ők azonban általában az 5′-terminális felől a 3′-terminális felé haladva építik fel a láncot. Ezt a 3′-terminálison védett foszfátcsoportot tartalmazó nukleozidkomponensek alkalmazásával érik el. A foszfátcsoport védelmére az izoamilnitrittel semleges pH-n eltávolítható p-anizil-amidátcsoportot alkalmazzák. A többi védőcsoport hasonló a Khorana-módszernél alkalmazottakhoz. A 7. ábra az élesztő alanin-t-RNS egy hexanukleotid szekvenciájának az Ikehara-módszer szerinti szintézisét, valamint az aromás amidátcsoporttal védett terminális foszfátcsoportot tartalmazó származékok előállítását mutatja be.

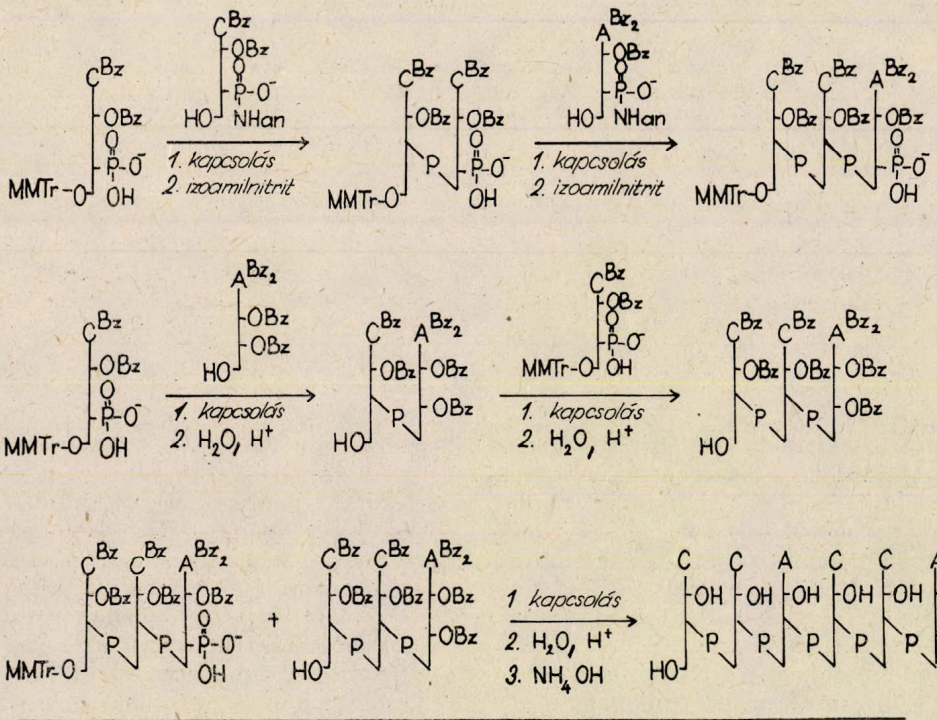
A triészter-módszer alkalmazására egyetlen jellemző példát mutatunk be, mely a módszer eddig legtökéletesebb változata és egyben a jelenleg leghatékonyabb oligonukleotidszintézis. Kidolgozására *Narang* és munkatársai révén a dezoxi-sorban került sor [15—17, 20]. Ennél az ún. *módosított triészter-módszer* alkalmazása során a 3′-nukleotid-

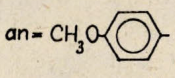




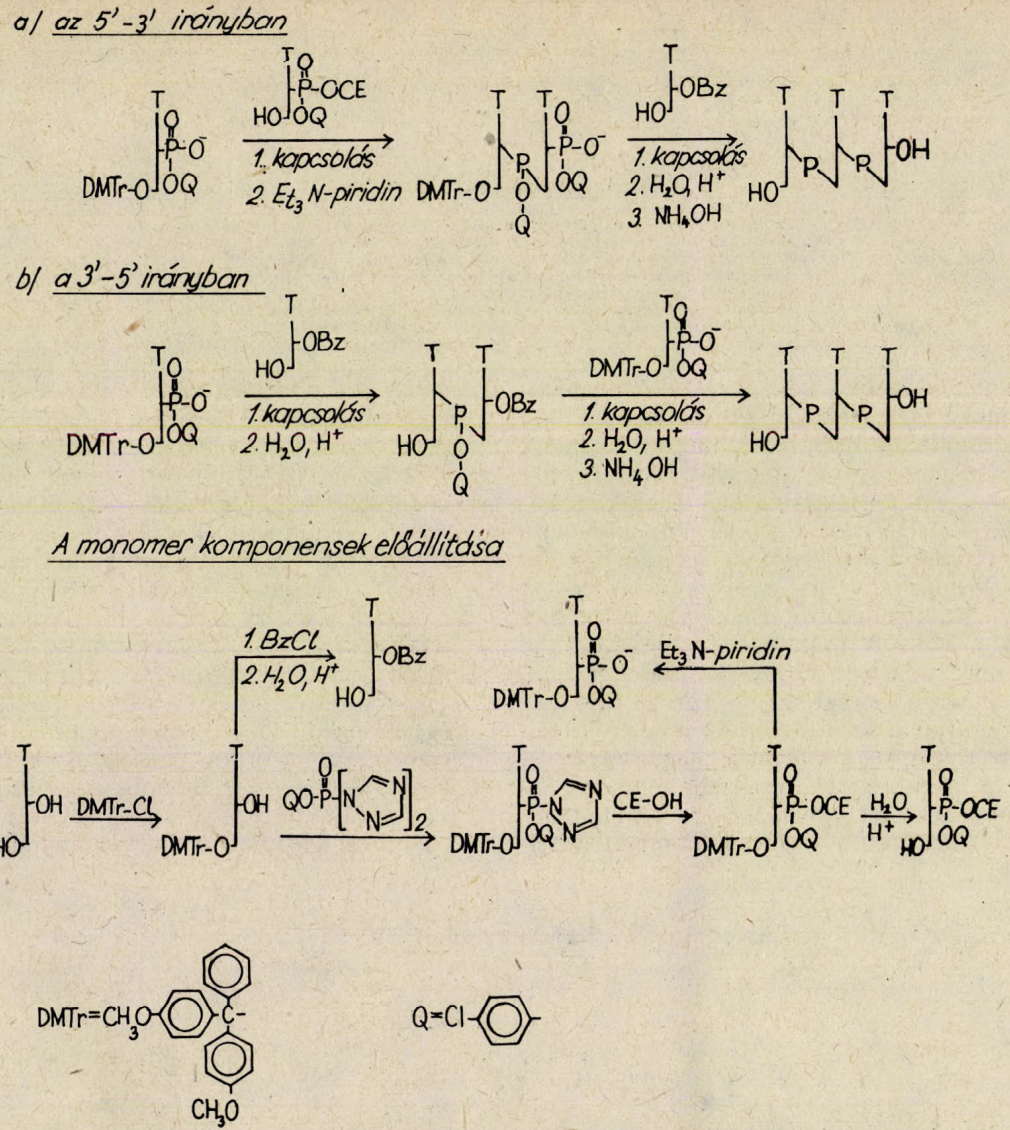


6. ábra. Az adenilil(3′—5′)adenilil(3′—5′)adenozin Khorana szerinti szintézise



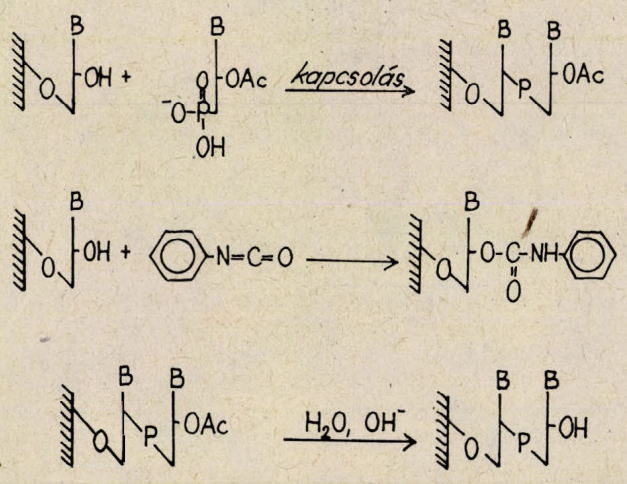


7. ábra. Az élesztő alanin-t-RNS egy hexanukleotid szekvenciájának Ikehara szerinti szintézise



8. ábra. A timidilil(3'—5')timidilil(3'—5')timidin szintézise a módosított triészter-módszerrel

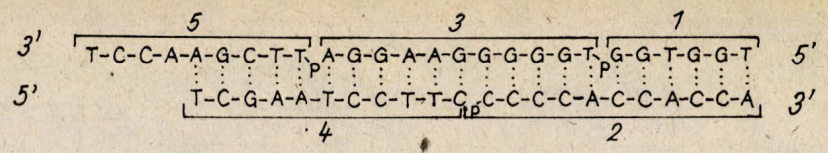
komponens egyik P—OH csoportját a lúggal hasítható p-klór-fenilcsoporttal, míg 5'-hidroxilcsoportját a savérzékeny dimetoxi-tritilcsoporttal védik.



9. ábra. A szilárd fázisú oligonukleotidszintézisek elve

A nukleozidkomponens 3'-hidroxilcsoportjának a védelmére lánczáró tag esetén a lúggal hidrolizálható benzoilcsoport, egyébként pedig a (p-klór-fenil)-(β-ciano-etil)-foszfátcsoport szolgál. A (p-klór-fenil)-(β-ciano-etil)-foszfátcsoportról lúgos hidrolízissel természetesen mindkét védőcsoport lehasítható, a β-ciano-etilcsoport azonban trietilamino-piridines kezeléssel a p-klór-fenilcsoport mellől szelektíve is eliminálható. Az aminocsoportok védelmére a már megismert acilcsoportokat használják, éspedig a citozin és az adenin esetén a benzoilcsoportot, a guanin esetén pedig az izobutirilcsoportot. Ezzel a módszerrel adott oligonukleotid az 5'-terminálistól a 3'-terminális felé, vagy a fordított irányban haladva egyaránt felépíthető. Ezt a kulcsanyagok szintézisével együtt a timidilil-(3'—5')timidilil(3'—5')-timidin lépcsőzetes szintézisének a példáján a 8. ábrán mutatjuk be. Blokkok összekapcsolása hasonló elv alapján történhet.

Az oligonukleotidszintéziseket többnyire vízmentes piridinben, szobahőmérsékleten hajtják

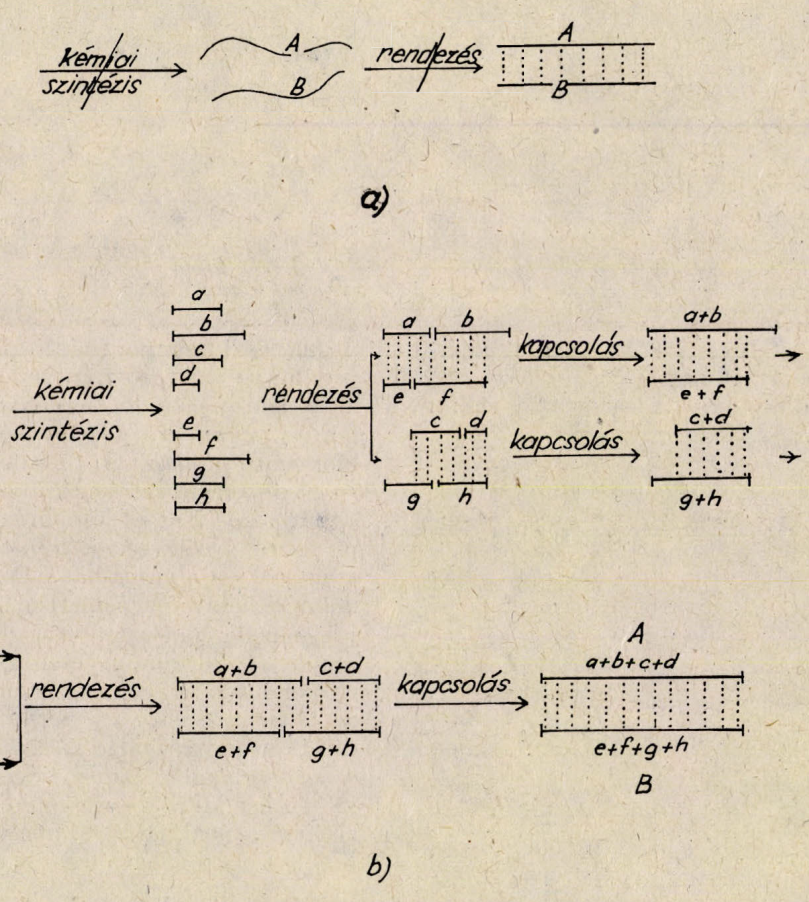


10. ábra. Kettős helikális komplexbe rendeződött oligodezoxiribonukleotid láncok

Az *1* és a *3*, a *3* és az *5*, valamint a *2* és a *4* oligonukleotidok közé az internukleotid-kötést kiépítve az Escherichia coli tirozin szupresszor-t-RNS-at kódoló gén egy részletét kapjuk [23].
Ebben az egyszerűsített ábrázolásmódban A, C, G és T az oligonukleotid láncba kötött dezoxiribonukleozidokat, a kötőjel a foszfodiészter-csoportot, *p* az 5'-terminális foszfomonoészter-csoportot, míg a három pont a bázispárok hidrogénkötéseit jelenti.

végre. A reakcióidő a DCC-s kapcsolásoknál néhány nap, szulfonsavszármazékokat használva azonban lényegesen rövidebb, általában mindössze néhány óra. A diészter-módszerhez a nukleotidkomponenst alkalmazzák, gyakran igen nagy feleslegben, a triészter-módszerhez viszont a nukleozidkomponenst használják rendesen kis feleslegben. Minden egyes kapcsolás termékét, tehát adott oligonukleotid szintézisének valamennyi intermedierjét természetesen izolálni kell. A diészter-módszer során az intermedierek izolálása, az esetek többségében, csak cellulóz alapú ioncserélőkön végrehajtott oszlopkromatográfiával lehetséges. Az ioncserélő cellulózok viszonylag kis kapacitása meghatározza a méreteket, a kromatográfia hosszadalmassága pedig nagymértékben megnöveli az adott anyag előállításához szükséges időt. Ezzel szemben a triészter-módszer intermedierjei szilikagél oszlopkromatográfiával izolálhatók, ami jelentékeny méretnövelést tesz lehetővé. Megjegyzendő, hogy a diészter-módszer dimer intermedierjei — megfelelő védőcsoportok alkalmazása esetén — egyszerű szerves oldószeres extrakcióval is elkülöníthetők. A végtermékek tisztítása mindkét módszerben ioncserélő kromatográfiával történik. A triészter-módszer elsősorban a magasabb tagszámú oligonukleotidok szintézisére előnyösebb a diészter-módszernél.

Az intermedierek izolálása rendkívüli módon egyszerűsödik, ha az oligonukleotid láncot *polimer hordozóhoz* kötötten szintetizáljuk. A polimerhez kötött intermedier ugyanis egyszerű szűréssel elkülöníthető. Így a szintézis ideje nagymértékben rövidül s lehetőség nyílik a folyamat automatizá-



11. ábra. Kettős helikális polidezoxiribonukleotidok előállításának elvi lehetőségei

lására is. Ezt az eredetileg peptidek előállítására kidolgozott módszert az utóbbi években az oligonukleotidszintézisekre is sikerrel alkalmazzák [21, 22]. Különösen az oligodezoxiribonukleotidok területén elért eredmények figyelemre méltóak, és úgy tűnik, a módszer rövidesen a közepes tagszámú oligodezoxiribonukleotidok szintézisének egyik leghatékonyabb módszere lesz. Legjobban a vízben és poláris organikus oldószerekben, így piridinben, egyaránt duzzadó, de a reakcióelegyben oldhatatlan poliakrilamid alapú hordozók váltak be. Ezekben az ún. *szilárd fázisú szintézisekben* a kapcsolásokat — egyelőre legalábbis — a diészter-módszerrel, vízmentes piridinben, általában TPS-al végzik. Az oligodezoxiribonukleotid láncot a Khorana-módszer szerint lépcsőzetesen építik fel. A nukleozidkomponenst rögzítik a megfelelően helyettesített hordozóhoz, éspedig vagy 5′-hidroxilcsoportján keresztül éterkötéssel, vagy 5′-foszfátcsoportján át észterkötéssel, majd ehhez kapcsolják a nukleotidkomponenst, egy aminocsoportján acilezett 3′-acetil-dezoxiribonukleozid-5′-foszfát származékot. A kapcsolás természetesen sohasem kvantitatív. Ezért mielőtt a 3′-acetilcsoport szelektív lúgos hidrolízisével kialakítanák a polimeren a következő kapcsolás nukleozidkomponensét, a szabadon maradt 3′-hidroxilcsoportokat fenilizocianátra addicionáltatva megvédik. Így biztosítják, hogy a soronkövetkező kapcsolási reakcióban a nukleozidkomponensnek csak az előző kapcsolásban részt vett hányada vehessen részt. A szintézis elvét a 9. ábra mutatja be. A kapcsolások végeztével az oligomert lehasítják a hordozóról, majd az amino-védőcsoportok lehasítása előtt s azt követően is — többnyire magasnyomású folyadékkromatográfiával — alapos tisztításnak vetik alá. A termelés megfelel a foszfodiészter-módszerrel oldatban elérhető termelésnek.

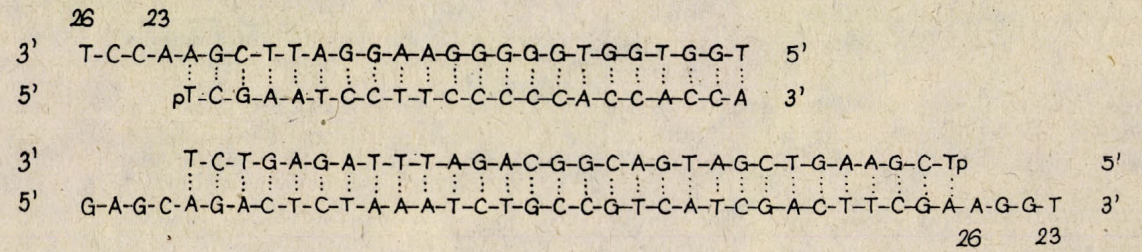
Kettős helikális polidezoxiribonukleotidok és DNS molekulák szintézise

A természetes DNS-molekulák egy közös tengely köré jobbmenetű csigavonalban egymásra csavarodott két ellentétes polaritású komplementer polinukleotid láncból *(szálból)* épülnek fel. Ezt az ún. *kettős spirált* vagy *kettős helixet* a két szál egymással szemben elhelyezkedő bázisai *(bázispárok)* között kialakuló hidrogénkötések, valamint egy szálon belül az egymás alatt és felett elhelyezkedő bázisok közötti, főleg diszperziós kölcsönhatások *(stacking interactions)* hozzávetőlegesen egyforma mértékben stabilizálják. A szerkezet csigalépcsőhöz hasonlítható, melynek a bázispárok alkotják a fokait, míg a lépcső széle a P—O—C$^{5'}$—C$^{4'}$—C$^{3'}$—O-atomok ismétlődő láncolata, az ún. *cukorfoszfát-gerinc*. A szálak ellentétes polaritása azt jelenti, hogy a két cukor-foszfát-gerincben az atomok sorrendje ellenkező irányú. A szálak komplementaritása kifejezés pedig arra utal, hogy a két szál kölcsönösen meghatározza egymás bázissorrendjét, amennyiben stabilis helix kizárólag adenin-timin (A-T) és citozin-guanin (C-G) bázispárokból képződhet.

A komplementer oligonukleotid láncok megfelelő körülmények között (5—10 °C, Mg^{2+} ionok jelenlétében) spontán a kettős helikális szerkezetbe rendeződnek; akár több, egymást részlegesen, legalább négy-hat nukleotid hosszúságban átfedő oligonukleotid is kettős helikális komplexet alkothat (10. ábra). A komplementer láncokban tehát megvan a törekvés a kettős helikális szerkezetbe való rendeződésre. Könnyű belátni azonban, hogy a rendeződés valószínűsége a láncok hosszúságának növekedésével szükségszerűen csökken.

A természetes DNS-molekulák kettős helikális szerkezetéből következik, hogy a kémiai szintézis önmagában nem lehet képes e molekulák előállítására. Megoldásra csak akkor számíthatunk, ha a kémiai szintézist össze tudjuk kapcsolni a komplementer polinukleotid láncok kettős helikális szerkezetbe való spontán rendeződési készségével. Erre elvben két lehetőség kínálkozna. Az első (11a ábra) a két komplementer szál (A + B) kémiai szintézise majd kettős helikális szerkezetbe rendezése, elvi és gyakorlati lehetetlenség, hiszen egyrészt a DNS-molekulák komplementer szálai sokkal hosszabbak annál, semhogy spontán a természetes szerkezetbe rendeződnének, másrészt egyelőre a legfejlettebb kémiai módszerekkel is a szükségesnél lényegesen rövidebb, „mindössze" 30—50 tagszámú polidezoxiribonukleotidok szintetizálhatók. Ezen az elven elkészíthetők azonban rövid kettős helikális DNS darabok. Közülük eddig a leghosszabb az Escherichia coli laktóz operátor gén egy huszonegy bázispárból álló részlete volt. Mindkét szál a foszfotriészter-módszerrel készült.

A másik út (11*b* ábra) — nevezetesen a komplementer szálak közepes tagszámú, egymást megfelelően átfedő oligonukleotidok formájában való szintézise, majd a szintetizált daraboknak lépésről lépésre a kettős helikális szerkezetbe történő rendezése s ezt követő összekapcsolása — elvileg járható lehetőség, jelenleg azonban nem áll rendelkezésünkre olyan kémiai módszer, mellyel a kettős helikális szerkezetbe rendezett oligonukleotidok



12. ábra. Az Escherichia coli tirozin szupresszor-t-RNS-at kódoló gén két kettős helikális szerkezetű szintetikus oligonukleotidintermedierje

között az internukleotid-kötést kiépíthetnénk. Ez egyelőre csak enzimatikus úton, éspedig a polinukleotid-ligázzal oldható meg. A polinukleotid-ligáz a kettős helikális szerkezetbe rendezett 5′-foszfátterminálisu és 3′-hidroxilterminálisú oligonukleotidok között az internukleotid-kötés kiépülését katalizálja. Így a 10. ábrán látható öt kisebb oligonukleotidból kialakított kettős helikális komplexből akkor tudunk a ligázzal egyetlen kettős helikális oligonukleotidot felépíteni, ha *2*, *3* és *5* oligonukleotidok 5′-foszfátterminálissal, *1* és *4* oligonukleotidok viszont 3′-hidroxilterminálissal rendelkeznek.

A kettős helikális polidezoxiribonukleotidoknak és DNS-molekuláknak a vázolt elven alapuló szintézismódszerét *Khorana* és munkatársai dolgozták ki, és így készítették el — többek között — az első működőképes mesterséges gént [11]. Ennek a gyakorta csak „Khorana-féle génszintézis"-ként emlegetett eljárásnak [8, 11, 23] az első és egyben leghosszabb lépése a két komplementer szál közepes tagszámú (8—12), 3′, 5′-hidroxilterminálisú oligonukleotidok formájában történő kémiai szintézise. Ez a foszfodiészter-módszerrel történik. Hogy a szintetizált darabok később kettős helikális szerkezetbe legyenek rendezhetők, a két szálat úgy kell oligonukleotidokra felosztani, hogy — eltekintve egy-egy láncvégi darabtól — minden egyes oligonukleotid a komplementer szál két oligonukleotidját egyenként legalább négy-hat nukleotid hosszúságban átfedje (1., 10. ábra). Az eljárás második lépése az oligonukleotidok egy részének 5′-terminális-foszforilezése, melyet a polinukleotid-kináz enzimmel hajtanak végre. A polinukleotid-kináz az adenozin-5′-trifoszfát (pppA) γ-foszfátcsoportjának oligo- és polinukleotid láncok 5′-hidroxil-terminálisára való átvitelét katalizálja:

C—C—C—C—A—. . . + pppA
pC—C—C—C—A—. . . + ppA

A harmadik lépésben a részlegesen komplementer oligonukleotidok kisebb csoportjait kettős helikális komplexekbe rendezik, majd a ligázzal kialakítják az internukleotid-kötéseket (vö. 10. ábra).

Megjegyzendő, hogy a komplementer oligonukleotidok kettős helikális szerkezetbe való rendeződése a ligázos kapcsolás körülményei között spontán bekövetkezik. Így egyik, vagy mindkét végükön négy-öt nukleotid hosszúságú egyszálú véget *(sticky end)* tartalmazó, kettős helikális szerkezetű nagyobb oligonukleotid darabokat kapnak (12. ábra). Ezeknek a további rendezését egyszálú végeik komplementaritása teszi lehetővé. Kinázos foszforilezés, majd rendezés után e nagyobb darabokat lépésről lépésre összekapcsolva végül is a kívánt DNS-molekulához jutnak el.

Minden egyes szintetizált közti terméket s természetesen a végterméket is, gondosan analizálnak. Az analíziseket különböző enzimatikus lebontásokkal végzik. Kis mennyiségekről lévén szó, az anyagok kimutatására radiográfiás módszereket alkalmaznak, amit az tesz lehetővé, hogy az 5′-terminális-foszforilezéseket γ^{32}P, illetve γ-^{33}P jelzett adenozin-5′-trifoszfáttal végzik. A késztermé-

ket és a közti termékeket is ioncserélő oszlopkromatográfiás és gélelektroforetikus eljárásokkal gondosan tisztítják.

A kézirat beérkezett: 1979. jan. 15.

IRODALOM*

[1] *Michelson, A. M.—Todd, A. R.:* J. Chem. Soc. *1955*, 2632.
[2] *Smith, M.—Khorana, H. G.:* J. Am. Chem. Soc. *81*, 2911 (1959).
[3] *Khorana, H. G.:* Some recent developments in the chemistry of phosphate esters of biological interest. New York, Wiley + Sons, Inc. 1961.
[4] *Khorana, H. G.:* Feder. Proc. *24*, 1473 (1965).
[5] *Khorana, H. G.:* Pure Appl. Chem. *17*, 349 (1968).
Khorana, H. G.: Angew. Chem. *81*, 1027 (1969).
[6] *Lohrmann, R.—Söll, D.—Hayatsu, H.—Ohtsuka, E.—Khorana, H. G.:* J. Am. Chem. Soc. *88*, 819 (1966).
Holley, R. W.—Apgar, J.—Everett, G. A.—Marquisee, M.—Merill, S. H.—Penswick, J. R.—Zamir, A.: Science *147*, 1462 (1965).
Agarwal, K. L.—Büchi, H.—Caruthers, M. H.—
[8] *Gupta, N.—Khorana, H. G.—Kleppe, K.—Kumar, A.—Ohtsuka, E.—RajBhandary, U. L.—van de Sande, J. H.—Sgaramella, V.—Weber, H.—Yamada, T.:* Nature New Biol. *227*, 27 (1970).
Altman, S.—Smith, J. D.: Nature New Biol. *223*,
[9] 35 (1971).
Sekiya, T.—Contreras, R.—Küpper, H.—Landy,
[10] *A.—Khorana, H. G.:* J. Biol. Chem. *251*, 5124 (1976).
[11] *Belagaje, R.—Brown, E. L.—Fritz, H. J.—Ryan, M. J.—Khorana, H. G.—Gait, M. J.—Lees, R. G.—Norris, K.—Sekiya, T.—Takeya, T.—Conteras, R.—Küpper, H.:* sajtó alatt.
[12] *Ohtsuka, E.—Ubasawa, M.—Morioka, S.—Ikehara, M.:* J. Am. Chem. Soc. *95*, 4725 (1973).
[13] *Amarnath, V.—Broom, A. D.:* Chem. Revs. *77*, 183 (1977).
[14] *Agarwal, K. L.—Yamazaki, A.—Cashion, P. J.—Khorana, H. G.:* Angew. Chem. Int. Ed. Eng. *11*, 451 (1977).
[15] *Itakura, K.—Katagiri, N.—Bahl, C. P.—Wightman, R. H.—Narang, S. A.:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 7327 (1975).
[16] *Katagiri, H.—Itakura, K.—Narang, S. A.:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 7332 (1975).
[17] *Stawinski, J.—Hozumi, T.—Narang, S. A.—Bahl, C. P.—Wu, R.:* Nucleis Acids Res. *4*, 353 (1977).
[18] *Knorre, D. G.—Zarytova, V. F.:* Nucleic Acids Res *3*, 2709 (1976).
[19] *Eckstein, F.—Rizk, I.:* Chem. Ber. *102*, 2362 (1969).
[20] *Sood, A. K.—Narang, S. A.:* Nucleic Acids Res. *4*, 2757 (1977).
[21] *Narang, C. K.—Brunfeldt, K.—Norris, K.:* Tetrahedron Lett. *1977*, 1819.
[22] *Gait, M. J.:* Nucleic Acids Res. Spec. Publ. *4*, s79 (1978).
[23] *Khorana, H. G.—Agarwal, K. L.—Besmer, P.—Büchi, H.—Caruthers, M. J.—Cashion, P. J.—Fridkin, M.—Jay, E.—Kleppe, K.—Kleppe, R.—Kumar, A.—Loewen, P. C.—Miller, R. C.—Minamoto, K.—Panet, A.—RajBhandarg, U. L.— Ramamoorthy, B.—Sekiya, T.—Takeya, T.—van de Sande, J. H.:* J. Biol. Chem. *251*, 565 (1976).

*A Khorana-iskola többszáz dolgozata közül főleg az összefoglaló közleményekre hivatkozom.

РЕЗЮМЕ

В работе дан краткий обзор о различных методах химического синтеза олиго- и полинуклеотидов, и подитожены важнейшие результаты этой области.

SUMMARY

The paper gives a short account of the different methods for the chemical synthesis of oligo and polynucleotides and summarizes the main results.

Koronavegyületek

TŐKE LÁSZLÓ*
FENICHEL LÁSZLÓ*

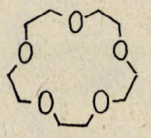
Bevezetés

Jelen összeállítás keretében olyan tématerületet ismertetünk, mely alig egy évtizedes múltra tekinthet vissza, de évek óta a tudományos érdeklődés gyújtópontjában áll. Gyakran szerepel a preparatív szerveskémiával foglalkozó folyóiratokban, de analitikai, biológiai és más tárgyú közlemények is foglalkoznak velük.

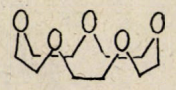
Az átmeneti fémek és kisebb mértékben az alkáli földfémek szerves molekulákkal képzett stabilis komplexei már régen jól ismertek. 1951-től kezdve írták le, hogy egyes antibiotikumok alkálifémionokkal komplexeket képeznek, e komplex ionok szerves oldószerben oldhatók, ezenkívül az élő szervezetben levő természetes membránokon képesek áthatolni. Később azt is megállapították, hogy a komplexképzés *szelektív*, pl. a káliumion legjobb komplexképzője, a valinomicin esetén a $K^{\oplus}/Na^{\oplus}$ szelektivitás metanolban nagyobb, mint 10^4.

1976-ben *Pedersen* állította elő az első olyan szintetikus ligandumokat, a koronaétereket, melyek alkálifém kationokkal komplexeket képeznek [1]. Azóta a témakörből több összefoglaló közlemény jelent meg [2, 3, 4, 5].

A koronaéterek (crown ethers) legegyszerűbb képviselői a $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ típusú ciklusos (makrociklusos) poliéterek, ahol $n \geqq 3$. Az eddig előállított vegyületekben a gyűrű tagszáma 9-től 60-ig, az oxigénatomok száma 3-tól 20-ig terjed. Jellegzetes képviselőjük az **(I)** molekula.



(I)



(II)

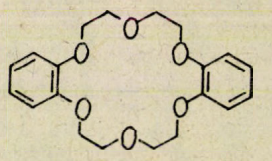
Ha az **(I)** makrociklus molekula-modelljét nem felülnézetből, hanem oldalnézetben ábrázoljuk, koronára emlékeztető képződményt **(II)** látunk. A vegyületcsoport erről kapta nevét. Az érvényben levő IUPAC nómenklatúra szerint elnevezésük körülményes. Az egyszerű szerkezetű **(I)** neve például 1, 4, 7, 10, 13-pentaoxa-ciklopentadekán.

* Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológia Tanszék.

** Mérések bizonyítják, hogy ez utóbbi esetben a komplex-stabilitási állandó csökken. A CH_2-CH_2-X-(X-heteroatom) típusú szerkezeti egység a jó komplexképzéshez szükségesnek látszik.

*** Az angol nyelvű szakirodalom gyakran nemcsak a komplexet, hanem a ligandumot is a „cryptate" elnevezéssel jelöli. A ligandumok és a komplexképző ionok egyéb elnevezése: gazda (host) és vendég (guest) vegyület, zár (lock) és kulcs (key) vegyület [21]. A cryptand és cryptat magyar megfelelője a kriptáns, illetve kriptát.

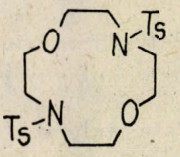
A nehézségek áthidalására, a gyakorlatban jól használható nevezéktant alakítottak ki: a gyűrű tagszámát jelző arab számhoz kötőjellel a *korona* szócskát, az utóbbihoz pedig — ugyancsak kötőjellel — a heteroatomok számát írják. Ezek szerint **(I)** neve 15-korona-5. A központi gyűrűhöz szubsztituensek, esetleg más gyűrűk kapcsolódhatnak, ezeket külön jelölik. Így **(III)** elnevezése



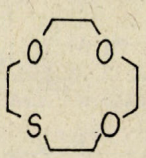
(III)

dibenzo-18-korona-6. A vegyületcsalád egyes képviselői ezen a néven szerepelnek a finomvegyszergyártó cégek katalógusában is.

Az oxigéntartalmú makrociklusokon kívül olyan egyéb koronavegyületeket is szintetizáltak, melyekben az oxigénatomokat részben vagy teljesen nitrogén [6], kén [7], foszfor [9], vagy szén** [8] helyettesíti **(IV, V)**.

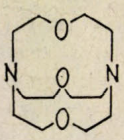


(IV)

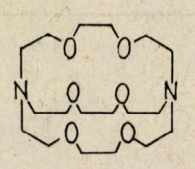


(V)

Aminopoliéterekből kiindulva lehetőség nyílik makrobiciklusos [10] és makrotriciklusos [11] vegyületek előállítására is. A vegyületeket szintetizáló *Lehn* és munkatársai a molekulákat „cryptand" komplexeiket „cryptat" néven nevezték el***. Annak megfelelően, hogy a két hídfő nitrogén között hány heteroatom foglal helyet, a **(VI)** és **(VII)** molekulákat 1.1.1-, ill. 2.2.2-cryptandnak nevezik.



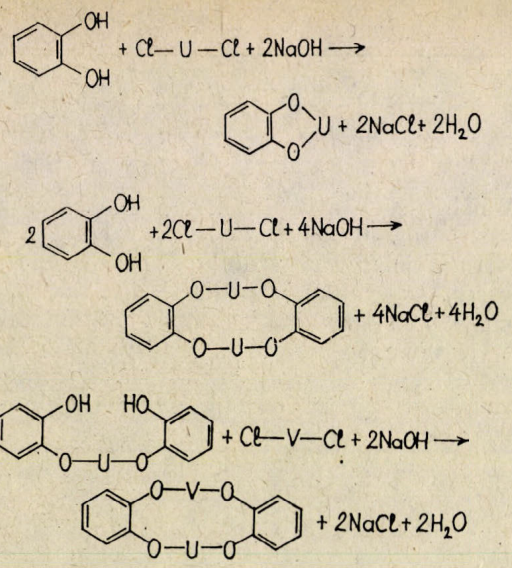
(VI)



(VII)

Amíg a koronaéterek lényegében kétdimenziós kiterjedésű molekulák, a makropoliciklusos vegyületek háromdimenziós, térbeli képződmények. Ennek a komplexképzésben van jelentősége.

Az eddig felsorolt makrociklusokon kívül, számtalan szubsztituált származékukat is leírták. Pil-



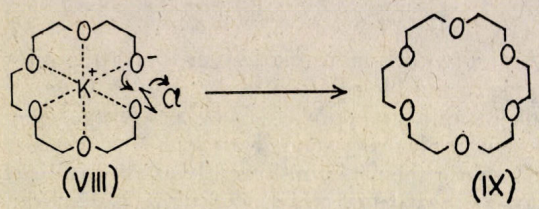
1. ábra. Benzo-koronavegyületek szintézise

lanatnyilag a legnagyobb preparatív jelentősége az oxigén-koronaétereknek van, ezek közül is a szubsztituálatlan molekuláknak (12-korona-4, 15-korona-5, 18-korona-6), továbbá két helyettesített származéknak, a dibenzo-18-korona-6 és diciklohexil-18-korona-6-nak.

A koronaéterek előállítása

Az oxigén heteroatomot tartalmazó koronaétereket általában a *Williamson* féle éterszintézis különféle változataival állítják elő, amelynek során az egyik reakciópartner valamilyen diol(sója), a másik reagens α, ω-bisz-halogén-, vagy -tozilátszármazék. Aromás gyűrűt tartalmazó koronaéterek előállítását mutatja be az 1. ábra [12], melyben csak az n nagyságában különböző U és V — $(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2$ — típusú láncot jelent. A koronaéterképződés több, egymást követő szubsztituciós reakció eredménye. Hogy ennek során a reagensek lineáris molekulát eredményező ütközéseinek számát csökkentsék, sok esetben kénytelenek nagyhígítású (0,05M) technikát alkalmazni.

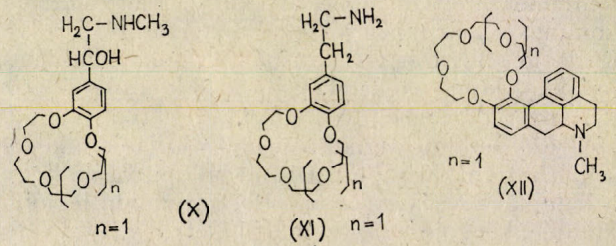
Más módszerek az ún. *templát-hatást* aknázzák ki. Ennek az a lényege, hogy a közbenső termékek is képesek alkálikationnal olyan komplexet képezni, melyben a még lineáris molekula két végén levő reagáló csoportok térbelileg közel kerülnek egymáshoz. Jó példa erre a 18-korona-6 **(IX)** *Gokel* és *Cram* [13] által kidolgozott szintézise 1,8-diklór-3, 6-dioxa-oktánból KOH jelenlétében, ahol a **(VIII)** közbenső termék a káliumion hatására gyűrűs alakzatot vesz fel.



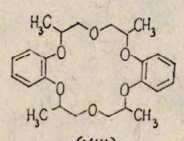
(VIII) (IX)

Hasonló elv alapján készül *Pedersen* [14] módosított eljárása szerint a dibenzo 18-korona-6 **(III)** pirokatechinből és bisz-(2-klóretil)-éterből butanolban NaOH jelenlétében. A reagensek koncentrációja 0,75 mól/l, a kitermelés 39—48%. Ugyanezek az adatok **(IX)** esetében 1 mól/l, ill. 48%.

Mint látható, a benzolgyűrűt is tartalmazó makrociklusok előállításához pirokatechinből kell kiindulni. *Vögtle* és munkatársai [15, 16] dihidroxibenzol szerkezeti elemet is tartalmazó farmakonok molekuláit választották kiinduló vegyületként, s így az adrenalinnak, a dopaminnak, és az apomorfinnak 15-korona-5-tel kondenzált származékait kapták **(X, XI, XII)**. Hasonló módon jutottak koronaéterrel kapcsolt papaverin-származékokhoz is.



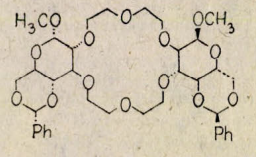
A benzolgyűrűt tartalmazó makrociklusokból különféle származékok készíthetők. Így a dibenzo-18-korona-6-ból **(III)** katalitikus hidrogénezéssel diciklohexil-18-korona-6 állítható elő [14]. Elkészíthetők ezenkívül a benzolgyűrűn szubsztituált származékok is, így a nitro-, szulfo-, halogén- és acetilszármazékok [17]. A koronaéter gyűrűben szubsztituált származékok is szintetizálhatók; pirokatechin és $[Ts\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2]_2O$ reakciójában pl. a **(XIII)** királis koronaéter keletkezik [18].



(XIII)

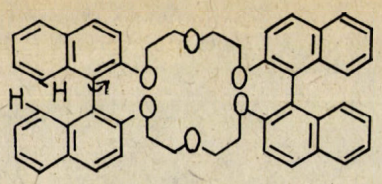
Királis koronaéterek előállításának másik módja szerint vicinális diol-komponensként különféle cukorszármazékokat használnak. Így *Stoddart* és munkatársai mannit, idit, valamint glükóz, mannóz és galaktóz származékokat reagáltattak bifunkcionális alkilezőszerekkel [19—24].

Olyan makrociklus is létezik már **(XIV)**, melyben a gyűrű két $-CH_2\text{-}CH_2\text{-}O$ egysége két glükóz molekulából származik [25, 26].



(XIV)

Axiális kiralitású a binaftil-vázat tartalmazó **(XV)** koronaéter, mert benne a naftalin gyűrűk rotációja gátolt [27, 28].

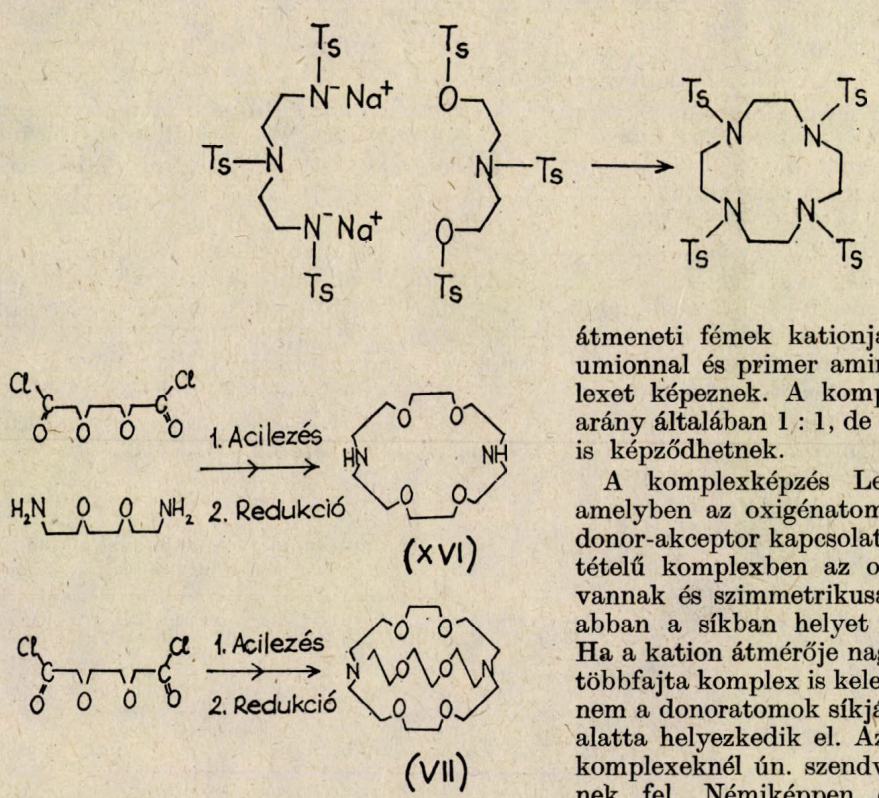


(XV)

Külön kategóriába sorolhatók a benzo-koronaéter *polimerek*. Ezeket vagy úgy állítják elő, hogy benzo-koronaétereket formaldehiddel kezelnek [29], vagy a dihidroxi-sztirolból képeznek gyűrűs poliétert és ezt polimerizálják [30]. Arra is van példa, hogy a makrogyűrűt utólag kapcsolják a hordozógyantához [31].

Végül két olyan koronaéter szintézismódot említünk meg, melyek eltérnek az eddigiektől. Az egyik eljárás [32, 33] csak etilén-oxidot felhasználva állít elő 9—33 gyűrűtagszámú szubsztituálatlan ciklusokat. Japán szerzők módszerével helyettesített koronaéterek is előállíthatók: megfelelő szubsztituált polietilénglikol egyik hidroxilját *p*-toluolszulfonsav-, vagy metánszulfonsav-kloriddal acilezik, majd a keletkező fél-észtert egyben ciklizálják is [34]. A kiinduló polietilén-glikol előállításához többek között ugyancsak etilén-oxidot használnak fel.

Hasonló elvek szerint állítják elő az oxigéntől különböző heteroatomokat tartalmazó makrociklusokat is. A már említett tetraaza-makrociklus **(IV)** szintézisét mutatja be az 1. egyenlet [6]. Egy makrotriciklus szintézisét pedig a 2. ábra szemlélteti [10].



2. ábra. 2.2.2-kriptáns szintézise

A koronaéterek tulajdonságai

Fizikai tulajdonságok

A szubsztituálatlan koronaéterek szobahőfokon színtelen, viszkózus folyadékok vagy alacsonyan olvadó szilárd anyagok. A kisebb gyűrűtagszámú vegyületek vízben és szerves oldószerekben oldódnak. Vákuumban desztillálhatók.

A kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó poliéterek (benzo-korona vegyületek) színtelen kristályos vegyületek. Szobahőfokon vízben oldhatatlanok, rosszul oldódnak alkoholokban, jól oldódnak metilén-dikloridban és kloroformban. A dibenzo-18-korona-6 380 °C-on, oxigén távollétében desztillálható.

Toxicitás

Az eddig szintetizált koronavegyületek nagy számához képest viszonylag kevés adat áll rendelkezésre toxicitásukról, ezekből azonban úgy tűnik, hogy általában biológiailag aktívak és ezért megfelelő óvatossággal kell kezelni őket. A diciklohexil-18-korona-6 patkányokon orálisan 300 mg/kg bőrön át felszívódva 150 mg/kg dózisban halált okoz. Ennél jóval kisebb mennyiségben irritálja a bőrt és a szem nyálkahártyáit [14]. A 12-korona-4-ről kimutatták, hogy belélegezve, szájon át, továbbá bőrre jutva egyaránt erős mérgező hatást fejt ki [35]. A 18-korona-6 toxicitását kutyákon vizsgálták [36].

Komplexképzés

A koronavegyületek legfontosabb tulajdonsága, hogy alkáli- és alkáli-földfémek, nehézfémek és átmeneti fémek kationjaival, valamint ammónium-ionnal és primer aminok sóival stabilis komplexet képeznek. A komplexekben a ligandum/só arány általában 1 : 1, de 2 : 1 és 3 : 2 összetételűek is képződhetnek.

A komplexképzés Lewis-sav-bázis kapcsolat, amelyben az oxigénatomok a centrális kationnal donor-akceptor kapcsolatba lépnek. Az 1 : 1 összetételű komplexben az oxigénatomok egy síkban vannak és szimmetrikusan körülveszik az ugyanabban a síkban helyet foglaló kationt [37—39]. Ha a kation átmérője nagyobb a gyűrű méreténél, többfajta komplex is keletkezhet; ezekben a kation nem a donoratomok síkjában, hanem felette, vagy alatta helyezkedik el. Az 1 : 1 összetételtől eltérő komplexeknél ún. szendvics-szerkezeteket tételeznek fel. Némiképpen eltérő az ammóniumsó-komplexek szerkezete, itt az eddigieken túlmenően

hidrogénkötések szerepét is számításba kell venni [40].

A kristályos komplexeket úgy állítják elő, hogy a komponenseket közös oldószerben feloldják, vagy két egymással nem elegyedő oldószerben hozzák őket össze, esetleg olyan közegben, amelyikben csak az egyik komponens oldódik. A legtöbb szilárd komplex sófelesleg jelenlétében vízben stabilis, tiszta vízben általában disszociálódnak.

A szilárd komplexeken kívül nagy jelentősége van az oldatban képződő komplexeknek, mert ilyen alakban sószerű vegyületek, mint pl. $KMnO_4$ [41], $NaMnO_4$ [42], KOH [14] stb. feloldhatók apoláris oldószerekben, pl. benzolban. A komplex oldódását különleges szerkezete biztosítja: kifelé lipofil jellegű, a gyűrű belseje viszont hidrofil, így kötődhet meg a kation. A kation és a hozzá tartozó anion a koronaéter gyűrű közbejöttével laza ionpárt képez. Miután az aniont szolvátburok sem veszi körül, s a kationtól is el van választva, ,,meztelen'' (naked) anionként létezik. Ezek az anionok számos reakcióban sokkal reakcióképesebbnek bizonyulnak, mint vizes oldatban. Az anorganikus sók apoláris oldószerekben történő oldását (szolubilizálását) az anion minősége is befolyásolja; ,,kemény'' anionokat (fluorid, szulfát) tartalmazó sók rosszabbul, ,,lágy'' anionokat (jodid, tiocianát, pikrát) tartalmazók jobban oldódnak.

Komplex-stabilitási állandó. Az oldatban végbemenő komplexképzés erősségének mértékét a komplex-stabilitási állandó (K_s) fejezi ki:

$$M^{\oplus} + C \overset{K_s}{=} CM^{\oplus}$$

ahol $M^{\oplus}$ a szabad kation, C a koronaéter, $CM^{\oplus}$ a komplex. A K_s értéknek általában a logaritmusát adják meg. A stabilitási állandó meghatározására vezetőképességi és ionszelektív elektródokkal végzett potenciometrikus titrálás [43], UV spektroszkópiás [44] és ammóniumsók esetén NMR spektroszkópiás módszerek alkalmasak [45].

A komplexek szelektivitása. Ha az egyes kationok különböző gyűrűméretű koronaéterekkel képzett komplexeinek $\log K_s$ értékeit összehasonlítjuk, megállapíthatjuk, hogy minden ionnak egy optimális gyűrűméret felel meg; ez nátriumionnál 15—19, káliumionnál 18 és ceziumionnál 18—21-es tagszám. Ha viszont adott koronaéter különböző kationokkal alkotott komplexeinek stabilitását vizsgáljuk, megállapítható, hogy az a komplex a stabilisabb, melynek ionátmérője közel áll a koronaéter gyűrű átmérőjéhez. Ezt szemlélteti az 1. táblázat (A 18-korona-6-molekulák belső gyűrűátmérője 2,6—3,2 Å [3].) Szerves oldószerben, így pl. metanolban lényegesen nagyobbak a stabilitási állandó értékei és egyben a szelektivitás is megnő; így pl. a diciklohexil-18-korona-6 káliumionnal képzett komplexének $\log K_s$ értéke 6,0, míg a nátriumionos komplexé 4,1 [46]. Kétségtelen összefüggés van tehát a koronaétergyűrű belső átmérőjének és a kationátmérőnek aránya, valamint a komplex stabilitása között, ezt azonban nem szabad abszolutizálni. A stabilitási sorrendet befolyásolhatja az oldószer szolvatáló ereje [47], továbbá

1. táblázat

Diciklohexil-18-korona-6 komplexek stabilitási állandója vizes oldatban [3]

Kation	Ionátmérő (Å)	$\log K_s$
$Li^{\oplus}$	1,28	0,6
$Na^{\oplus}$	1,93	1,7
$K^{\oplus}$	2,66	2,2
$Rb^{\oplus}$	2,96	1,5
$Cs^{\oplus}$	3,66	1,2
$NH_4^{\otimes}$	2,84	1,4
$Ag^{\oplus}$	2,93	2,3

a koronaéter gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensek is [48].

Ha a 18-korona-6 egyik oxigénatomját más heteroatomra cseréljük ki, a káliumionnal képzett komplex metanolban mért stabilitási állandója a következő sorrendben csökken: O > NR > NH > S [43].

A 18-korona-6 t-butil-tiocianáttal, kloroformos oldatban képzett komplexeit vizsgálva megállapították, hogy egy oxigénnek piridin-nitrogénatomra történő cseréje növeli, CH_2-csoporttal való helyettesítése nagy mértékben csökkenti K_s értékét [49].

A háromdimenziós ,,cryptand'' ligandumok komplexképző szelektivitása nagyobb mint a kétdimenziós makrociklusoké, hiszen előbbiek térbeli követelményekre (ionátmérő) érzékenyebbek. Megfelelő méretű ionokkal stabilisabb komplexet képeznek, mint a koronaéterek (2. táblázat) [46].

Más jellegű szelektivitást tesz lehetővé a koronaéterek *kiralitása*. Az optikailag aktív diolokból készített királis koronaéterek aminsó-enantiomerekkel, mint pl. α-fenil-etil-ammónium-hexafluorofoszfáttal differenciáltan képeznek komplexet [20, 21].

Jelentős királis differenciálás érhető el a *Cram* [27, 50, 51] által szintetizált binaftil-20-korona-6-származékokkal **(XV)**. Az optikailag tiszta, *S,S*-koronaéter 2 : 1 arányban előnyben részesíti a komplexképzésben a fenil-etilamin só *R*-enantiomerjét az *S*-antipódussal szemben, amikor vizes oldatból kloroformmal extrahálják. Hasonló jelenség figyelhető meg aminosav-észter-sók királis differenciálásában is [52, 53]. Ha a módszert folyadékkromatográfiával kombinálják, teljes reszolválás érhető el. Oszlopkromatográfiás reszolválásra használhatók a hordozógyantákhoz kötött binaftil-koronaéterek [31, 54, 63].

2. táblázat

Kriptátkomplexek stabilitási állandója vizes oldatban [46]

Ligandum	$\log K_s$				
	$Li^{\oplus}$	$Na^{\oplus}$	$K^{\oplus}$	$Rb^{\oplus}$	$Cs^{\oplus}$
211	4,3	2,8	2	2	2
221	2,5	5,3	3,94	2,55	2
222	2	3,9	5,3	4,35	2

A szelektivitás megint más formája a koronaéterek azon tulajdonsága, hogy különféleképpen segítik elő az egyes kationok folyadékmembránon keresztül történő transzportját. A folyamat két részből áll: az alkálikation átmenetele komplexképzés közben a vizes fázisból a vízzel nem elegyedő szerves (pl. kloroformos) fázisba, majd onnan, a komplex elbomlása közben újabb vizes fázisba. A koronaéter a szerves fázisban van oldva. Az ilyen folyamatban lényeges különbség mutatkozhat pl. a kálium- és nátriumion transzportja között. A jelenség egyes gyűrűs antibiotikumok azon képességére emlékeztet, hogy befolyásolni képesek a sejtmembránon keresztül lejátszódó iontranszportot [2, 55].

Koronavegyületek felhasználása

A szerves preparatív gyakorlatban történő legfontosabb felhasználásuk szolubilizáló, vagyis azon a hatásukon alapul, hogy szervetlen sókat apoláris oldószerben kisebb-nagyobb mértékben fel tudnak oldani. A lipofil burokkal körülvett kationt ellenionként kísérő „meztelen" anionnak bázicitása és nukleofilitása egyaránt fokozott. Ilyen reakcióképes anionokkal számos olyan reakciót írtak le, melyek koronák felhasználása nélkül meg sem valósíthatók, vagy csak gyenge kitermeléssel és erőteljes körülmények között; közülük néhányat a (2-19) egyenletekkel szemléltetünk az alábbiakban. (A DC rövidítés az egyenletekben a diciklohexil-18-korona-6 katalizátort, **IX** a 18-korona-6 vegyületet jelenti.)

3. táblázat

Koronaéterek alkalmazása fázistranszfer reakciókban

Nukleofil szubsztitúciós reakciók

$$C_6H_5CH_2Cl + KF \xrightarrow{IX} C_6H_5CH_2F\ [69] \quad (2)$$

$$R{-}CO{-}Cl + KF \xrightarrow{IX} R{-}CO{-}F\ [69] \quad (3)$$

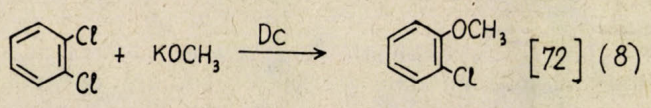
$$C_6H_5CH_2Cl + KCN \xrightarrow{IX} C_6H_5CH_2CN\ [70] \quad (4)$$

$$(CH_3)_3SiCl + KCN \xrightarrow{IX} (CH_3)_3SiCN\ [70] \quad (5)$$

$$CH_3(CH_2)_6CH_2OTs + KI \xrightarrow{DC} CH_3(CH_2)_6CH_2I\ [71] \quad (6)$$

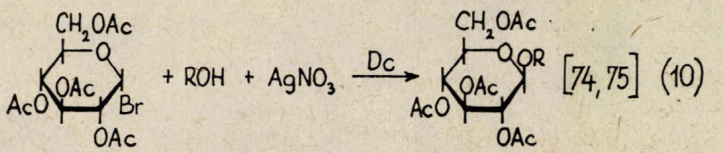
$$CH_3(CH_2)_2CH_2OBs + KBr \xrightarrow{DC} CH_3(CH_2)_2CH_2Br\ [72] \quad (7)$$

Alkilező reakciók



[72] (8)

$$CH_3CO_2K + CH_3(CH_2)_5CH_2Br \xrightarrow{IX} CH_3CO_2CH_2(CH_2)_5CH_3\ [73] \quad (9)$$



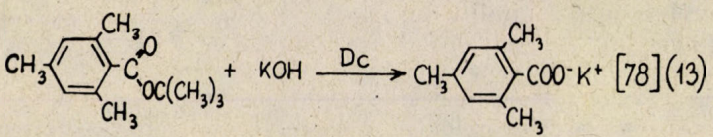
[74, 75] (10)

Reakciók kálium-szuperoxiddal

$$CH_3(CH_2)_6CH_2Br + KO_2 \xrightarrow[DMSO]{IX} CH_3(CH_2)_6CH_2OH\ [76] \quad (11)$$

$$n{-}C_6H_{13}Br + KO_2 \xrightarrow[C_6H_6]{DC} n{-}C_6H_{13}{-}O{-}O{-}C_6H_{13}\ [77] \quad (12)$$

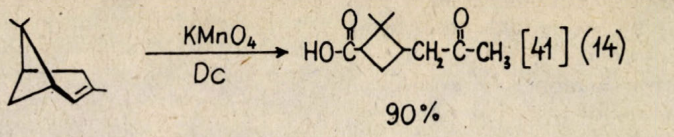
Hidrolízis

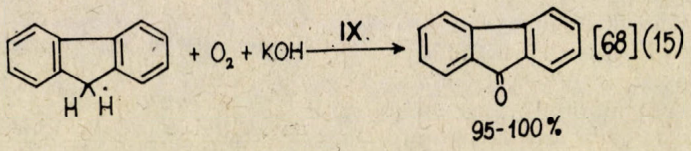


[78] (13)

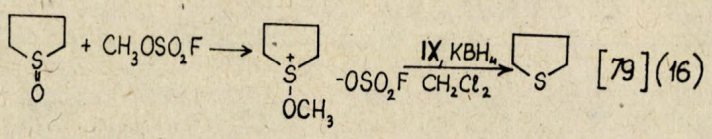
94%

Oxidáció



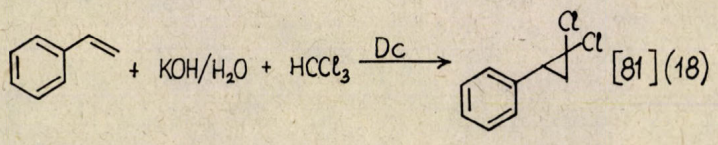


Redukció

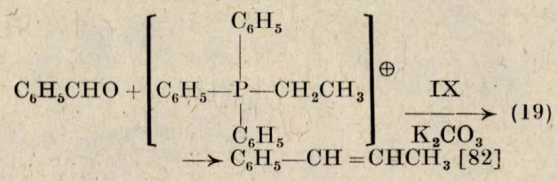


Diklórkarbén reakciók

$$HCCl_3 + H_2N{-}NH_2 + KOH \xrightarrow{IX} CH_2N_2\ [80] \quad (17)$$



Wittig reakció



A koronavegyületek másik preparatív alkalmazása az ún. „kationhatáson" alapul: mindazon reakciókban, melyekben nemcsak a nukleofil reagens játszik szerepet, hanem a hozzá tartozó kationnak katalitikus hatása is van, befolyásolhatják a folyamat irányát [56, 57], a termékelegyek konformer arányát [58], továbbá etilénoxid alkálifém-hidroxiddal katalizált oligomerizációjában a termék-eloszlást [59].

Reszolválásra történő alkalmazásukat már említettük.

Ígéretes az analitikai hasznosításuk is az ionszelektív elektródokban [59—62].

A koronaéterek gyógyászati felhasználásáról ezideig nem tudunk, de ilyen irányú kísérletek folyamatban vannak [15, 16, 64]. Az is ismeretes, hogy szulfonamidok szerves oldószerben való oldékonyságát 18-korona-6 hozzátéttel javítani lehet [65].

Végül itt említjük meg, hogy széles körű kísérletek folynak szintetikus enzimmodellek előállítására, melyeknek a komplexképzés, kiralitás és katalitikus centrum hármas követelményét kell kielégíteni. Merkaptocsoportokat tartalmazó királis koronaéterekkel sikerrel valósították meg α-aminosav-*p*-nitrofenilészter-sók enantioszelektív átészteresítését [66, 67].

A koronaéterek alkalmazási területe tehát széles körű, meg kell azonban jegyezni, hogy minden területen igen erős versenytársakat kaptak a kriptát komplexet képező háromdimenziós makropoliciklusok, továbbá az újtípusú nyíltláncú poliéter-vegyületek képviselőiben [83, 84].

A kézirat beérkezett: 1978. okt. 9.

IRODALOM

[1] *Pedersen, C. J.:* J. Am. Chem. Soc. *89*, 2495 (1967).
[2] *Christensen, J. J.—Hill, J. O.—Izatt, R. M.:* Science. *1974*, 459
[3] *Pedersen, C. J., Frennsdorff, H. K.:* Angew. Chem. *84*, 16 (1972).
[4] *Gokel, G. W.—Durst, H. D.:* Synthesis *1976*, 168.
[5] *Vögtle, F.—Weber, E.:* Kontakte Merck *1977*, (1) 11.
[6] *Richman, J. E.—Atkins, T. J.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 2268 (1974).
[7] *Bradshaw, J. S.—Hui, J. Y. K.:* J. Heterocycl. Chem. *11*, 649 (1974).
[8] *Helgeson, R. C.—Timko, J. M.—Cram, D. J.:* Am. Chem. Soc. *96*, 7380 (1970).
[9] *Parles, J. E.—Wagner, B. E.—Holm, R. H.:* J. Am. Chem. Soc. *92*, 3500 (1970).
[10] *Dietrich, B.—Lehn, J. M.—Sauvage, J. P.:* Tetrahedron Lett. *1974*, 1055.
[11] *Gráf, E.—Lehn, J. M.:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 5022 (1975).

[12] *Pedersen, C. J.:* J. Am. Chem. Soc. *89*, 7017 (1967).
[13] *Gokel, G. W.—Cram, D. J.:* Org. Synth. *53*, 1878 (1973).
[14] *Pedersen C. J.:* Org. Synt. *52*, 66 (1972).
[15] *Vögtle, F.—Frensch, K.:* Angew. Chem. *88*, 722. (1976).
[16] *Vögtle, F.—Jansen, B.:* Tetrahedron Lett. *1976*, 4895.
[17] *Pedersen, C. J.:* USA szabadalom: 2, 687, 978 (1972).
[18] *Parsons, D. G.:* J. Chem. Soc. Perkin Trans. *1*, 245 (1975).
[19] *Stoddart, J. F.—Wheatly, C. M.:* Chem. Comm. *1974*, 390.
[20] *Curtis, W. D.—Laidler, D. A.—Stoddart, J. F.—Jones, G. H.:* J. C. S. Chem. Com. *1975*, 833, 835.
[21] *Curtis, W. D.—Laidler, D. A.—Stoddart, J. F.—Jones, G. H.:* J. Chem. Soc. Perkin I. *1977*, 1976.
[22] *Coxon, A. C.—Stoddart, J. F.:* Carbohyd. Res. *44*, C1 (1975).
[23] *Coxon, A. C.—Stoddart, J. F.:* J. Chem. Soc., Perkin I. *1977*, 767.
[24] *Laidler, D. A.—Stoddart, J. F.:* Carbohyd. Res. *55*, C1 (1977).
[25] *Hain, W.—Lehnert, E.—Röttele, H.—Schröder, G.:* Tetrahedron Lett. *1978*, 625.
[26] *Tőke, L.—Fenichel, L.—Bakó, P.:* Acta Chim. (Budapest) *98* (3)357(1978).
[27] *Kyba, W. B.—Koga, K.—Sousa, L. R.—Siegel, M. G.—Cram, D. J.:* J. Am. Chem. Soc. *95*, 2692 (1973).
[28] *De Jong, E.—Siegel, M. G.—Cram, D. J.:* J. C. S. Chem. Comm. *1975*, 551.
[29] *Davidova, S. L.—Barabanov, V. A.—Alumova, N. V.—Plate, N. A.:* Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR. 1975, 1441.
[30] *Smid, J.—Schach, S.—Wong, L.—Hurnley, J.:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 5932 (1975).
[31] *Dotsevi, G.—Sogah, Y.—Cram, D. J.:* J. Am. Chem. Soc. *98*, 3038 (1976).
[32] *Dale, J.:* Nyugatnémet szabadalom: 2, 523542 (1975).
[33] *Dale, J.—Daasvatu, K.:* J. C. S. Chem. Comm. *1976*, 295.
[34] *Ping-Lin, K.—Miki, M.—Okahara, M.:* J. C. S. Chem. Comm. *1975*, 551.
[35] *Leong, B. K., J.—Ts'o, T. O. T.—Chenoweth, M. B.:* Toxicol. Appl. Pharmacol. *27*, 342 (1974).
[36] *Takayama, K.—Hasegawa, S.—Sasagawa, S.—Nambu, N.—Nagai, T.:* Chem. Pharm. Bull., *25*, 3125 (1977).
[37] *Pedersen, C. J.:* J. Am. Chem. Soc. *92*, 386 (1970).
[38] *Bright, D.—Truter, M.:* J. Chem. Soc. B. *1970*, 1544.
[39] *Britht, D.—Truter, M.:* Nature. *225*, 176 (1970).
[40] *Madan, K.—Cram, D. J.:* Chem. Comm. *1973*, 482.
[41] *Sam, D. J.—Simmons, H. E':* J. Am. Chem. Soc. *94*, 4024 (1972).
[42] *Pannel, K. H.—Mc Intosh, J.:* Chem. and Ind. *1977*. 872.
[43] *Frendsdorf, H. K.:* J. Am. Chem. Soc. 93, 600 (1971).
[44] *Newcomb, M.—Timko, J. M.—Walba, D. M.—Cram, D. J.:* Am. Chem. Soc. 99, 6392 (1977).
[45] *Timko, J., M.—Helgeson, R. C.—Newcomb, R.—Gokel, G. W.—Cram, D. J.:* J. Am. Chem, Soc. *96*, 7097 (1974).
[46] *Dietrich, B.—Lehn, J.-M.—Sauvage, J.-P.:* Chemie in unserer Zeit. *7*, 120 (1973).
[47] *Wong, K. H.—Konizer, G.—Smid, H.:* J. Am. Chem. Soc. *92*, 666 (1970).
[48] *Pannel, K. H.—Yee, W.—Lewandos, G. S.—Hambrick, D. C.:* J. Am. Chem. Soc. *99* 1457 (1977).
[49] *Timko J., M.—Cram, D. J.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 7159 (1974).
[50] *Helgeson, R. C.—Timko, J. M.—Cram, D. J.:* *95*, 3023 (1973).
[51] *Gokel, G. W.—Timko, J. M.—Cram, D. J.:* J. C. S. Chem. Comm. *1975*, 394.
[52] *Moreau, P.—Pecock, S. C.—Mayer, J. M.—Cram, D. J.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 6762, 1974.
[53] *Sousa, L. R.—Hoffman, D. H.—Kaplan L.—Cram D. J.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 7100 (1974).
[54] *Cinquini, M.—Colonna, S.—Molinari, H.—Montanari, F.—Tundo, P.:* J. C. S. Chem. Comm. *1976*, 394.
[55] *Kobuke, Y.—Hanji, K.—Horiguchi, K.—Asada, M.—Nakayama, Y.—Furukawa, J.:* J. Am. Chem. Soc. *98*, 7414 (1976).
[56] *Gokel, G. W.—Gerdes, H. M.—Robert, N. V.:* Tetrahedron Lett. *1976*, 653.
[57] *Bartsch, E. A.:* Accounts. Chem. Res. *8*, 239 (1975).
[58] *Noe, E., A.—Raban, M.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 6184 (1974).
[59] *Orvik, J. A.:* J. Am. Chem. Soc. *98*, 3222 (1976).
[60] *Amman, D.—Pretsch, E.—Simon, W.:* Anal. Lett. *7*, 23 (1974).
[61] *Mascini, M.—Pallozi, F.:* Anal. Chim. Acta. *73*, 375 (1974).
[62] *Petranek, J.—Ryba, O.:* Anal. Chim. Acta. *72*, 375 (1974).
[63] *Cram, D. J.:* Nyugatnémet szabadalom: 2 713187 (1977).
[64] *Popova, V. A.—Podgornaja, I. V.—Posztovszkij, I. Ja.—Frolova, N. N.:* Him. Farm. Zsurnal. *10*, 66 (1976).
[65] *Takayama, K.—Nambu, N.—Nagai, T.:* Chem. Pharm. Bull. *25*, 2608 (1977).
[66] *Chao, Y.—Cram, D. J.:* J. Am. Chem. Soc. *98*, 1015 (1976).
[67] *Matsui, T.—Koja, K.:* Tetrahedron Lett. *1978*, 1115.
[68] *Gokel, G. W.—Durst, H. D.:* Aldrichimica Acta *9*, 3 (1976).
[69] *Liotta, C. L.—Harris, H. P.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 2250 (1974).
[70] *Zubrick, J. W.—Dunbar, B. I.—Durst, H. D.:* Tetrahedron Lett. *1975*, 71.
[71] *Cinquini, M.—Montanari, F.—Fundo, P.:* J. C. S Chem. Comm. *1975*, 393.
[72] *Sam, D. J.—Simmons, H. E.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 2252 (1974).
[73] *Liotta, C. L.—Harris, H. P.—Mc Dermott, D.—Gonzalez, F.—Smith, K.:* Tetrahedron Lett. *1974*, 2412.
[74] *Knöchel, A.—Rudolph, G.—Thiem, J.:* Tetrahedron Lett. *1974*, 551.
[75] *Knöchel, A.—Rudolph, G.:* Tetrahedron Lett. *1974*, 3739.
[76] *Valentine, J. S.—Curtis, A. B.:* J. Am. Chem. Soc. *97*, 224 (1975).
[77] *Johson, R. A.—Nidy, R. G.:* J. Org. Chem. *40*, 1680 (1975).
[78] *Pedersen, C. J.:* USA szabadalom 3, 686, 225 (1972).
[79] *Durst, H. D.—Zubrick, W.—Kieczykowski:* Tetrahedron Lett. *1974*. 1777.
[80] *Sepp, D. T.—Scherer, K. V.—Weber, W. P':* Tetrahedron Lett. *1974*, 2983.
[81] *Makosza, M.—Ludwikow, M.:* Angew. Chem. Int. Ed. *13*, 665 (1974).
[82] *Boden, R.:* Sinthesis *1975*, 784.
[83] *Tőke, L.—Szabó, G. T.:* Acta Chim. (Budapest) *93*, 421 (1977).
[84] *Tümmler, B.—Maas, G.—Weber, E.—Wehner, W.—Vögtle, F.:* J. Am. Chem. Soc. *99*, 4693 (1977).

РЕЗЮМЕ

В публикации дан литературный обзор о синтезе и комплексообразовательных свойствах, а также о возможностях практического использования соединений краунa, главным образом эфиров краунa. В связи с этим подробно изложена каталитическая роль соединений краунa в реакциях между твердой и жидкой фазами.

SUMMARY

The paper gives a short summary on the preparations and complex forming abilities of crown compounds, mostly of crown ethers and deals with their catalitic effect in solid-liquid phase transfer reactions.

A NEHÉZIPARI MINISZTÉRIUM ÉS A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETÉNEK EGYÜTTMŰKÖDÉSI MEGÁLLAPODÁSA

I.

A Nehézipari Minisztérium /továbbiakban: NIM/ vezetői abból kiindulva, hogy

- a Magyar Kémikusok Egyesülete /továbbiakban az MKE/ jelentős mértékben befolyásolja a NIM ágazati irányitása alatt álló vegyipari szakterületeken müködő müszaki-gazdasági értelmiség szemléletének kialakitását, tevékenységének szinvonalát és hatékonyságát, nem utolsó sorban a müszaki-tudományos haladás meggyorsitását,

- a NIM-re háruló feladatok minél eredményesebb megoldása érdekében szüksége van az MKE javaslattevő, biráló, döntéselőkészitő, valamint szemléletformáló és tudatositó társadalmi tevékenységére;

Az MKE vezetősége

- szem előtt tartva az egyesületi alapszabály 3. §. 3-5. pontjában foglaltakat - rendelkezésére álló anyagi, erkölcsi és szellemi eszközökkel a népgazdaság kemizálásának, a vegyipar fejlesztésének megvalósitása elősegitése terén mindenkor aktuális gazdasági feladatok megvalósitására, az alkotómunka kifejlesztésére és fokozottabb elismerésére törekszik.

A fentiek alapján a NIM és az MKE együttmüködési megállapodást kötnek. Szükségesnek tartják, hogy a megállapodást nyilvánosságra hozva annak általános irányelveit, eszközeit és módszereit a kemizálás területén dolgozó szakemberekkel megismertessék.

II.

Az együttmüködés elvi alapjai a következők:

1./ A NIM az MKE Alapszabályában megfogalmazott célkitüzések alapján indokoltnak és szükségesnek tartja, hogy a saját szervezetében és a közvetlen felügyelete alá tartozó gazdasági egységeknél dolgozó szakemberek minél nagyobb számban rendszeresen vegyenek részt az egyesületi munkában és javasolja a gazdasági egységek vezetőinek, hogy dolgozóik ezirányu törekvéseit támogassák és egyesületi érdemi munkájukat a maguk eszközeivel is segitsék elő.

2./ A NIM a személyi feltételek biztositásán tulmenően szükségesnek tartja, hogy a felügyelete alá tartozó gazdasági egységek és az MKE központi és területi szervei között is gyümölcsöző kapcsolat alakuljon ki, ezért javasolja a gazdasági egységek vezetőinek, hogy a maguk részéről ebben az irányban is tegyék meg a szükséges lépéseket. A NIM helyesli, hogy a felügyelete alá tartozó gazdasági egységek a jövőben nagyobb mértékben járuljanak hozzá az egyesületi munka anyagi megalapozásához.

3./ A NIM szükségesnek tartja, hogy az MKE a vegyipar fejlesztésének, a népgazdaság kemizálásának koncepcióját támogassa, javaslataival, kezdeményezéseivel megvalósitását elősegitse; az időszerü feladatok meghatározásában - elsősorban társadalmi birálat eszközeire támaszkodva - esetenként résztvegyen; konkrét feladatokkal kapcsolatban véleményét nyilvánitsa.

3.1 Az együttmüködés érdekében a NIM vállalja, hogy
- az MKE részére a szakmai információt biztositja;
- rendszeres tájékoztatást ad a vegyipar fejlesztésének aktuális kérdéseiről, és azokról, amelyekben az MKE segitségét igényli;

- az MKE által kialakitott javaslatokat és véleményeket az állami irányitás munkájában felhasználja, illetve azokkal kapcsolatos álláspontjáról minden esetben tájékoztatást ad;
- pályázatokat ir ki aktuális müszaki, gazdasági tevékenység elősegitésére;
- esetenkénti indokolás alapján az egyesületi munkában kitünt aktivákat jutalomban, miniszteri kitüntetésben részesiti, ill. kormánykitüntetésre terjeszti elő, szorgalmazza, hogy dolgozói a fejlesztésre vonatkozó elképzeléseket, módszereket az MKE rendezvényein előadások formájában ismertessék;
- az MKE rendezvényeit a fennálló rendelkezéseken belül esetenkénti rendezés alapján anyagilag támogatja.

3.2 Az MKE az együttmüködés érdekében vállalja, hogy

- ágazati--szervezeti felépitéstől független társadalmi-szakmai bázist biztosit a vegyipar fejlesztésére és a népgazdaság kemizálására és határterületeire vonatkozó kérdések megvitatására;
- a szakemberek alkotó javaslatait feltárja, összegezi és a NIM rendelkezésére bocsájtja;
- a müszaki társadalom közgazdasági gondolkodását segiti, erősiti;
- ismerteti a szakemberek körében a NIM által kialakitott koncepciókat, terveket, megszervezi azok vitáját. E munkában kiemelt feladatként kezeli a közép- és hosszutávu tervekkel összefüggő koncepciók kidolgozását és társadalmi birálatát;
- kezdeményezi és vállalja konferenciák, ankétok, tanácskozások, vitaülések és előadások szervezését, ellátja az ágazat információgazdálkodását;

- elősegiti a tervek végrehajtását egyrészt általánositható, jó megoldások elterjesztésével, másrészt az üzemi szervezetek aktiv munkáján keresztül;
- segitséget nyujt munkabizottsági keretekben szakértők, vagy opponensek kijelölésével célprogramok, beruházási javaslatok, előzetes elképzelések birálatához;
- megszervezi a pályázatok elbirálását;
- szakmai sajtójával támogatja az aktuális ipar- és tudománypolitikai célok népszerüsitését és realizálását;
- közvetlen kapcsolatot épit ki a vállalatokkal és ott területi csoportokat szervez.

4./ A NIM szükségesnek tartja, hogy az MKE széleskörü társadalmi propaganda munkát fejtsen ki a technika és a tudomány legujabb eredményeinek, a korszerü módszereknek és megoldásoknak ismertetésére; biztositsa a NIM és az MKE által irányitott müszaki propaganda összhangját, az oktatás szinvonalának az ipari igényekkel összefüggő állandó emelését pedig társadalmi eszközökkel segitse elő.

4.1. E feladat elősegitése érdekében a NIM

- meghatározott témákban és esetekben támogatást biztosit hazai és nemzetközi tudományos konferenciák és egyéb rendezvények szervezésére;
- gondoskodik arról, hogy a tájékoztatáshoz szükséges fontosabb hazai és nemzetközi kiadványok, információs anyagok stb. az MKE központi és vidéki szervei részére megfelelő példányszámban rendelkezésre álljanak;
- támogatást biztosit az MKE kiadványai és folyóiratai megjelentetéséhez;
- rendezvények céljára mind Budapesten, mind vidéken a saját, vagy irányitása alatt álló gazdasági egységek tulajdonában álló épületekben előadó, tanácskozó helyiséget, kiállitó termet biztosit.

4.2 Az MKE a feladat megoldása érdekében

- kezdeményezi és vállalja tanfolyamok, előadások, tanulmányutak, tapasztalatcserék, kiállítások és szakmai bemutatók szervezését, szakmai továbbképző anyagok tematikájának kidolgozását, gondoskodik szakelőadókról;
- tagságot vállal nemzetközi tudományos szervezetekben, résztvesz az ilyen bizottságok munkájában és ismerteti a tapasztalatokat;
- elősegiti hazai és külföldi szakemberek, /szakembercsoportok/ találkozóit, a hazai szakemberek külföldi tanulmányutakon való részvételére javaslatot készit a NIM számára;
- szakmai folyóiratokat ad ki, megszervezi más folyóiratok és szakkönyvek társadalmi birálatát;
- hazai és nemzetközi tapasztalatcserét szervez.

III.

Az együttmüködés technikai alapjai a következők:

1./ Az együttmüködés kiinduló alapja az MKE cselekvési programja és éves munkaterve, amelyet észrevételezésre - egyesületi jóváhagyás előtt - minden évben megküldi a NIM-nek.

2./ E megállapodás alapján együttmüködési kérdésekben a NIM részéről a Müszaki Fejlesztési Főosztály, az MKE részéről pedig a főtitkár jár el.

3./ Az együttmüködési megállapodás eredményességét a NIM és MKE vezetőség időszakonként közösen értékeli és elemzi.

B u d a p e s t, 1979. junius 8.

/ Dr. Simon Pál /
nehézipari miniszter

/ Mezey Barna /
az MKE elnöke

WEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht"
DDR—422 Leuna 3.

Leuna-licencek

szabadalmak know-how kooperáció

Sokéves tapasztalatok alapján ajánljuk Önöknek a következő, nagyhatásfokú eljárásokra vonatkozó licenceket
PAREX®-eljárások;
n-paraffinek nyerése molekuláris szűréssel;
karbamid-formaldehid-gyantaenyvek előállítása;
AREX-eljárás aromás szénhidrogének kivonására;
a Szovjetunió tudósaival létrehozott kooperáció eredménye a POLYMIR-eljárás nagynyomású polietilének előállítására.
A Leuna-licencek Önnek is előnyösek.

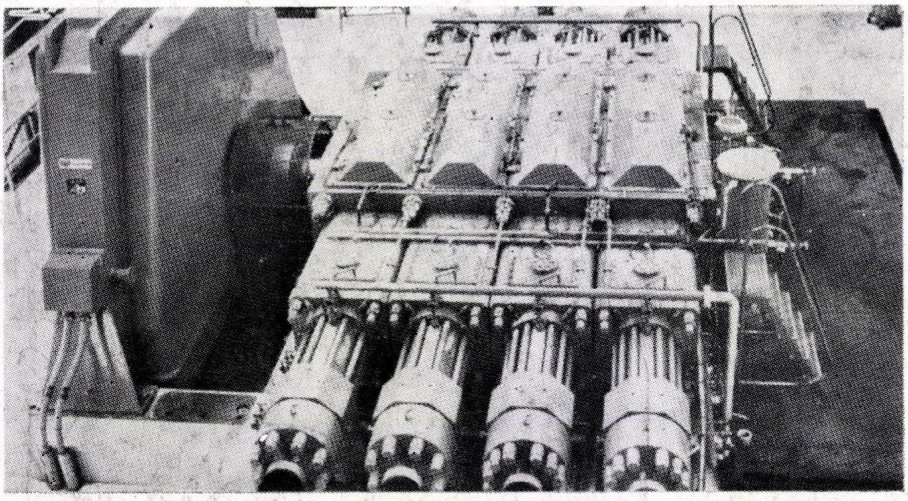
Exportálja:
INVEST EXPORT
DDR—108 Berlin
Johannes-Dieckmann-Str. 7—9.

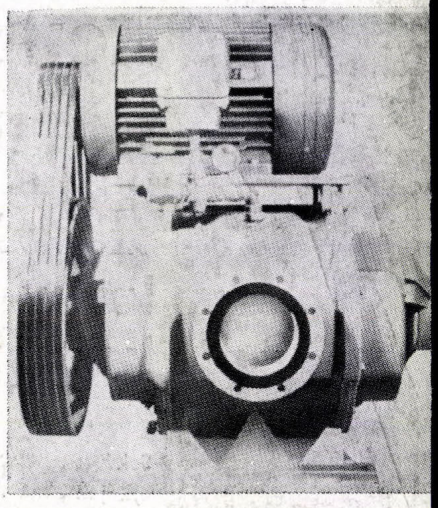


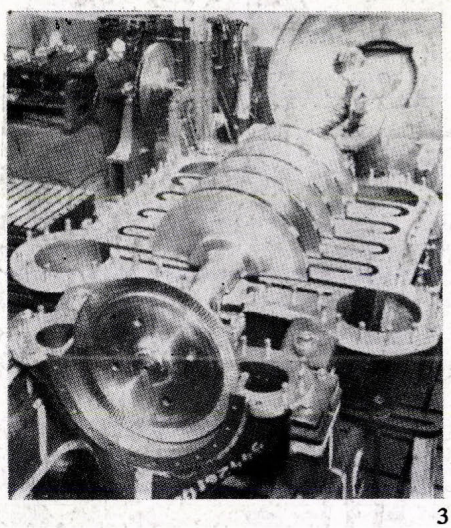
SULZER megoldja az Ön kompressziós és vákuumproblémáit

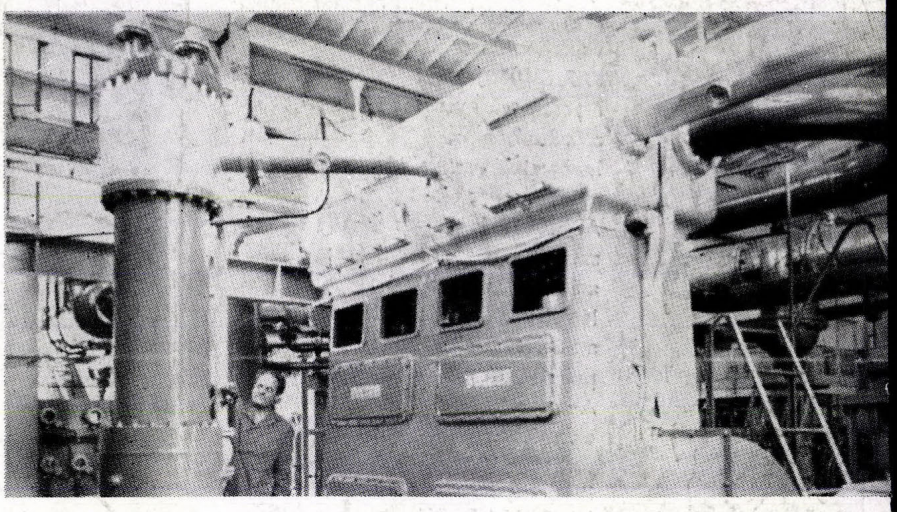
1980 JAN 7

1









3

A komresszorgyártásnak csaknem minden ágában sok évtizedes gyakorlattal rendelkezik a SULZER-csoport. A gyártási program kiterjed a dugattyús —, valamint rotációs kompresszorokra, vákuum szivatytyúkra és turbokompresszorokra. Ezeknek a gépeknek a teljesítményhatárai 10-től 1 millió m^3/óra szívóteljesítményig és 0,004 mbar vákuumtól 8000 bar túlnyomásig terjednek.

Kompresszor programunk

— Dugattyúskomresszorok normál kivitelben vagy építőkocka-rendszerrel konstruálva, levegő és az összes technikai gázok sűrítése;

— Nagynyomású dugattyús kompresszorok polietilén előállítására;

— Folyadékgyűrűskompresszorok és vákuumszivattyúk gázok és gőzök szállítására;

— Labirintdugattyúskompresszorok a dugattyú és henger közötti érintkezés nélküli tömítéssel;

— Rotációskompresszorok és forgó dugattyús fúvók sűrített levegő és vákuum előállítására az összes iparágak részére;

— Sugár- és tengelyirányú turbokompresszorok közbülső hűtéssel, vagy anélkül;

— TURBAIR vízelvonó vákuumberendezések a papír karton és cellulózgyártó gépeknek nedves szakaszain való alkalmazásra

Kérje a »Kompresszió« című közleményünket.

1 Kétfokozatú, nagynyomású dugatty kompresszor, F8 típusú, polietilén előá tására, egy pozsonyi (CSSR berendez részére Bruckhardt, Basel).

2 Folyadékgyűrűskompresszor CO_2 sű tésre, ráépített motorral, a papír- és koripar részére (BELL, Kriens).

3 Energiavisszanyerő turbinával kom nált turbokompresszor gyári szerelés Ez a gép nitrogéntartalmú gázok sűrí sére szolgál salátromsavgyártó beren zésekben és a Chemokomplex részé szállítottuk.

4 Oxigénkompresszor 3530 Nm^3/óra, tel sítményre, 33 ata nyomásra. A Hu acélműven Varsóban felszerelve.

Látogassa meg a Sulzer cég VEGYIPA GÉPSZIMPÓZIUMÁT 1979. november án, a MTESZ Székházában, Budapest Kossuth Lajos tér 6—8.

SULZER

Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft, CH-8401 Winterthur, Schweiz, Telex 76165, Telefon 052 81 11 22

Látogassa meg a Sulzer cég VEGYIPARI GÉP SZIMPÓZIUMÁT 1979. november 8-án a MTESZ Székházában, Budapest V., Kossuth Lajos tér 6—8.

E 674

magyar kémikusok lapja

1979/11

XXXIV. ÉVFOLYAM
561—616 OLDAL
MGKLAL 35 (11)
561—616 OLDAL

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

XXXIV. ÉVFOLYAM 11. SZÁM 1979.

TARTALOM

Holderith József: Egyes lineáris összefüggések a többfázisú reaktorok hierarchikus modellezésében 561

Gyökhegyi László—Vértesi Ervin: Aromás aminok etilezésének kinetikai vizsgálata 564

Bacskai Antal—Erdélyiné Pataki Erzsébet: Készülékek, csővezetékek korróziós károsodásának ellenőrzése ultrahangos mérésekkel ... 571

Petrikné Koncz Éva: Példák a vegyipari portalanításra 575

Székely György—Székely Éva—Szalay Béla: Tűzoltóhabok fizikai kémiája, vizsgálatok perfluorozott habképző anyaggal 585

Gilányi Tibor: Vékony folyadékfilmek és habok stabilitását meghatározó paraméterek 588

Gilányi Tibor: Szennyezések habstabilitásra gyakorolt hatásának vizsgálata 592

Holczer György: Habok alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata a textilkikészítésben 597

Kóbor Lídia: Habzás és habzásgátlás a papíriparban 562

Seder Julianna—Molnár Imre—Kelemen Ottó—Cseke Lajosné—Mester Béláné: Kísérleti eredmények az új típusú, több komponensű, társított integrált habszerkezetek előállítása terén 608

Móri-Kőnig Gyula: A viszkóz szivacs, cellulózból képzett üreges test 614

A szerkesztő bizottság elnöke:

SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő) KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ VERESS GÁBOR

1919 13

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOMINIKANÁCIOS KÖNYVTÁRA 1883



СОДЕРЖАНИЕ

Й. Холдерит: Линеарные соотношения в иерархическом моделировании многофазных реакторов 561

Л. Дёкхеду—Э. Вертеши: Кинетическое испытание этилирования ароматических аминов 564

А. Бачкаи—Эрдейинэ Э. Патаки: Контроль убытков трубопроводов и приборов за счет коррозии с применением ультразвуковых измерений 571

Петрикне—Е. Конц: Примеры для улавливаня порошков в химической промышленности 576

Дь. Секей—Э. Секей—Б. Салаи: Физико-химические вопросы огнетушительных пен, и испытания проведенные с Фторированными пенообразующими веществами 585

Т. Гилани: Параметры определяющие устойчивость тонких пленок и пен 588

Т. Гилани: Роль загрязнений в устойчивости пен 592

Дь. Холцер: Применение пенок в текстильной промышленности 597

Л. Кобор: Пенообразование и его препятствование в бумажной промышленности 562

Ю. Шедер—И. Молнар—О. Келемен—Л-нэ Чеке—Б-нэ Мештер: Результаты испытаний по получению сочетанных интегральных многокомпонентных пенных конструкций нового типа 608

Дь. Мори-Кениг: Вискозная губка, пустотное тело из целлюлозы 614

CONTENTS

J. Holderith: Some Linear Relations in Hierarchic Modelling of Multiphase Reactors 561

L. Gyökhegyi—E. Vértesi: Investigation of Ethylation Kinetics of Aromatic Amines 564

A. Bacskai—Mrs. J. Erdélyi: The Control of Corrosion Damage of Pipelines and Vessels by Ultrasound 571

Mrs. Petrik—É. Koncz: Examples for Dust Separation in the Chemical Industry 576

Gy. Székely—E. Székely—B. Szalai: Physical Chemistry of Fire-extinguishing Foams: Studies on Perfluorated Foam-building Substances 585

T. Gilányi: The Stability of Thin Liquid Films and Foams 588

T. Gilányi: The Role of Contaminants in Foam Stability 592

G. Holczer: Application of Foams in the Textile Industry 597

L. Kóbor: Foaming and Foam-impediment in Paper-manufacture 562

J. Seder—I. Molnár—O. Kelemen—Mrs. L. Cseke—Mrs. B. Mester: Experimental Results in the Production of a New Type Multicomponent Combined Integral Foam-structures 608

Gy. Móri-Kőnig: The Viscose-spongue — a Foam Structure Formed from Cellulose 614

Összefoglalások

Holderith József: **Egyes lineáris összefüggések a többfázisú reaktorok hierarchikus modellezésében**

A szerző kimutatja, hogy első- és nulladrendű kémiai reakciókkal kísért több komponensű anyagátadási folyamatban a fázishatár-felületen átlépő, lokálisan átlagolt diffúziós áramsűrűségek a két fázis lokálisan átlagolt koncentrációinak lineáris függvényei. Ezek az összefüggések felhasználhatók a több fázisú reaktorok hierarchikus szerkezetű matematikai modelljeinek felépítésénél.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 561 (1979)]
66.023.2[541.12.012](0 : 519.22)

Gyökhegyi László—Vértesi Ervin: **Aromás aminok etilezésének kinetikai vizsgálata**

o-Toluidin és anilin félfolytonos etilezésével nyert adatok a bruttó reakciók elsőrendű voltát bizonyítják. A szerzők meghatározták a reakció sebességi állandóinak függését a hőmérséklettől, katalizátor-koncentrációtól és az üzemnyomástól. Az ezekből adódó paraméterek megtartása esetében a sebességi állandók értékei az említett alkiláló reakciók folytonos üzemmódban való megvalósítására is lehetőséget nyújtanak.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 564 (1979)]
661.617.3:095.253—039.7.313.2—933 : 541.124

Bacskai Antal—Erdélyiné, Pataki Erzsébet: **Készülékek, csővezetékek korróziós károsodásának ellenőrzése ultrahangos mérésekkel**

A vegyipari csővezetékek, készülékek, tartályok falvastagság-csökkenésének ellenőrzésére legalkalmasabb berendezés az ultrahangos falvastagságmérő készülék. Megbízható értékelés csak nagyszámú mérés eredményeinek statisztikus feldolgozása alapján készíthető. A közlemény a témakörben szerzett tapasztalatokról és saját kutatási eredményekről számol be.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 571 (1979)]
66.023/.028—21 : : 620.193 : 620.179.7 : : 620.179.16.08

Petrikné Koncz Éva: **Példák a vegyipari portalanításra**

Az újszerű gyártástechnológia, a termelés növekedése és a szigorú környezetvédelmi törvények miatt a vegyiparban jelentősen megnőttek a porleválasztási feladatok.

A közlemény a főbb portechnikai alapfogalmakat, irányelveket ismerteti és az újabb magyar porleválasztó berendezések ismertetése után példaképpen a vegyipar területéről néhány korszerűen kialakított, üzemelő porleválasztó rendszet mutat be.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 575 (1979)]
502.55/.56 : : 66 + 54(439)
(061.231.055.2.055.6) : 66 : : 628.511 + 621.928.9

Székely György—Székely Éva—Szalay Béla: **Tűzoltóhabok fizikai kémiája, vizsgálatok perfluorozott habképző anyaggal**

A szerzők ismertetik a haboltás fizikai kémiai problémáit és perfluorozott habképző anyagokkal végzett kísérleteiket. Az utóbbi anyagok oldatai a szerves folyadékok felszínén gőzzáró filmet képeznek, amely spontán habot is alkot.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 585 (1979)]
614.842.615 : 541.1
661.185.7.069.85.094.402 : 614.842.615

Gilányi Tibor: **Vékony folyadékfilmek és habok stabilitását meghatározó paraméterek**

A szerző áttekinti a vékony folyadékfilmek stabilitását meghatározó fizikai—kémiai paraméterek szerepét és összefoglalja a habok gyakorlati jellemzésére használatos paramétereket.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 588 (1979)]
62—404—416 + 62—404.8[541.182.45] : 54—17(0 : 519.233)

Gilányi Tibor: **Szennyezések habstabilitásra gyakorolt hatásának vizsgálata**

A szerző megállapította, hogy a tenzidoldatokban mindig jelenlévő felületaktív szennyezések nyomokban is rendkívül jelentős hatást fejthetnek ki a habstabilitásra. Ez a körülmény a habstabilitás leírására irányuló közelítések gyakorlati használhatóságát kérdésessé teszi. A hab megszűnése során a szennyezések a felületre diffundálnak, ennek következtében a habstabilitás egyik alapvető paramétere, az adszorbeált tenzidfilm szerkezete időben változhat.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 592 (1979)]
661.185.1—911.45.002.637[661.18] : 541.182.45—17

Holczer György: **Habok alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata a textilkészítésben**

A szerző a habközegből végzett kikészítés lehetőségeit vizsgálta laboratóriumi körülmények között. Megállapította, hogy megfelelő segédanyag felhasználásával a vizsgált kikészítőszerekkel a kívánt minőségű hab előállítható.

A könnyű kezelhetőséget, mérettartást, fogást biztosító kikészítéseket elvégezték különböző módon előkészített pamutszöveteken, kelmén.

A vizsgált mérési adatok alapján a következőket állapította meg:

— textíliák kikészítése és nemes kikészítése habok alkalmazásával elvégezhető;
— a habközegben történő kikészítéskor a szövet által felvett folyadékmennyiség a hagyományos telítés során elért értéknél legalább 50%-kal kevesebb;
— a habközegben végzett műgyantás kezelés ugyanazt a hatást biztosítja, mint a hagyományos technológia;
— a kikészítés hatását a szövet előkészítése kevésbé befolyásolja, mint a hagyományos telítéskor.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 596 (1979)]
677.86.042.26
66—404.8.004.14 : 677.026

Kóbor Lídia: **Habzás és habzásgátlás a papíriparban**

A papírgyártás technológiai folyamatai során megteremtődnek a habzás, a tartós habképződés feltételei. A hab nehézségeket okoz a gyártás egyes műveletei során és rontja a papír termékek műszaki jellemzőit, valamint megjelenését.

A közlemény néhány technológiai tényezőnek a habzás előfeltételei megteremtésére gyakorolt hatását ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 603 (1979)]
66.066.8 + 66.069.85 : 676
676.024.785

Seder Julianna—Molnár Imre—Kelemen Ottó—Cseke Lajosné—Mester Béláné: **Kísérleti eredmények az új típusú, több komponensű, társított integrál habszerkezetek előállítása terén**

A műanyagszerkezetek tulajdonságainak előnyös megváltoztatására korábban két fő módszert alkalmaztak. Az első a szilárd erősítő anyagokkal történő társítás volt, amely a fizikai és a szilárdsági tulajdonságokat javította. Ezt követte a habosítás, amely a térfogatsúly jelentős csökkenését és a szigetelési tulajdonságok megnövelését eredményezte. Ezek új típusaként jelentek meg az integrál habszerkezetek, amelyekből kis térfogatsúlyuk ellenére viszonylag nagy szilárdságú „könnyűszerkezetek" állíthatók elő. Legújabban a habszerkezetek szilárdságát több komponensű, társított és habosított rendszerré alakítással jelentősen tovább tudták növelni. A közlemény a társított és a habosított szerkezetek, valamint a több komponensű társított és habosított integrál szerkezetek jellemző példáit mutatja be, amelyeknél a komponensek előnyös tulajdonságai szuperponálódnak.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 608 (1979)]

678.7.06.078—139—9.033.396.8
678.027.968

Móri-Kőnig Gyula: **A viszkóz szivacs, cellulózból képezett üreges test**

A viszkóz szivacs előállítási eljárása a habképzés speciális lehetőségét valósítja meg. A habszerkezet kialakulását a viszkózba kevert glaubersó kristályok megolvadása és a kialakult lúgos sótartalmú közegben történő kifőzés biztosítja.

Kutatási és termelési tapasztalatok alapján tárgyalásra kerül a viszkóz előállítása, adalékanyag bekeverése, a kolloid kicsapása és vegyi elbontása, az utánkezelés és kiszerelés műveletei, a végtermék tulajdonságai

[Magy. Kém. Lapja *34*, 615 (1979)]

678.542.32—46—478—405.8 : 661.728.84.069.85

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

PROMÉTHEUSZ ÁRA. Prométheusz titán Zeusz villámait lopta el az ember számára. Addig sínylődött érte a Kaukázus szikláihoz láncolva, míg Héraklész meg nem szabadította.

Jó lenne megszerezni a napfényt is. A növények a besugárzott fénynek csak 1 %-át hasznosítják. A hűvösebb mérsékelt égövön mindenek előtt az épület tömegének, tájolásának és hőszigetelésének jobb kialakításával lehet a napmeleget hasznosítani. Az így elérhető megtakarítás a fűtési energia felét teheti ki. Mediterrán éghajlaton már a tetőn elhelyezett vízmelegítő is megéri a pénzét.

Egész más a helyzet azonban, ha szállítható és nemes energia formát igénylünk, nevezetesen villamosáramot. Igaz, hogy ma már olyan félvezetős szilícium cellát lehet előállítani, amely a besugárzott napfény 15 %-át villamos energiává alakítja át, de ennek beruházási költsége horribilis: 10—15 $/beépített watt, ami az atomerőmű fajlagos beruházási költségének több mint 10-szerese.

Az ok a szilícium egy-kristályból szeletelt „cvekedli" árában rejlik, ez pedig az előállítási technológiában.

Ívfény kemencében homokból koksszal redukált szilíciumfém ára 1 $ kg-onként. A belőle sósavas digerálással és a sósav desztillálásával előállított szilíciumé 6,60 $. Ebből 900 °C-on kristályos szilíciumot kell előállítani, ami már kg-onként 65 $-ba kerül. Ebből olvasztják 1500 °C-on a szilícium egy-kristályt, aminek az ára 250 $/kg. Az egy-kristályt gyémánttal tárcsákká kell vágni (830 dollár/kilogramm) és ezt tükörfényes „cvekedli"-vé kell csiszolni, aminek az ára 1800 $/kg. Ebből készül mesterséges nyomelem szennyezéssel a fotoelektromos cellában használt félvezető.

(*Forrás:* Economist; 1979. márc. 17. p. 95.)

MELEGÜNK LESZ? „Négy ezredév után a Nap kihűl" mondja a tudós a falanszter jelenlétében. Az ember beavatkozása miatt egyelőre inkább a bioszféra felmelegedése várható. A Föld légköre jelenleg 330 ppm széndioxidot tartalmaz, szemben a francia forradalom körüli 280 ppm-mel. Mindez az emberi tevékegység következménye, mindenekelőtt a mezőgazdaságé, amely a termő területet felszántva, a földkéreg tartalmazta karbonátok fokozott elbomlását idézi elő, valamint az energiatermelésé, fosszilis energiahordozó elégetésének útján.

A földkéreg, a vizeket és a növénytakarókat is beleértve, 40 000 gigatonna széndioxidot tartalmaz kötött állapotban, a légkör pedig jelenleg 695 gigatonnát. Az ember a földkéreg karbon konzervéből évente 7—10 gigatonna széndioxidot juttat a levegőbe, aminek túlnyomó részét azonban a légkör vízkörforgalma kimossa és így annak széndioxid tartalma évente csak 2,5 gigatonnával nő.

Az „üvegház hatás" következtében a légkör szénsav-tartalmának növekedése a földi bioszféra átlagos hőmérsékletét emeli. A jelenlegi tendenciák extrapolálásával a következő hőmérséklet-növekedési prognózist lehet felállítani:

Év	Széndioxid tömény ség a légkörben, ppm	Bioszféra átlagos hőmérséklet emelkedése, °C
1979	330	0
2065	432	+1
2165	555	+2
2440	880	+4

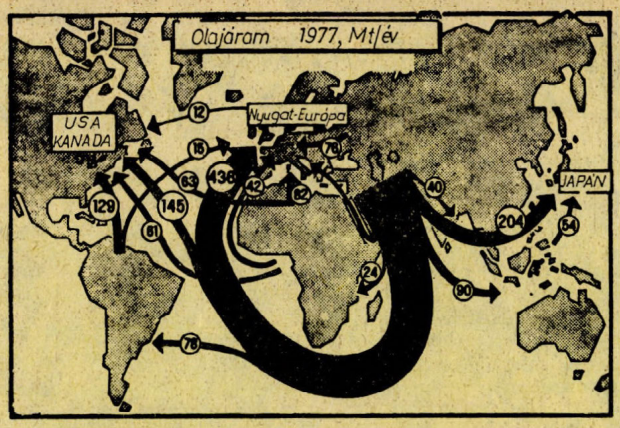
A klímatológusok a bioszféra-hőmérséklet legfeljebb 2 °C-os növekedését tartják még olyan értelemben elviselhetőnek, hogy az a jelenlegi emberi életlehetőségeket még alapvetően nem változtatja meg. Nosza, van még 200 jó évünk!

(*Forrás:* Economist; 1979. márc. 17. p. 96; Madách Imre Az ember tragédiája, Szépirodalmi Kiadó Bp. 1954. p. 193.)

ÚJ GOLF-ÁRAM. Európa szerepét az emberiség történelmében, többek között, a Karib-öbölből (angolul: golf) kiinduló meleg tengeráramlás tette lehetővé, mert ez egyenlíti ki Nyugat-Európa klímáját. Mostani termelési színvonalát egy új melegáram teszi lehetővé, amely ezúttal a Perzsa-öbölből indul ki és tankhajók szállítják Afrika megkerülésével. Ez az új, energiát hordozó „golf-áram" az olaj-áram, amelyből 1977-ben mintegy 450 millió tonna jutott Nyugat-Európába *(1. ábra)*.

(*Forrás:* TR; 1979. márc. 20. p. 39.)

TÜKRÖM, TÜKRÖM MONDD MEG NÉKEM... A világ fejlett országainak energia-szükséglete és e szükséglet kielégítésének közép-keleti forrása a kozmetikai szerek visszirányú áramlásában is tükröződik. Az 1977. és 1978. közötti 10 évben az USA-ból a közép-keletre irányuló kozmetikum export évi 328 millió dollárról évi 700 millió dollárra fog a prognózis szerint emelkedni. A szállítmányok összetételében a kozmetikumok, a kölnivizek, a borotválkozás utáni szerek,



1. ábra

a toalettszappanok és a samponok vezetnek, viszont a hajfestékek és a mosószappanok lemaradnak.

(*Forrás:* CA; 1979. március 16. p. 2.)

MI LESZ HOLNAP? Az egész világon működő nagy mérnökcégek rendelésállománya a közeljövő vegyipari fejlesztésének mértékadó tükre. 34 közepes-nagy mérnökcég (a legkisebb rendelésállománya 2 millió dollár, a legnagyobbé 7 milliárd) jelenlegi összes vegyipari rendelésállománya 17 milliárd dollár, ami mintegy 1000 különálló feladatot foglal magában. E feladatok $^1/_4$-ét végéig teljesítették, másik negyedét 1979 végéig fejezik be, 30 %-a pedig még annyira bizonytalag, hogy nem is vették munkába. A fennmaradó 20 %-ból 12 %-ot fejeznek be 1980 végéig 4 %-ot 1981 végéig. 1982-es befejezésre a feladatoknak már csupán 1,5 %-a jut.

Az új vegyipari beruházások globális elhelyezése is lényegesen módosul.

Földrész	Az elkészült tervek elhelyezkedése, %	
	1978	1978—1983
Nyugat-Európa	43,5	28
KGST országok	8	15
Észak-Amerika	12	13
Dél-Amerika	4	7
Közép-kelet	8	12
Afrika	3,5	2,5
Távol-kelet	18,5	21
Ausztrália és Óceánia	2,5	1,5

(*Forrás:* CA International Contrats; 1979. ápr. 20. p. S9.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. évfolyam 11. szám

Egyes lineáris összefüggések a többfázisú reaktorok hierarchikus modellezésében

HOLDERITH JÓZSEF*

Bevezetés

Korábbi közleményünkben [1] részletesen ismertettük a több fázisú kémiai reaktorok több szintű matematikai modelljei hierarchikus felépítésének alapelveit. Másik közleményben [2] gáz-folyadék típusú kétfázisú reaktorok hierarchikus modellezésénél felmerülő lineáris összefüggésekkel foglalkoztunk. Ennek során kimutattuk, hogy ha a kétfázisú elemi képződmény szintjén a gázfázist tökéletesen kevertnek tekintjük, a folyadékfázisban pedig első- és/vagy nulladrendű reakciókat tételezünk fel, akkor tetszőleges hidrodinamika esetében is az átlagos folyadékbeli koncentrációkat reprezentáló funkcionálok között lineáris összefüggések érvényesek. Ezen összefüggésekben szereplő együtthatók természetesen mind a hidrodinamikai, mind a kinetikai modellparaméterek függvényei.

Jelen dolgozatban, az említett eredmények általánosításaként olyan kétfázisú elemi képződmény modellekkel foglalkozunk, amelyekben egyik fázis sem tekinthető tökéletesen kevertnek (azaz homogénnek), hanem mindkét (fluid) fázis inhomogén. Eme általános modell speciális esete lesz a fluidumkatalizátor szemcse típusú elemi képződménymodell.

Elmélet

Legyen L a következő másodrendű lineáris differenciál operátor:

$$\mathrm{L}\,x = \mathrm{div}\,[v(r)\cdot x - D(r)\cdot \mathrm{grad}\,x]$$

ahol a $v(r)$ háromdimenziós sebességtér a független változók háromdimenziós r vektorának megadott vektorfüggvénye, a $D(r)$ diszperziós tér, az r vektor megadott tenzorfüggvénye, és az L operátor x argumentuma vagy egy függvény, vagy függvények vektora, vagy függvények mátrixa lehet.

Tekintsük a háromdimenziós térnek F felülettel határolt, egyszeresen összefüggő V tartományát, amelyet az F_3 felülettel két részre, azaz egy a-fázisra és egy b-fázisra osztunk.

Az F felület a $v(r)$ sebességtér alapján két részre bontható: $F = F_1 + F_2$ a következő feltételeknek megfelelően:

ha $n(r)\cdot v(r) < 0$ akkor $r \in F_1$ és
ha $n(r)\cdot v(r) \geq 0$ akkor $r \in F_2$,

ahol $n(r)$ az F felület külső normálvektora. Természetesen $F_i = F_{ia} + F_{ib}$ illetve $F = F_a + F_b$ továbbá $V = V_a + V_b$ és megengedjük, hogy a V tartományon értelmezett valamennyi megadott függvénynek az F_3 felületen szakadása lehessen, kivéve a $v(r)$ sebességtérnek az F_3-ra merőleges összetevőjét, amely az F_3 minden pontjában folytonos és megegyezik az F_3 felület elmozdulásának sebességével.

Tekintsük a V tartományban a következő, lineáris forrástagú transzportegyenlet-rendszert:

$$\mathrm{L}\,\mathbf{c} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{c} + \mathbf{b} \tag{1}$$

az alábbi peremfeltételekkel:

$$r \in \mathrm{F}_{1i} : \mathbf{c} = \mathbf{c}_j^0 + \mathbf{C}\cdot n_1 \cdot \mathrm{grad}\,\mathbf{c}; \quad j = a, b \tag{2}$$

$$r \in \mathrm{F}_2 : n_2 \cdot D(r)\cdot \mathrm{grad}\,c = 0. \tag{3}$$

Tételezzük fel, hogy a

$$j_k(r) = -D(r)\cdot \mathrm{grad}\,c_k; \quad k = 1, \ldots, N$$

diffúziós áramsűrűségek az r vektor folytonos függvényei a V tartományon belül, tehát az F_3 felületen is és tekintsük az (1)—(3) feladat megoldásához rendelhető funkcionálok következő vektorait:

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{F_3}\int_{F_3} n_3 \cdot D \cdot \mathrm{grad}\,\mathbf{c}\,\mathrm{d}F_3 \tag{4}$$

$$\mathbf{j}_a = \frac{1}{V_a}\int_{V_a} c\,\mathrm{d}V_a \tag{5}$$

$$\mathbf{j}_b = \frac{1}{V_b}\int_{V_b} c\,\mathrm{d}V_b \tag{6}$$

A (4) típusú funkcionálok úgy interpretálhatók, mint az egyes komponensek lokálisan átlagolt diffúziós áramsűrűségei a fázishatárfelületen keresztül (átadási áramsűrűségek), az (5) és (6) típusúak pedig mint a komponenseknek a fázisokon belül átlagolt koncentrációi. A továbbiakban kimutatjuk, hogy közöttük lineáris összefüggések állanak fenn, a $\mathbf{c}_j$ paraméterektől függetlenül. Ehhez természetesen fel kell tételeznünk az (1)—(3) feladat megoldásának és a (4)—(6) funkcionálok létezését.

* Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Kibernetikai Laboratórium, Budapest

Az eredeti közlemény megjelent angol nyelven [3].

Legyenek $\mathbf{U}_1$ és $\mathbf{U}_2$ az r függvényeinek $N \times N$-es mátrixai és $\mathbf{v}$ az r függvényeinek N-dimenziós vektora olyanok, hogy elégítsék ki az alábbi $2N+1$ egyenletrendszert:

$$\mathbf{L}\,\mathbf{U}_i = \mathbf{A}\cdot\mathbf{U}_i, \quad i=1,2; \quad \mathbf{L}\,\mathbf{v} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{v}+\mathbf{b}$$

a következő peremfeltételek mellett:

$$r \in \mathrm{F}_{1a}: \mathbf{U}_1 = \mathbf{E}+\mathbf{C}\cdot n_{1a}\cdot\operatorname{grad}\mathbf{U}_1; \quad \mathbf{U}_2 = \mathbf{0}; \quad \mathbf{v}=\mathbf{o}$$

$$r \in \mathrm{F}_{1b}: \mathbf{U}_1 = \mathbf{0}; \quad \mathbf{U}_2 = \mathbf{E}+\mathbf{C}\cdot n_{1b}\cdot\operatorname{grad}\mathbf{U}_2; \quad \mathbf{v}=\mathbf{o}$$

$$r \in \mathrm{F}_2: n_2\cdot D\cdot\operatorname{grad}\mathbf{U}_i = \mathbf{0}, \quad i=1,2;$$

$$n_2\cdot D\cdot\operatorname{grad}\mathbf{v} = \mathbf{o}$$

Mindezen egyenletrendszerek az eredeti (1)—(3) feladat speciális esetei, következésképpen megoldásaik létezése a $\mathbf{c}=\mathbf{c}(r)$ megoldás feltételezett létezéséből következik. Ugyanez érvényes a megfelelő alábbi funkcionálokra is:

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{F_3}\int_{\mathrm{F}_3} n_3\cdot D\cdot\operatorname{grad}\mathbf{U}_i\,\mathrm{d}F, \quad i=1,2;$$

$$\mathbf{J}_{ji} = \frac{1}{V_j}\int_{\mathrm{V}_j} \mathbf{U}_i\cdot\mathrm{d}V_j, \quad i=1,2; \quad j=a,b;$$

$$\mathbf{j}_v = -\frac{1}{F_3}\int_{\mathrm{F}_3} n_3\cdot D\cdot\operatorname{grad}\mathbf{v}\,\mathrm{d}F_3$$

$$\mathbf{j}_{jv} = \frac{1}{V_j}\int_{\mathrm{V}_j} \mathbf{v}\,\mathrm{d}V_j, \quad j=a,b;$$

Bebizonyítjuk, hogy az (1)—(3) feladat megoldása előállítható a következő alakban:

$$\mathbf{c} = \mathbf{U}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{U}_2\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{v} \qquad (7)$$

Ennek érdekében ki kell mutatnunk, hogy a (7) egyenlettel definiált $\mathbf{c}$ függvényvektor kielégíti az (1) egyenletrendszert és eleget tesz a (2)—(3) peremfeltételeknek. A bizonyítás a következő egyenlőségsorokkal adható meg:

1. $$\begin{aligned}\mathbf{L}\,\mathbf{c} &= \mathbf{L}\,\mathbf{U}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{L}\,\mathbf{U}_2\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{L}\,\mathbf{v} = \\ &= \mathbf{A}\cdot\mathbf{U}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{A}\cdot\mathbf{U}_2\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{A}\cdot\mathbf{v}+\mathbf{b} = \\ &= \mathbf{A}\cdot(\mathbf{U}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{U}_2\cdot\mathbf{c}_b^0+\mathbf{v})+\mathbf{b} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{c}+\mathbf{b}\end{aligned}$$

2. $$\begin{aligned}r \in \mathrm{F}_{1a}: \mathbf{c} &= \mathbf{U}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{U}_2\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{v} = \\ &= (\mathbf{E}+\mathbf{C}\cdot n_{1a}\cdot\operatorname{grad}\mathbf{U}_1)\cdot\mathbf{c}_a^0 = \\ &= \mathbf{c}_a^0 + \mathbf{C}\cdot n_{1a}\cdot\operatorname{grad}\mathbf{c}\end{aligned}$$

3. $$\begin{aligned}r \in \mathrm{F}_{1b}: \mathbf{c} &= \mathbf{U}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{U}_2\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{v} = \\ &= (\mathbf{E}+\mathbf{C}\cdot n_{1b}\cdot\operatorname{grad}\mathbf{U}_2)\cdot\mathbf{c}_b^0 = \\ &= \mathbf{c}_b^0 + \mathbf{C}\cdot n_{1b}\cdot\operatorname{grad}\mathbf{c}\end{aligned}$$

4. $$r \in \mathrm{F}_2: n_2\cdot D\cdot\operatorname{grad}\mathbf{c} = \mathbf{0}\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{0}\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{o} = \mathbf{o}$$

A (7) egyenletből és a funkcionálok linearitásából következik, hogy:

$$\mathbf{j} = \mathbf{J}_1\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{J}_2\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{j}_v \qquad (8)$$

$$\mathbf{j}_j = \mathbf{J}_{j1}\cdot\mathbf{c}_a^0 + \mathbf{J}_{j2}\cdot\mathbf{c}_b^0 + \mathbf{j}_{jv}; \quad j=a,b \qquad (9)$$

ahol a $\mathbf{J}_i$, $\mathbf{J}_{ji}$, $j=a,b$; $i=1,2$; $N\times N$-es mátrixokat és a $\mathbf{j}_v$, $\mathbf{j}_{jv}$, $j=a,b$; N-dimenziós vektorokat alkotó funkcionálok definícióik következtében függetlenek a $\mathbf{c}_a^0$ és $\mathbf{c}_b^0$ vektoroktól. A megfelelő mátrixok nem-szingularitását feltételezve a (8)—(9) egyenletrendszerből $\mathbf{c}_a^0$ és $\mathbf{c}_b^0$ kiküszöbölésével eljuthatunk a keresett lineáris összefüggéshez. Ennek érdekében vezessük be a következő hipermátrixokat:

$$\mathbf{c}^0 = \begin{bmatrix}\mathbf{c}_a^0\\ \mathbf{c}_b^0\end{bmatrix}, \quad \hat{\mathbf{c}} = \begin{bmatrix}\mathbf{j}_a\\ \mathbf{j}_b\end{bmatrix}, \quad \mathbf{c}_v = \begin{bmatrix}\mathbf{j}_{av}\\ \mathbf{j}_{bv}\end{bmatrix},$$

$$\mathbf{C}_u = \begin{bmatrix}\mathbf{J}_{a1} & \mathbf{J}_{a2}\\ \mathbf{J}_{b1} & \mathbf{J}_{b2}\end{bmatrix}, \quad \mathbf{J}_3 = [\mathbf{J}_1\ \mathbf{J}_2]$$

Ekkor a (8)—(9) egyenletrendszer a következő, egyszerűbb alakot ölti:

$$\mathbf{j} = \mathbf{J}_3\cdot\mathbf{c}^0 + \mathbf{j}_v$$

$$\hat{\mathbf{c}} = \mathbf{C}_u\cdot\mathbf{c}^0 + \mathbf{c}_v$$

ahonnan már látható, hogy

$$\mathbf{j} = \mathbf{G}\cdot\hat{\mathbf{c}} + \mathbf{g}. \qquad (10)$$

ahol $\mathbf{G} = \mathbf{J}_3\cdot\mathbf{C}_u^{-1}$ és $\mathbf{g} = \mathbf{j}_v - \mathbf{J}_3\cdot\mathbf{C}_u^{-1}\cdot\mathbf{c}_v$ feltéve, hogy a $\mathbf{C}_u$ hipermátrix nem-szinguláris. Ilymódon a következő állítást bizonyítottuk be.

Ha létezik az (1)—(3) feladat megoldása és léteznek a (4)—(6) funkcionálok, akkor érvényesek a paraméteres alakban megadott (8)—(9) lineáris összefüggések. Továbbá, ha $\det(\mathbf{C}_u) \neq 0$, akkor fennáll a (10) lineáris összefüggés is.

Megjegyzések

1. A több fázisú reaktorok hierarchikus modellezésében a fázisokon belüli komponensforrás-sűrűségek és összetétel közötti összefüggések megadására is szükség van. Ha az (1) egyenletrendszer jobb oldalát $\mathbf{q}=\mathbf{q}(\mathbf{c})$-vel jelöljük, akkor ezen összefüggéseket a

$$\mathbf{Q}_j = \frac{1}{V_j}\int_{\mathrm{V}_j} \mathbf{q}\,\mathrm{d}V_j; \quad j=a,b; \qquad (11)$$

funkcionálokkal, mint a megfelelő $\mathbf{j}_j$ funkcionálok függvényeivel adhatjuk meg. A (11)-be helyettesítve az (1) jobb oldalát, (5) illetve (6) alkalmazásával egyszerűen következik, hogy:

$$\mathbf{Q}_j = \frac{1}{V_j}\int_{\mathrm{V}_j} (\mathbf{A}\cdot\mathbf{c}+\mathbf{b})\,\mathrm{d}V_j = \mathbf{A}\cdot\mathbf{j}_j+\mathbf{b}; \quad j=a,b; \qquad (12)$$

A (12) összefüggés kémiai interpretációja lehet a következő állítás. Az első- és/vagy nulladrendű reakciónak a kinetikaitól hierarchikusan magasabb szintű részmodellekben is első- és/vagy nulladrendű, fázison belüli forrássűrűségek felelnek meg. Fordítva az állítás általában nem igaz.

2. Ha valamely konkrét elemi képződmény modelljének felállításakor a konduktív transzport valamelyik koordináta szerinti összetevőjét elhanyagoljuk és így az (1) transzportegyenletből valamelyik másodrendű derivált eltűnik, akkor a (3) típusú peremfeltételek közül is önmagától kiesik a megfelelő egyenlet. Éppen ezért szerepelt itt a — látszólag felesleges — $D(r)$ szorzó. Fenti megállapításaink tehát ilyen speciális modellekre is érvényesek.

3. A korábbi közleményünkben [2] tárgyalt gáz-folyadék típusú kétfázisú elemi képződményre vonatkozó eredményeink a jelen cikkben közölt összefüggések speciális eseteként levezethetők. Ha ugyanis az egyik fázis (mondjuk az „a" fázis) tökéletesen kevert, akkor érvényesek a következő összefüggések: $j_a = c_a^0$; és ha $r \in V_a$ akkor $\mathbf{c}(r) = \mathbf{c}_a^0$; sőt, ha $r \in F_3$ akkor is $\mathbf{c}(r) = \mathbf{c}_a^0$ ahonnan a [2]-ben közölt állításon túlmenően az is következik, hogy a [2]-beli (10) egyenletben szereplő konstansvektor maga is lineáris kifejezés:

$$\mathbf{q} = \mathbf{G}_1 \cdot \mathbf{c}^* + \mathbf{q}_1$$

ahol $\mathbf{c}^*$-gal akkor a $\mathbf{c}(_r)$ vektornak az F_3 felületen felvett értékét jelöltük.

4. Könnyen belátható, hogy ha az $\mathbf{A}$ mátrix diagonális és elemei nem pozitívak, továbbá $\mathbf{b} = \mathbf{o}$, (például egyetlen, elsőrendű reakcióban elfogyó komponensre írtuk csak fel a transzportegyenletet) akkor az $\mathbf{L}\,\mathbf{v} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{b}$ egyenletrendszernek triviális megoldása van: $\mathbf{v} = \mathbf{o}$. Ekkor a hozzá tartozó valamennyi funkcionál értéke is nulla, következésképpen $\mathbf{c}_v = \mathbf{o}$, $\mathbf{j}_v = \mathbf{o}$ és $\mathbf{g}_1 = \mathbf{o}$ és így az érintett lineáris összefüggések jelentősen egyszerűsödnek.

5. Nulladrendű reakciók, azaz $\mathbf{b} \neq \mathbf{o}$ esetében az egész feladatnak csak addig van fizikai értelme, amíg a $\mathbf{c}$ megoldások nem-negatívok maradnak. A (7) szerint $\mathbf{c}$-t előállító részfüggvények között azonban természetesen negatív értékűek is előfordulhatnak.

6. Jelen közleményben ismertetett eredmények igen könnyen kiterjeszthetőek a következő két esetre:

a) a fázishatárfelületen a koncentrációknak szakadásuk van, de itt a két fázis egyensúlyban van és a megoszlási hányadosok állandóak;

b) a megoszlási hányadosok ugyan koncentrációfüggők, de a konkrét körülmények vagy modellfeltevések következtében maguk a koncentrációk F_3 mentén állandóak.

A kézirat beérkezett: 1978. dec. 8.

IRODALOM

[1] *Holderith J.:* Magy. Kém. Folyóirat *83*, 69 (1977).
[2] *Bykov, V. I., Holderith J.:* Reaction Kinetics and Catalysis Letters *3*, 371 (1975).
[3] *Holderith J.:* Hung. J. Ind. Chem. *6*, 125 (1978).

Jelölések

$\mathbf{A}$	a r megadott függvényeinek $N \times N$-es mátrixa
$\mathbf{b}$	a r megadott függvényeinek N-dimenziós vektora
$\mathbf{C}$	az F_1-en megadott függvények $N \times N$-es (általában diagonális) mátrixa
c_k	a k-adik komponens koncentrációja
$\mathbf{c}$	a r ismeretlen függvényeinek (a komponens koncentrációknak) N-dimenziós vektora
$\mathbf{c}_j^0$; $j = a, b$;	megadott konstansok N-dimenziós vektora
$D(r)$	diszperziós tér, a r megadott tenzorfüggvénye
$\mathbf{E}$	$N \times N$-es egységmátrix
F, F_i, F_j, F_{ij};	$i = 1, 2, 3$; $j = a, b$; felületek
j_k	a k-adik komponens konduktív áramsűrűsége
L	másodrendű lineáris differenciál operátor
n_i	az F_i felület normál vektora
$\mathbf{O}$	$N \times N$-es nulla mátrix
$\mathbf{o}$	N-dimenziós nulla vektor
r	helyvektor a 3 dimenziós térben
q	a komponensforrás-sűrűségek N-dimenziós vektora
V, V_a, V_b	egyszeresen összefüggő tartományok, illetve ezek térfogatai
$v(r)$	sebességtér, a r megadott vektorfüggvénye
x	az L operátor argumentuma

РЕЗЮМЕ

В данном сообщении показано, что при многокомпонентных процессах массопередачи с химическими реакциями первого и нулевого порядков, локально усредненные плотности диффузионных потоков компонент через пограничной поверхности фаз являются линейными функциями локально усредненных концентраций обоих фаз. Такие соотношения могут быть использованы при построении математических моделей многофазных реакторов с иерархической структурой.

SUMMARY

It is shown that in multicomponent mass transfer processes, the locally averaged diffusive fluxes through the unit interfacial area are linear functions of the locally averaged concentration of the two phases. This relationship can be used for the development of mathematical models with hierarchic structure of the multiphase reactors.

Aromás aminok etilezésének kinetikai vizsgálata

GYÖKHEGYI LÁSZLÓ*
VÉRTESI ERVIN*

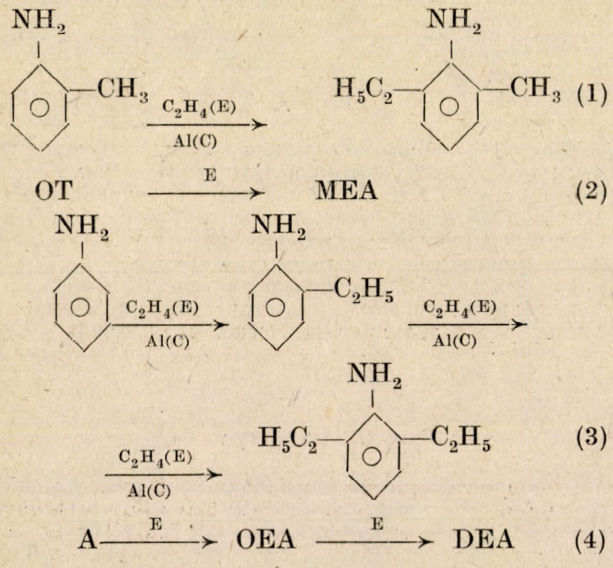
Bevezetés

Az orto helyzetben alkilált aromás aminok a savanilid típusú növényvédőszerek alapanyagai. Kevésbé fontos felhasználási területük a gumiipar, ahol azokat segédanyagként alkalmazzák. A savanilid típusú növényvédőszerek elterjedése megköveteli, hogy az egyik legfontosabb alapanyag előállítását és ezen belül annak kinetikáját is megvizsgáljuk. Jelen közleményünk célját az anilin és *o*-toluidin etilezésének reakciókinetikai vizsgálata képezi.

A vizsgált reakció az anilin, ill. az *o*-toluidin és etilén reakciója alumínium-anilid, ill. *o*-toluidid katalizátor jelenlétében az alábbiak szerint megy végbe [1, 2]:

Az alumínium katalizátort az anilin és az *o*-toluidin is hidrogénfejlődés közben oldja, miközben alumínium-anilid és *o*-toluidid képződik.

A kémiai reakciók nyomás alatt és nagy hőmérsékleten mennek végbe [1].



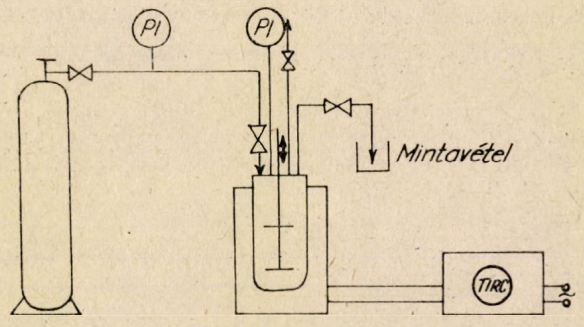
Az etilezés gáz-folyadék és katalizátor bonyolult, többfázisú rendszere, átalakulás azonban csak a folyadékfázisban lehetséges, amelyben az elnyelt etilén és a katalizátor oldva van.

Előzetes abszorpciós és etilezési kísérleteink alapján már megállapítottuk, hogy az aromás-aminok az etilént jól oldják [3]. Ezért a folyamat sebességének meghatározója nem az etilén oldódásának, hanem a mindenkori kémiai reakciónak a sebessége. Ebből a meggondolásból a kinetikai vizsgálatokon csak a jelzett kémiai reakció sebességi állandóinak meghatározását értjük.

Kísérletek leírása

Az aromás amin etilezéséhez szükséges katalizátort külön reaktorban állítottuk elő. A katalizátor tartalmú aromás amint bemértük a reaktorba,

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém



1. ábra. Félfolytonos etilezés vázlata
Pi. nyomásmérő: TIRC hőmérséklet mérő, regisztráló és szabályozó

míg az etilént folytonos áramban vezettük a rendszerbe úgy, hogy a nyomást állandó értéken tartottuk. Ezáltal félfolytonos üzemmódot valósítottunk meg. Az etilezést 4 l űrtartalmú mágneses keverővel ellátott autoklávban végeztük. A reaktor $30{,}4 \cdot 10^6$Pa nyomásra és 400 °C hőmérsékletre méretezett 18/8 CrNi acélból készült, azt manométerrel be és kivezető szelepekkel, mintavevővel, elektromos fűtőtesttel és hőmérővel láttuk el. A nyomást kézzel, a hőmérsékletet ejtőkengyeles szabályozóval szabályoztuk. A meghatározott katalizátor tartalmú aromás amin bemérése után a reaktort 25-35 att nyomásra etilénnel töltöttük fel és azt a reakció hőmérsékletére melegítettük keverés közben (lásd az 1.ábrát). A reakciókat max. 3,5 órán keresztül vizsgáltuk. A rendszerből 15-30 percenként vettünk mintát.

Az alkilált minták elemzésére folyadék és gázkromatográfiás elemzési módszert dolgoztunk ki. Az összetételt korrekciós faktort alkalmazva a kromatogram csúcs alatti területe alapján számítottuk.

Kísérleti eredmények

Reakciórendűség meghatározása

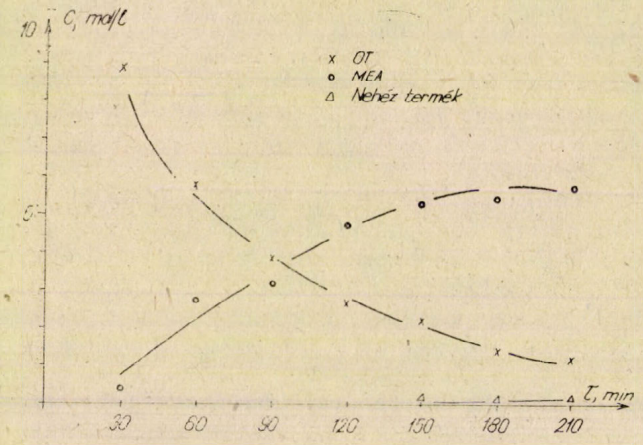
A reakciórendűség meghatározására az *o*-toluidin etilezését 330 °C-on és $8{,}11 \cdot 10^6$ Pa nyomáson végeztük 5 mol% alumínium-*o*-toluidin katalizátor jelenlétében. A katalizátor—koncentrációt a bemért *o*-toluidin móljaihoz viszonyítottuk. A reakciót 3,5 óráig vizsgáltuk úgy, hogy 30 percenként a reaktorból vett mintákat elemeztük. Reprezentatív eredményeket a 1. táblázatban foglaltuk össze, és 2. ábra azokat grafikusan szemlélteti. Az 1.táblázatból követhetően bizonyos idő eltelte után nagyobb forráspontú termékek is megjelentek a reakció—elegyben. Megállapítottuk, hogy a kísérlet körülményei között az etilén dimerzióra hajlamos, ezért mono vagy di-sec-butil származékok keletkeznek. Az eredmények feltüntetésekor ezek összegét adjuk meg. Az utóbbiak képződése lehetőleg visszaszorítandó.

A reakció rendűséget a mért adatokból ismert módon [4] határoztuk meg (lásd a 3.ábrát). A log c vs τ ábrázolás egyenest eredményezett. Ezért a

1. táblázat

o-Toluidin etilezése

Reakció idő, min	OT konc., mól/l	MEA konc., mól/l	Nehéz komponensek konc., mól/l
0	9,35	—	—
30	8,90	0,34	—
60	5,78	2,78	—
90	3,92	3,11	—
120	2,69	4,72	—
150	2,24	5,23	0,08
180	1,44	5,38	0,09
210	1,19	5,72	1,12

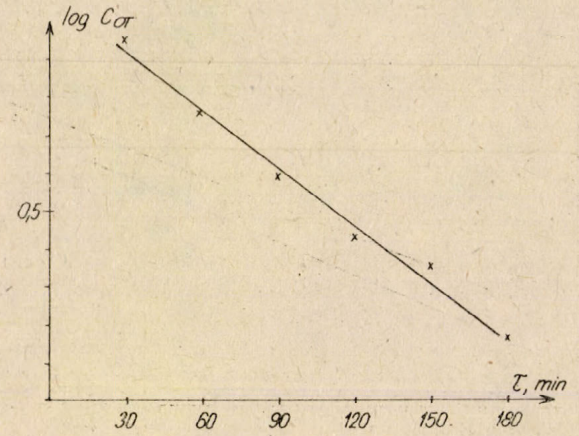


2. ábra. o-Toluidin etilezése

reakció mindaddig elsőrendű, amíg nagyobb forráspontú termékek koncentrációja elhanyagolható.

A mért értékek 95%-os valószínűséggel a bemutatott egyenesre esnek.

Az anilint 315 °C-on és 8,11 · 10^6 Pa nyomáson etileztük 7,5 mól% alumínium-anilid katalizátor jelenlétében. A katalizátor mennyiségét itt is a bemért anilin molszámához viszonyítottuk. A reakciót 3,5 óráig vizsgáltuk úgy, hogy 15 percenként a reaktorból vett mintákat elemeztük. A reprezentatív eredményeket a 2.táblázatban foglaltuk össze. A 4.ábra azokat grafikusan szemlélteti. Látható, hogy itt is bizonyos reakció idő eltelte után nagyobb forráspontú termékek is megjelentek a reakcióelegyben. Az eredmények ismertetésekor ezek összegét adjuk meg. Ezek képződése

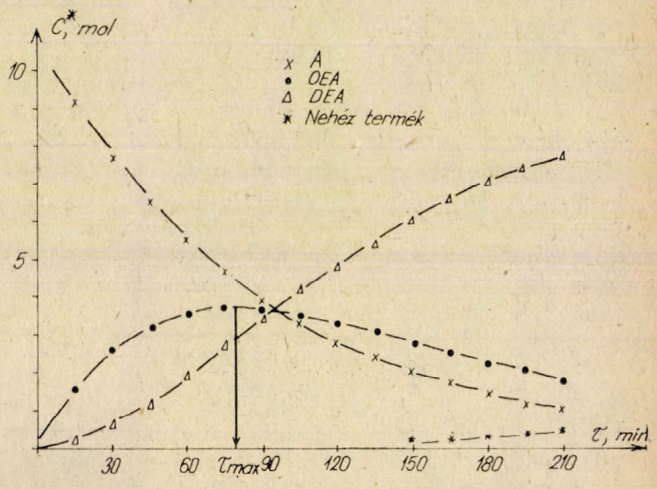


3. ábra. Reakciórendűség meghatározása

2. táblázat

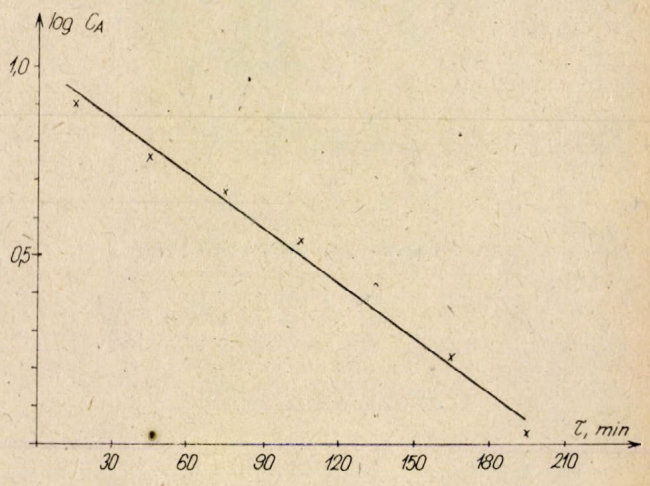
Anilin etilezése

Reakció idő, min	Mólszám A	OEA	DEA	Nehéz komponensek
15	9,2	1,6	0,2	—
30	7,7	2,6	0,6	—
45	6,5	3,2	1,2	—
60	5,5	3,5	1,9	
75	4,7	3,6	2,7	
90	3,9	3,6	3,4	
105	3,3	3,5	4,2	
120	2,8	3,3	4,8	
135	2,4	3,1	5,4	
150	2,0	2,8	6,0	0,2
165	1,7	2,5	6,6	0,2
180	1,4	2,3	7,0	0,3
195	1,1	2,1	7,4	0,4
210	1,0	1,8	7,7	0,5

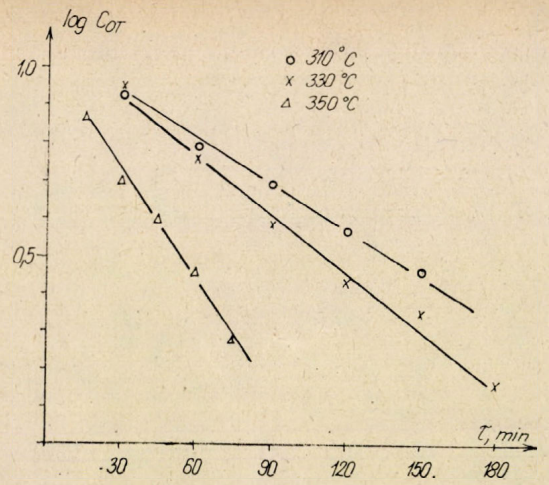


4. ábra. Anilin etilezése

ugyancsak visszaszorítandó. Mivel a [3] konszekutív reakció, először az első reakció, vagyis az első etil csoport szubsztituciójának rendűségét a szokásos reakció kinetikai mérések segítségével [4] ismert módon határoztuk meg (lásd az 5.ábrát). Mivel a log c_A vs τ ábrázolás egyenest eredményezett, a reakció ugyancsak mindaddig elsőrendű, amíg a nagyobb forráspontú termékek koncentrációja elhanyagolható. A mért értékek 95%-os



5. ábra. Reakciórendűség meghatározása



6. ábra. Hőmérséklet hatása az o-toluidin etilezésére

valószínűséggel a bemutatott egyenesen fekszenek. A 4. ábrán szereplő eredményeket az irodalmi értékekkel [5] összehasonlítva az a következtetés vonható le, hogy a második reakció, vagyis a második etil csoport szubsztitucijának sebességi állandója közel egyenlő az első reakcióéval. Ebből következően a közti termék koncentrációja éles maximumon megy keresztül. A második reakció sebességi állandóját a τ max-ból, valamint az első reakció sebességi állandójából az alábbi összefüggés alapján lehet iterációs módszerrel számítani:

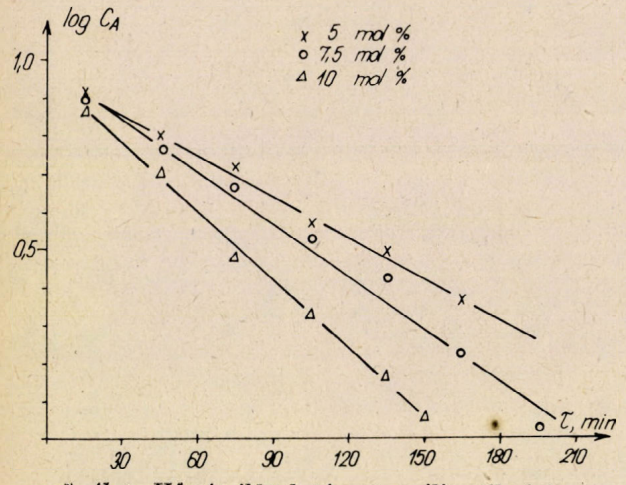
$$\tau_{max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} . \qquad (5)$$

Előzetes tájékoztató kísérletek alapján megállapítottuk, hogy mindkét reakció sebességi állandója és a τ_{max} értéke a katalizátor koncentrációjától, a hőmérséklettől és a nyomástól függ. Az anilin etilezésének értékelése során először az első reakció sebességi állandóját vizsgáljuk a fenti paraméterek függvényében.

A kísérleti eredmények értékelése mindenkor 95%-os valószínűségű.

Sebességi állandó hőmérséklet függése

A sebességi állandók hőmérséklettől való függésének megállapítására az etilezéseket három-három különböző hőmérsékleten végeztük. Az *o*-



7. ábra. Hőmérséklet hatása az anilin etilezésére

3. táblázat

Hőmérséklet hatása az o-toluidin és anilin etilezésére
p = 8,11 · 10⁶ Pa

Kísérlet jele	Hőmérséklet °C	Kat. konc., mól %	$k \cdot 10^2$ min^{-1}	$\tau_{1/2}$ min
OT 1	310	5	0,898	77,17
OT 2	330	5	1,17	59,23
OT 3	350	5	2,23	31,08
A 1	315	7,5	1,128	64,44
A 2	330	7,5	1,497	46,29
A 3	360	7,5	3,132	22,13

toluidint 310, 330 és 350 °C-on, az anilint 315, 330 és 360 °C-on alkiláltuk. A beállított hőmérséklet értékeket ± 10 °C pontossággal tudtuk a kísérletek során tartani. Az *o*-toluidin 5 mól%-nyi, az anilin pedig 7,5 mól%-nyi alumíniumot tartalmazott, az etilén nyomása minden esetben 8,11 · 10^6 Pa volt.

A kinetikailag értékelt kísérletek eredményeit a 6. és 7.ábra mutatja. Az ábrákon látható egyenesek hajlásszögéből számított sebességi állandók értékeit a 3.táblázat tartalmazza. A táblázat tartalmazza ezenkívül az elsőrendű reakciók sebességi állandóiból számított ún. felezési idő értékeit is.

A három különböző hőmérsékleten mért sebességi állandó egyúttal módot nyújt az ismert Arrhenius egyenlet

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

állandóinak meghatározására is.

Az ln k vs. $1/T$ ábrázolás kiértékelése (8.ábra) az alábbi értékeket eredményezte. Az *o*-toluidin etilezésére:

$$A = 10\,140{,}6,$$
$$E = 67{,}52 \cdot 10^3 \text{ J/mól}.$$

Ezekből:

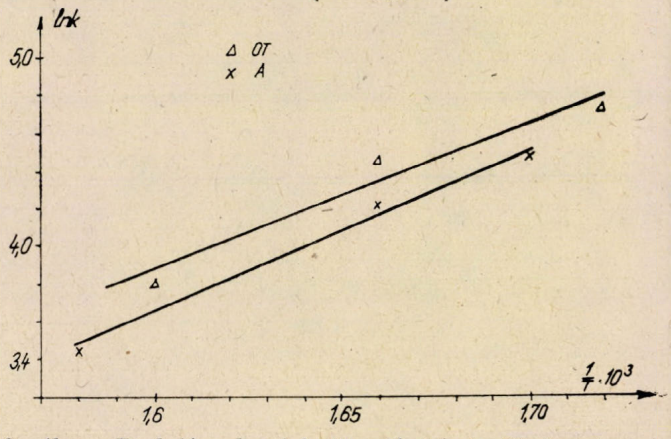
$$k = 10^{4{,}01} \exp\left(-\frac{67\,520}{RT}\right). \qquad (6)$$

Az anilin etilezésére:

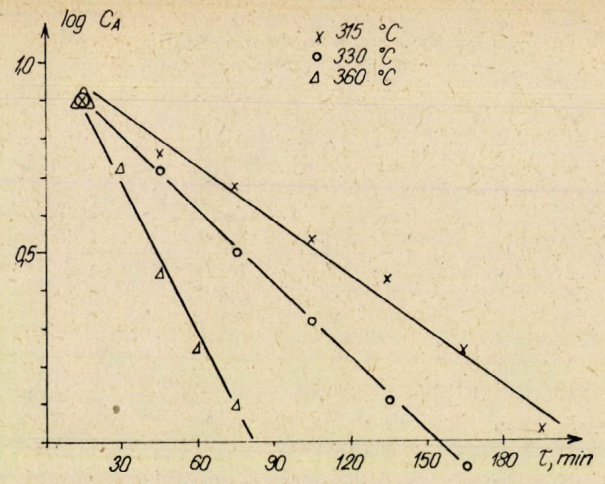
$$A = 29\,818{,}9,$$
$$E = 72{,}25 \cdot 10^3 \text{ J/mól}.$$

Ezekből:

$$k = 10^{4{,}47} \exp\left(-\frac{72\,250}{RT}\right). \qquad (7)$$



8. ábra. Reakció sebességi állandó hőmérsékletfüggése



9. ábra. Katalizátor-koncentráció hatása az o-toluidin etilezésére

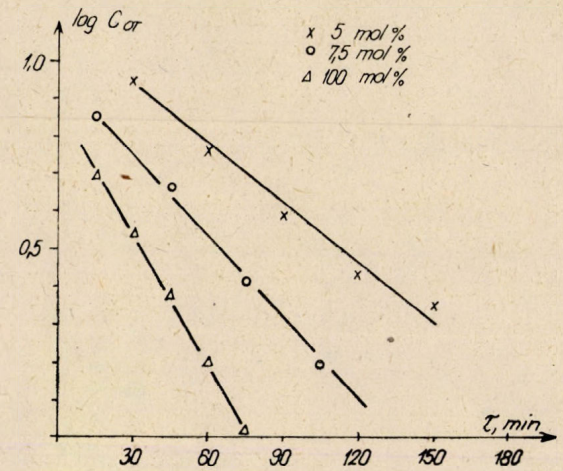
87,5%-os átalakulás (amelyet az ipari megvalósítás alsó határának tekintünk) 3 τ 1/2 alatt érhető el. Ehhez az *o*-toluidin etilezésénél 310 °C-on közel 4, míg 330 °C-on kevesebb mint 3 óra szükséges. Ugyanakkor 350 °C-on a nagyobb forráspontú termék megjelenését is számításba kell venni. Utóbbi elkerülésére és elfogadható reakcióidő kialakítására további kísérleteinket 330 °C-on végeztük.

Az anilin etilezésénél már 330 °C-on megjelentek a nagyobb forráspontú alkilált származékok. Így az anilin etilezését a továbbiakban 315 °C-on végeztük.

A katalizátor—koncentráció és a nyomás változása azzal a törekvéssel egyenértékű, hogy a reakció tényleges időtartamát az említett 3 óránál lényegesen kisebb értékre szorítsuk le.

Katalizátor—koncentráció hatása az alkilálásra

A katalizátor koncentrációjának a sebességi állandó változásának hatásához az eddig ismertetett paraméterek (330, ill. 315 °C, 8,11 · 10^6 · Pa)megtartásával az etilezést 5; 7,5 és 10 mól% katalizátor koncentrációnál végezzük el.



10. ábra. Katalizátor-koncentráció hatása az anilin etilezésére

4. táblázat

Katalizátor koncentráció hatása az o-toluidin és anilin etilezésére (p=8,11 · 10^6 Pa)

Kísérlet jele	Hőmérséklet, °C	Kat. konc., mól %	Kat. konc., mól/l	$k \cdot 10^2$ min^{-1}	$k_c \cdot 10^2$ $l \cdot min^{-1}$ $mól^{-1}$
OT 2	330	5	0,465	1,17	2,52
OT 4	330	7,5	0,698	1,66	2,38
OT 5	330	10,0	0,93	2,65	2,85
A 4	315	5	0,549	0,829	1,51
A 1	315	7,5	0,824	1,128	1,37
A 5	315	10,0	1,099	1,433	1,30

Az *o*-toluidin etilezésénél kapott eredményeket a 9.ábrán, az anilin etilezésnél kapott eredményeket a 10.ábrán kinetikailag értékeltük. A 9. és 10. ábrán látható, hogy a log *c* vs τ ábrázolásban az egyenesek meredeksége, tehát a kémiai reakció sebességi állandója a katalizátor koncentráció függvényében változik.

A katalizátor—koncentráció változásának hatására megváltozott sebességi állandók értékeit a 4.táblázat mutatja.

Az ábrákból az is látható, hogy minden egyes katalizátor—koncentráció esetén egyenként elsőrendű reakcióról van ugyan szó, a katalizátor koncentrációjának változása azonban mégis megváltoztatja a sebességi állandó értékét.

Ennek a látszólagos ellentmondásnak a feloldásához a következő gondolatmeneten át jutottunk: Az *o*-toluidin etilezésére a bruttó reakció az alábbiak szerint is felírható:

$$OT + E + C \rightarrow MEA + C \qquad (8)$$

Ebből:

$$-\frac{dC_{OT}}{d\tau} = k_c C_c C_{OT}, \qquad (9)$$

következésképpen a katalizátor koncentrációjának figyelembevétele látszólagos másodrendű reakcióhoz vezet. Ebből a bruttó elsőrendű reakció sebességi állandója:

$$k = k_c C_c \qquad (10)$$

Az anilin etilezésére ugyanígy felírható a reakció sebességi egyenlet

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_c C_c C_A. \qquad (11)$$

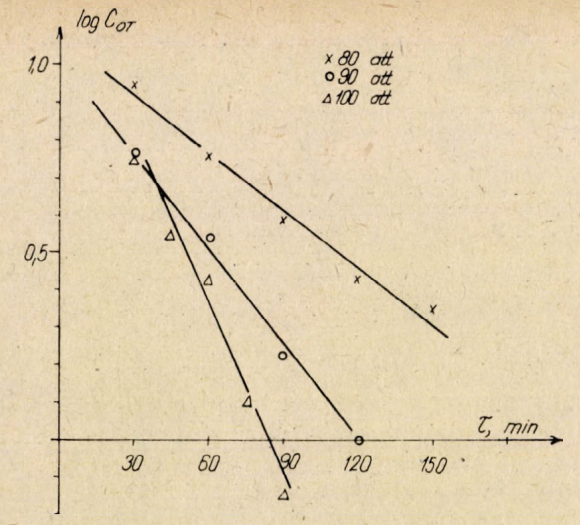
Kísérleteinkben a bruttó elsőrendű sebességi állandót határoztuk meg, majd ebből a katalizátorkoncentráció ismeretében k_c másodrendű sebességi állandó értékét számítottuk. Az eredményeket a 4.táblázat tartalmazza. A fentiekből következően adott hőmérsékleten és nyomáson k_c független a katalizátor koncentrációjától, tehát annak a technológiai mérések pontosságát figyelembe véve állandónak kell lenni. Ez a követelmény a 4. táblázat adatainak átlagából max. ±10%-os eltéréssel teljesül, ha az *o*-toluidin etilezésére:

$$k_{c80} = 2{,}58 \cdot 10^{-2}\ l \cdot min^{-1} \cdot mól^{-1},$$

és az anilin etilezésére:

$$k_{1c80} = 1{,}39 \cdot 10^{-2}\ l \cdot min^{-1} \cdot mól^{-1}.$$

A kísérleti eredmények feldolgozása ahhoz a felismeréshez vezetett, hogy 10 mól% katalizátor



11. ábra. Nyomás hatása az o-toluidin etilezésére 5 mól % katalizátor koncentráció esetén

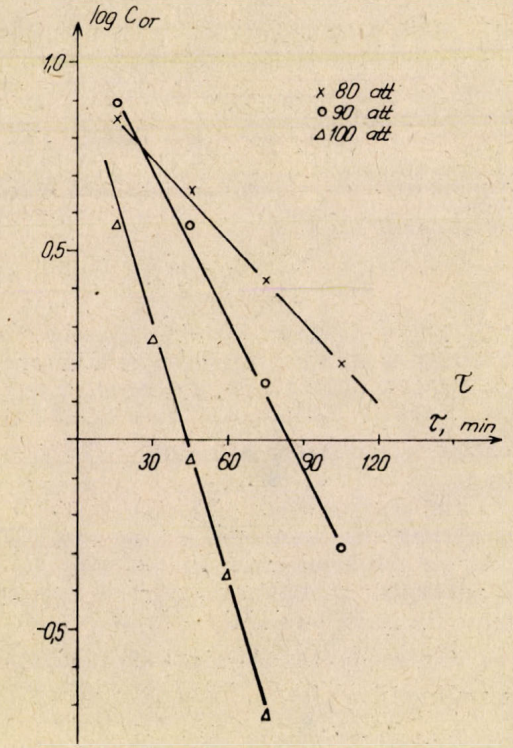
koncentrációt alkalmazva a nehéztermékek koncentrációja már 1 óra múlva 4-6 s%-ot is elér. Ebből kiindulva további kísérletet 10 mól% katalizátor koncentrációval nem folytattunk.

Nyomás hatása az alkilálásra

Az *o*-toluidin etilezésénél a nyomásnak a sebességi állandóra gyakorolt hatását 8,11—10,13 · 10^6 Pa tartományban vizsgáltuk 330 °C-on 5 és 7,5 mól% katalizátor koncentráció mellett.

A 11. és 12. ábrából nyilvánvaló, hogy a nyomás változása lényegesen megváltoztatja a sebességi állandó értékeit mindkét katalizátor—koncentráció esetén, hiszen a különböző nyomáshoz tartozó egyenesek hajlásszöge egymástól különbözik. Az ábrák analitikus értékelése során kapott sebességi állandók és a felezési idők értékeit az 5. táblázatban foglaltuk össze.

A nyomásváltozás a (10)-ben szereplő k_e másodrendű sebességi állandó értékét változtatja meg úgy, hogy a [1] bruttó elsőrendű sebességi állandójára 330 °C-on gyakorolt együttes hatás az alábbi összefüggésből számítható:

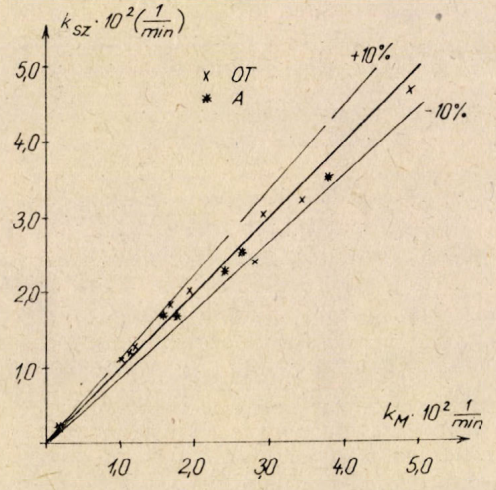


12. ábra. Nyomás hatása az o-toluidin etilezésére 7,5 mól % katalizátor koncentráció esetén

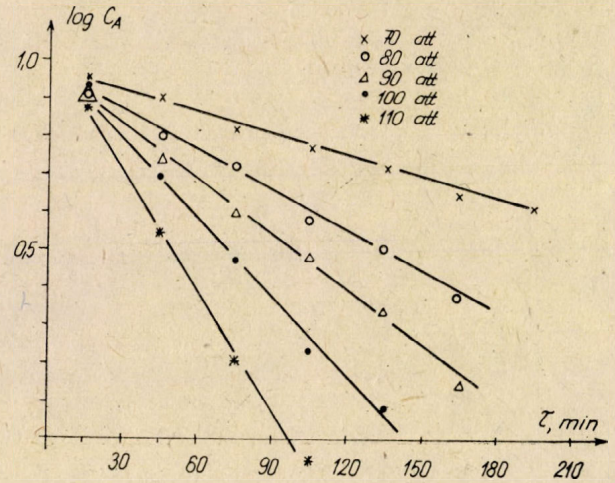
5. táblázat

Nyomás hatása az o-toluidin etilezésére (t=330 °C)

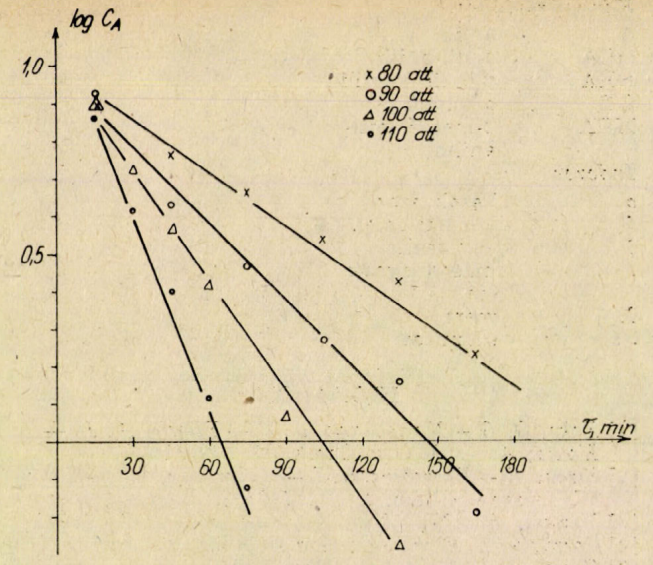
Kísérlet jele	Kat. konc. mól %	Nyomás, 10^{-6} Pa	$k \cdot 10^2$ min^{-1}	$\tau_{1/2}$ min	$k_{sz} \cdot 10^2$ min^{-1}	Eltérés %
OT 2	5	8,11	1,17	59,23	1,20	+2,56
OT 6	5	9,12	1,98	35,00	2,03	+2,34
OT 7	5	10,13	3,45	20,09	3,24	—6,13
OT 4	7,5	8,11	1,66	41,75	1,80	+8,48
OT 8	7,5	9,12	2,99	23,18	3,04	+1,67
OT 9	7,5	10,13	4,91	14,11	4,86	−1,02



13. ábra. A mért és számított sebességi állandók összehasonlítása



14. ábra. Nyomás hatása az anilin etilezésére 5 mól % katalizátor koncentráció esetén



15. ábra. Nyomás hatása az anilin etilezésére 7,5 mól % katalizátor koncentráció esetén

$$k = k_{c80}\left(\frac{p}{80}\right)^{4,45} \cdot C_c. \qquad (12)$$

A mért és a [12] alapján számított értékek egyezése jól látható a 13. ábrán.

Az anilin etilezésénél a nyomásnak ugyancsak a k_{1c} sebességi állandóra gyakorolt hatását 8,11—11,14 · 10^6 Pa tartományban 7,5 mól% katalizátor koncentrációnál valamint 7,09—11,14 . 10^6 Pa között 5 mól% katalizátor koncentrációnál vizsgáltuk. A hőmérséklet mind a két mérési sorozat esetén 315 °C volt (14. és 15. ábra.) Az ábrák értékelése során kapott első és a katalizátor koncentrációt figyelembe véve a másodrendű sebességi állandó értékeit a 6. táblázatban foglaltuk össze. A nyomásváltozásnak és a katalizátor koncentrációnak a konszekutív reakció első részreakciójára gyakorolt együttes hatását az alábbiak szerint lehet meghatározni:

$$k_1 = k_{1c80}\left(\frac{p}{80}\right)^{3,54} C_c. \qquad (13)$$

A [13]-ból számított és a mért értékek összehasonlítását a 13.ábrán mutatjuk be.

A második etil csoport szubsztituciós sebesség állandójának meghatározásához a közti termék

6. táblázat

Nyomás hatása az anilin etilezésére (t=315 °C)

Kísérlet jele	Kat. konc. mól %	Nyomás, 10^{-6} Pa	$k \cdot 10^2$ min^{-1}	$\tau_{1/2}$ min	$k_{sz} \cdot 10^2$ min^{-1}	Eltérés, %
A 6	5	7,09	0,438	158,36	0,476	+8,68
A 4	5	8,11	0,829	83,59	0,763	−7,96
A 7	5	9,12	1,128	64,44	1,158	+2,66
A 8	5	10,13	1,681	41,22	1,681	0,00
A 9	5	11,14	2,418	28,66	2,356	−2,56
A 1	7,5	8,11	1,128	64,44	1,145	+1,51
A 10	7,5	9,12	1,589	43,61	1,738	+9,38
A 11	7,5	10,13	2,556	27,11	2,524	−1,25
A 12	7,5	11,14	3,800	18,24	3,536	−6,95

7. táblázat

Az anilin etilezésének összefoglaló táblázata

Kísérlet jele	$k_1 \cdot 10^2$ min^{-1}	τ_{max} min	$k_2 \cdot 10^2$ min^{-1}	$\tau_{1/2}$ min	$\tau_{0,9}$ min
A 1	1,128	79,96	1,382	64,44	314,0
A 2	1,497	60,26	1,834	46,29	237,0
A 3	3,132	28,80	3,836	22,13	113,0
A 4	0,829	108,81	1,015	83,59	427,0
A 6	0,438	206,12	0,536	158,36	809,0
A 7	1,128	79,96	1,382	64,44	314,0
A 8	1,681	53,66	2,059	41,22	211,0
A 9	2,418	37,30	2,962	28,66	147,0
A 10	1,589	56,77	1,946	43,61	223,0
A 11	2,556	35,29	3,131	27,11	139,0
A 12	3,800	23,74	4,653	18,24	94,0

maximális koncentrációjához tartozó reakcióidő (τ max) értékének ismerete szükséges.

Ez az idő ugyanúgy függ a katalizátor koncentrációjától, hőmérséklettől és a nyomástól, mint k_1

$$k_1 = f_1(C_c, p, T) \qquad (14)$$

$$\tau_{max} = f_2(C_c, p, T) \qquad (15)$$

Ezért

$$\tau_{max} = f_3(k[) \qquad (16)$$

A [16] számszerű megoldásához a 4. ábrából leolvasható τ max valamint a 5. ábra alapján meghatározott k_1 értékét használtuk fel. A két mennyiség között szükségszerűen az alábbi összefüggés áll fent:

$$\tau_{max} = \frac{\text{konst.}}{k_1} \qquad (17)$$

Az említett értékekből a [17] konstansának értéke 0,902-nek adódott.

A meghatározott állandó érték figyelembevételével [13] és [17] alapján kiszámítottuk a τ max értékeit az eddig vizsgált összes paraméter esetében. Az [5] k_1 ismeretében lehetővé teszi a τ max és k_2 összetartozó értékeinek meghatározását. Az összes mért és számított értékeket a 7.táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban feltüntettük a felezési időket is, amelyeket k_1 sebességi állandóból határoztuk meg, valamint a 90%-os átalakuláshoz tartozó reakcióidők értékeit. Utóbbit, tehát az anilin 90%-os konverziójához tartozó reakcióidő [5] szerint [18] segítségével számítottuk.

$$C_{DEA} = C_{A_0}\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau_{0,9}} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau_{0,9}}\right). \qquad (18)$$

A (18) összefüggés természetszerűleg alkalmas tetszőleges reakcióidő alatt elérhető konverzió számítására is.

A τ 0,9 értékét azért emeltük ki, mert megítélésünk szerint az anilinnek 90%-ban DEA-vá való konvertálása iparilag már elfogadható eredmény, számottevő nehéz komponens megjelenése nélkül.

A hőmérsékletnek, a katalizátor-koncentrációnak, valamint az üzemnyomásnak az (1) reakció bruttó sebességi állandójára és felezési idejére gyakorolt hatását a 2,4 és 5. táblázat mutatja.

Ezekből a legkisebb felezési idő

$$p = 10{,}13 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$
$$C_c = 7{,}5 \text{ mól\%}$$

esetén adódott. A már említett 87,5%-os konverzió mintegy 45 perc alatt érhető el. Következésképpen 1 óra reakcióidő esetén 90% feletti konverziót lehet számításba venni.

A (3) reakcióban az anilinnek 90%-ban DEA-vá való alakításához a 7. táblázat adatait elemezve az alábbi paramétereket javasoljuk:

$$t = 315 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$$
$$C_c = 5\text{—}7{,}5 \text{ mol\%}$$

valamint $p = 10{,}13\text{—}11{,}14 \cdot 10^6$ Pa

Ilyen értékek esetén τ 0,9 mintegy 1,5-2 óra. Mindkét reakció esetén 2-4 s% melléktermék képződés várható.

A meghatározott reakcióidők lehetővé teszik az (1)-(4) reakciók folytonos üzemmódban való lejátszatását is.

A kézirat beérkezett: 1979. márc. 12.

Jelölések

A		akció konstans
C	mól/l	koncentráció
C^*	mól	mólszám
E	J/mól	aktiválási energia
f_1, f_2, f_3	min^{-1}, l · $\cdot\text{min}^{-1} \cdot \text{mól}^{-1}$	funkció
k		sebességi állandó
p	Pa	üzemnyomás
R	J/mól K	univerzális gázállandó
t	°C	hőmérséklet
T	K	abszolút hőmérséklet
τ	min	névleges tartózkodási idő
$\tau^1/_2$	min	felezési idő
$\tau_{0,9}$	min	90 %-os konverzióhoz tartozó reakcióidő
τ_{max}	min	közti termék maximális koncentrációjához tartozó reakcióidő.

Kémiai rövidítések

A	anilin
OEA	*o*-etil-anilin
DEA	2,6-dietil-anilin
OT	*o*-toluidin
MEA	2-metil-6-etil-anilin

Indexek

c	katalizátor
0	kezdeti érték
1	első reakció
2	második reakció
M	mért
Sz	számított

IRODALOM

[1] *Ecke, G. G.—Napolitano, J. P.—Filbey, A. H.—Kolka, A. J.:* I. Org. Chem. *21*, 639, (1956).
[2] *Stroh, R.—Ebersberger, J.—Haberland, H.—Hahn, W.:* Angew. Chem. *4*, 124, (1957).
[3] *Vértesi, E.:* NEVIKI Közleményei *7*, 61, (1978).
[4] *Corrigen, T. E.:* Chem. Eng. *8*, 208, (1954).
[5] *Corrigen, T. E.:* Chem. Eng. *9*, 210, (1954).

РЕЗЮМЕ

Данные, полученные при полунепрерывном этилировании о-толуидина и анилина доказывают, что брутто-реакции являются реакциями первого порядка. Авторами была определена зависимость скоростных постоянных реакции от температуры, концентрации катализатора и давления. При поддержании подходящих величин упомянутых параметров, значения скоростных констант дают возможность для осуществления указанных реакций алкилирования даже и в непрерывном режиме.

SUMMARY

Data obtained by the semi-continuous ethylation of aniline and o-toluidine confirmed, that the gross reactions are of first order. The dependence of rate constants on temperature, catalyst concentration and working pressure was determined. Maintaining the parameters resulted, the rate constant values give an opportunity for the realization of the mentioned alkylating reactions in a continuous process.

Készülékek, csővezetékek korróziós károsodásának ellenőrzése ultrahangos mérésekkel

BACSKAI ANTAL*
ERDÉLYINÉ PATAKI ERZSÉBET*

Bevezetés

A korszerű vegyipar berendezéseinél az üzemeltetés megbízhatósága egyre nagyobb felelősséget követel a tervezőktől, kivitelezőktől, üzemeltetőktől, karbantartóktól. Az üzemi paraméterek (pl. nyomás, hőmérséklet stb.) növekvő tendenciát mutatnak, a környezetvédelmi előírások egyre szigorúbbak s így minden váratlan meghibásodás egyre súlyosabb következményekkel jár.

Az üzemeltetők számára sok esetben kecsegtető lehetőség az intenzifikált üzemeltetés, melynek rövid távon mutatkozó igen kedvező gazdasági eredményei mellett nem szívesen gondolnak a készülékek, csővezetékek megbízhatóságát, élettartamát rontó hatásaira.

A karbantartás termeléspolitikai és munkaerő gazdálkodási szempontok miatt növelni igyekszik a nagyjavítási ciklusidőket. Egyre nagyobb tehát az üzemelés közbeni ellenőrzések jelentősége, az ilyen munkát végzők felelőssége.

Az üzemelés folyamán — minthogy a korrózió és eróziós-korrózió roncsolja a belső, nem látható felületeket, — roncsolásmentes módszerekkel : a falvastagság és a stochasztikus felületprofil kívülről megvalósítható érzékelésével kell elegendő adatot szerezni pl. a falvastagság-csökkenés sebességéről, leállás, javítás, csere szükségességéről.

A korróziós, eróziós-korróziós károsodások kimutatásában, az üzemelés, vagy a méretek miatt meg nem szemlélhető felületek, mechanikus módszerrel meg nem mérhető falvastagság-eloszlások értékelésében legalkalmasabb vizsgáló eszközeink az ultrahangos készülékek.

Ultrahangos falvastagság-ellenőrzés

Több korróziós károsodási típus pl. a pontkorrózió, a feszültségkorróziós és korróziós-kifáradási repedések, a „késél korrózió" üzemi, helyszíni ultrahangos felfedezése, értékelése, előrehaladásának nyomonkövetése nehézkes, nagy szubjektív és objektív hibával torzított időigényes munkát jelent.

Az ultrahangos falvastagságmérő műszerek viszont tapasztalataink szerint kedvezően alkalmazhatóak a lyukkorrózió gödrösödéssel, lépcsős bemaródásokkal jelentkező változatainak, valamint az általános korrózió s az eróziós-korrózió okozta falvastagság csökkenésnek a kimutatására, előrehaladásának nyomonkövetésére, prognosztizálására, továbbá a hidrogén okozta hólyagosodás (blistering) felfedezésére.

* Vasipari Kutató Intézet, Budapest

Az említett károsodási formák által véletlenszerűen csökkentett falvastagság valószínűségi változó. Mint ilyen, csupán eloszlásfüggvényével, sűrűségfüggvényével jellemezhető. Ezek a függvények nagyszámú mérés eredményének statisztikus feldolgozása során számított paramétereikkel határozhatók meg.

Minden ultrahangos falvastagságmérés statisztikai szempontból mintavételnek tekinthető. A minták száma csak korlátozott pontosságú becslést tesz lehetővé mind a sűrűségfüggvény, mind bizonyos falvastagság érték előfordulási valószínűségének vonatkozásában.

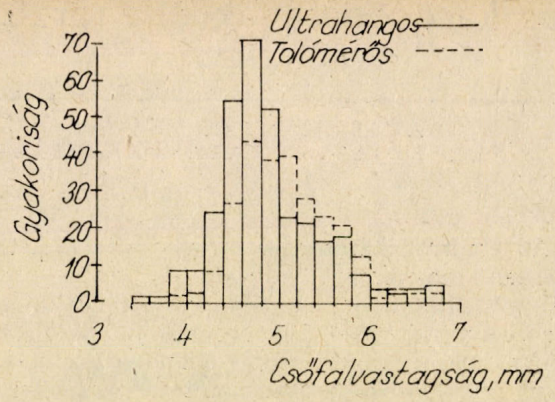
A falvastagság-becslés pontossága tehát a mérések számának növelésével javul, ugyanakkor az üzemi műszer és munkaerő kapacitás korlátozott, a csővezetékek nagy száma és hossza, a készülékek bonyolult rendszere pedig számos helyen sok mérést igényelne.

Ennek az ellentmondásnak az enyhítésére egy lehetőség van : tapasztalt szakember megfelelő kárelemzési szempontok [1] alapján jelölje ki a statisztikus falvastagság-mérési helyek területét és számát. Ez a munka nagyobb számú „gyanús" hely kijelölésével kezdődik, ahol területenként 20-30 mérés alapján durva tájékoztatást kaphatunk a fal állapotáról. Ennek ismeretében végezhetik el a jellemzőnek, vagy kritikusnak tartott palástrészen a statisztikus értékelést több száz mérési eredmény alapján.

Mérési eredmények statisztikus értékelése

A Krautkrämer DM- méterrel végzett ultrahangos falvastagság-mérés fizikai okok miatt bizonyos méretű, mélységű gödröket, hornyokat nem érzékel. Kis számú mérés alapján ezért lényegesen különbözhet a falvastagság váltakozásáról ultrahangos, illetve mechanikus (pl. megfúrásos) méréssel kialakítható kép. Hazai üzemeinkben legtöbb helyen ezt a műszert használják, de lassan terjed a korszerűbb, tökéletesített típus, a Krautkrämer DM-2 műszer alkalmazása is, amelynél az említett fizikai hátrányok egy részét sikerült már kiküszöbölni, ezáltal a láthatatlan belső felület állapotáról reálisabb képet alkotni.

Több esetben elvégeztük az ultrahanggal vizsgált 4-22 mm falvastagságú csőszakasz szétdarabolása után annak mechanikus (kéttizedes pontosságú tolómérős) statisztikus ellenőrzését is. Szemléltetésül az 1. ábrán ugyanazon csődarabra vonatkozó, a kétféle méréssel felvett hisztogramokat mutatunk be. Ilyen esetekben általában azt tapasztaltuk, hogy tolómérővel kissé vastagabbnak találjuk a csőfalat, mint ultrahangos méréssel. Az 1. ábrán bemutatott mérési eredmények-



1. ábra. Ultrahangos és tolómérős ellenőrzéssel megállapított falvastagság-változás benzinvezeték darabon

nél a két módszerrel kapott középértékek 0,4 mm-es statisztikus eltérését szignifikancia próbával is vizsgáltuk.

A tolómérős mérések szórása (σ_t) nagyobb, mint az ultrahangos méréseké (σ_u) :

$$\sigma_t^2=0{,}138 \quad \sigma_u^2=0{,}092$$

A két módszer összehasonlításakor először megállapítottuk, hogy a szórások nem tekinthetők egyenlőnek, mivel a t-próba szerint :

$$\frac{\sigma_t^2}{\sigma_u^2}=\frac{0{,}138}{0{,}092}=1{,}5 \quad \text{és} \quad t_{\text{krit}}=1{,}13.$$

Mivel $\sigma_t^2 \rightarrow \sigma_u^2$, annak eldöntésére, hogy $\bar{x}_t$ és $\bar{x}_u$ eltérése szignifikánsnak tekinthető-e, a kétoldalú F-próbát alkalmaztuk [3]:

$$t=\frac{\bar{x}_t-\bar{x}_u}{s_d}>\frac{v_t t_\alpha(v_t)+v_u t_\alpha(v_u)}{v_t+v_u}=t_\alpha,$$

ahol

$$s_d=\sqrt{\frac{\sigma_t^2}{n_t}+\frac{\sigma_u^2}{n_u}},$$

v_t, v_u a két mintahalmaz szabadsági foka:

$$v_t=\frac{\sigma_t^2}{n_t} \quad \text{és} \quad v_u=\frac{\sigma_u^2}{n_u};$$

$t_\alpha(v_t)$ és $t_\alpha(v_u)$ a kétoldalú F-próba kritikus értékei. Számításaink eredménye :

$$t_\alpha = 27{,}8 \text{ és } t = 1{,}96.$$

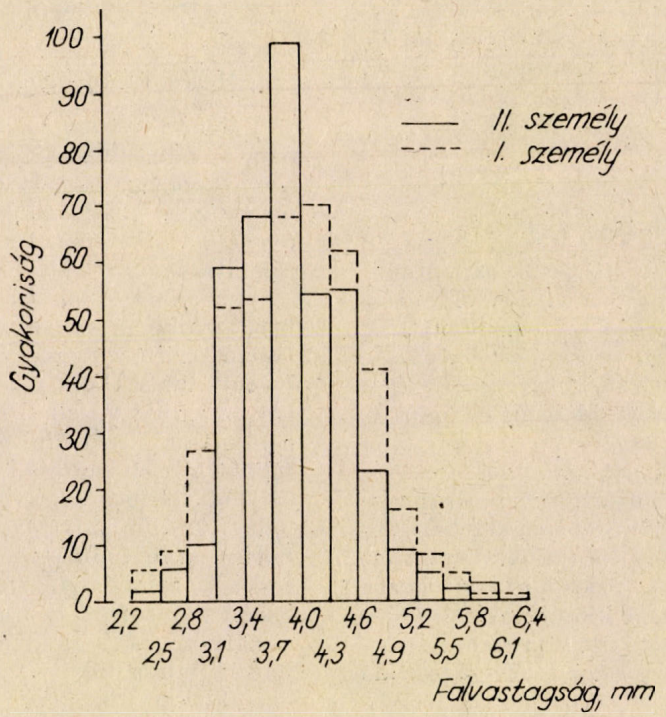
Tehát a két középérték eltérésére 95 %-os biztonsággal kimondható, hogy a tolómérős módszerrel kapott átlagos falvastagságérték szignifikánsan nagyobb az ultrahangos módszer eredményénél. A jelenség egyik oka az, hogy a tolómérős vizsgálathoz nem tisztítható meg olyan jól a csőfelület, mint amilyen tisztának azt az ultrahangsugár érzékeli. Az említett különbség következetesen mutatkozott a különböző csöveknél mind unimodális, mind bimodális eloszlásokra utaló eredmény halmazoknál.

Statisztikus értelemben igen kedvező a falvastagság-eloszlás reprodukálhatósága különböző személyek méréseinek eredményeként (2. ábra). A szubjektív hiba tehát kicsi. Az objektív mérési hiba fő összetevői :

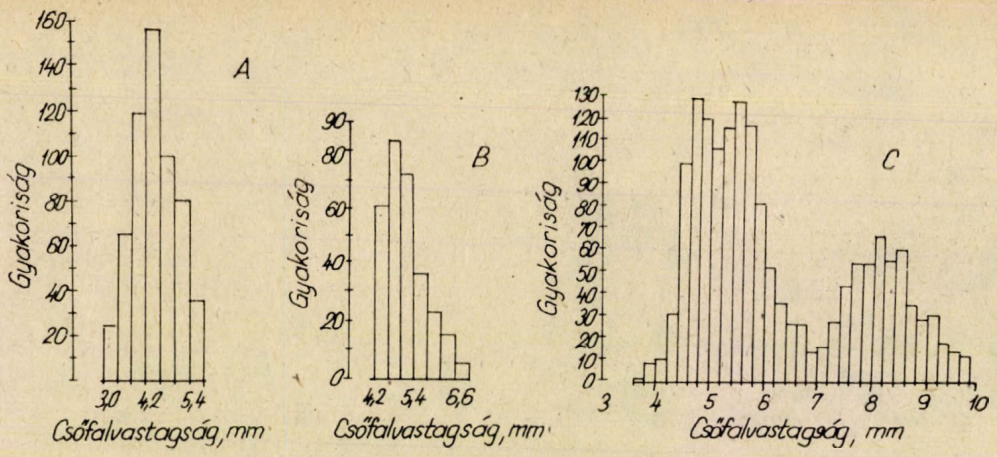
— a műszer saját hibája,

— a mérési felület állapotával (rozsdás, egyenetlen, bevonatos stb.) összefüggő csatlakozási hibák,

— az acélban lévő kohászati eredetű szulfid zárványok.



2. ábra. Két személy méréseinek eredményeként megállapított falvastagság-eloszlások



3. ábra. Különböző jelleggel károsodott csövek falvastagság-eloszlásait képviselő hisztogramok

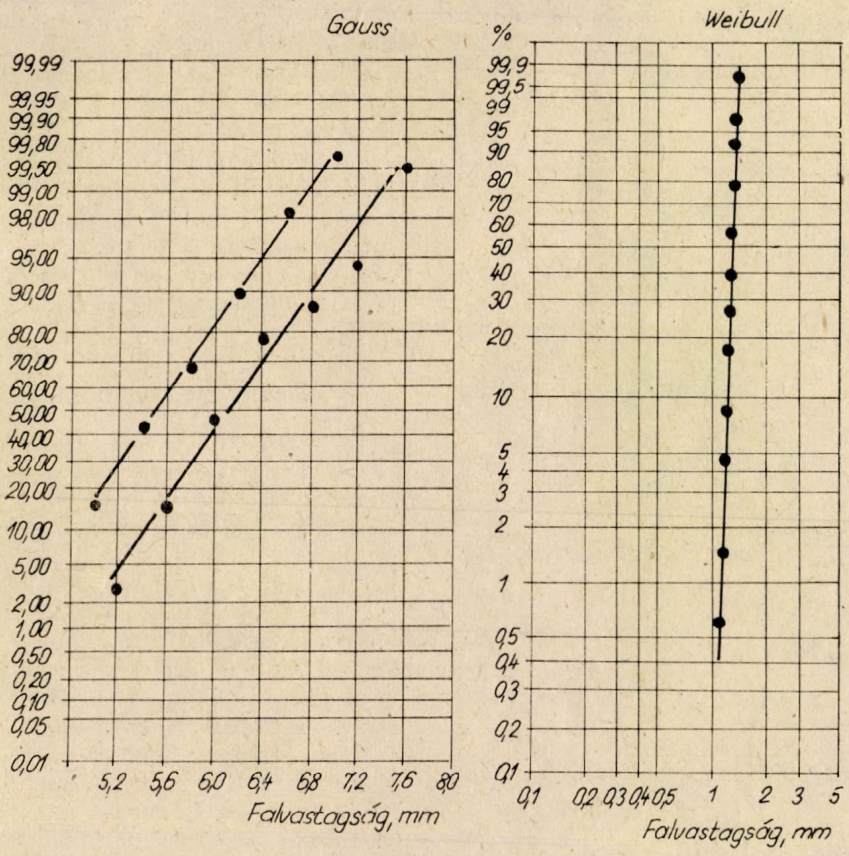
Falvastagság eloszlástípusok

Különböző jelleggel károsodott csövek falvastagság-eloszlásait képviselő hisztogramokat mutatunk be a 3. ábrán. Az *A* hisztogram benzinvezeték, a *B* hisztogram benzinreformáló üzemi kemencecső, a *C* hisztogram pedig vákuum-desztillációs üzemi vízszintes páracsőszakasz falvastagságának váltakozását szemlélteti.

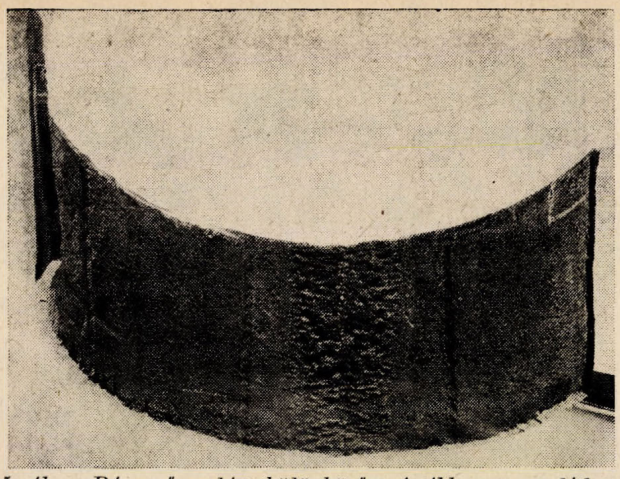
Az unimodális eloszlásokra utaló falvastagság mérési eredmény halmazon (pl. 3. ábra *B* hisztogram) elvégezhető a grafikus, vagy becsléses (pl. x^2 próba) illeszkedés vizsgálat. A 4. ábrán Gauss-, illetve Weibull-diagramon szerkesztett egyenesek arra utalnak, hogy egy kénhidrogénnel telített mono-etanolamint szállító csővezeték falvastagság-eloszlása lognormális eloszlásnak, egy benzinvezeték szakaszé pedig Weibull-eloszlásnak tekinthető.

Az eloszlások tapasztalati paramétereinek meghatározása után kijelölhetők a konfidencia határok, illetve számítható bizonyos falvastagságok előfordulási valószínűsége.

A bimodális eloszlást jelző hisztogram arra utal (pl. 3. ábra *C* hisztogram), hogy a mérési eredmény

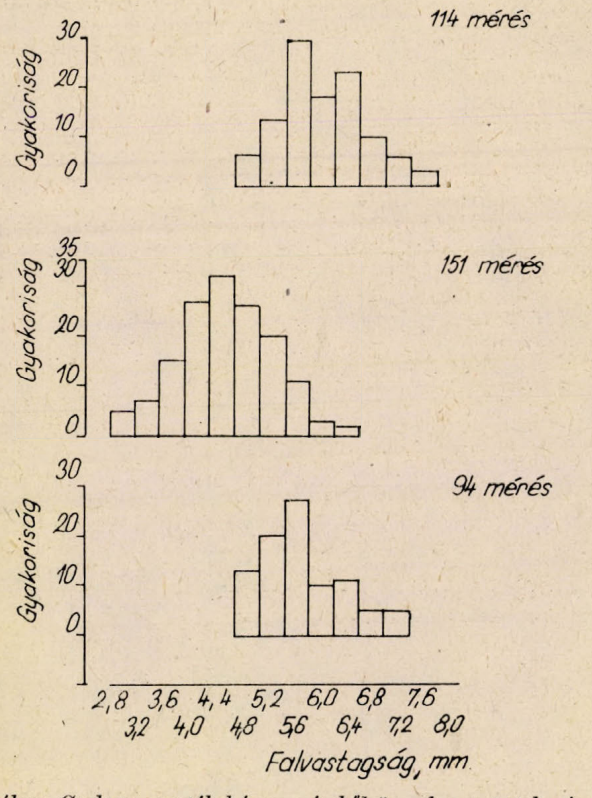


4. ábra. Grafikus illeszkedés-vizsgálatok Gauss-, illetve Weibull-diagramon

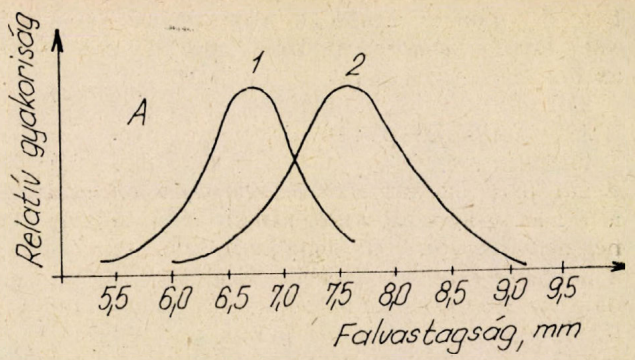


5. ábra. Páracső palást különböző mértékben roncsolódott részei

halmaz összetett jelenséget, károsodási formát takar. A már említett páracső szakasz alsó palástrésze korrózió ágensekben dúsult iszap lerakódása következtében jóval nagyobb mértékben roncsolódott, mint a cső többi része (5. ábra). Hasonló eredményre juthatunk, ha eredetileg is különböző falvastagságú részekből (pl. ívek és egyenesek) összehegesztett csővezeték-szakaszon mért falvastagságokat nem szakaszonként külön-külön értékeljük. Természetesen nagy a valószínűsége annak, hogy ezeket a kisebb mértékben eltérő anyagú és eltérő helyzetű (pl. ív és egyenes) csőszakaszokat üzem közben is eltérő mértékben roncsolta a korrózió, illetve erózió. Szemléltetésül a 6. ábrán egy gudron vezetéknek íves és ahhoz csatlakozó két egyenes részből összehegesztett karimás ívén mérhető hisztogramokat mutatunk be. Mint látható, a középső, íves szakasz falvastagsága jóval kisebb, mint a másik két szakaszé. Ez részben az ívhajlítás technológiájából, részben az üzemelési eróziós-korróziós falvastagság csökkenésből ered.



6. ábra. Gudron vezeték három részből összehegesztett karimás ívének egyes részein mért falvastagságok hisztogramjai



7. ábra. Vízszintes benzinvezeték-szakasz alsó és felső félpalástjának eltérő falvastagság eloszlása

1 alsó fék csőpalást; *2* felső fék csőpalást; *A* sűrűségfüggvények számított paraméterek alapján

A 7. ábrán vízszintes benzinvezeték-szakasz alsó és felső félpalástjának eltérő falvastagság-eloszlását szemléltetjük. A különbség oka, amint az a részletesebb kárelemző anyagvizsgálat során kiderült, az, hogy az áramló benzinben szállított szilárd korróziós termék (vasoxidok) szemcséi fokozottabb mértékű eróziós-korróziós falvastagság-fogyást idéztek elő az alsó palástrészen.

Természetesen nem biztos, hogy az összetett károsodási forma minden esetben bimodális falvastagság-eloszlást eredményez, azaz már a roncsolásmentes vizsgálat értékelésekor a részletekre is következtethetünk.

Az unimodális falvastagság-eloszlások információ tartalma akkor értékelhető, ha a középértéket a cső, illetve készülék névleges, tervdokumentáció szerinti falvastagságához, a szórást pedig még nem üzemelt cső vagy lemez falvastagságának ultrahanggal mérhető szórásához viszonyítjuk.

Néhány gyakorlati értékelési probléma

Tapasztalataink szerint a korróziós vagy eróziós-korróziós falvastagság-csökkenés egyrészt az eloszlás középértékének csökkenésében, másrészt szórásának növekedésében értékelhető. Fel kell hívnunk azonban a figyelmet egy igen kedvezőtlen gyakorlati körülményre.

A mérések értékeléséhez, ezáltal a károsodás előrehaladásának figyelemmel kíséréséhez akkor kedvezőek a feltételek, ha rendszeres mérés folyik célszerűen kijelölt szakaszokon már az üzem indulásától. Ez ma még nem általános gyakorlat, hanem csak hosszabb üzemelés után végeznek alaposabb ellenőrzést. Ilyenkor viszont már nem egyszerű az eredmények értékelése. Egy csőfal, vagy lemez vastagsága ugyanis már kohászati termék állapotában, illetve a vegyipari üzembe történt beépítésekor is a szabványban előírt tűrés határain be-

lül változhat, azaz a névleges vastagságtól eltérhet. A fokozott minőségű, varratnélküli acélcsövek falvastagság-mérettűrései például az MSZ 29/3 2.32 pontja szerint

320 mm külső átmérőig ±12,5% (−17,5%)
320 mm külső átmérő felett ±15,0% (−20,0%).

A zárójeles értékek azok az eltérések, amelyekkel a falvastagság a cső külső átmérőjének kétszeresénél nem nagyobb, de legfeljebb 300 mm hosszon a névleges értéktől eltérhet. Ezek szerint ha például az üzemelés adott időszakában ultrahangos falvastagság ellenőrzést végzünk egy 321 mm átmérőjű, 10 mm névleges falvastagságú csőszakaszon, az eredmények értékelésekor tudnunk kell, hogy a cső falvastagsága már új korában is 11,5-8,0 mm mérettartományban változhatott.

Felmerülhet még egy gyakorlati kérdés : hány mérés alapján határozhatjuk meg elfogadható pontossággal az objektíve létező falvastagság eloszlást?

Az eloszlás paramétereit csak korlátozott számú mérés eredménye alapján becsülhetjük az empirikus várható érték ($\bar{x}$) és a korrigált empirikus szórás (s_d) kiszámításával. A becslés pontossága, azaz hogy mennyire tér el $\bar{x}$ a μ-től, illetve s_d a σ-tól, a mérések számától függ, ahol μ és σ az elméleti normális eloszlás paraméterei. Mind $\bar{x}$, mind s_0 a gyakorlatban matematikailag is bizonyíthatóan normális eloszlású valószínűségi változóknak tekinthetők, amennyiben megfelelő nagyszámú mérést végeztünk, azaz statisztikai értelemben megfelelően nagy terjedelmű véletlen mintát vettünk a falvastagságról.

A véletlen minta középértékének két lényeges tulajdonsága ismeretes :

— a véletlen minta középértékének eloszlása minden esetben közeledik a normális eloszláshoz, akármilyen az alapsokaság eloszlása;
— a véletlen minta középértékeinek eloszlása n-szer kisebb mértékben szór, mint az alapsokaságé [2].

A véletlen minta középértékének ezeket a tulajdonságait kihasználva kereshető a válasz az előzőekben feltett kérdésre. A levezetést mellőzve [3] a szükséges mérések száma a következő összefüggés alapján határozható meg :

$$n = \frac{u_\alpha \sigma^2}{d^2},$$

ahol

n a mérések száma (a mintaszám),
u_α a standard normális eloszlásnál értelmezett megbízhatósági együttható,
d a középérték megbízhatósági intervallum terjedelmének fele (választott érték),
σ szórás ($\sigma \approx s_d$).

Különböző megbízhatóságú becslésekhez szükséges mérések száma

1. táblázat

	A szükséges mérések száma (n)					
		$\alpha = 0{,}05$			$\alpha = 0{,}02$	
d	$s_d^2 = 0{,}8$	0,5	0,25	0,8	0,5	0,25
0,25	50	31	16	70	44	22
0,1	308	192	96	434	272	136
0,05	1229	768	384	1738	1088	544

A standard normál eloszlásnál kiszámítható, hogy

95%-os megbízhatósághoz $\alpha = 0{,}05$; $u\alpha = 1{,}96$,
98%-os megbízhatósághoz $\alpha = 0{,}02$; $u\alpha = 2{,}33$ tartozik.

A d értékét nem célszerű 0,1 mm-nél kisebbre választani, mivel magának a mérőműszernek a saját hibája is ± 0,1 mm.

Gyakorlati tapasztalataink alapján előforduló korrigált empirikus szórások esetén különböző megbízhatóságú becslésekhez szükséges mérések számát az 1. táblázatban adjuk meg.

d = 0,25, vagy ennél nagyobb választott megbízhatósági intervallum értéknél már jelentős korróziós károsodásról nem szerezhetünk tudomást, a d = 0,05, vagy annál kisebb értéknél pedig gyakorlati szempontból jelentős felesleges mérési munkát végzünk anélkül, hogy további értékes információt szerezhetnénk a műszer saját hibája (±0,1 mm) miatt.

IRODALOM

[1] Korróziós Figyelő *16* (1976) 3. 115—119.
[2] *Szarka Z.:* Matematikai statisztika. Mérnöktovábbképző Intézet (1965).
[3] *Vincze I.:* Matematikai statisztika ipari alakalmazásokkal, Műszaki Könyvkiadó (1968).

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 13.

РЕЗЮМЕ

Самым пригодным для контроля уменьшения толщины стенки приборов, баков и трубопроводов химической промышленности является прибор для измерения толщины стенки с применением ультразвука. Надежную оценку можно получить только на основе статистической обработки результатов большого числа измерений. В статье дан обзор литературы и отчет результатов собственных исследований проведенных в этой области.

SUMMARY

The ultrasound wall-thickness controling instrument is one of the most applicable tools for checking of wall-thickness of pipelines, equipments and vessels in the chemical industry. A reliable evaluation could be made on statistical processing of a great number of checkings. The paper presents experiments and some results of our research work in this field.

Példák a vegyipari portalanításra

PETRIKNÉ KONCZ ÉVA*

Bevezetés

Az utóbbi években a vegyiparban megnőtt a porleválasztás fontossága. Ennek főbb okai a következőek: egyrészt sok vegyipari ágazatban megváltozott a gyártástechnológia, mégpedig egyre jobban elterjedt a feldolgozandó anyagoknak por formában való alkalmazása, másrészt mennyiségileg is megnőtt a vegyipari poranyagok felhasználása. Lényeges változást okozott az, hogy az életbe lépett környezetvédelmi törvények sokkal szigorúbbak a korábbi előírásokhoz viszonyítva stb.

Megváltozott a szemlélet az új vegyipari eljárások megtervezésénél is. Olyan zártrendszerű, pormentes gyártási folyamatokat igyekszenek kialakítani, amelyeknek tartozékai a porleválasztó berendezések, pontosabban a környezetvédelmi feladatok megoldása mellett technológiai célokat is szolgálnak. A porleválasztók általában a gyártási eljárások gazdaságosságát is elősegítik, mivel a poros levegőből visszanyerik a sokszor drága vegyipari poranyagokat, és visszajuttatják azokat a feldolgozási folyamatba. Poralakú anyagokat alkalmazó korszerű vegyipari technológiát csak porleválasztással együtt lehet megfelelően kialakítani; sok esetben a pormentes üzem elérése érdekében jelentősen változtatni kell a technológiai folyamaton is.

A vegyipari porszennyeződések tanulmányozása sokrétű, sokoldalú feladat [1, 2]. Ennek oka az, hogy a vegyiparon belüli ágazatok technológiai folyamat, alapanyag-felhasználás, végtermék milyensége stb. szempontból erősen eltérnek egymástól. Így a vegyipari porleválasztás megoldásánál nagy körültekintéssel kell eljárni. Az alapanyagok portechnikai tulajdonságainak megismerése után a technológiai folyamatot kell részletesen tanulmányozni és csak ezek alapján (természetesen gazdaságossági szempontokat is figyelembe véve) lehet a megfelelő porleválasztási rendszert kialakítani [3].

Mivel a közleménynek az a szándéka, hogy a porleválasztás területén kevésbé járatos tervezőnek, ill. üzemeltetőnek is segítséget nyújtson portalanítási problémák megoldásában, a továbbiak megértése céljából néhány portechnikai alapfogalmat ismertetünk. A portalanítási feladatokat lehetőleg magyar berendezésekkel ajánlatos megoldani, ezért bemutatunk néhány olyan újabb magyar gyártmányú készüléket, amely a vegyiparban is alkalmazható. Végül vázlatosan ismertetünk néhány jelenleg üzemelő, technológiai és környezetvédelmi szempontból megfelelő vegyipari portalanítási megoldást.

* Műszaki Könyvkiadó, Budapest

Portechnikai alapfogalmak

A teljesség igénye nélkül tárgyalunk néhány olyan portechnikai alapfogalmat és irányelvet, amelyek egy porleválasztó berendezés, ill. rendszer kiválasztásához, ajánlatkéréshez, valamint a további fejezetek megértéséhez elengedhetetlenül szükségesek [4].

Levegőből leválasztandó porra vonatkozó alapfogalmak

Pornak a 200 μm-nél kisebb méretű szilárd testet, ill. ezek halmazát nevezzük. A porok elnevezése:

durva por (szemnagyság 10^3—10^2 μm),
finom por (10^2—10 μm),
nagyon finom por (10—1 μm) stb.

A por esési sebessége [cm/s] a porszemcsének az az állandó sebessége, amely áramlásmentes gázban a nehézségi erő és a közegellenállás egyensúlya alapján alakul ki. Az esési sebesség függ a szemcse nagyságától, sűrűségétől, alaki tulajdonságaitól és a gáz viszkozitásától.

Szemcsenagyság [μm] a porszemcse átmérője. A gömbformájú szemcséknél egyértelműen a gömb átmérője. A gömbtől eltérő formájú szemcséknél a szemcsenagyságot az ún. ekvivalens (egyenértékű) szemcseátmérővel adják meg, amely annak a gömbalakúnak képzelt azonos sűrűségű porszemnek a mérete, amelynek esési sebessége azonos a vizsgált porszem esési sebességével.

A por szemcseösszetétele a szemcsék nagysága, vagy esési sebessége szerinti súlyszázalékos megoszlása, amelyet grafikusan ábrázolva kapják a porszemcsézet eloszlási görbéjét. Egyik használatos koordináta rendszer, az ún. RRB koordináta, ahol a vízszintes tengelyre a szemcseeloszlás tízes alapú logaritmus léptékben, a függőleges tengelyre a szemcsenagyság súlyszázalékos eloszlása kerül kétszeres, természetes logaritmikus léptékben. Ezzel az ábrázolási móddal a durva és finom porok szemcseeloszlása közel egyenessel ábrázolható.

Maradvány [%] a vizsgált pornak megadott méretnél (szitaméretnél) nagyobb méretű szemcséből álló súlyszázalékban kifejezett mennyisége.

Tömör sűrűség [g/cm^3] a pórusmentesnek képzelt porszem anyagának sűrűsége.

Térfogatsűrűség [g/cm^3] a porszemcse belső zárt és nyitott pórusaival együtt mért, a térfogat egységére vonatkoztatott tömege.

Egy porfajta jellemzésénél a fenti adatokon kívül ismerni kell a por nedvességtartalmát, nedvszívó-, nedvesedő képességét, koptató hatását, tapadósságát, mérgező hatását, robbanásveszélyességét stb. Különösen nagy körültekintéssel kell a vegyipari porok tulajdonságait meghatározni, mivel ebben az iparágban sok esetben fordulnak elő egészség- és üzembiztonsági szempontból veszélyes, ill. a porleválasztó rendszer kialakításánál

nehézségeket okozó porok. Így pl. mérgező porok (anilin, arzén, ólom és vegyületei) irritáló porok (jód) szilikózist okozó porok (talkum, aszbeszt) robbanásveszélyes porok (keménygumi pora, műtrágyák porai, növényvédőszer-gyártás közbenső porai, pl. difénecetsav por) tapadós porok (kréta) stb.

Porleválasztók kiválasztásához szükséges portechnikai alapfogalmak

Porkoncentráció (portartalom, porterhelés) [mg/m³] az adott nyomással és hőmérséklettel meghatározott állapotú 1 m³ gázban vagy adott hőmérsékletű 1 m³ folyadékban levő pormennyiség.

Emisszió a külső levegőbe szennyező forrásból kiáramló minden fajtájú és eredetű szilárd, folyékony, vagy gáz alakú levegőszennyező anyag.

Immisszió a szennyező forrásból a szabad légtérbe kiáramlott és szétterjedt szilárd, folyékony vagy gáz alakú légszennyező anyag, amely állandóan vagy átmenetileg a talaj fölötti ill. magasabb rétegben jelentkezik.

Maximális immisszió koncentráció (ún. MIK érték) [mg/m³] a levegőszennyező anyagoknak a szabad légtérben a talaj közelében megengedett maximális koncentrációja, amely a jelenlegi tapasztalatok szerint még megengedhető. Ennek értékét az 1/1973. (I. 9.) MT számú rendelet adja meg. Megkülönböztetnek kiemelten védett, védett és egyéb területeket. Egyes területeknek védettségi kategóriába való sorolását a 25/1972. ÉVM számú rendelet tartalmazza.

Maximális emissziós koncentráció (ún. MEK érték vagy kibocsátási határérték [g/m³] a porforrásból kiáramló, kibocsátott gázban levő szennyezőanyag megengedett maximális koncentrációja, amelynek értékét a 19/1974. (XII. 27.) ÉVM számú rendelet rögzíti. Az emisszió megengedhető értéke függ a terület védettségi kategóriájától és a porkibocsátó forrás (pl.: kémény) magasságától. A szilárd szennyezőanyagokra vonatkozóan az emisszió fajlagos értéke új üzemben legfeljebb 150 mg/Nm³; régi üzemben legfeljebb 400 mg/Nm³. Azok az üzemek, amelyek a kibocsátási határértéket túllépik 1975. I. 1-től bírságot fizetnek.

Maximális munkahelyi koncentráció (ún. MAK érték) [mg/m³], [db/m³] a munkahelyeken a levegőszennyező anyagoknak azon koncentrációja, amely a jelenlegi tapasztalatok szerint napi 8 órás műszakidő alatt még nem okoz maradandó egészségkárosodást. Ennek értékei az MSZ 21461—73 szabványban találhatók.

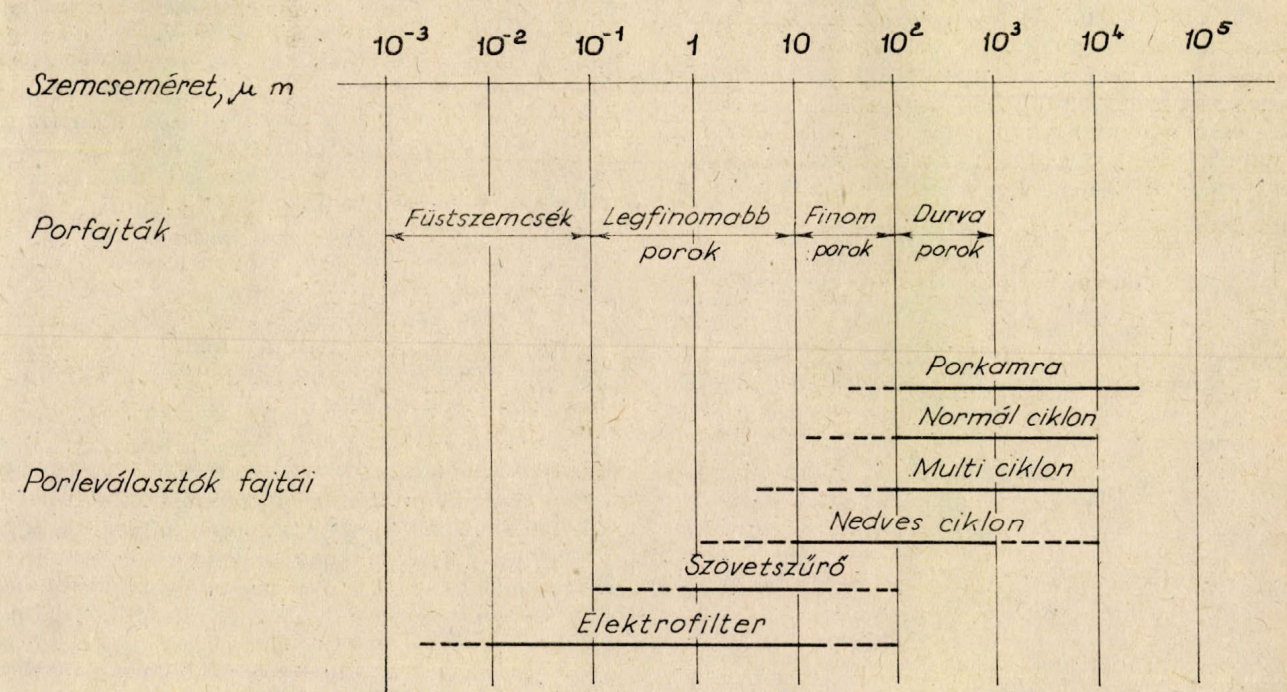
Porleválasztó berendezéseket meghatározó alapfogalmak és irányelvek a porszennyezés csökkentésére

A porleválasztókat az alábbiak szerint csoportosíthatjuk (részletes ismertetés nélkül):

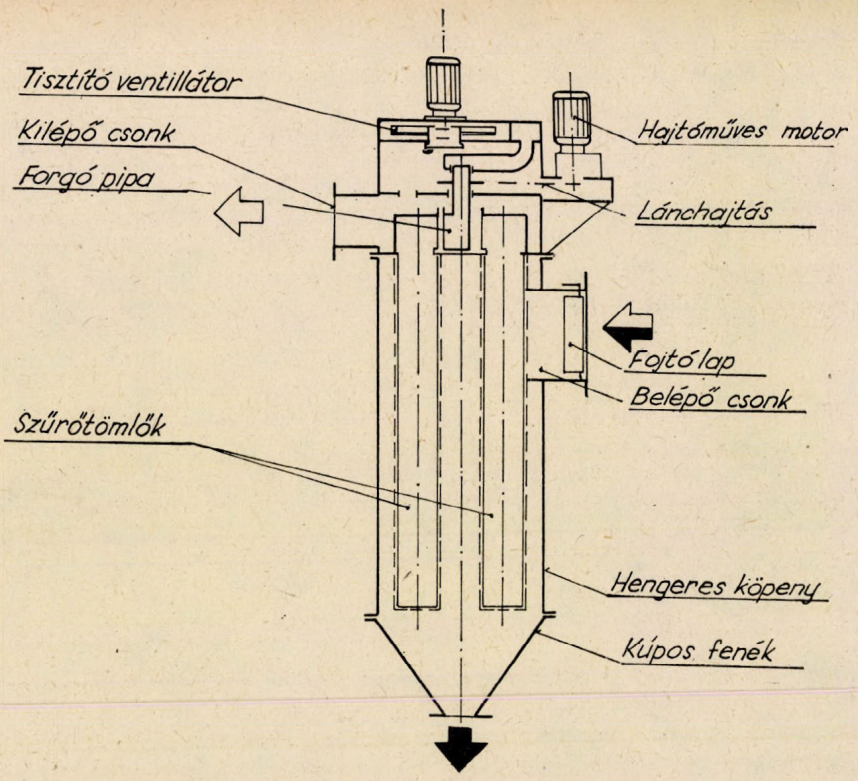
porkamrák,
zsalus vagy ütközéses porleválasztók,
légszűrős (töltetes szűrők, zsákos szűrők),
nedves leválasztók (fekvőhengeres, Roto-Clone típusúak, szkröbberek),
ciklonok (multiciklonok, örvénycsöves leválasztók),
elektrofilterek (száraz és nedves elektrofilterek).

A porleválasztók alkalmazási területe a szemcsenagyság szempontjából az 1. ábrán látható.

Összportalanítási fok (összhatásfok) [%] a porleválasztóból kilépő gáz és a belépő gáz portartalmának aránya. A prospektusokban megadott számok csak tájékoztató jellegűek, a pontos értéket a porleválasztót gyártó cég a leválasztandó por ismerete mellett, mérés alapján adja meg.



1. ábra. Porleválasztók alkalmazási területe a szemcsenagyság függvényében



2. ábra. Szűrőciklon felépítési vázlata

Porleválasztó ellenállása [Pa] [kp/m²] a belépő és kilépő nyílás közötti összynyomások különbsége, amelyet a berendezést gyártó cég ad meg.

A poros technológiai folyamatoknál törekedni kell arra, hogy a por ne kerüljön a munkahely légterébe. Ezért peremelszívásokat, elszívó burkolatokat, elszívó fülkéket képeznek ki, amelyeknél az elszívási sebességet olyan nagyra kell választani, hogy porszemcse semmiképpen ne kerüljön ki a munkahely légterébe. Poros anyagok szállításánál szalagok vagy elevátorok helyett előnyösebb zárt csőben, légáramban szállítani (pneumatikus szállítóberendezéssel); kismértékű porképződés csak a rendszer végén jelentkezik a por és a szállító levegő szétválasztásánál. Ezt a szállítási módot a vegyiparban egyre elterjedtebben használják.

Újabb magyar porleválasztó berendezések

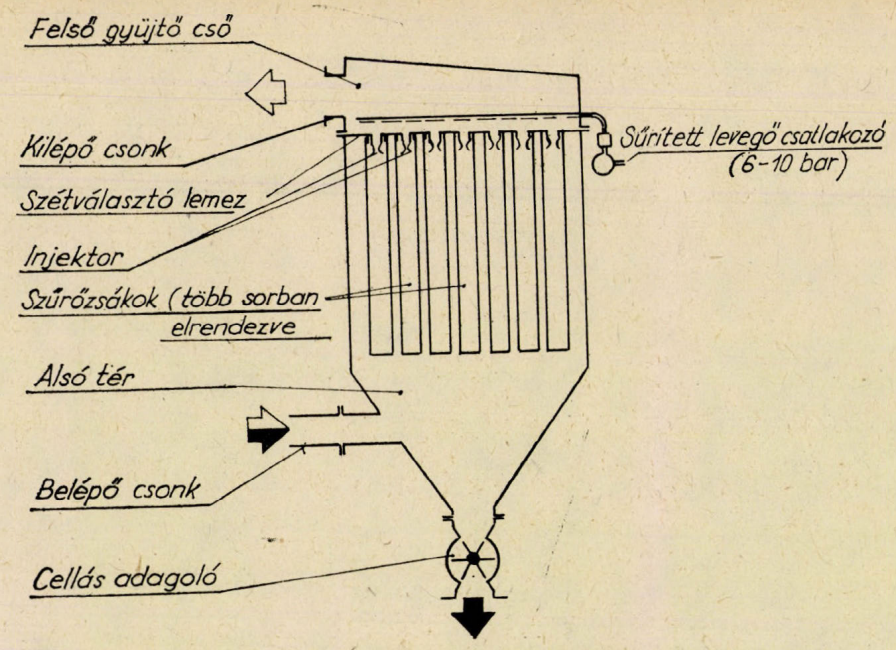
A portalanító berendezéseket a portechnikai alapfogalmak és irányelvek alapján választják ki. Ezen a téren bővült a hazai választék is, amelyek közül az alábbiakban ismertetünk néhány újabb berendezést:

A Nyíregyházi Mezőgazdasági Gépgyártó és Szolgáltató Vállalat (Nyíregyháza) által gyártott szűrőciklon belső felépítését mutatja a 2. ábra.

A berendezés egybeépített ciklon és zsákos porleválasztó. A zsákok folyamatosan és automatikusan tisztíthatók. A körbeforgó pipán keresztül tisztító levegő jut egy-egy zsák belsejébe, amely a zsákot kifeszíti és felületéről a porréteget ledobja. A szűrőanyag — az alkalmazásnak megfelelően — lehet gyapjúból, gyapotból, műanyagból. A berendezés összportalanítási foka 99,9%, ellenállása (porterheléstől, porfajtától és a szűrőszövet fajtájától függően) kb. 785—1475 Pa (~80—150 kp/m²). A sorozatból jelenleg három típus szerezhető be, mégpedig az SzC 25-ös, az SzC 125-F és az SzC 250-F, amelyeknek névleges szűrhető levegőmennyisége 500, 3000, ill. 6000 m³/h [5, 6].

A Vas- és Fémipari Szövetkezet (Tokaj) által kifejlesztett „Tokaj" elnevezésű zsákos szűrő felépítési vázlatát mutatja a 3. ábra. A poros levegő alul áramlik be a porszűrőbe, átáramlik a zsákokon, a zsákok felett elhelyezkedő injektoron s a tiszta levegőtérből, a berendezés felső részén áramlik ki. A por a zsákok külső felületén marad vissza. A zsákok tisztítása az injektorok rövid ideig tartó működtetésével történik. Az injektorok primer levegője 6—10 att nyomású levegő. A fúvókákon kiáramló, nagysebességű primer levegő a tiszta levegőtérből szekunder légmennyiséget szív be, és a két légmennyiség összege végzi a zsáktisztítást. A berendezés összportalanítási foka kb. 99%, névleges szűrhető levegőmennyisége 6000 m³/h, ellenállása: ~588—1175 Pa (~60—120 kp/m²).

A Szellőző Művek (Budapest) által gyártott folyadékcirkulációs, tolózáras kivitelű porleválasztót a 4. ábra mutatja be. A berendezés előnyösen alkalmazható a vegyipar területén, mivel nemcsak a port választja le, hanem a szennyező gázokat is kimossa a levegőből. A poros levegőt a készülék felső részén vezetik be, ill. ki, középső részében helyezkednek el a leválasztó elemek, a cseppfogó és a víz ki-bevezetés, alul a zagytér található. A zagyelvezetés módozata szerint lehet vízágyús, kaparólánccos, tolózáras és leeresztő kocsis kivitelű.



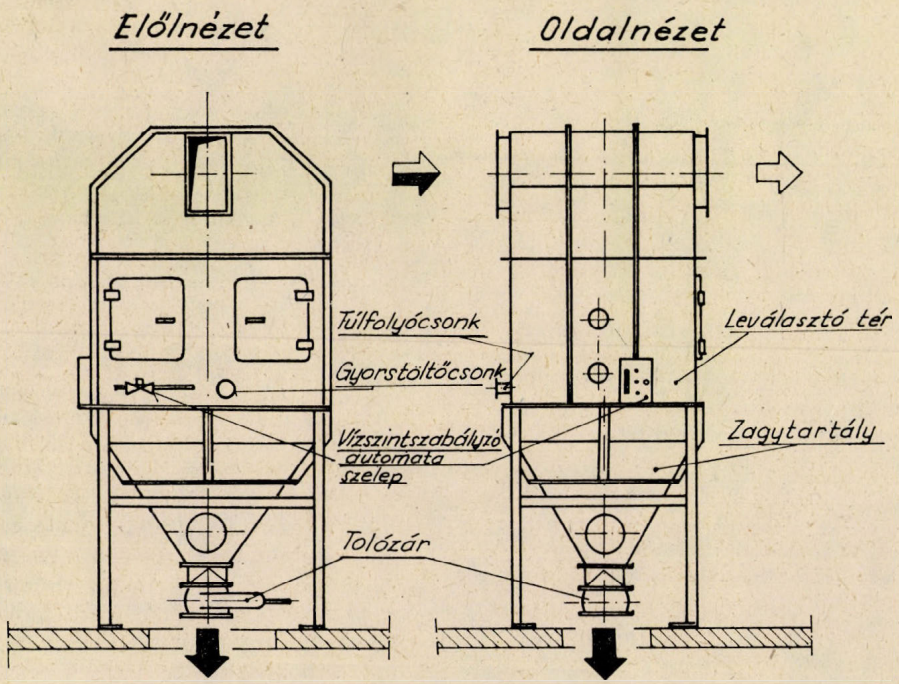
3. ábra. „Tokaj" zsákos porszűrő elvi felépítési vázlata

A névleges tisztítható levegőmennyiség szerint nyolc méretben készül; 560—62 400 m^3/h levegő tisztítására alkalmas; ellenállása max. 1570 Pa (~160 kp/m^2). A vízutánpótlás automatikus.

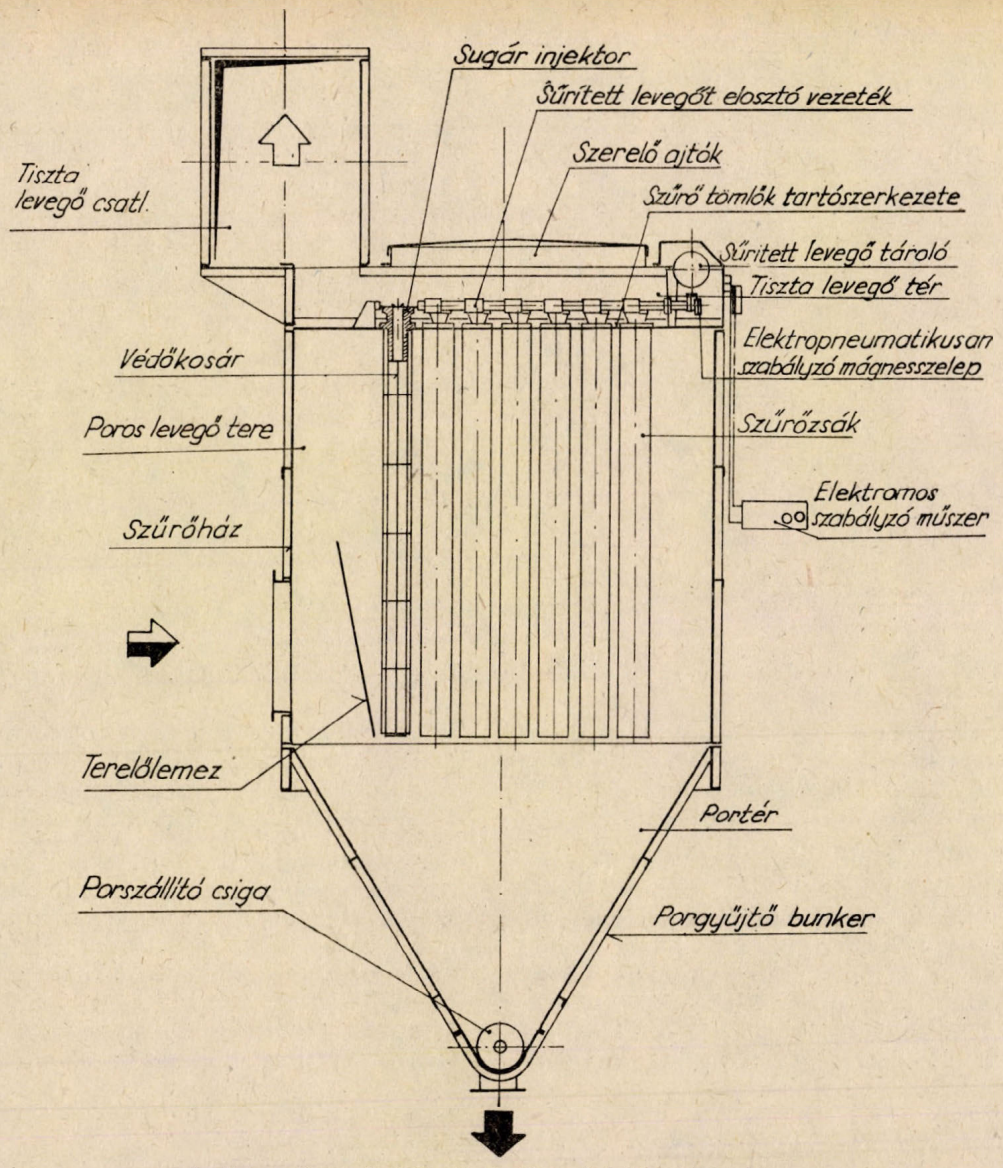
A Szellőző Művek (Budapest) által gyártott tömlős légszűrő (ún. Intenzív Filter) berendezés felépítési vázlata látható az 5. ábrán. A poros levegő oldalról lép be a berendezésbe, a beépített terelőlemezzel ütközve hirtelen irányváltozásra kényszerül (itt válnak le a durva szemcsék), majd a szűrőzsákokon áramlik át. A tiszta levegő a berendezés tetején elhelyezett gyűjtő légcsatornán át távozik el a szabadba. A zsákok folyamatos, automatikus tisztítása sűrített levegővel történik. A szűrőtömlők elhelyezésétől függően az „Intenzív Filter" szögletes- és köralakú kivitelben készül.

A szögletes kialakítású szűrőegységek tetszés szerinti mennyiségben összeépíthetők. A legkisebb szűrőegység alapterülete: 2250 mm × 2350 mm; magassága (gyűjtő légcsatorna nélkül): 3000 mm; névleges tisztítható levegő mennyisége: 26 000 m^3/h.

A „FŰTŐBER" Épületgépészeti Termékeket Gyártó Vállalat (Budapest) ciklontelepét mutatja



4. ábra. Tolózáras kivitelű, folyadékcirkulációs leválasztó készülék



5. ábra. „Intenzív Filter" tömlős szűrő felépítési vázlata

a 6. ábra. A poros közeg a ciklontelep bevezetőcsövén jut a ciklonelemekbe. A porszemcsék a tisztítandó közegből kiválnak, és a porgyűjtő térbe gyűlnek össze. Névleges tisztítható levegőmennyiség: 250—35 000 m^3/h; ciklontelep ellenállása: ~490—1960 Pa (~50—200 kp/m^2).

Néhány példa a vegyipari portalanításra

Az alábbiakban a vegyipar területéről ismertetünk néhány üzemelő porleválasztó berendezést, amelyek a technológiai, ill. környezetvédelmi feladatokat kielégítően oldják meg.

Gyógynövény őrlés

A gyógynövény-feldolgozás előkészítő szakaszában nagy porképződés lép föl. Korábban a gyógynövény őrlőből kikerült őrleményt zsákokba gyűjtötték össze, és vitték a másik üzemi épületben levő extraktorokhoz. Ez a folyamat nagy porképződéssel járt. A drogpor huzamosabb ideig való belégzése egészségre káros. Mivel a darálóból kikerülő őrlemény száraz, nem tapad, főleg durva porszemcséket tartalmaz, célszerű volt csővezetékben, légáramban szállítani. A drogport szállító légáramú berendezés kapcsolási vázlatát mutatja a 7. ábra.

A gyógynövényőrleményt a szállító levegőből az extraktor tetején elhelyezett ciklon választja le. Ez a ciklon technológiai feladatot lát el, amelytől eltávozó levegő környezetvédelmi okokból még egy porleválasztó egységen halad keresztül (ciklonon és nedves porleválasztó berendezésen). Itt történik a finom porszemcsék leválasztása is.

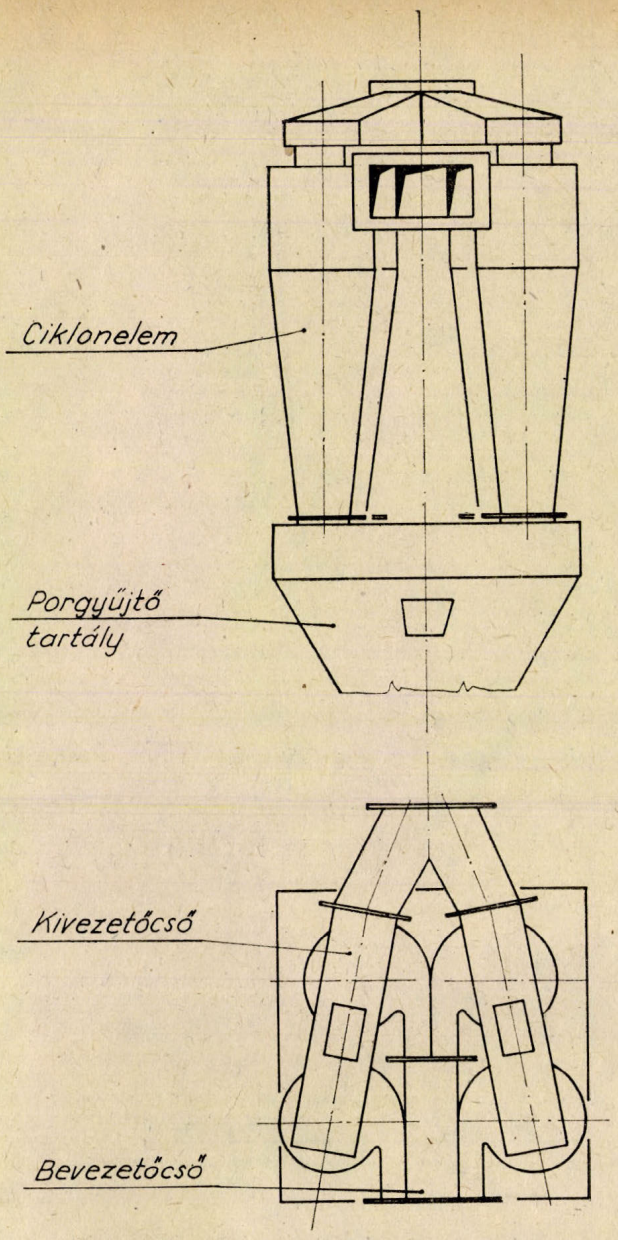
Gyógyszergyártás

A gyógyszergyártásnál főleg szétszórt porforrások találhatók. Nagy porképződéssel jár az előkészítés (darálás, szitálás, homogenizálás) a gépekbe való por-formájú anyagok bejuttatása, ill. onnan az anyagok eltávolítása. Abból a célból, hogy a porok ne jussanak a munkahely légterébe általában a gépek köré vagy fölé elszívó ernyőket szerelnek, amelyeken át elszívott poros levegőt

közvetlenül a gépre szerelt vagy a gép mellé elhelyezett porleválasztón vezetik keresztül. Mivel a gyógyszergyári porok finom szemcseeloszlásúak porleválasztóként, megfelelő szűrőanyagú, zsákos vagy táskás szűrők jöhetnek számításba. Ajánlatos a zsák anyagát háromdimenziós szűrőanyagból, Nadelfilcből készíteni, mivel ennek légáteresztőképessége nagyobb, eltömődési hajlama kisebb, mint a hagyományos szűrőanyagoké.

A tablettagyártás előkészítő szakaszában a granulálás és a granulátum szekrényekben való szárítása korábban külön munkafázisként történt, ami jelentős porképződéssel járt. A kifejlesztett ún. fluidizációs granuláló- és szárító berendezésben egy gépen belül végzik el a két munkafázist. A berendezés jó összhatásfokú zsákos porleválasztóval és szabadba kivezetett elszívó ventillátorral van összeépítve.

A tablettázáskor — főleg a régebbi gépeken — keletkezik kisebb porszennyeződés, amely nem annyira munkaegészségügyi szempontból jelent problémát, hanem inkább gazdaságossági (a kisajtolt tabletta mellett képződött por hulladékba megy), ill. gyártmányminőségi szempontból (a gépek között átporzás léphet fel). Az új tablettázó gépek (pl. Manesty angol gyártmányú, Fette nyugatnémet gyártmányú) burkolattal és elszívással vannak ellátva, így ezekkel a gépekkel berendezett tablettázó üzemek pormentesek.



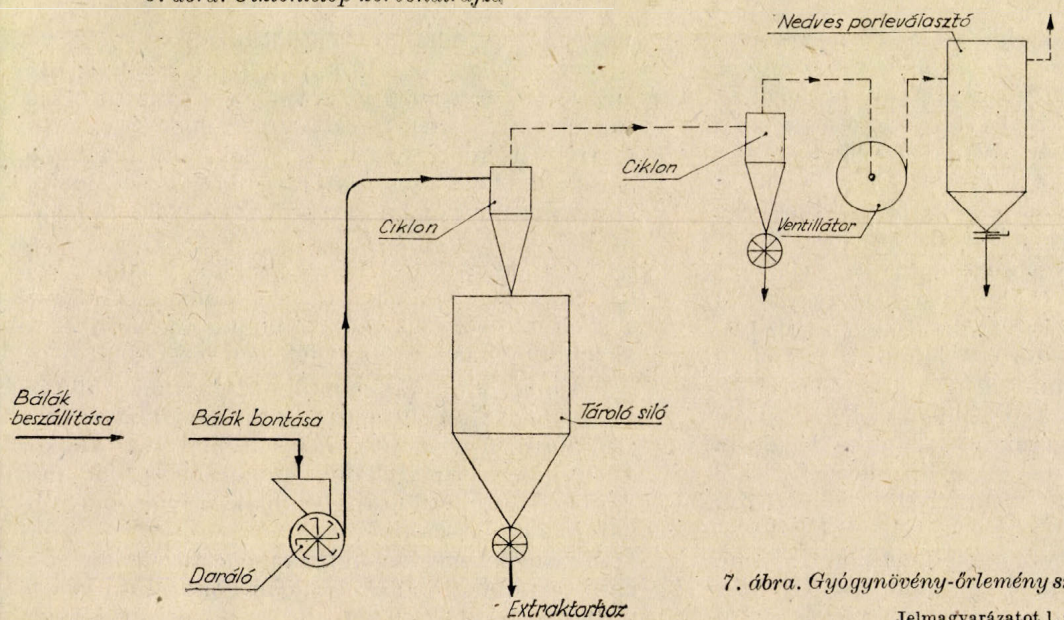
6. ábra. Ciklontelep körvonalrajza

Műanyagfeldolgozás

A műanyagfeldolgozó iparban a legjelentősebb porképződés a nagy mennyiségben felhasznált PVC és krétapor alapanyagok gyáron belüli szállításakor, ill. a napi tartályokba való betöltésekor lép fel.

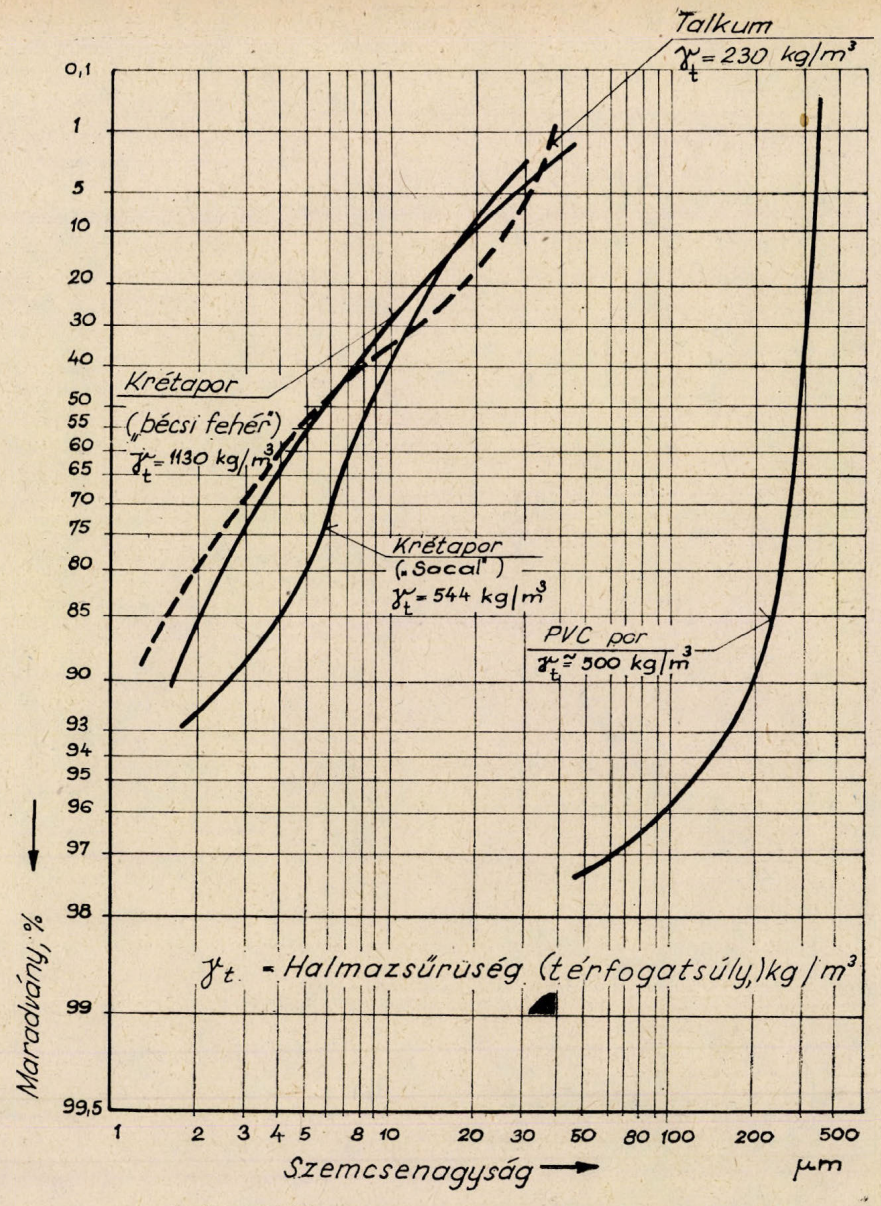
Az alábbiakban olyan műanyagipari alapanyag szállító rendszert ismertetünk, amelyhez hasonló rendszerek a műanyagfeldolgozó iparban egyre jobban elterjednek.

Az alapanyagok mozgatására légáramú, pneumatikus anyagszállítást választottunk [7], mivel



7. ábra. Gyógynövény-őrlemény szállítás kapcsolási vázlata

Jelmagyarázatot l. a 12. ábrán



8. ábra. PVC és krétaporok szemcsemaradvány görbéi

csak ezzel a rendszerrel oldható meg a poros anyagok teljesen zártan, csővezetékben való szállítása. A szállítóberendezést kiegészítettük porleválasztókkal, amelyeknek kiválasztásakor elsősorban a porok szemcseeloszlását vettük figyelembe. A 8. ábrán látható, hogy a krétapor finom szemcseeloszlású, így porleválasztóként főleg zsákos, szövetszűrős berendezések jöttek számításba.

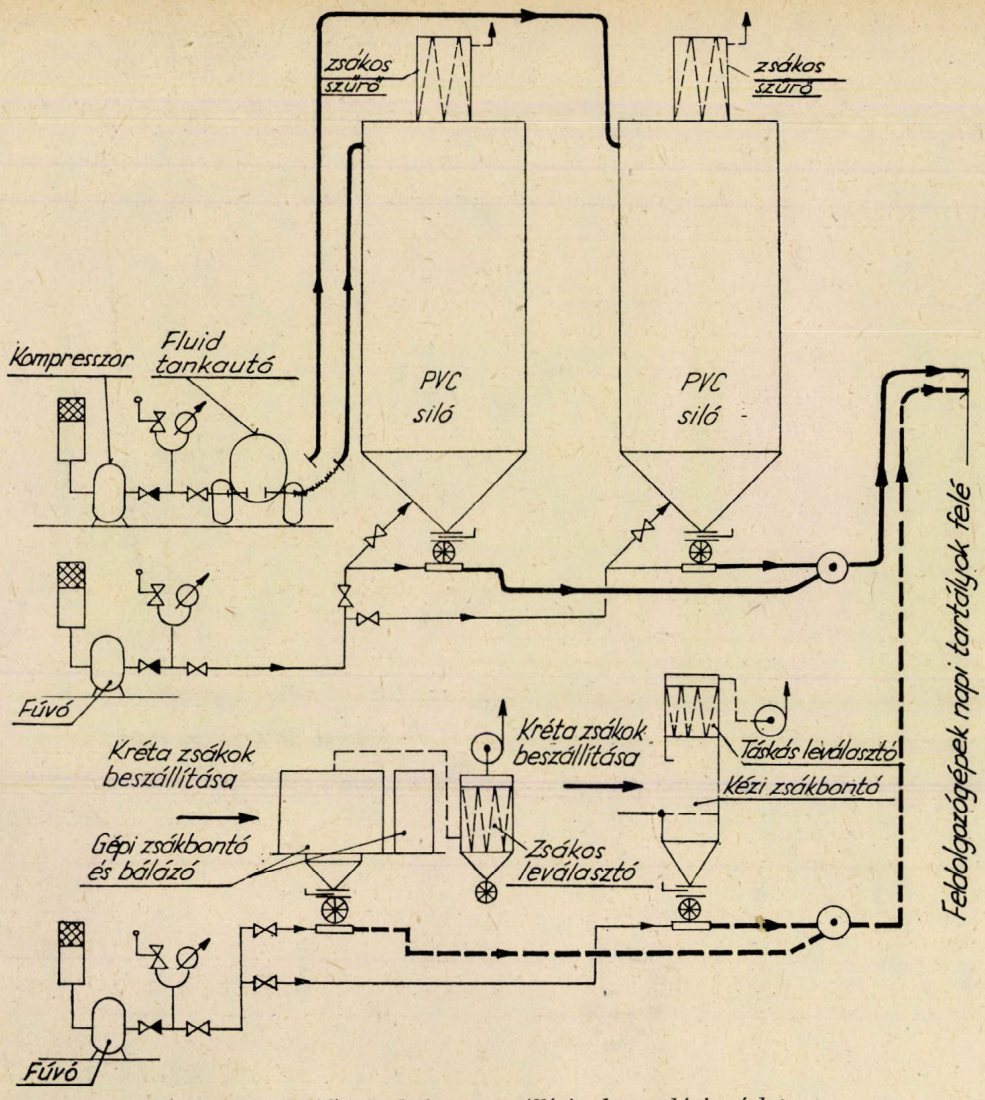
A 9. ábrán látható a zsákbontó- és a silóüzem folyamatábrája. A PVC alapanyagot a gyártó vállalat fluidizációs ürítésű tankautóban szállítja a feldolgozó üzem területére. A lefejtést — amennyiben a tankautón nincs ürítő kompresszor — az erre a célra külön — a silóépület mellett — telepített kompresszor végzi; a PVC por légáramú szállítással jut a silókba. A szállító levegő a silók tetején elhelyezett zsákos szűrőkön keresztül a szabadba távozik.

A krétapor töltőanyag zsákokban érkezik, amelyeket kézzel vagy géppel bontanak. Az egyedileg tervezett kézi zsákbontó berendezés táskás szűrőegységgel és elszívó ventillátorral van ellátva. A szűrő anyaga — a krétapor finom szemcseeloszlása miatt — Nadelfilc. A zsákok tisztítása rázással történik. A gépi zsákbontó berendezések automatikus üzeműek és zsákos porleválasztó berendezéssel, ill. elszívó ventillátorral vannak összeépítve. (Nálunk ilyen berendezést tervez és gyárt a Chemimas.)

A fenti leválasztó berendezésekkel, valamint kellő munkafegyelemmel, illetve munkaszervezéssel a silók töltése és a zsákok bontása a környezetvédelmi előírásoknak megfelelően megoldható.

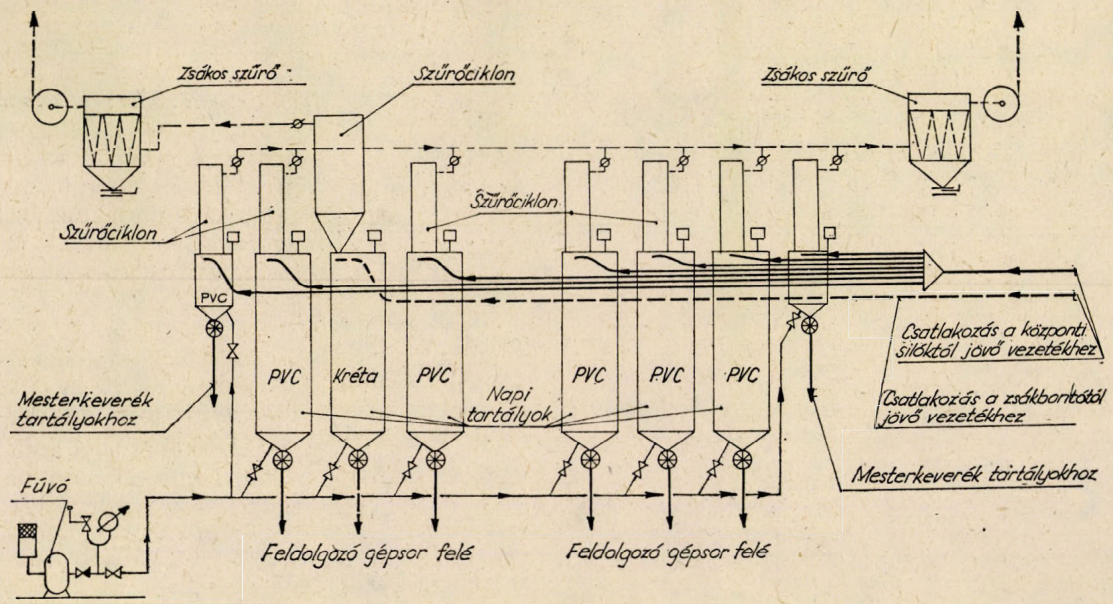
A silóból, ill. a zsákbontóból légáramú szállítással jut el az anyag a megfelelő napi tartályokba (10. ábra). Az üzem teljesen automatikus. Amikor az egyik napi tartályban az anyag eléri a minimum szintet, automatikusan beállnak a váltók és elindul az anyagszállítás.

A por—levegő keverék tangenciálisan lép be a napi tartályba, ahol a por lehull, a szállító levegő pedig porleválasztó berendezésen keresztül távo-



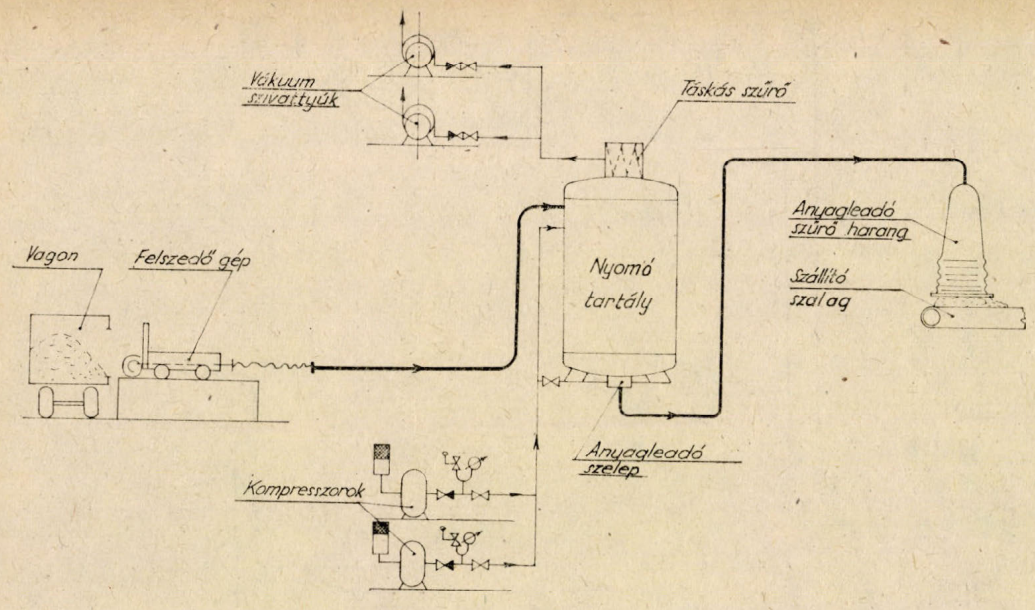
9. ábra. PVC- és krétapor szállítás kapcsolási vázlata

(Fluidizációs tankautó ürítése és krétapor zsákok bontása.) Jelmagyarázatot l. a 12. ábrán



10. ábra. PVC- és krétapor szállítás kapcsolási vázlata

(A PVC silóktól, ill. a krétapor zsákbontótól a napitartályokig.) Jelmagyarázatot l. a 12. ábrán



11. ábra. Vagonürítés légáramú szállítással

Jelmagyarázatot l. a 12. ábrán

zik a tartályból. Ennek a berendezésnek igen jó összportalanítási fokkal kell rendelkeznie, azért, hogy a tartályból eltávozó szállító levegő minél kevesebb port ragadjon magával és így a szállítás üzeme minél gazdaságosabb legyen. Legmegfelelőbbnek a szűrőciklont találtuk, mivel összportalanítási foka nagy, a zsákok tisztítása automatikus és folyamatos, beépítése egyszerű. A finom szemcseeloszlású krétapor szűrésére Nadelfilc szűrőzsákok vannak a szűrőciklonba beszerelve.

A napi tartályok tetejére szerelt kilégző gombák — amelyek a rendszer nullpontjának automatikus beállítására szolgálnak — vattás szűrővel (pl.: Viledont) vannak ellátva.

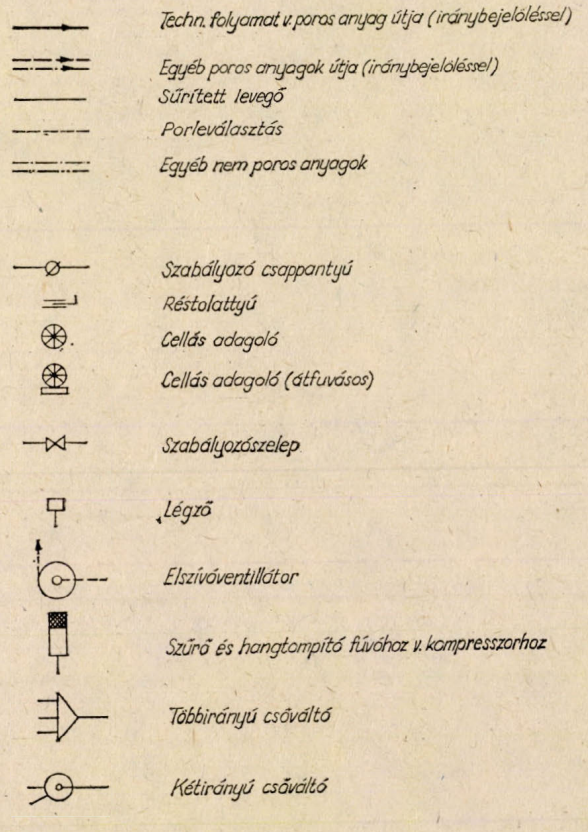
A szűrőciklonoktól eltávozó levegőt még egy utószűrőn (Szellőző Művek zsákos porleválasztó szekrényén) bocsátjuk keresztül azért, hogy az épület tetején, az atmoszférába távozó levegő a MIK, ill. a MEK értékeknek megfelelő tisztaságú legyen.

A fentiekből látható, hogy az azelőtt korszerűtlen, jelentős porképződéssel járó anyagszállítás — megfelelő porleválasztó berendezésekkel kiegészített — korszerű technológiai folyamattal (itt pl. légáramú szállítással) pormentes üzemben oldható meg.

Az ilymódon kialakított pneumatikus anyagszállítás a környezetvédelmen túlmenően gazdaságossági szempontból is jelentős. Az egyik műanyagfeldolgozó gyárunk közlése szerint a régi anyagszállítási módszer mellett, az összes alapanyagra vonatkoztatott PVC por veszteség 1,5% volt, amely a fent leírt, korszerű szállítási módszerrel 0,1%-ra csökkenthető. Ez nemcsak anyagmegtakarítást, hanem pl. élőmunka ráfordítás csökkentését stb. is jelenti.

Műtrágyaipar

A szuperfoszfát-gyártásban legjelentősebb porszennyező forrás a nyersfoszfát alapanyagot be-



12. ábra. Jelmagyarázat a 7., 9., 10. és 11. ábrához

szállító vagonok ürítése. A nagy kiterjedésű raktár egyik oldalán állnak meg a kiürítendő vagonok. Az ürítés korábban kézi lapátolással, újabban azonban különféle, külföldről beszerzett vagy egyedi tervezésben készült, gépi működtetésű vagonürítőkkel történik. Bár ezeknek a berendezéseknek jóval nagyobb a kirakodási teljesítménye, környezetvédelmi szempontból nem teljesen kielégítőek, mivel a port fölkavarják a vagon belsejében, és így az ürítést végző dolgozónak porálarcban kell dolgoznia.

Az előírások szerint a vagonban érkező nyersfoszfát 90%-ának 150 μm alatt kell lennie, tehát durva- és finom porrészeket egyaránt tartalmaz.

Egyik üzemünkben a nyersfoszfát vagonból való pormentes kiürítésére kísérleti berendezést létesítettek, amely jelenleg is üzemel. Ennek a berendezésnek kapcsolási vázlatát mutatja a 11. ábra.

A különlegesen kialakított felszedő gépet betolják a vagonba. A felszedő gépre szerelt csigák a poranyagot a szívócsőhöz hordják, amely a gégecsövön át továbbítja az anyagot egy közbenső portartályba. Eddig szívott állapotban haladt a nyersfoszfátpor; a tartálytól tovább nyomott üzemben, sűrűáramú szállítással kerül a raktárba beszállító szalagra. A port szállító levegő a szűrőszövetből készült harangon át távozik a szabadba. Olyan minőségű szűrőszövetet alkalmaznak, amely egyaránt visszatartja a durva- és a finom porszemcséket [8].

A korszerű, pormentes vagonürítés nemcsak hazánkban jelent nagy problémát. Pl.: az NDK-ban próbálkoztak új megoldással, amelynél a vagonban levő nyersfoszfátpor felületét olyan anyaggal fújják le, amely védőréteget alkot, és így szállítás közben nem képződik por. A vagont rendeltetési helyén buktatva ürítik, az ürítésnél nagy teljesítményű berendezéssel szívják meg a bunkert. Az elszívott levegőt két lépcsőben tisztítják meg a durva, ill. a finom porszemcséktől, mégpedig ciklonnal és elektrofilterrel.

A műtrágyagyártás területén több helyen alkalmaznak nedves porleválasztó berendezéseket, amelyekkel a szennyezett levegőből a poron kívül a mérgező gázokat is kimossák. Pl. a szuperfoszfát gyártásánál a szalagmérlegtől, a pépkeverőtől, a feltáró kamrától és a hűtőtől elszívott port és gázt (főleg fluor) abszorberen vezetik keresztül, majd a tisztított levegőt ventillátoron és kéményen át a szabadba juttatják.

Az abszorber fekvőhengeres tartály, melynek alján elhelyezkedő vizet forgó lapátok az átáramló, tisztítandó levegőbe porlasztják. A berendezés a port teljesen leválasztja, a fluor leválasztás hatásfoka kb. 85—92%. A tartály belseje tégla, ill. poliészter borítású. A fluorban feldúsult mosóvízből a fluort újra visszanyerik.

Az NPK kevert műtrágya gyártásánál helyi elszívásokkal látják el az ammonizáló dobot, a granuláló dobot, az osztályozó szitákat és a fluidizációs hűtőt. A porokat és légszennyező gázt tartalmazó levegőt ciklonon és légmosó berendezésen keresztül bocsátják az atmoszférába. Az egyik műtrágyagyárunkban felállított ilyen rendszerű légtisztító berendezésnél a multiciklon rendszer hatásfoka: 94,9—99,1%; a mosó-berendezésé: 66,4% [9]. Az állóhengerű mosóberendezésbe ellenáramban halad a tisztítandó levegő és a beporlasztott víz. Ez a mosóberendezés — kellően beszabályozva — a környezetvédelmi előírásoknak megfelelően tisztítja a levegőt a légszennyező anyagoktól.

A kézirat beérkezett: 1976. nov. 8.

IRODALOM

[1] *Pné, Koncz É.:* A vegyipari porleválasztási feladatok sokoldalúsága. A II. Vegyipari Gépészeti Konferencia előadásai. 1975. II. kötet.

[2] *Pné, Koncz É.:* Néhány szempont és megoldás a vegyipari porleválasztás területén. Vegyipari szennyvizek és levegőszennyeződés. 1975/4.

[3] *Pné, Koncz Y.:* Újabb berendezések és szempontok a korszerű porleválasztási feladatok megoldásához — különös tekintettel a vegyiparra. Vegyipari szennyvizek és levegőszennyeződés. 1975/4.

[4] *Dr. Koncz I.:* Portalanítás és porleválasztás. Műszaki Könyvkiadó. Bp. 1970.

[5] *Dr. Pápai L.—mtsai.:* Szűrőciklon kialakítása, jellemzőinek mérése. VI. Fűtés és Légtechnikai Konferencia. Budapest 70.

[6] *Czike I.—mtsai.:* Szűrőciklon új rendszerű tömlőtisztító mechanizmussal. Gabonaipar 1977/6.

[7] *Dr. Pápai L.—mtsai.:* PVC és krétaporok pneumatikus szállíthatóságának vizsgálatáról. Jegyzőkönyv (685 sz.) 1974.

[8] *Kucsera Gy.—mtsai.:* A sűrűáramú pneumatikus szállítás vegyipari alkalmazásai. A II. Vegyipari Gépészeti Konferencia előadásai. 1975. II. kötet.

[9] *Dr. Káldi P.—mtsai.:* Az NPK üzemében végzett mérések és azok eredményei. Veszprémi Vegyipari Egyetem. Kémia Technológiai Tanszék. Kutatási jelentés. 1975.

РЕЗЮМЕ

В связи с внедрением новой технологии производства, ростом выпуска и изданием законов по защите окружающей среды в химической промышленности значительно увеличились задачи по обеспыливанию.

Цель настоящей статьи заключается в оказании помощи проектировщикам и эксплуатационному персоналу, имеющим ограниченный опыт по обеспыливанию в области химической промышленности, при решении проблем по отделению пыли.

После изложения основных понятий и директив техники обеспыливания, а также новых пылеуловительных установок в ВНР в качестве примера приводятся некоторые современные обеспыливающие системы, налаженные на заводах венгерской химической промышленности.

SUMMARY

Due to new manufacturing processes, production growth and strict environment control regulations the tasks of dust separation have increased significanty in the chemical industry.

The purpose of the present paper is to help designers and operators less skilled in the sphere of dust separation in the chemical industry in solving problems of this kind.

After discussing the basic concepts and directives of dust separation technics, as well as the latest Hungarian dust separation equipments, the paper presents as illustration several up-to-date dust separation systems now at operation in the chemical industry.

Tűzoltóhabok fizikai kémiája, vizsgálatok perfluorozott habképző anyaggal*

SZÉKELY GYÖRGY**
SZÉKELY ÉVA**
SZALAY BÉLA***

A habbal-oltás fizikai-kémiai problémái

A tűzoltóhabok kiemelt jelentőségű oltóanyagok, mert a legveszélyesebb és legnagyobb tüzek, az ásványolaj és feldolgozási termékeinek tüzei megbízhatóan csak habbal olthatók. Az oltóhabok szilárd anyagok tüzének oltására is használhatók, így nélkülözhetetlenek a gumiipari tüzek leküzdésénél. A habok egyes fajtáit ezenfelül felhasználják tűzoltói célú térkitöltésre is, pl. bányák, repülőgéphangárok, raktárak stb. védelménél.

Tűzoltási célra habképzőanyagot először 1877-ben használtak [1]. A habképző anyag szaponin volt, a habfejlesztést $NaHCO_3$-ból savas hatásra felszabaduló CO_2-vel végezték. Később kezdték alkalmazni az ún. mechanikai habfejlesztést [2], majd számos különféle habfejlesztő eljárás után ma általában a léghabsugárcső [3] használatos oltóberendezésként, amelyben a hígított habképzőoldat áramlása szív be levegőt és ez képez habot az oldattal.

A habképző anyagok tekintetében először proteinoldatokat, majd szintetikus tenzidek oldatát (1937) [4] alkalmazták. Az utóbbi anyagok sok tulajdonság tekintetében felülmúlják a fehérje alapú habokat.

Az oltóhatás szempontjából a habok és az égő anyag kétféle kölcsönhatása lényeges :
a fojtó és a hűtőhatás. Az előbbi az oxigén távoltartását az éghető anyagtól, a gázfázis (éghető gőzök) és a folyadék elválasztását, a gőzök levegőbe kerülésének megakadályozását, a hőáramlás megakadályozását jelenti. A hűtőhatáson a habban lévő víz felmelegítéséhez és elpárologtatásához igényelt hőmennyiség elvonását értjük az égő anyagtól. A hab előnye ilyen szempontból, hogy a hűtőhatás lassú és tartós az égő felületen.

Az oltás technikájában az egyik legmérvadóbb fogalom a *habkiadósság*, amely a habtérfogat és az oldattérfogat hányadosa. A hányados értéke szerint beszélünk nehéz (<20), közép- (20—200) és könnyűhabokról (>200). A másik lényeges habjellemző a habstabilitás, amelyet általában habba vitt habképző folyadék felének kiválási idejével jellemeznek. Mindkét jellemző rendkívül bizonytalan, mert számértékük erősen függ a vizsgálati körülményektől és berendezésektől.

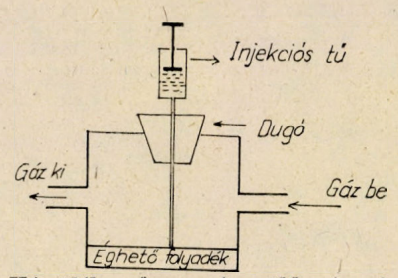
A haboltás hatásossága — megfelelő habkiadósság és stabilitást feltételezve — döntő módon attól függ, hogy a hab hogyan — milyen sebességgel — borítja el az égő felületet. A fehérje és szintetiku tenzid-oldatok esetében ezek felületi feszültsége $30 \cdot 10^{-3}$ N/m körül van és ezért az ásványolajtermékek felületén nem terülnek spontán módon, ezek felületi feszültsége ui. kisebb (normál benzin 21,5, gázolaj 26,8, nyersolaj 25,5 $\cdot 10^{-3}$ N/m). Ezeket a habanyagokat mechanikai erővel kell a szerves folyadékok felületére „rátolni", ami megfelelő habvastagságnál a hab súlyánál fogva bekövetkezik. Világos, hogy ilyen körülmények között jelentős a hab viszkozitása, fajsúlya és a habtáplálás sebessége.

A hab terülése szempontjából új fejezetet nyitott a haboltásban a perfluorozott tenzidek oldatainak alkalmazása (1964-től). Oldataik felületi feszültsége $14 \cdot 10^{-3}$ N/m körül lehet, aminek két következménye van: egyrészt a hab szétterülési együtthatója szerves folyadékokra pozitív, ezért a hab spontán terül az égő folyadék felületén; [5] másrészt a habból kiváló folyadék, amely az említett okok miatt ugyancsak spontán terül a szerves folyadék felületén, vékony vizes film formájában — nagyobb fajsúlya ellenére — fennmarad a folyadék felületén és a szerves folyadék párolgását teljesen (ill. nagyobb hőmérsékleten nagyrészt) megakadályozza. A film önmagában néhány percig marad a szerves folyadék felületén, a tenzid átoldódik a szerves fázisba és ezért a vizes réteg, amelyet kis felületi feszültsége tart lebegve, megszűnik, lesüllyed a szerves folyadékfázisba. Világos, hogy az említett két jelenség a tűzoltás szempontjából rendkívül előnyöket jelent. A tűzelhárítás szempontjából ugyancsak lényeges, hogy a vizes tenzidoldat filmje a szerves folyadék felületén spontán habot képez.

Röviden beszámolunk a három jelenséggel kapcsolatos vizsgálatainkról. A kísérletekben a 3M-ICI gyártmányú Light Water (LW) elnevezésű habképző anyagot használtuk.

Vizsgálatok LW-oltóanyaggal

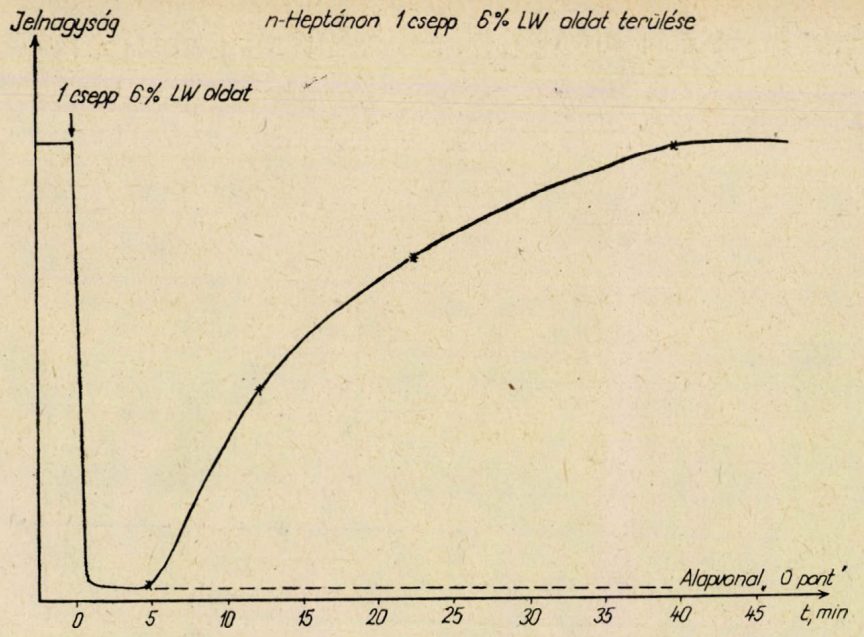
Mértük *n*-heptán párolgásának változását a felületére vitt LW csepp hatására. A méréshez az 1.



1. ábra. Készülék gőznyomás-csökkenés vizsgálatához

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztálya által 1977. dec. 5-én rendezett „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankéton elhangzott előadás

** BME Fizikai Kémiai Tanszék, Budapest
*** BM Tűzrendészeti Országos Parancsnokság, Budapest



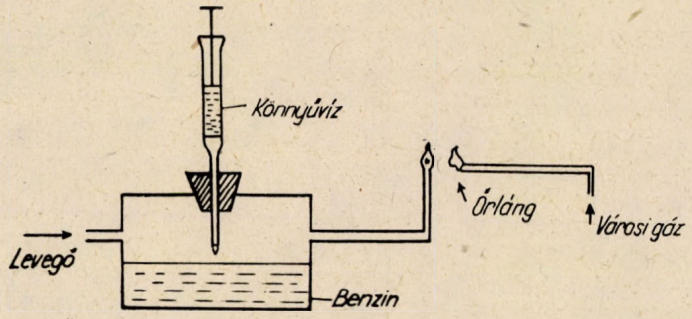
2. ábra. n-Heptán gőznyomásának változása LW-csepp hatására

ábrán látható mérőedényt használtuk. A *n*-heptán gőzeit H_2-áram vitte gázkromatográf lángionizációs detektorába, amely az éghető szervesanyag-koncentrációval arányos jelet adott. Az edénybe injekciós fecskendővel juttattuk az LW oldat cseppjeit a szerves folyadék felületére. 6%-os LW oldat 1 cseppjével a 2. ábra szerint alakult a heptán-gőz koncentrációja a mérőedényben. A felület terhelhetősége $1{,}2.10^{-3}$ g/cm². Látható, hogy a berendezésben 5 percig gyakorlatilag megszünik a heptán-gőz jelenléte. A film kismértékben áteresztő a szerves gőzökre vonatkozólag, ezért a gőzkoncentráció újbóli növekedése a felület részleges borítatlanná válásának és a film áteresztésnek következménye. Nyersolaj felületén a 6%-os LW egy cseppje az előzőekben leírtakhoz hasonlóan viselkedik, de a gőzkoncentráció-csökkenés nem teljes (kb. 80%-os) és a maximális fedettség ideje 2 perc (a heptánon 5 perc), amit a nyersolajban lévő nagy illékonyságú komponensek okoznak. A tényleges gőznyomás vagy párolgás mérése mellett a tényleges lángoltó hatást is vizsgáltuk, ami gyakorlatilag legalább annyira lényeges. Erre a 3. ábrán látható berendezést használtuk. A *n*-benzin gőzét légáram viszi az égőfejjé kialakított rézcső végére, ahol meggyújtható.

A LW-csepegtetés hatására a benzin-gőz koncentrációja az éghetőség alá csökken. A láng elalvása után megfigyelhető, mennyi idő múlva gyújt újból a kiömlő nyilás mellett elhelyezett őrláng. 6%-os LW-ból meghatározva a gyulladásgátló mennyiség fajlagos értékét az 8 g/m²-nek adódott.

A kísérletet megismételtük egy, ill. két nagyságrenddel nagyobb felületeken is, gyakorlatilag azonos fajlagos értéket kaptunk. Ez szobahőmérsékletű, nyugvó felszínű normálbenzinre vonatkozik. 50 °C-on másfélszeresére nő a fajlagos érték. Ugyanezeket az értékeket kaptuk nyersolaj felületen is. 75 és 97 °C hőmérsékletű normál benzint a fenti felületi koncentrációk tízszeres értéke mellett sem lehetett égésében gátolni, ilyen körülmények között csak hab formájában volt a LW oldata hatásos.

A felületi film spontán terülésének sebességét úgy mértük, hogy 98 ×3,5 cm felületű üvegkádakba néhány mm vastagságú éghető folyadékréteget helyeztünk majd a kád egyik végébe sztalagmométerből a felület közvetlen közeléből LW-cseppet vittünk a felületre. A felületi film terjedése szabad szemmel követhető és a felületre helyezett perlitszemcse elmozdulásával is indikálható. Az elmoz-



3. ábra. A lángkioltás vizsgálata

dulás időpontja egybeesett a vizuálisan megfigyelhető pont odaérkezésével a mérőponthoz.
A fenti berendezésben a 6%-os LW oldat terjedési sebessége

cm/s	0,16	0.83	2,5
	nyersolajon	gázolajon	n-benzinen

A terjedési sebesség adott folyadékfelületen a szétterülő oldat felületi feszültségének függvénye. Befolyásolja az alsó fázis felületi feszültsége, a határfelületi feszültség és a két fázis viszkozitása. Ha a szétterülő anyag állandóan pótlódik, a terülés sebessége lényegesen nagyobb lehet. Ha a LW-oldat habját táplálják égő folyadékfelületre, a habból kiváló oldat a hab frontja előtt halad és távolságot teremt a tűz és a habfront között.

Ha a LW-oldat filmjét benzol, pentán, hexán, heptán vagy normál benzin felületére visszük, spontán habképződés figyelhető meg. Ez annál nagyobb mértékű, minél illékonyabb a szerves anyag. A habképződés mechanizmusát max. 8 mm átmérőjű kémcsőben lehet tanulmányozni, amelybe illékony, vízzel gyakorlatilag nem elegyedő szerves anyagot helyezünk, majd ennek felületére 6% LW oldatból egy cseppnyit viszünk rá. Hosszabb-rövidebb idő múlva a cső keresztmetszetét lezáró tenzidoldat lamella képződik az oldat rétege fölött és lassan felfelé halad a kémcső folyadékot nem tartalmazó részén, mint az ún. szappanhártyás gázáramlási sebességmérőben a tenzid lamella. A lamella mozgásának oka, hogy a gőztér alatt a szerves anyag gőzével telítettnek tekinthető, ezért a levegő koncentrációja ott kisebb, mint a lamella fölött, a koncentráció-különbség a levegőt a lamella alatti térbe hajtja. A szerves gőzre nézve fordított irányú hajtóerő áll fenn, a tenzidhártya azonban lényegesen áteresztőbb levegőre, mint szerves anyagra — ez elsősorban oldékonysági kérdés —, ezért a lamella alá diffundáló levegő a lamellát felfelé hajtja. A lamellaképződés azzal magyarázható, hogy a szerves folyadékban a levegő jobban oldódik, mint a tenzidoldatban; ezért a két fázis határfelületén a szerves fázisban oldott levegő egy része felszabadul és ez képezi a buborék magját. Az így képződött gőztér telített, megindul belé a levegő diffuziója, a buborék megnő, lamellává alakul és a fent leírt mechanizmussal megindul elmozdulása felfelé.

A további fejlődés iránya

A LW-al kapcsolatban ismertetett három jelenség eléggé érthetővé teszi, hogy oltóanyagként a perfluorozott tenzidek oldatainak használatát az utóbbi évtizedek talán legnagyobb jelentőségű lépésének tartják a tűzvédelem technikájában. Kezdetben az alkalmazott oldatok habja kevéssé volt stabilis; ma már van olyan készítmény, amelynek habja stabilitásban egyenértékű vagy felülmúlja a szintétikus tenzidalapú habokat. Mindazonáltal a haboltás legkatuálisabb kérdésére ma, hogy a perfluorozott tenzidhabbal eloltott felületet milyen más igen stabilis és olcsóbb habbal lehet lefödni a visszagyulladás meggátlása céljából. A kérdés fizikai kémia alapja egyrészt az, hogy a különböző habképző anyagok egymásra stabilitáscsökkentő hatással lehetnek, másrészt a perfluorozott tenzid beleoldódik a szerves folyadékba és annak felületi feszültségét csökkenti.
Ennek következtében a takaró hab a perfluorozott tenzid után lényegesen nehezebben terül, mint előkezelés nélkül. A kérdés megoldása újabb jelentős lépés lenne, mind hazai, mind világviszonylatban.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

IRODALOM

[1] *J. H. Johnson:* BP 560.
[2] *E. Gotes:* USP 749.347.
[3] *C. Wagner:* DRP 521.973; W. Friderich DRP 631.477.
[4] *Ovecskin, P.:* Pozarnoje gyelo. *9* 25, (1963).
[5] *J. Pacocha:* Przeglad Pozarniczy, *8* (1968).

РЕЗЮМЕ

Описаны физико-химические проблемы огнетушения пеногоном, и эксперименты проведенные фторированными пенообразующими материалами. Растворы этих веществ образуют пленку на поверхности органических жидкостей, непропускающую пар, и самочинно возникает пена.

SUMMARY

The physico-chemical problems of fire-extinguishing with foam are outlined. Some experiments with perfluorated foam-building substances are reported, the solution of which builds a vapour-quenching film and spontaneously foams on the surface of organic liquids.

Vékony folyadékfilmek és habok stabilitását meghatározó paraméterek*

GILÁNYI TIBOR**

Bevezetés

A habokra vonatkozó első tudományos értékű megfigyelések még a XVIII. századból származnak, de céltudatos kutatások csak az utóbbi 20 évben folynak a témakörben. Az ipar részéről felmerülő igényen túl az is gyorsítja az ismeretek mélyülését, hogy a hablamella ideális modell a rövidhatótávolságú intermolekuláris erők tanulmányozásához.

A közönséges értelemben *haboknak* nevezett rendszerek olyan gázdiszperziók, amelyekben a diszperziós közeg nagyszámú vékony folyadéklamella alakjában van jelen („szilárd" habokkal és ún. „gömbhabokkal" itt nem foglalkozunk). A habképző rendszerek olyan, legalább kétkomponensű oldatokra korlátozódnak, amelyek egyik komponense kapilláraktív vagy felületaktív anyag (tenzid). Az amfipatikus felépítésű felületaktív anyag molekulák a hablamella mindkét folyadék gáz felületén felhalmozódva összefüggő filmet képeznek. Így alakul ki a hablamella (a továbbiakban még folyadékfilm, röviden film) szendvicsszerkezete [1,10]: a lamella belsejében lévő folyadékot két, adszorbeált tenzidmolekulákból álló réteg fogja közre.

A habok nagy felületi energiájuk miatt nincsenek termodinamikai egyensúlyban. A termodinamikai instabilitás megmagyarázza ugyan a habban önként lejátszódó folyamatok végeredményét (a hab megszünését) de nem ad felvilágosítást a folyamat kinetikájáról. E kinetika határozza meg a hab stabilitását, ezért végső soron az összes habvizsgálat a megszünési folyamat elemi lépéseinek tisztázására irányul.

Annak ellenére, hogy a lamella sajátságai döntő fontosságúak a hab viselkedésében, az egyedi lamelláktól a hab minőségileg különbözik. A habban a lamellák nem függetlenek egymástól és ez megmutatkozik a stabilitásban. A hab jellemzéséhez geometriai szerkezetét, a lamellák méreteloszlását, stb. is meg kellene adni, ezek azonban kísérletileg nehezen hozzáférhetők. Ennek tulajdonítható, hogy a lamella és a hab közötti minőségi különbség a rájuk vonatkozó ismeretekben is minőségi különbségben tükröződik.

Folyadékfilmek

A filmek elaszticitása

A habfilm képes deformálódni anélkül, hogy elszakadna : a film elasztikusan viselkedik. Ez az elaszticitás a habok keletkezésének és stabilitásának egyik alapvető oka. A deformációval szembeni ellenállás az adszorbeált tenzidréteg jelenlétével, közelebbről a filmfelület helyi területváltozásakor bekövetkező összetétel-változással kapcsolatos (*Plateau-Marangoni-Gibbs*, röviden PMG-hatás) [3].

Gyors deformáció esetén, ha a felület egy terület eleme pl. növekszik, akkor a felületi tenzidkoncentráció a felületi elemen csökken és ennek következtében a felületi feszültség nő. E növekedés a deformációt létrehozó erő ellen hat, a felületváltozást megszüntetni törekszik. A PMG-hatás természetesen csak olyan gyors változások esetén hatékony, amikor a megváltozott felületi területen az adszorpciós egyensúly helyreállására nincs idő [4, 5].

Folyadékfilmek vékonyodása

A frissen készült folyadéklamella vastagsága 1-100 μm közötti érték. A vastagság véges sebességgel kb. 300-50 Å-ig csökken, majd a lamella elszakad. A vékonyodás sebessége alapján a filmek két alapvető csoportba sorolhatók. A szoros illeszkedésű, merev felületi adszorbeált réteget tartalmazó „*merev filmek*" vékonyodása lassú, órákat vagy napokat vesz igénybe a szakadásig. A „*mozgékony filmek*" elvékonyodása néhány perc alatt lejátszódik. A merev filmek a hőmérséklet emelkedésével rendszerint mozgékony típusúvá alakulnak. Az átmenet, a felületi adszorbeált monoréteg „megolvadásának" eredményeként, egy jól meghatározott hőmérsékleten hirtelen következik be.

Merev filmek esetében a vékonyodás oka a folyadéknak a gravitáció hatására történő kifolyása a film közti rétegéből. A felületi rétegek közelsége miatt a viszkózus folyás nagyon lassú. A víz lineáris folyási sebessége pl. 1000 Å vastagságú lamellában 3 mm/óra. A vastagság csökkenésével a folyás rohamosan fékeződik és nagyon vékony filmek esetében már nem játszik szerepet.

Mozgékony filmeknél a vastagság csökkenését kapilláris hatás miatt létrejövő helyi elvékonyodás és az elvékonyodott résznek a vastaggal történő gyors kicserélődése okozza [7]. A film ui. vastagabb azon a részen, ahol a kerettel (ill. a habban a szomszédos lamellákkal) érintkezik. Ennél a határtartománynál (ún. Plateau-határ) a felszínnek a gázfázis felől nézve erősen konkáv görbülete „negativ" (vagyis a sík filmben uralkodó nyomásnál kisebb) nyomást eredményez. Így a vastagabb peremmenti rész szívást fejt ki a film belseje felé, aminek következtében egy szűk határtartomány elvékonyodik. A peremmenti elvékonyodott rész azonban nincs hidrosztatikai egyensúlyban és ezért gyors gravitációs konvekció indul

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztálya által 1977. dec. 5-én rendezett „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankéton elhangzott előadás

** ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, Budapest

meg. A Plateau-határ mentén a vékonyabb film felfelé áramlik, a film közepén pedig a vastagabb rész süllyed. Ezt a folyamatot peremmenti regenerációnak nevezik. A peremmenti regeneráció sokkal gyorsabb vékonyodást eredményez, mint a közönséges viszkózus kifolyás [6].

A két vékonyodási mechanizmus természetesen szélső határeset. A gyakorlatban előfordulhat, hogy a tömbfázis viszkozitása (amely a viszkózus folyás sebességét szabja meg) és a felületi film viszkozitása (mely a peremmenti regeneráció sebességmeghatározó paramétere) akkora, hogy mindkét mechanizmus számottevő szerepet játszik a lamella vékonyodásában.

Fekete filmek

Ha fehér fény verődik vissza a folyadékfilmről, akkor bizonyos hullámhosszúságú fény interferencia miatt gyengül, vagy kioltódik és a kiegészítő szín különösen erős. A reflektált fény színe érzékenyen jelzi a film vastagságát. Ha azonban a film vastagsága a legrövidebb hullámhosszúságú látható fényre is kisebb a hullámhossz negyedrészénél, interferenciaszín nem mutatkozik. Innen származik a nagyon vékony filmekre a „fekete film" elnevezés.

Függőleges helyzetű keretben képzett film felső — legvékonyabb — részén a vékonyodás bizonyos stádiumában fekete film jelenhet meg. A vastagabb ezüst, vagy színes résztől a fekete film éles határvonallal válik el és a fekete terület állandóan növekszik. Fekete foltok képződése is megfigyelhető az ilyen filmeken. A foltok szélén vastag gyűrű képződik és lefolyik a folt karimájáról. Megfelelő körülmények között (pl. nagy tenzidkoncentrációknál) ez a folyás olyan gyors, hogy a fekete filmből hullámot visz magával, amellyel megnöveli a fekete-ezüst határvonalat és gyorsítja a fekete film képződését (ún. kritikus esés). A kritikus esést turbulens mozgás kíséri.

A fekete filmben gyakran képződnek még „sötétebb", vagyis még vékonyabb foltok, az ún. második fekete film. A második fekete film keletkezése a film mérsékelt párolgásával kapcsolatos. A folyamat megindulása nukleációra emlékeztet.

A filmek vékonyodásának mechanizmusa világosan mutatja, hogy amikor a vastagság kb.1000 Å alá csökken, akkor a gravitációs és a klasszikus kapilláris hatáson kívül más erők is szerepet játszanak a vékonyodás mechanizmusában [8, 11]. E vékony filmekben különböző eredetű molekuláris erők hatása válik számottevővé. A fekete film vastagsága egyenletes: tovább már nem vékonyodik, a film metastabil. Az „egyensúlyi" fekete filmben ható erők éppen kiegyensúlyozzák egymást, vagyis a hidrosztatikai nyomás vékonyító hatását éppen kompenzálják. Az összes ilyenmolekuláris erőt nyomással kifejezve, az ún. szétválasztó-vagy hártyanyomás (disjoining pressure) az egyensúlyi filmben egyenlő és ellentétes hatású a hidrosztatikai nyomással. (Definició szerint a szétválasztó nyomás akkor pozitív, ha a film vékonyodását gátló hatásként lép fel.)

A szétválasztó nyomás különböző komponensei vizsgálatára az utóbbi években nagy figyelmet szenteltek. Megállapították, hogy alapvetően az intermolekuláris erők három fő típusa játszik szerepet a vékony filmek stabilitásában. Az egyik ilyen erő a viszonylag hosszú hatótávolságú elektrosztatikus taszítás az azonos töltésű két adszorbeált monoréteg között [9]. A másik molekuláris erőkomponens a rövidhatótávolságú sztérikus taszítás a szolvatált adszorpciós rétegek között (Born-féle taszítás).

A második fekete film keletkezése arra utal, hogy egy harmadik komponensnek is léteznie kell, mely az előbb felsorolt kettő „szétválasztó" hatásával ellentétes hatást fejt ki, vagyis a vékony filmet tovább vékonyítani igyekszik. Az adszorbeált két monoréteg közötti vonzást a mindig ható London-van der Waals-erők okozzák [12].

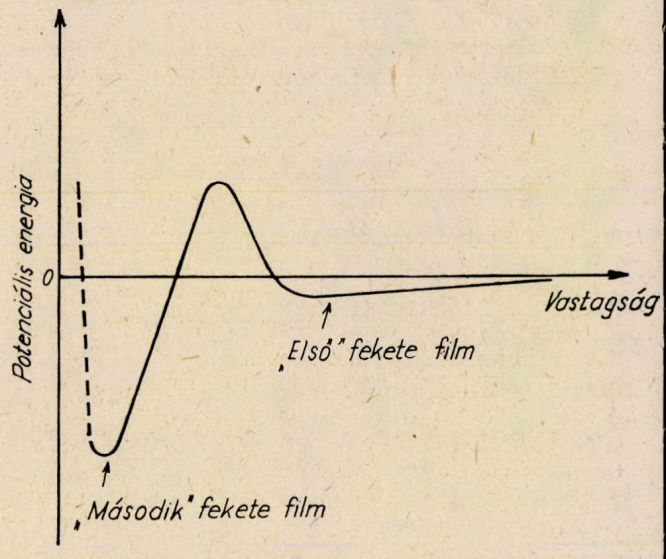
Nem ionos tenzidek esetén a távolra ható elektrosztatikus taszítás helyett a rövidebb hatótávolságú, de erősebb taszítást kell figyelembe venni, amely a tenzid hidrofil részei között hat (ún. entrópia taszítás [13]). A szétválasztó nyomás három fő komponense mellett egy pontosabb modellben a távolraható vízszerkezet-változásból származó erőkkel is számolni kell.

Az elektrosztatikus taszítási energia a filmvastagságnak exponenciális, a vonzási energia a filmvastagság négyzetének reciprok függvénye. Ezeket (és a Born-féle taszítási energiát is) összegezve az ábrán látható kétminimumos potenciális energia-filmvastagság függvény adódik, melyen a két minimum megfelel a kétféle fekete film létezésének.

Folyadékfilmek szakadása

A filmek potenciális energia—vastagság függvénye nem reprezentálja a filmek szakadását. A második energiaminimum után további vékonyodás nem mehet végbe, a szakadásnak más módon kell bekövetkeznie.

Derjaguin és *Gutop* [19] számításai szerint a bimolekulás rétegből álló film rendkívül állandó.



1. ábra. Vékony folyadékfilmek potenciális energia-vastagság függvényének jelleggörbéje

A szakadást külső hatás (por, mechanikai rezgés) eredményének tulajdonítják. Hasonló eredményre jutott *Vries* [12], aki szerint a szakadáshoz szükséges üregképződés aktiválási energiáját nem fedezheti a molekulák hőmozgása.

A tapasztalat szerint nem minden folyadékfilmből képződik metastabilis fekete film. A film már a vékonyodás korábbi stádiumában spontán elszakadhat (ezek az átmeneti vagy tranziens filmek). Nagysebességű filmezéssel kimutatták, hogy ezek a filmek mindig a legvékonyabb ponton szakadnak el.

Scheludko [14, 15, 16] valamint *Vrij* [17, 18] kimutatta, hogy a film felületén a hőmozgás miatt keletkező hullámok egy bizonyos vastagságnál a van der Waals-erők hatására megnövekedhetnek és a film szakadását eredményezhetik. A felületi hullámokat a felületi feszültség csillapítani, az adszorbeált tenzidrétegek közötti vonzóerők erősíteni törekszenek. Csökkenő filmvastagsággal a van der Waals-erők befolyása nő, míg végül egy kritikus vastagságnál a hullámok amplitudója spontán felerősödik és a film elszakad.

A folyadékfilmek stabilitását meghatározó tényezők

A filmstabilitást meghatározó fontosabb tényezőket az eddigiek alapján az alábbiakban foglalhatjuk össze :

a) A helyi katasztrófális vékonyodás megakadályozásához a filmfelületeken adszorbeált felületaktiv anyag jelenléte szükséges (PMG-hatás). Az adszorbeált tenzidréteg szerkezete alapvető szerepet játszik a stabilitásában. Stabil film csak akkor képződik, ha az adszorpciós réteg a felületaktiv anyaggal telített.

b) A nagy felületi viszkozitás megakadályozza a peremmenti regeneráció útján történő gyors vékonyodást. A tömbfázis viszkozitásának növelése pedig mindenfajta vékonyodási mechanizmust gátol és ezért hosszabbítja a film élettartalmát. A nagy felületi vagy tömbfázisbeli viszkozitás valószínűleg a szakadás mechanizmusában is gátló tényező.

c) Az elektrosztatikus és más molekuláris erők közrejátszása meghatározza, hogy képződik-e hosszú élettartamú metastabil egyensúlyi film.

Habok [23, 24]

A habok szerkezete

A folyadék felszínére jutó buborékok egymással érintkezésbe kerülve gömbalakjukat elveszítik. A habban a „buborékok" a minimális felületre való törekvés miatt poliéderek. A poliéderek olymódon illeszkednek egymáshoz, hogy 120°-os szögben mindig három lamella találkozik egy vonal mentén. A három fal érintkezésénél vastagabb csatorna (Plateau-határ) keletkezik. Négy ilyen csatorna tetraédert alkotva 109°-os szögben illeszkedik. A Plateau-határ, görbülete miatt, kapilláris szívást fejt ki a lamellák falára és a csatornákat mintegy kifeszítve tartja. A stabil poliéder alakja pentagon-dodekaéder [2].

Habstabilitás

Az egyedi folyadéklamella megszüneséhez vezető folyamat két lépése : a lamella vékonyodása és a lamella szakadása. Ez a két lépés a hab megszünési folyamatában is mérvadó. Mindenekelőtt tisztázni kell azt a kérdést, hogy az egyedi és a habban lévő lamella vékonyodási mechanizmusában van-e különbség. Meglepő, hogy ezzel a kérdéssel az irodalom alig foglalkozik.

Lemlich habmodellje [20] „azon a felismerésen" alapszik, hogy a folyadék a habból elsősorban a Plateau-határban folyik ki. Kétségtelen, hogy a Plateau-határnál a hidrodinamikai ellenállás lényegesen kisebb, mint a vékony filmben, és ez a könnyebb út a folyadéknak a habból való kifolyására. A habstabilitás szempontjából azonban a lamella vékonyodása a központi kérdés. Ha az egyik lamellából kifolyó folyadék a Plateau-határon át csak részben is belefolyik az alatta lévőbe, ebből az utóbbiból kifolyó folyadékot a felülről befolyó pótolja és a filmvastagságot nem engedi a kritikus értékre csökkenni. Ebben az esetben a hab megszünése a haboszlop tetején képződik (ahol nincs folyadék utánpótlás) és fokozatosan halad a haboszlop alja felé.

Ellenkező esetben, ha a lamella vékonyodása független a többi jelenlététől, akkor a kritikus vastagság elérése a habban lévő összes lamellára (idealizált esetben) azonos időben következik be. Ekkor a hab megszünése egész tömegében hirtelen megy végbe.

A hab megszünésének másik lehetősége is van, mint a lamellák vékonyodása és szakadása [21]. Polidiszperz buborékokat tartalmazó habban a szomszédos, különböző méretű buborékokban a nyomás különbözik. E nyomáskülönbség miatt a gáz az egyik buborékból a másikba diffundál. A diffúzió miatt a nagy buborékok még nagyobbak lesznek (mert kisebb bennük a nyomás), a kisebbek mérete pedig csökken, míg végül eltünnek. A folyamat önmagában is a hab teljes megszünéséhez vezet.

A diffúzió útján történő habmegszünésnek csak a lamella szakadása szempontjából stabilis, hosszú élettartamú habokban van jelentősége. Ez a mechanizmus az oka annak, hogy míg ismert évekig stabil sík folyadéklamella, addig ennyire stabilis hab, vagy buborék nem létezik [22].

A habok jellemzése

A habok jellemzéséhez számos kísérletileg nehezen mérhető paraméter szükséges. Gyakorlati szempontból hasznos a paraméterek számát csökkenteni és két komplex mennyiséggel jellemezni a habokat. Ezek a habzóképesség és a habállandóság. E két mennyiséget meghatározó folyamatok kvantitatív tárgyalására jelenleg még nincs lehetőség.

Habzóképesség. Habzóképességen az egységnyi térfogatú folyadékból sztandardizált körülmények között létesített hab térfogatát, vagy a habba átment folyadék térfogatát szokás érteni. Nyilvánvaló, hogy a definíció nem egyértelmű, a hab térfogata és a benne levő folyadék térfogata nem

egyenértékű jellemző. A különböző szerkezetű habok térfogata azonos folyadéktartalom mellett is eltérő. Ezt az „azonos körülmények között" való létrehozás sem küszöböli ki, mert a habképző folyadék tulajdonságaitól, elsősorban felületi feszültségétől, viszkozitásától függően a buborék mérete és a lamellák vastagsága azonos előállítási módszer esetén is különböző lehet.

A habzóképesség elsősorban a hab előállítási módjára jellemző. Szerepet játszik benne a habképző anyagi minősége, felületi feszültsége, viszkozitása stb. Kis stabilitású habok esetében magától a habstabilitástól is függ.

Habállandóság. A habállandóság fogalmilag élesen elválasztandó a habzóképességtől, amennyiben az előbbin a már létesült hab élettartamát értjük. A habállandóság is függ a hab létrehozásának módjától, vagyis attól, hogy milyen a hab kiindulási szerkezete, melynek megszüneséről van szó. A habállandóságot a habot tartalmazó edény mérete és alakja is befolyásolja.

A habtérfogat időfüggése számos esetben valamilyen tapasztalati exponenciális formulával írható le [2]. A habstabilitás mértékeként használatos még : az egyedi buborék átlagos élettartama, a buborék átlagos élettartama habban, egységnyi térfogatú folyadék habban tartózkodásának átlagos ideje, egységnyi térfogatú gáz habban-tartózkodásának átlagos ideje, a habban lévő összes határfelület csökkenésének sebessége, a buborékok számának csökkenési sebessége stb. A habstabilitás e mértékegységei több-kevesebb önkényes elemet tartalmaznak.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

IRODALOM

[1] *Corkill, J. M.—Goodman, J. F.—Haisman, D. R.—Harrold, S. P.:* Trans. Faraday Soc. *57* 821 (1961).
[2] *Bikerman, J. J. Foams:* Theory and Industrial Application, Reinhold Publ. Corp. N. Y. 1953.
[3] *Krotov, V. V.—Ruszanov, A. J.:* Kolloidn. Zs. *34* 81, 297 (1972).
[4] *Scheludko, S.:* Colloid Chemistry, Elsevier, Amszterdam, 1966.
[5] *van den Tempel, M.—Lucassen, M.—Lucassen-Reynders, E. H.:* J. Phys. Chem. *69* 1978 (1965).
[6] *Mysels, K. J.—Shinoda, K.—Frankel, S. P.:* Soap films, Pergamon Press, Oxford, 1959.
[7] *Mysels, K. J.:* J. Phys. Chem. *68* 3441 (1964).
[8] *Overbeek, J. Th. G.:* Proceedings of the IVth International Congress on Surface Active Substances, Gordon and Breach Sci. Publ. Brussel, Vol. 1. 1957.
[9] *Derjaguin, B. V.—Titijevskaya, A. S.:* Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, Butterworths Sci. Publ. London, Vol. 1. 1957.
[10] *Cluine, J.—Corkill, J. M.—Goodman, J. F.:* Disc. Faraday Soc. *42* 34 (1966).
[11] *Matijevic, E. ed.:* Surface and Colloid Science Vol. 3. Wiley-Intersci., N. Y. 1971.
[12] *de Vries, A. J.:* Rec. Trav. Chim. *77* 383 (1958).
[13] *van der Waalden, M.:* J. Colloid Sci. *5* 317 (1950).
[14] *Scheludko, A.:* Kolloid-Z. *155* 39 (1957).
[15] *Scheludko, A.—Exerowa, D.:* Kolloid-Z. *168* 24 (1960).
[16] *Scheludko, A.:* Proc. Konikl. Ned. Akad. Wetenschap *B65* 76 (1972).
[17] *Vrij, A.:* Disc. Faraday Soc. *42* 23 (1966).
[18] *Vrij, A.—Overbeek, J. Th. G.:* J. Amer. Chem. Soc. *90* 3074 (1968).
[19] *Derjaguin, B. V.—Gutop, Yu. V.:* Kolloidn. Zs. *24* 370 (1962).
[20] *Lemlich, R. (ed.):* Adsorptive Bubble Separation Techniques, Acad. Press, N. Y. 1972.
[21] *de Vries, A. J.:* Rec. Trav. Chi. *77* 81, 209, 283 (1958).
[22] *Danielli, J. F.—Pankhurst, K. G. A.—Riddiford, A. C. (ed.):* Recent Progress in Surface Science. Vol. 1. Acad. Press. 1964. (Kitchner, J. A., 51).
[23] *Tihomorov, V. K.:* Penü, „Himija", Moszkva, 1975.
[24] *Akers, R. J. (ed).:* Foams, Acad. Press, London—New York, 1976.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрена роль физико-химических параметров, определяющих устойчивость тонких жидких пленок, и описаны параметры, используемые для практической характеристики пен.

SUMMARY

A review of factors determining the stability of thin liquid films and foams is given, furthermore the parameters used for practical characterization of foams is summarized.

Szennyezések habstabilitásra gyakorolt hatásának vizsgálata*

GILÁNYI TIBOR**

Bevezetés

A habstabilitás vizsgálatával kapcsolatosan számos nehézség merül fel. A jelenlegi ismeretek alapján a stabilitást nem lehet egy paraméterrel kielégítően jellemezni. Nem ismeretes általánosan használható korrekt mérési módszer, valamint megalapozott elmélet, mely a stabilitást leírja. Ezért megkíséreltük a lamellára vonatkozó alapismereteket a habstabilitással összefüggésbe hozni; a stabilitást a lamella tulajdonságaiból levezetni.

A stabilitás jellemzésére az egységnyi habtérfogatra vonatkoztatott összes határfelület időfüggvényét választottuk. A habban lévő összes határfelület kísérleti meghatározása azonban nem járt kielégítő eredménnyel, ezért további vizsgálatainkban a hab állapotváltozásának követésére a habba zárt gáz térfogatát használtuk.

A hab megszünésében két folyamatot kell megkülönböztetni. Az egyik a folyadék kifolyása a habból, a másik a lamellák szakadása. A habba zárt gáz térfogata, ellentétben a habtérfogattal, nem érzékeli a folyadéknak a habból való kifolyását. Így a habba zárt gáz térfogata mindaddig nem változik, míg lamellaszakadás nem következik be. Meg kell azonban jegyezni, hogy a habba zárt gáz térfogata sem szerencsés paraméter, mert csak a habtömeget határoló (pl. felszíni) lamellák szakadását érzékeli.

Kísérleteinkhez olyan habképző oldatot választottunk, melynél a lamellák vékonyodása nagyon gyors [1] és a stabilitást a fekete film [2, 3] viselkedése szabja meg. A lamellák szakadásának leírását így a következő ismeretekre alapozhatjuk: a lamella élettartama területfüggő (fordítva arányos a területtel), és az egyforma területű lamellák szakadása véletlenszerű jelenség.

Állítsunk elő olyan habot, mely csak azonos méretű lamellákat tartalmaz (ez kísérletileg is megvalósítható). Ha a lamella élettartamának nem lenne szórása, akkor a hab t_{sz} időpontban hirtelen összeomlik, mert minden lamella ugyanakkor szakad el benne (*1.* ábra *a*/ görbe).

Figyelembe véve, hogy az azonos méretű lamellák is különböző időben pattannak el, a habtérfogat nem hirtelen csökken nullára, hanem a szórásfüggvény konkrét alakjának megfelelő nyújtott görbe szerint (*1.* ábra *b*/ görbe).

A pontosabb leíráshoz azonban figyelembe kell venni azt a követelményt is, hogy az A területű lamella szakadása tíz másikon okoz változást, azokból ugyanis öt darab megközelítően $2A$ területű lamella keletkezik. Vagyis, ha kiinduláskor egyformák voltak is a lamellák, átlagos méretük a megszünés során nő, a nagyobb lamellák szakadásához tartozó idők pedig kisebbek. Jellegüket tekintve azonban pontosabb modell alapján is a *b*/típusú görbék írják le a habtérfogat időbeni változását.

A habstabilitás és a lamellastabilitás kvalitatív összekapcsolásához tehát az egyedi lamellák szakadási idejének (élettartamának) szórásfüggvényét kell kísérletileg meghatározni.

Kísérleti módszerek

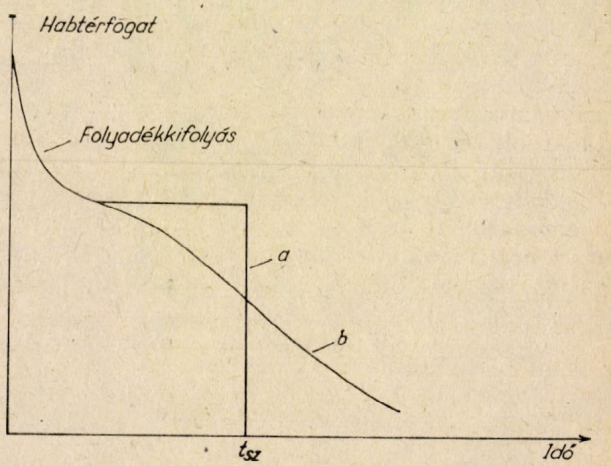
A vizsgálandó habokat Ultra Turrax keverővel 7000 fordulat/min fordulatszámmal 30 másodpercig keverve állítottuk elő termosztáló köpennyel körülvett készülékben. A készülékhez termosztáló köpenybe beépített vízmanométer csatlakozott. A mérési hőmérséklet 25,0 ± 0,1 °C volt.

Katetométerrel az idő függvényében mértük a hab és a habból kifolyt folyadék térfogatát, valamint a manométer által mutatott nyomáskülönbséget. Az egységnyi térfogatú habban lévő határ felület nagyságát (A/V) *Ross* munkája alapján [4] a következő módon számoltuk:

$$\bar{P} = P + \frac{2}{3}\gamma\left(\frac{A}{V}\right),$$

amelyben $\bar{P}$ a habban uralkodó átlagos nyomás, P az atmoszférikus nyomás és V a habba zárt gáz térfogata. A habképző felületi feszültségét (γ) cseppsúly módszerrel határoztuk meg [5].

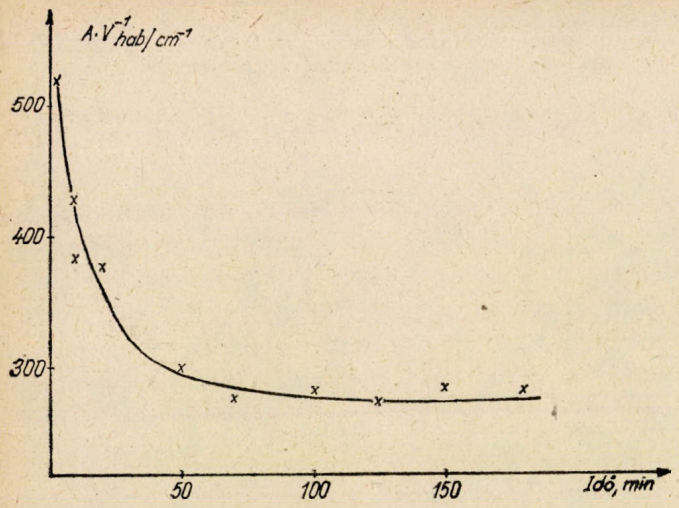
Az egyedi lamellák vizsgálatához 25 × 60 mm-es üvegkeretben képeztünk folyadékfilmet. A keret plánparalel falú küvettához csiszolatos dugóval csatlakozott. A küvettát kb. félig töltöttük meg habképző oldattal. A termosztátból kiemelt kü-



1. ábra. A lamellák tulajdonságai alapján várható habtérfogat-idő jelleggörbe

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztálya által 1977. dec. 5-én rendezett „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankéton elhangzott előadás

** ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, Budapest



2. ábra. A habban levő határfelületek területének változása a hab megszűnése során

vettát oldalra döntöttük úgy, hogy az oldat a keretet befedje. Ezután egy mozdulattal megfordítottuk és visszahelyeztük a termosztátba. A keretben visszamaradt sík folyadékfilmen a fekete film területének változását katetométerrel követtük, és mértük a filmek élettartamát.

Vizsgálatainkhoz Merk gyártmányú nátriumdodecilszulfátot (NaDS) használtunk. A benzol-alkohol elegyből átkristályosított termék a homológszennyezéseket illetően gázkromatográfiásan tiszta. Felületi feszültség mérések alapján azonban az oldatok „felületi" tisztasága nem kielégítő. A felületaktivitást befolyásoló nyomnyi mennyiségű idegen anyagokat a ma ismeretes leghatékonyabb módszerrel, a habfrakcionálással távolítottuk el az alábbi módon: az oldatba N_2-gázt vezettünk zsugorított üvegszűrőn keresztül és a keletkező habot leszívattuk. A nitrogén áramlási sebességét úgy állítottuk be, hogy az oldat kiindulási térfogata kb. 1 óra alatt a felére csökkenjen.

Kísérleti eredmények

A hab összes határfelületére kísérletileg kapott értékek a nyomás és térfogatmérés pontosságát figyelembe véve nem szignifikánsak. A párhuzamos kísérletek azonban eltérő abszolút értékekkel azonos lefutású görbéket adnak. A 2. ábrán példaként 20 mmól · dm^{-3} koncentrációjú habképző oldatból készült hab A/V_{hab} értékeinek időbeli változását tüntettük fel. A függvény kezdeti gyors csökkenése részben annak tulajdonítható, hogy a folyadéktöbblet a habból kifolyik. A kezdeti szakasz után a hab szerkezete időben gyakorlatilag nem változik, viszont a habtérfogat változatlan habstruktúra mellett csökken.

E mérések rossz reprodukálhatóságának okát abban látjuk, hogy a vázolt kísérleti elrendezésben elkerülhetetlen volt, hogy a habot nyitott edényben állítsuk elő. A környező levegő hőmérséklete és így a hab hőmérséklete óhatatlanul eltérő volt a mérési hőmérséklettől. A mérés rendkívül érzékeny az atmoszférikus nyomásváltozásokra, valamint a termosztát kismértékű hőmérséklet-ingadozásaira. E problémák kiküszöbölésével a hab összes határfelületének meghatározását célzó kísérleti módszer többet nyújt bármelyik eddig alkalmazott módszernél, mert egyetlen kísérletből a hab térfogatának, valamint szerkezetének változását is szolgáltatja.

1. táblázat

NaDS-oldatból kihúzott lamella átlagos élettartama az oldatnak a mérőkészülékbe való betöltése utáni idő függvényében

Az oldat mérőkészülékbe töltése óta eltelt idő, h	A lamella élettartama, min	
	7 mmól · dm^{-3} NaDS	20 mmól · dm^{-3} NaDS
0,5	23	3
1	24	5
2	28	8
5	44	17
10	88	30
25	—	105
70	—	170

Méréseinknél a fekete filmek terület-idő görbéjét jól reprodukálhatónak találtuk, viszont a lamellaszakadási idők mind a kritikus micellakoncentráció alatti, mind az afeletti koncentrációjú oldatok esetében határozottan növekvő tendenciát mutattak a kísérletek kezdetétől számított idővel. A lamellák élettartama meglepő módon nem az oldat készítésének idejétől, hanem az oldat mérőkészülékbe való töltése után eltelt időtől függött. Kétszer átkristályosított NaDS oldatából képzett lamellára például az 1. táblázatban feltüntetett adatokat mértük.

Ha az oldat egy részletét másnap töltöttük be a mérőküvettába, akkor a szakadási idők ismét alacsony értékről indultak, hasonlóan, mint az előző napi oldatrészlettel, és ismét növekedtek időben. A lamellákra vonatkozó ismeretek alapján ez az időfüggés nem értelmezhető. A jelenség arra enged következtetni, hogy az oldat felülete ill. a folyadékfilm szerkezete alapvetően (pl. kémiai összetételben) változik.

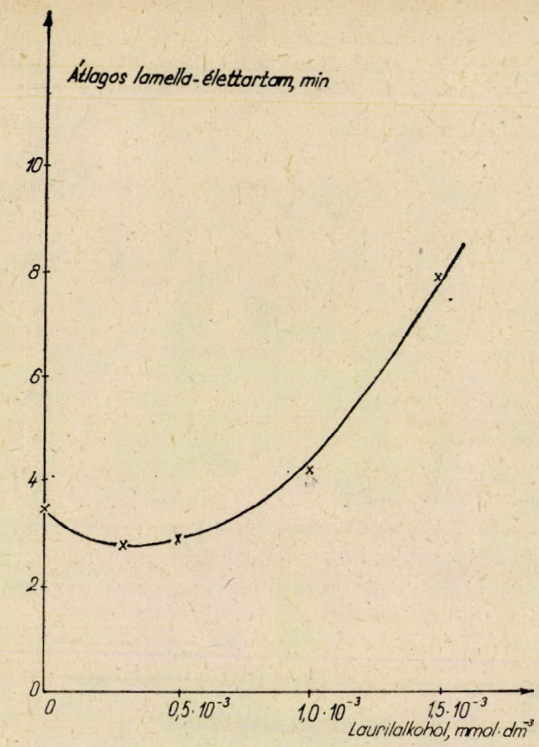
A felületi tulajdonságokat számottevően megváltoztathatja valamilyen felületaktív szennyezés jelenléte. A szennyezés kis koncentrációja miatt lassan diffundál a felületre és az adszorpciós réteg szerkezetét lassan változtatja.

A feltevés bizonyítására, vagyis, hogy az időfüggés a tömbfázis belsejéből a felületre diffundáló szennyezés következménye, vizsgálatokat végeztünk különböző tisztaságú NaDS-oldatokkal. Az átlagos szakadási időket a 2. táblázatban foglal-

2. táblázat

Különböző tisztaságú NaDS-oldatok lamelláinak átlagos élettartama

Koncentráció	Merck NaDS	Kétszer átkristályosított NaDS	Habfrakcionált oldat
7 mmól · dm^{-3}	10—20 h	25 min	3,5 min
20 mmól · dm^{-3}	12 min	3 min	< 20 s



3. ábra. A laurialkohol hatása a lamellaélettartamra (filmképző: 7 mmol·dm⁻³ koncentrációjú habfrakcionált NaDS-oldat különböző mennyiségű laurilalkohollal szennyezve)

tuk össze. Megállapítható, hogy a film élettartama jelentékenyen függ a filmképző oldat tisztaságától. Az eredeti Merk gyártmányú NaDS lauril-alkohollal (LOH) szennyezett. Átkristályosításkor e szennyezésszint csökken. A habfrakcionálás a kémiai tisztítási lehetőségeket messze meghaladó eljárás, magának a „felületnek" a tisztítása. Ezért a habfrakcionált, vagyis a gyakorlatilag elérhető legtisztább oldat mesterséges szennyezésével vizsgáltuk az LOH hatását, hogy képet kapjunk arról,

3. táblázat

A filmképző folyadékkal érintkező és nem-érintkező lamella átlagos élettartama

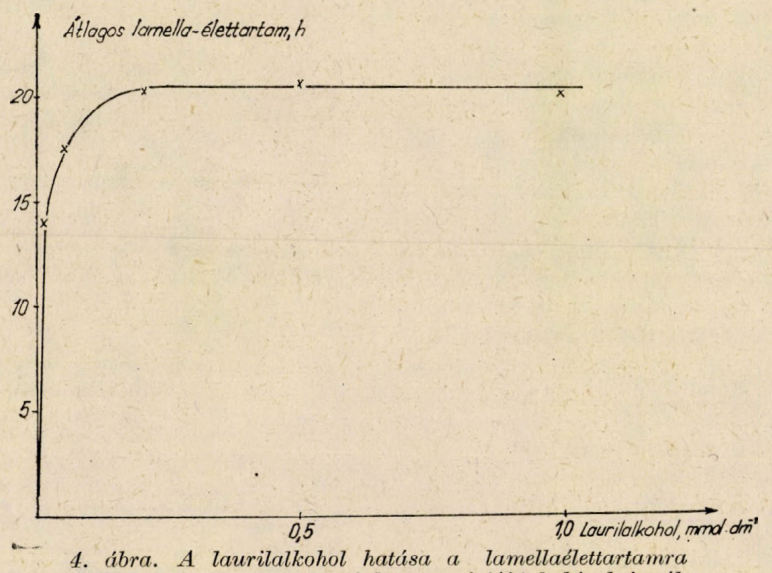
Filmképző oldat	Folyadék-film meniszkusz van	Folyadék-film meniszkusz nincs
7 mmól·dm^{-3} NaDS + 0,1 mól·dm^{-3} NaCl	7 min	30 s

mekkora szennyezésmennyiségek okoznak számottevő változást a lamella élettartamában. Az eredményeket a. és 4. ábrán tüntettük fel.

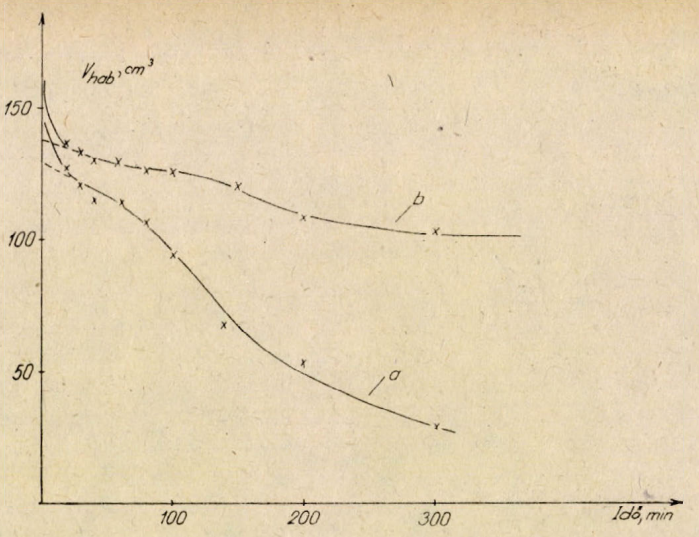
7 mmól · dm^{-3} koncentrációjú NaDS-oldatból készült folyadékfilm élettartama 20 · 10^{-3} mmól · dm^{-3} laurilalkohol hatására kb. 140-szeresére nő. Néhány mmól · dm^{-3} LOH koncentráció fölött további alkoholszennyezésnek már nincs számottevő hatása. A kritikus micella koncentráció feletti NaDS-oldatoknál is rendkívül nagy hatást tapasztaltunk, bár 0,1 · 10^{-3} mmól · dm^{-3} LOH koncentráció csak mintegy 20-szoros növekedést okozott a lamella élettartamában. A LOH hatásának eltérő mértéke a kritikus micellakoncentráció c_M alatti és feletti oldatban azzal magyarázható, hogy a c_M feletti koncentrációjú oldatban jelenlévő micellák szolubilizálják a szennyezés jelentős részét.

A szennyezés hatásának további bizonyítékát szolgálják a 3. táblázatban feltüntetett, kétféle kísérleti elrendezésre kapott eredmények. Az egyik elrendezésben a lamellát létrehozása után érintkezésben hagyjuk a habképző folyadékkal, a másik esetben viszont a habképző folyadékot leengedjük és nem tesszük lehetővé a folyadék és a lamella között meniszkusz kialakulását.

A folyadékkal érintkező filmnél a szennyezés a film felületére diffundál a tömbfázisból, ezért a lamellaélettartam lényegesen nagyobb, mint amikor nincs összeköttetés a folyadék és a lamella kö-



4. ábra. A laurilalkohol hatása a lamellaélettartamra (filmképző: 7 mmol·dm⁻³ koncentrációjú habfrakcionált NaDS-oldat különböző mennyiségű laurilalkohollal szennyezve)



5. ábra. A habtérfogat változása időben (habképző: 7 mmol ·dm^{-3} koncentrációjú habfrakcionált NaDS-oldat)

a) a hab nem érintkezik,
b) a hab érintkezik a kifolyt folyadékkal

zött és a szennyezés forrása csak a lamella közti rétegben levő kismennyiségű folyadék lehet.

A szennyezés szerepe nemcsak a NaDS-oldatok esetében mutatkozik, ugyanezt tapasztaltuk egy sor más felületaktiv anyag oldata esetében. E kísérletek arra vezettek, hogy végülis nem találtunk olyan modellt, melyen a lamella és hab tulajdonságainak összekapcsolásához „tiszta" kísérleteket tudtunk volna végezni. Nem segített ezen a habfrakcionálás sem, mert a lamellaélettartam időfüggése ezzel a tisztítással sem volt megnyugtató mértékben kiküszöbölhető. Olyan anyagok viszont, melyek tisztaságával nem lett volna ilyen súlyos probléma (pl. fenol, alkoholok stb.) nem adnak stabil makroszkópikus filmet.

Végső következtetésként hozzá kell tennünk az eddigiekhez, hogy a vékony filmekre vonatkozó publikációkban még csak fel sem merül a szennyezések esetleges szerepe. Sajnálatos módon a kísérletekhez használt anyagok tisztaságának kérdésére nem térnek ki a szerzők.

Az egyedi lamellákra vonatkozó eredményeink alapján várható, hogy a habstabilitásban is elsődleges szerepe lehet a szennyezéseknek a lamellák felszínén való feldúsulásának. Ennek vizsgálatára a filmvizsgálatoknál alkalmazott módszerhez hasonlóan olyan kísérleteket végeztünk, ahol a hab a tömbfázissal (a kifolyt folyadékkal) összeköttetésben volt, ill. nem volt összeköttetésben. Az eredményt az 5. ábrán tüntettük fel. A folyadékkal nem érintkező hab térfogata (*a*/ görbe) jóval gyorsabban csökken, mint ha az a folyadékkal érintkezik. Az *a*/ görbe egyébként az elméleti megfontolással levezetett görbe (1*b* ábra) lefutását mutatja, míg a *b*/ esetben, ha a szennyezéshatásnak nagyobb lehetőséget engedünk, a görbe inflexiója csaknem eltűnik.

Minden további magyarázat nélkül érthető az a kísérleti tapasztalat amely szerint a stabilitás függ a habot tartó edény méreteitől is, vagyis attól, hogy mekkora az érintkezési lehetőség a habképző folyadékkal. A felhalmozódó szennyezés hatása alapján magyarázhatjuk azt a paradoxont, hogy a hab megszűnésének végén a nagy buborékok maradnak „stabilisak", bár az élettartam lamellaterület összefüggés szerint a kis buborékoknak kellene stabilisnak lenni.

A kézirat beérkezett. 1978. nov. 9.

IRODALOM

[1] *Mysels, K. J.:* J. Phys. Chem. *68* 3441 (1964).
[2] *de Vries A. J.:* Rec. Trav. Chim. *77* 383 (1958).
[3] *Dejaguin, B. V.—Gutop, Yu. V.:* Kolloidn. Zs. *24* 370 (1962).
[4] *Gushes, D. E. ed.:* Chemistry and Physics of Interfaces, Amer. Chem. Soc. Publ., Washington, D. C. 1971 (Ross, S., p. 15).
[5] *Gilányi T.—Szterjopulosz K.—Wolfram E.:* Magyar Kém. Folyóirat *82* 15 (1976).

РЕЗЮМЕ

Установлено, что поверхностно-активные загрязнения, присутствующие в растворах ПАВ даже в следах оказывают огромное влияние на устойчивость пен. Это обстоятельство ставит под вопрос практическую пригодность приближений, предложенных для описания устойчивости пен. При разрушении пены загрязнения диффундируют на поверхность, в результате чего структура пленки адсорбированного поверхностно-активного вещества, являющаяся одним из основных параметров устойчивости пен, может изменяться во времени.

SUMMARY

It has been shown, that the stability of foams could be seriously affected by surface active contaminants being always present even in trace in surfactant solutions. For this reason the practical applicability of approximations for descriptions of foam stability is rather questionable. During the ceasing of foam the contaminants slowly diffuse to the surface, consequently, the structure of surfactant film, one of the important parameters in foam stability, could change in time.

Habok alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata a textilkikészítésben*

HOLCZER GYÖRGY**

Bevezetés

A textilkikészítés műveleteiben a kikészítőszerek felvitele általában vizes oldatokból történik és a felvitelt követően szárítást végeznek. A szárításra fordítandó energia csökkentése érdekében a szakemberek töményebb oldatok alkalmazására törekszenek, amivel együtt jár a fajlagos vízfelhasználás csökkentése is. A textilgépgyártók fejlesztési iránya olyan kipréselő berendezések készítése, melyek alkalmazásával a mechanikailag eltávolítható oldat mennyisége fokozható. A legáltalánosabban felhasznált telítőberendezés a fulár. Ennek mechanikai víztelenítő hatása pamutszövet esetén egy adott határon túl (mintegy 55—70%) a jelenlegi műszaki megoldások szerint nem növelhető. Ez az 55—70%-os fulár préselési hatásfok határt szab az alkalmazott kezelőoldat töménységének.

Ha a kikészítőszert hab formájában visszük fel, akkor — várhatóan — 50%-nál kisebb folyadékfelvitellel is lehetséges az egyenletes telítés. Így ez a kikészítési mód lehetővé teszi a töményebb kikészítőoldat alkalmazását. A habfelvitelhez nem szükséges fulár, így a textília telítéskor nincs kitéve a fulár mechanikai igénybevételének. Ezenkívül ez a módszer várhatóan olyan hidrofób textíliákra is alkalmazható, amelyek kikészítése folyadékfázisból nem, vagy csak nagyon körülményesen lehetséges.

A téma újszerűségét bizonyítja, hogy a vizes oldatból készült habok alkalmazását csak néhány éve kezdték meg a textilkikészítés egyes területein. Az erre vonatkozó irodalmat tanulmányozva, csupán három szabadalmaztatott eljárást találtunk. A szakaszos habközegben történő színezés technológiáját a Sandoz cég Sancowad néven szabadalmaztatta [1]. Az eljárást kötöttáruk, zoknik és idomozottan kötött-hurkolt kelmék színezésére használják. A módszer lényeges előnyei a következők:

— nagyon kis fürdőarány alkalmazása (1 : 1—1 : 2)
(kis víz és csekély energiaszükséglet),
— minimális szennyvízképződés.

A Sancowad eljárás használatakor a fajlagos költség mintegy 20%-kal kisebb, mint a hagyományos technikáké [2].

A Sancowad eljáráshoz felhasznált berendezésben (Samuel Pegg and Son Ltd.) [3] a színezést perforált dobban végzik. A színezendő anyag behelyezése után permetezik be a színezékfürdőt, amely a hagyományos komponenseken kívül — színezék, só, carrier stb. — habképzőt is tartalmaz. A Sandoz cég háromféle habképző segédanyagot hoz forgalomba (Sancowad AN; Sancowad CN; Sancowad NI).

Az Egyesült Államokban 1973-ban szabadalmaztattak egy eljárást poliészter, poli(akril-nitril) és poliamidból készült kelmék habközegben végzett folyamatos színezésére [4]. A színezékeket és a szükséges segédanyagokat tartalmazó habot a szövetre juttatják, majd fulározás után a szövetet gőzölik.

Mosodákban, illetve vegytisztító üzemekben is felhasználnak habot frissen mosott textíliák lágyítására és antisztatizálására [5]. A tisztítás után a szövetet habközegben kezelik és szárítják. A kezelőfürdő — a habképző anyagon kívül — Soromin AT segédanyagot, illatosítószert és glicerint tartalmaz.

Kísérleti munka

Kísérleteink célja annak vizsgálata volt, hogy néhány, hazánkban alkalmazott nemes kikészítési eljárás megvalósítható-e habbal történő telítéssel. Ennek keretében a következőket vizsgáltuk:

— a habképzés lehetőségei és paraméterei;
— a habok szerkezetének és tulajdonságainak vizsgálata;
— a habfelvitel módja szövetre;
— a habok felvitelével kikészített szövetek tulajdonságainak vizsgálata;
— habfelviteli kísérlet üzemi körülmények között.

A habképzés paraméterei

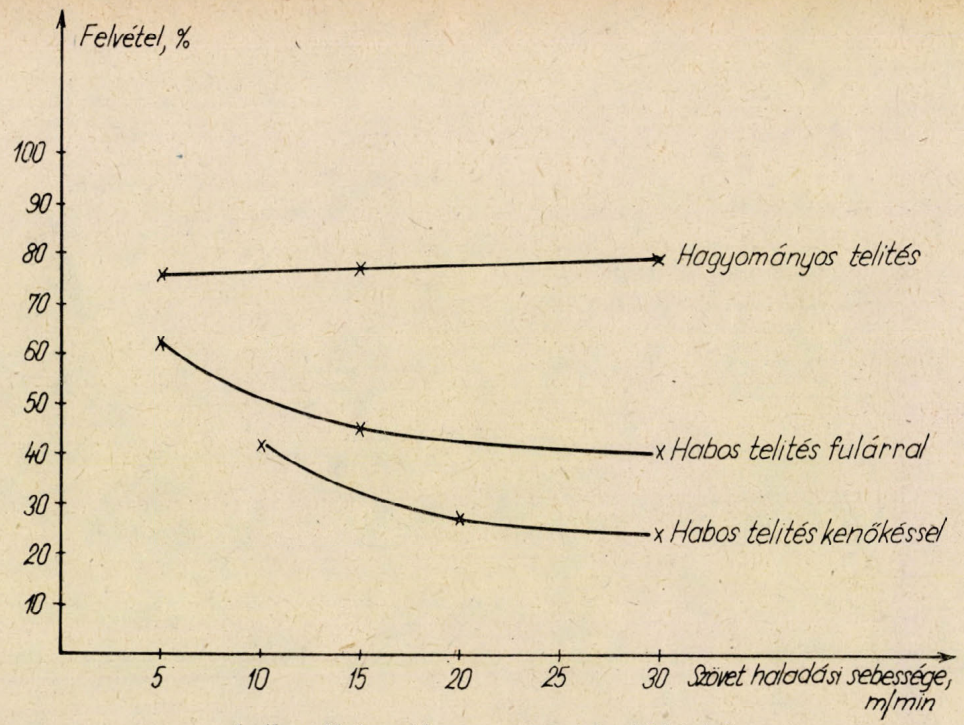
A habképzést szabályozható fordulatszámú keverőmotorral végeztük. A következő paraméterek hatását vizsgáltuk az előállított hab tulajdonságaira:

— habképzési idő,
— keverőmotor fordulatszáma,
— a különböző habképző anyagok és koncentrációjuk szerepe,
— habosítandó folyadék mennyisége.

Megállapítottuk, hogy a hab szerkezetét és minőségét a habképzés ideje és a keverőmotor fordulatszáma adott határon túl nem befolyásolja. Ugyanezt tapasztaltuk a habképző anyagok töménysége hatásának vizsgálatakor is. A hab stabilitását és szerkezetét viszont nagymértékben befolyásolja a habosítandó folyadék mennyisége. A kísérletek során azt találtuk, hogy lehetséges nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) és Sancowad AN tenzidoldatok segítségével Cassurit RI — dimetilol-etilén-karbamid (Hoechst) — és Melaform — metanollal éteresített trimetilol melamin (Egyesült Vegyiművek) —műgyanta előkondenzátumokat tartalmazó oldatokból habot előállítani.

*A Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztálya által 1977. dec. 5-én rendezett „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankéton elhangzott előadás.

**Textilipari Kutató Intézet, Budapest

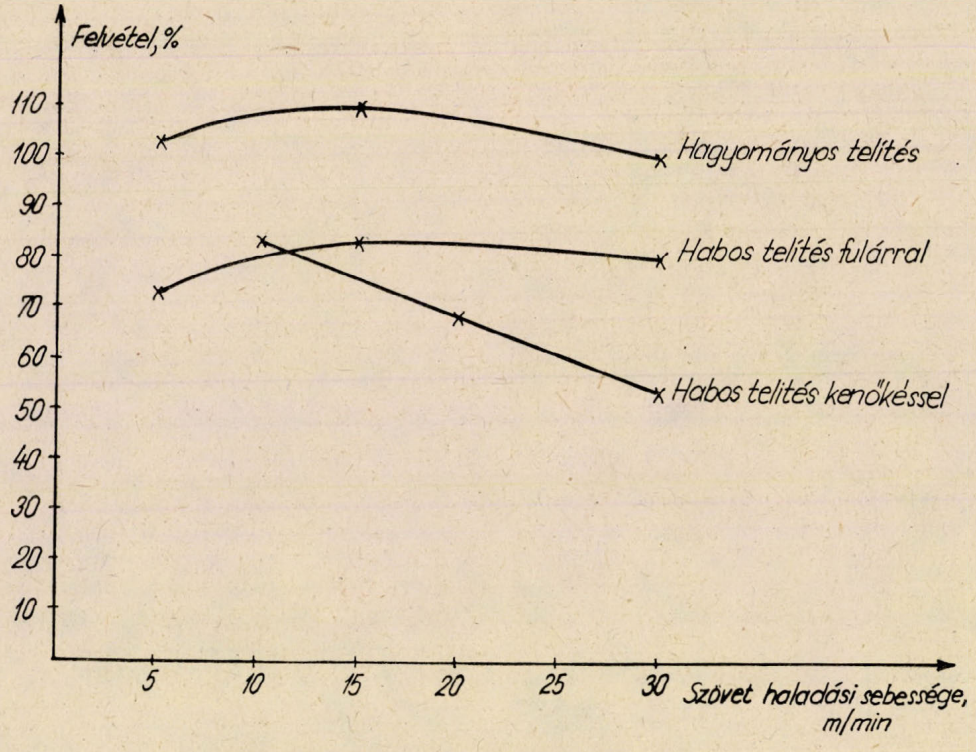


1. ábra. Nedvesedő pamutszövet folyadékfelvétele

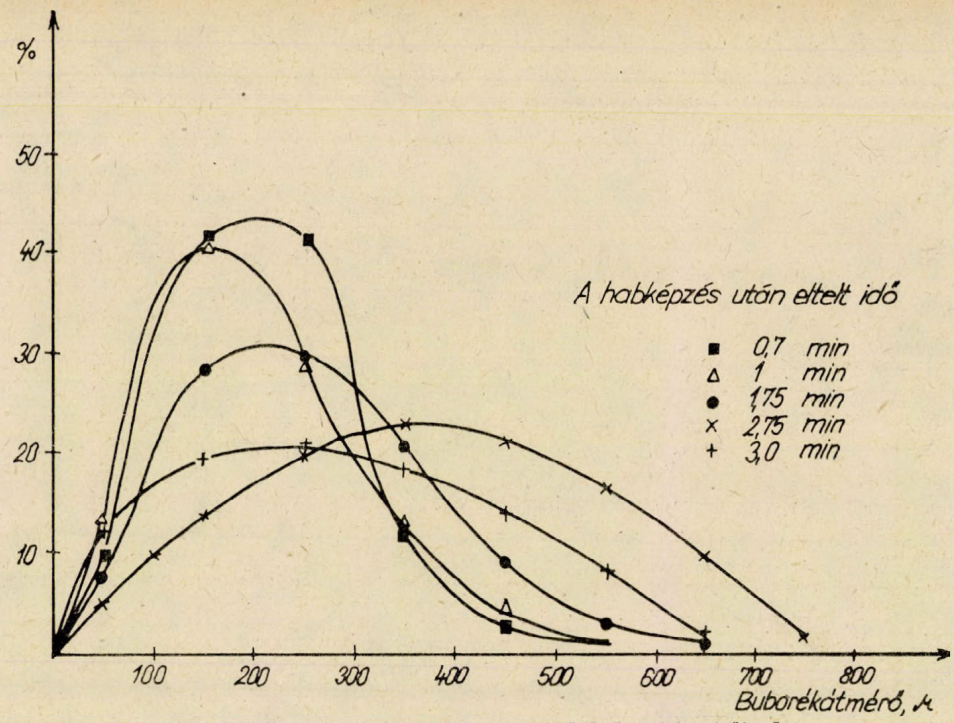
A habok jellemzése és a habok tulajdonságainak megállapítására alkalmazott mérések

A habok jellemzéséhez szükséges mérési módszerek kiválasztásához az előállítandó habokkal szembeni követelmények az irányadók. A felhasznált habnak egységesnek, mikroszerkezetűnek (kis lamellákból állónak) és a segédanyagokkal összeférhetőnek kell lennie. [6]. Ezeknek a szempontoknak az alapján vizsgáltuk a habból lecsapódott folyadék mennyiségének és a habszerkezetnek az időbeli változását.

A habból lecsapódott folyadék mennyiségének időbeli változását úgy vizsgáltuk, hogy az adott körülmények között képzett habot 100 ml-es, 28 mm átmérőjű mérőhengerbe öntöttük és mértük az edény alján lecsapódott folyadék térfogatát. Vizsgáltuk, hogy a Sancowad AN és a NaDS tenzidekből képzett hab stabilitását milyen mértékben



2. ábra. Nem nedvesedő pamutszövet folyadékfelvétele



3. ábra. Sancowad AN-nel képzett hab buborékátmérőinek sűrűségfüggvénye

befolyásolja a Cassurit RI, valamint a Melaform műgyanta jelenléte. A mérési eredményeket az 1. és 2. ábra szemlélteti. Látható, hogy a műgyanta jelenléte nem változtatja meg jelentősen a hab stabilitását.

A következőkben a habok mikroszerkezetének időbeli változását vizsgáltuk. A Cassurit RI műgyantát tartalmazó habok buborék méreteloszlását mikroszkópi fényképezéssel tanulmányoztuk.

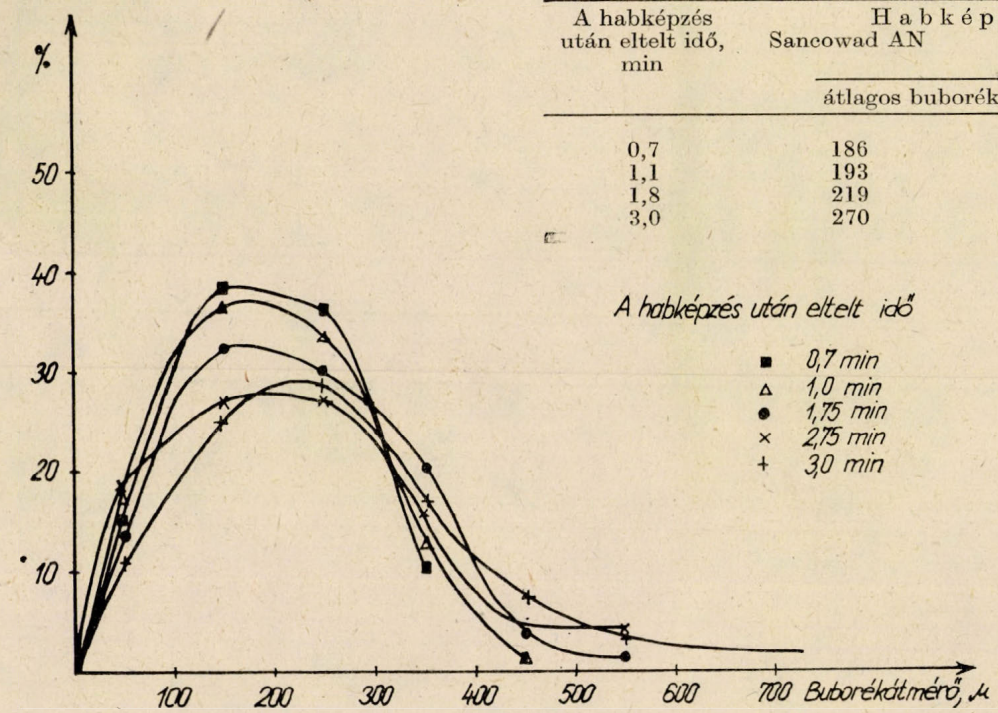
Összehasonlítottuk a 2 g/l NaDS, valamint a 20 g/l Sancowad AN habképzővel előállított, 200 g/l Cassurit RI-t és 20 g/l $MgCl_2$-t tartalmazó hab buborékátmérő eloszlásának változását.

A buborékátmérők sűrűség-függvényeit a 3. és a 4. ábra szemlélteti. A Sancowad AN habképzővel

1. táblázat

Sancowad AN-nel és NaDS-tal képzett hab átlagos buborékátmérője

A habképzés után eltelt idő, min	Habképző	
	Sancowad AN	NaDS
	átlagos buborékátmérő (μ)	
0,7	186	210
1,1	193	218
1,8	219	261
3,0	270	303



4. ábra. Nátrium-dodecil-szulfáttal képzett hab buborékátmérőinek sűrűségfüggvénye

előállított hab buborékátmérő sűrűségfüggvénye nem változik olyan gyorsan, mint a NaDS-ból készült habé.

A kétféle hab buborékátmérőinek szám szerinti átlagát kiszámítva megállapítottuk, hogy a Sancowad AN-nel képzett habok átlagos buborékátmérője kisebb, mint a NaDS-tal előállítotté (1. táblázat). Így a 42 másodperces NaDS-tal képzett hab átlagos buborékátmérője nagyjából megegyezik a 108 másodperces Sancowad AN-nel képzett habéval.

Habfelvitel szövetre, laboratóriumi körülmények között

Laboratóriumi körülmények között kétféle módon vittük fel pamutszövetre a kikészítőszert tartalmazó habot:

a) változtatható réstávolságú kenőkést alkalmaztunk, amelyek réstávolságát arra a minimális értékre állítottuk, ahol a felvitel még egyenletes volt;

b) fulárt alkalmaztunk, amelynek segítségével történő habfelvitelkor a szövetet a kenőkés után közvetlen a nipbe vezettük.

Mértük a szövet nedvességtartalmát telítés után. Megállapítottuk, hogy a szövet habfelvitel utáni nedvességtartalma a következő paraméterektől függ:

— A szövet nedvesedőképessége alapvető fontosságú tényező. Nedvesedő pamutszövet esetén a minimálisan elért nedvességfelvétel mintegy 50%. Nem nedvesedő szövetnél ez az érték mindössze 20% körül van. A nem nedvesedő szövetet habközegben sokkal egyenletesebben lehet telíteni.

— Megállapítottuk, hogy a 0,09-es fajsúlyú Cassurit RI-t tartalmazó habból a nem nedvesedő pamutszövet 60%-ot, a 0,07-es fajsúlyú habból ugyanazon körülmények között 40%-ot vesz fel.

— A szövet haladási sebessége tulajdonképpen a szövet-hab kölcsönhatás idejét szabja meg. A sebesség csökkentésével nő a kölcsönhatás ideje, így a szövet folyadéktartalma is. Fulár alkalmazásával ez a tény módosul, mert a fulározási sebesség csökkentésével nő a préshatás, tehát a szövet nedvességtartalmát a két folyamat együttesen határozza meg.

2. táblázat

Különbözőképpen kezelt nedvesedő és nem nedvesedő pamutszövet folyadékfelvétele

Szövet haladási sebessége, m/min	Folyadékfelvétel %-ban			Szövet
	hagyományos telítés	telítés habbal		
		kenőkéssel	fulárral	
5	76	42	62	Nem
10	77	31	45	nedvesedő
30	79	23	40	
5	103	73	83	Nedvesedő
10	110	82	69	
30	100	81	55	

A szövetek telítését habképzés nélkül, oldatból, hagyományos módon, fulározással is elvégeztük.

A 2. táblázat tartalmazza a Cassurit RI műgyantát tartalmazó habbal, illetve oldattal telített nedvesedő és nem nedvesedő pamutszövetek folyadékfelvételét a telítés után. Az eredményekből kitűnik a habbal végzett telítés előnye. Mindkét pamutszövet telítés utáni nedvességtartalma — 30 m/min szövetsebességnél — kb. 50%-kal kisebb a hagyományos telítés esetén elért nedvességtartalomnál.

A habok felvitelével kikészített szövetek tulajdonságainak vizsgálata

A Cassurit RI műgyantát tartalmazó habbal kikészített szövetek vizsgálata. Nedvesedő és nem nedvesedő pamutszövetre Cassurit RI műgyantát tartalmazó habot vittünk fel. Összehasonlító minták készítése céljából a telítést oldatból is elvégeztük, a hagyományos technológia szerint. A műgyantaoldat összetétele:

Hab készítésekor:

200 g/l Cassurit RI
20 g/l $MgCl_2$ (katalizátor)
20 g/l Sancowad AN
0,15 g/l jelzőszinezék

Hagyományos telítéskor:

150 g/l Cassurit RI
15 g/l $MgCl_2$
20 g/l Sancowad AN
0,15 g/l jelzőszinezék

3. táblázat

Műgyantával különböző módon kezelt, nem nedvesedő pamutszövet egyes vizsgálati eredményei

Kezelés	Folyadékfelvétel %-ban	Gyűrődésfeloldó-képesség °-ban				Nitrogéntartalom %-ban		Kopásállóság csökkenés %-ban
		mosatlan		mosott				
		száraz	nedves	száraz	nedves	mosatlan	mosott	
Telítés	42	148	121	129	101	1,00	0,99	58
habbal	29	131	117	112	117	0,84	0,74	55
kenőkéssel	23	150	120	123	122	1,07	0,88	64
Telítés	62	151	130	126	129	1,29	1,08	68
habbal	45	143	113	115	119	0,89	0,87	47
fulárral	40	141	123	114	118	0,82	0,60	49
Telítés oldatból	79	139	121	126	127	1,30	0,38	68
Kezeletlen		69	58					

4. táblázat

Műgyantával különböző módon kezelt, nedvesedő pamutszövet egyes vizsgálati eredményei

Kezelés	Folyadékfelvétel %-ban	Gyűrődésfeloldó-képesség °-ban mosatlan száraz	mosatlan nedves	mosott száraz	mosott nedves	Nitrogéntartalom, %-ban mosatlan	mosott	Kopásállóság csökkenés %-ban
Telítés	83	132	127	121	128	1,45	1,28	70
habbal	68	127	130	121	130	1,65	1,47	64
kenőkéssel	52	126	123	113	117	1,37	1,26	61
Telítés	73	140	132	118	133	1,48	1,25	70
habbal	82	128	122	120	129	1,61	1,10	50
fulárral	81	139	126	127	113	1,55	1,43	58
Telítés oldatból	100	125	120	115	114	1,51	1,16	75
Kezeletlen		72	54					

Telítés után a szöveteket 100°-on szárítottuk 1 percig és 140°-on kondenzáltuk 3 percig.

A vizsgálati eredményeket a 3. és 4. táblázat tartalmazza. A mérési eredményekből levonható következtetések:

— A habbal telített szövetek műgyantatartalma kisebb, mint a hagyományos módon kezelteké. Ez nem meglepő, mert habos kikészítéskor a szövetre felvitt műgyanta előkondenzátum mennyisége is kevesebb volt, mint hagyományos telítés esetén.

— A különböző módon kezelt minták gyűrődésfeloldódása között nincs lényeges különbség;

— A habbal telített pamutszövetek kopásállóságának csökkenése valamivel kedvezőbb, mint a hagyományos módon kezelteké. Ez a tény a habbal telített minták kisebb műgyantatartalmával magyarázható.

Polivinil-acetát alapú kikészítőszereket tartalmazó habbal kezelt pamutszövetek vizsgálata.

Különféle polivinil-acetát alapú fogásjavító segédanyagokkal — Präwozell A (Buna) készítményekkel — telítettünk nedvesedő és nem nedvesedő pamutszöveteket. A kezelést habközegben, valamint hagyományos módon fulárral is elvégeztük. A kikészítő oldat összetétele:

Hagyományos telítés esetén:

30 g/l Präwozell A
0,15 g/l jelzőszínezék
20 g/l Sancowad AN

Habközegben történő felvitelkor:

40 g/l Präwozell A
0,15 g/l jelzőszínezék
20 g/l Sancowad AN

Mértük a szövetek kezelés utáni folyadékfelvételét és vizsgáltuk a kezelt minták hajlékonyságát.

Az eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

Az adatokból látható, hogy nincs lényeges különbség a hagyományos módon és a habbal kezelt szövetek hajlékonyságában.

A kezelés utáni nedvességtartalom nedvesedő szövetnél mintegy 15%-kal, a nem nedvesedő szövetnél pedig 30%-kal kisebb a habközegben történt felvitel után, mint a hagyományos felvitel után.

Kísérlet habfelvitelre, üzemi körülmények között

A Graboplast Pamutszövő és Műbőrgyár Euromatic C 240 folyamatos habképző berendezésén Cassurit RI műgyantát és Sancowad AN habképző segédanyagot tartalmazó oldatból állítottunk elő habot. A habot „Spooner Edmeston" kenőgépen vittük fel nedvesedő és nem nedvesedő pamutszövetre.

A nedvesedő pamutszövet egyenletes telítését az adott kísérleti körülmények között, — feltehetően a szövet kis haladási sebessége (10 m/min) miatt — nem lehetett megoldani.

A nem nedvesedő pamutszövetet 30% folyadékfelvétellel, egyenletesen telítettük.

5. táblázat

Präwozell típusú készítményekkel kezelt pamutszövet hajlékonyság értékei és folyadékfelvétele

Telítés módja	Habfelvitel kenőkéssel			Habfelvitel fulárral			Hagyományos felvitel			Szövet
Kikészítőszer	folyadékfelvétel, %	hajlékonyság, % mosatlan	mosott	folyadékfelvétel, %	hajlékonyság, % mosatlan	mosott	folyadékfelvétel, %	hajlékonyság, % mosatlan	mosott	
Präwozell A-A	60	36	39	81	39	46	95	32	43	nedve-
Präw. A-I	62	40	53	81	50	63	95	48	59	sedő
Präw. A-AW	66	30	34	86	29	50	95	35	42	
Präw. A-W	62	35	46	81	33	48	95	35	43	
Präw. A-IM	54	48	46	81	58	55	95	54	56	
Präwozell A-A	34	57	54	52	58	55	86	51	56	nem
Präw. A-I	52	60	58	40	59	67	64	62	64	nedve-
Präw. A-AW	45	44	49	71	47	57	86	48	60	sedő
Präw. A-W	43	50	47	71	55	56	86	48	53	
Präw. A-IM	48	56	57	48	59	62	86	62	64	

6. táblázat

Cassurit RI műgyantával különböző módon kikészített, nem nedvesedő pamutszövet egyes vizsgálati eredményei

Megnevezés	Folyadékfelvétel %-ban	Gyűrődésfeloldó-képesség, °ban száraz nedves mosatlan	száraz nedves mosott	Nitrogéntartalom %-ban mosatlan	mosott	Kopásállóságcsökkenés, %
Telítés habbal	30	135	123	0,90	0,80	60
Telítés oldattal	78	139	136	1,29	0,98	68

Vizsgáltuk az így kikészített szövet egyes tulajdonságait. A vizsgálati eredményeket a 6. táblázat tartalmazza. Összehasonlításként a hagyományos módon telített szöveten mért értékeket is feltüntettük.

Megállapítható, hogy az üzemi körülmények között habbal kezelt és a hagyományos módon kikészített pamutszövetek mért tulajdonságai között gyakorlatilag nincs különbség.

Összefoglaló értékelés

A kísérletek eredményei alapján úgy találjuk, hogy textíliák kikészítése és nemes kikészítése habok alkalmazásával elvégezhető.

A habközegben történő kikészítéskor a szövet által felvett folyadékmennyiség a hagyományos telítés során elért értéknél legalább 50%-kal kevesebb. Ez azt jelenti, hogy pamutszövet esetén a szárítással eltávolítható vízmennyiség is legalább a felére csökkenthető. Így a szárítógépek teljesítménye megkétszerezhető, illetve a gépek mérete is ilyen mértékben csökkenthető.

A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a habközegben végzett műgyantás kezelés hatása mind a nedvesedő, mind a nem nedvesedő pamutszövet esetén hasonló és ugyanazt a hatást biztosítja, mint hagyományos telítéskor.

Habos telítéskor a nem nedvesedő pamutszövetek műgyantás kikészítése jó eredménnyel végezhető el. Ezért a pamutszöveteket egyszerűbben lehet előkészíteni a habos telítés előtt, mint hagyományos technológiák alkalmazásakor. Egy ilyen előkészítés kedvezően befolyásolja a szövet tulajdonságait és gazdasági előnyöket is jelent.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

IRODALOM

[1] *Lister, G. H.—Turner, P. A.:* Textilveredlung *6*, 708 (1971).
[2] *Brooks, A.:* British Knitting Industry *46-No. 532*, 36 (1973).
[3] *Müller, T.:* Chemiefasern/Textilindustrie *22/74*, 298 (1972).
[4] U. S. Patent 3762860 (2. Oct. 1973).
[5] British Patent 1 134 221 (20. Nov. 1968).
[6] *Lister, G. H.:* J. Soc. Dyer and Col. *88*, 9 (1972).

РЕЗЮМЕ

В лабораторных условиях были проведены исследования относительно возможности отделки в пеночной среде. Было установлено, что при использовании соответствующих вспомогательных материалов исследуемыми отделочными средствами можно получить пенку желаемого качества.

Провели отделку, обеспечивающую легкий уход, сохранение размеров и гриф, при использовании гладкой и пестротканой хлопчатобумажной ткани.

На основе данных, полученных при испытании, установили следующее:

— Можно осуществить отделку и облагораживающую отделку текстильных материалов с помощью пенок.
— При отделке в пеночной среде количество поглощаемой тканью жидкости по крайней мере на 50% меньше, чем достигаемые значения в процессе классической пропитки.
— Проведенная в пеночной среде отделка искусственными смолами обеспечивает такой же результат, что и классическая технология.
— На результат отделки в меньшей степени влияет подготовка ткани, чем при классической пропитке.

SUMMARY

Possibility of finishing in foam media under laboratory conditions was investigated. It was found, by using adequate additives, that foam of specified characteristics could be obtained with the studied chemicals.

Finishing treatments resulting in easy-care, dimensional stability and soft handle were carried out on solid shade and multicoloured fabrics.

Based on the obtained results the followings were stated:

— Finishing and permanent finishing of textiles could be effected by foam application.
— In the course of finishing in foam medium the quantity of moisture uptake by the fabric proved at least 50 % lower than the value obtained in traditional impregnation.
— Resin treatment carried out in foam medium provides effects identical to those of traditional technologies.
— The result of the finishing is less affected by fabric pretreatment than in conventional impregnation.

Habzás és habzásgátlás a papíriparban*

KÓBOR LÍDIA**

Bevezetés

A cellulóz és papírgyártás során gyakran lép fel nem kívánt habzás, amely zavarja a gyártási folyamatot, rontja a végtermék minőségét és esztétikai megjelenését. Legtöbb problémát a habzás a papírgépi munka, továbbá a papírfelület mázdiszperzióval való bevonásakor, a mázdiszperzió előállítása során okozza. A papírgyártásnál :

— légbuborékok tapadnak rá a rostokra és azokat a folyadék felszínére emelik, ezáltal a rostszuszpenzió koncentráció- ingadozását eredményezik, valamint rost lerakódásokat a viz és anyagkádak falán;
— a légbuborékok gátolják a víz eltávolodását az osztályozó berendezéseken, rontják a rostszuszpenzió víztelenedését a papírgép szitáján;
— csökkentik a papírgép szitaszakaszán a szita víztelenítő elemei hatásfokát;
— a szitán képződő lapszerkezetben az elpattanó légbuborékok lyukakat, krátereket úgynevezett habfoltokat okoznak, fellazítják a szerkezetet és ez, a nedves állapotú lap kisebb kezdeti szilárdságához, a kész papír reológiai tulajdonságai romlásához vezet. Lazábbá válik a kész lap szerkezete, növekedik a porozitása, csökken a simasága, stb.
— a pép nagy levegőtartalma elősegíti a nyálkásodás folyamatát, a mikroorganizmusok megtelepedését, a gyártó berendezésekben.

Egyes esetekben a habzás nem gyártásmenetet zavaró, hanem balesetveszélyt okozó jelenség, pl. a gyárudvari vízaknákból, tárolókádakból vagy biológiai víztisztító berendezésekből stb. kihabzó szennyvíz.

Mindkét jelenségcsoport papíripari szempontból egyaránt káros, bár a papírgépi szennyvizek nagy levegőtartalma kedvező a befogadókba bocsátott szennyvizek oxigén fogyasztását illetően.

Habképződés a papíriparban

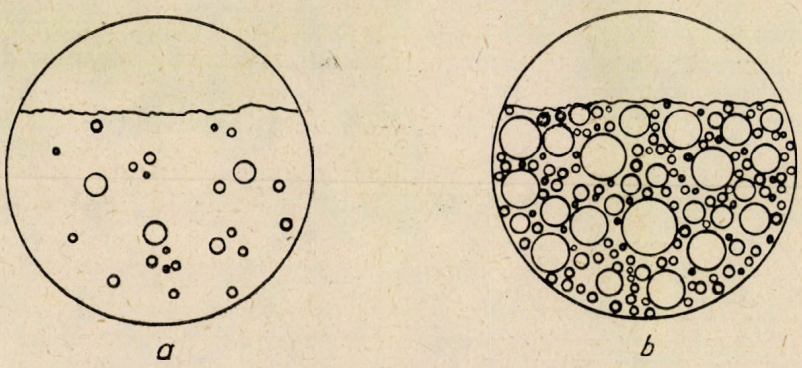
A felsorolt, a gyártás feltételeiből fakadó, önként végbemenő jelenségekkel szemben egyes technológiai műveletekben tudatosan nyer alkalmazást a habképzés. Ilyen leggyakrabban alkalmazott művelet a kör és szennyvizek rostmentesítése flotálással vagy a papírhulladék nyomdafesték mentesítése a De-inking eljárással. Utóbbi alapvető művelete ugyancsak a flotálás.

A papírgyártás nyitott berendezésekben végbemenő műveletei bőven megteremtik a levegő bekeverés lehetőségét a jelenlévő anyagok : szennyezőanyagok; poliszaharidok, proteinek és segédanyagok; szappanok, keményítő és származékai, a töltőanyagok stb. pedig lehetővé teszik a rendszerben lévő levegő hosszabb-rövidebb időtartamú stabilis visszatartását., vagyis megteremtik a habképződés, a tartós habzás feltételeit. A papírgyári rendszerekben gyakran nehezebb a habot megszüntetni, mint előállítani.

Ismeretes, hogy a hab a gázdiszperziók speciális (1.ábra) fajtája, amikor a belső fázis, a gáz, koncentrációja 70%-ot ér el, 70% gázmennyiség felett a diszperziós közeg, a víz vékony lamella formában zárja körül a gázbuborékot.

Ilyen esetben a kisebb koncentrációjú gázdiszperziók gömbhabjával szemben poliéderes a habszerkezet.

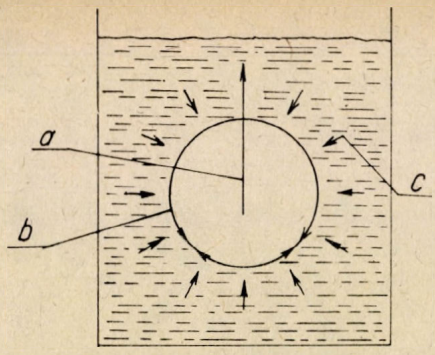
Tiszta vízben, annak nagy felületi feszültsége következtében a levegő csak nagy energiával diszpergálható. Felületaktív anyagok jelenlétében, amelyek a víz felületi feszültségét csökkentik, a



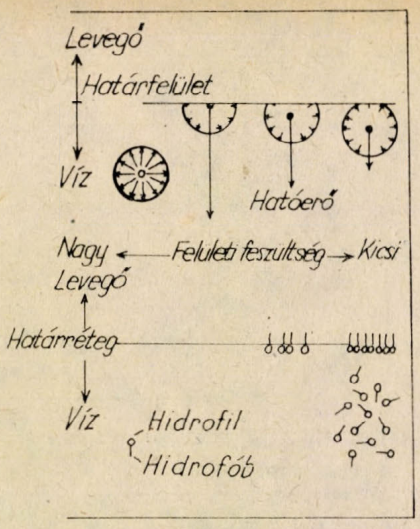
1. ábra. Levegőztetés és habzás
a levegőztetett folyadék; *b* hab

*A Magyar Kémikusok Egyesülete kolloidkémiai Szakosztálya által 1977 dec. 5.-én rendezett „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankéton elhangzott előadás.

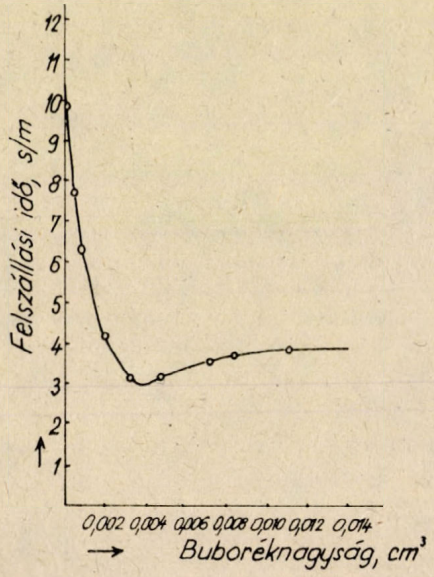
** Papíripari Vállalat, Budapest



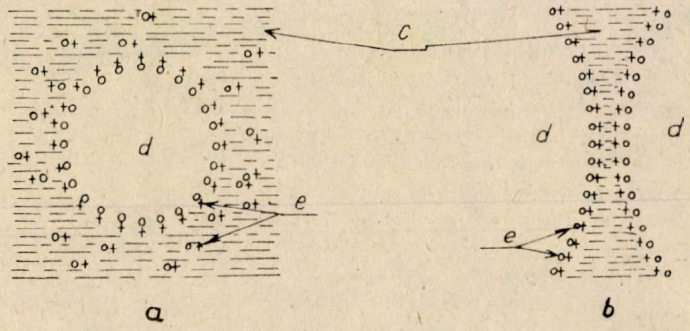
2. ábra. *Légbuborékokra ható erők a folyadékokban*
a felhajtó erő; *b* felületi feszültség; *c* hidrosztatikai nyomás



4. ábra. *A felületi feszültség alakulása*



3. ábra. *A levegőbuborékok emelkedésének sebessége vízben*



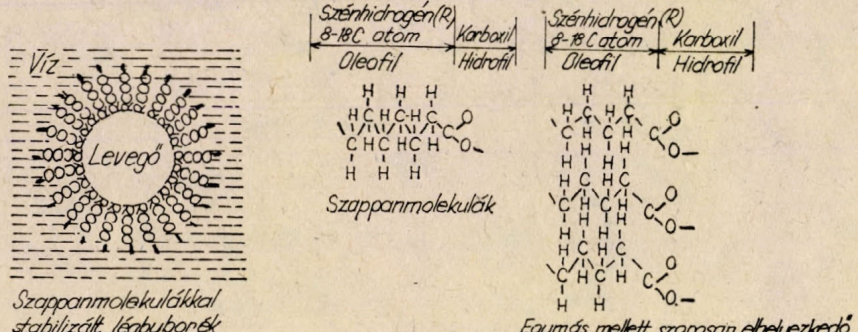
5. ábra. *Buborék stabilizálás kolloidokkal*
a kolloidokkal stabilizált légbuborék; *b* kolloidokkal stabilizált habfilm; *c* víz; *d* levegő; *e* pozitív töltésű kolloid részecske

helyzet megváltozik és hosszabb-rövidebb ideig stabilis diszperzió állítható elő.

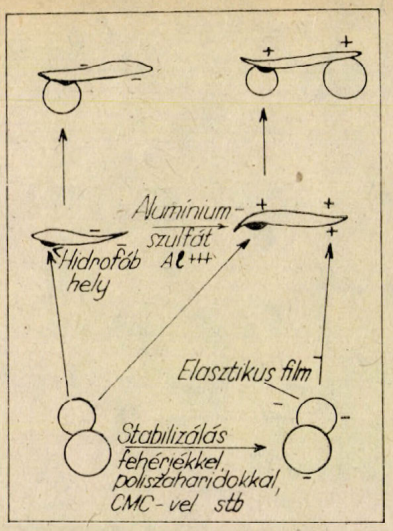
A gázbuborék a folyadékban, a ráható folyadék felületi feszültsége, a hidrosztatikus nyomása következtében gömbalakot vesz fel és a felszín felé törekszik a gáz és a folyadék fajsúly különbsége alapján kialakuló felhajtóerő hatására (2.ábra)

Rostszuszpenzió levegő felvételének és hosszú ideig való megkötésének előfeltétele a légbuborékok stabilitása, a folyadék megfelelő felületi feszültsége, a rendszer belső súrlódása és a közegben lévő anyagok elektromos töltése. A stabilitás egyik tényezője a buborékok mérete (3.ábra). Minél kisebb a buborék átmérője, annál kisebb sebességgel emelkedik, az emelkedés sebessége rohamosan nő a buborék-mérettel. Kritikus a 0,004 cm³ buborék méret, melynél a sebesség maximumot ér el, majd kissé csökken és állandóvá válik.

A stabilitás másik tényezője a folyadék-gáz határfelület megfelelő szerkezete. A határrétegben irányítottan adszorbeálódó felületaktív anyagok, folyamatos átmenetet biztosítanak a két közeg között, csökkentik a folyadék felületi feszültségét,



6. ábra. *Buborék stabilizálás szappan molekulával*



7. ábra. A légbuborék — rost kapcsolódás mechanizmusa

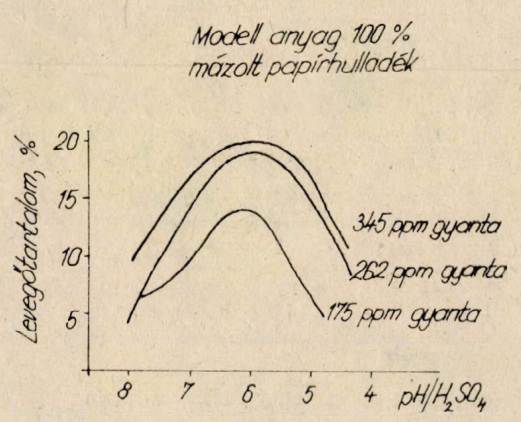
növelik a viszkozitást és rugalmas filmet alkotnak a diszpergált levegőrészecske körül (4. ábra).

Kolloid habstabilizáló anyagok sorába tartoznak a nagy diszperzitás fokú szilárdanyagok — papíriparban a töltőanyagok, a mázdiszperziók pigmentjei — amelyek a határrétegben felhalmozódva ugyancsak csökkentik a víz felületi feszültségét és elektromos töltésük révén gátolják a buborékok összefolyását. Minél kevésbé nedvesíthető a kolloidrészecske, annál jobb habstabilizátor (5. ábra).

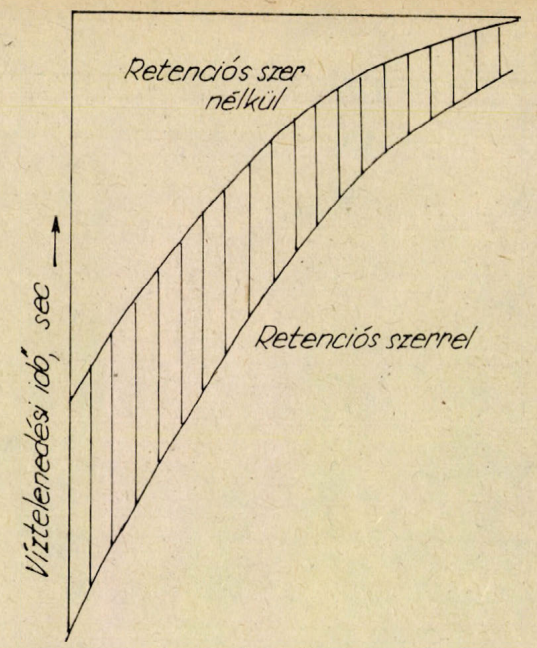
A kolloid méretű szilárd anyagoknál hatékonyabban stabilizálnak a felületaktív anyagok, tenzidek, különösen a szappanok (6. ábra). Általános szerkezetük R-COONa, ahol R= a hidrofób szénhidrogén rész, a COONa rész hidrofil. A felületaktív anyagok irányítottan adszorbeálódnak a határrétegben. Stabilizáló hatásukban töltésük is lényeges szerepet kap. A stabilitás biztosításához monomolekulás réteg kialakulása elégséges.

Egy papíripari rostszuszpenzióban az egyszerű gáz-folyadék rendszerek két alap összetevőjén túlmenően, különböző méretű és tulajdonságú rostok, valamint a gyártási segédanyagok sora is jelen van.

Rostszuszpenzióban a levegőbuborék kötődhet (7. ábra):



8. ábra. Kolofónium gyanta és alumínium-szulfát hatása a rostszuszpenziók levegő tartalmára



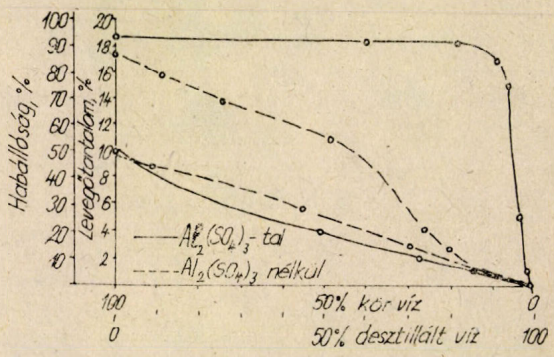
9. ábra. Retenciós szerek hatása a rostszuszpenziók levegő tartalmára

— a rost hidrofób felületein, valamint
— elektromos töltése révén, alumínium-szulfát adagoláskor.

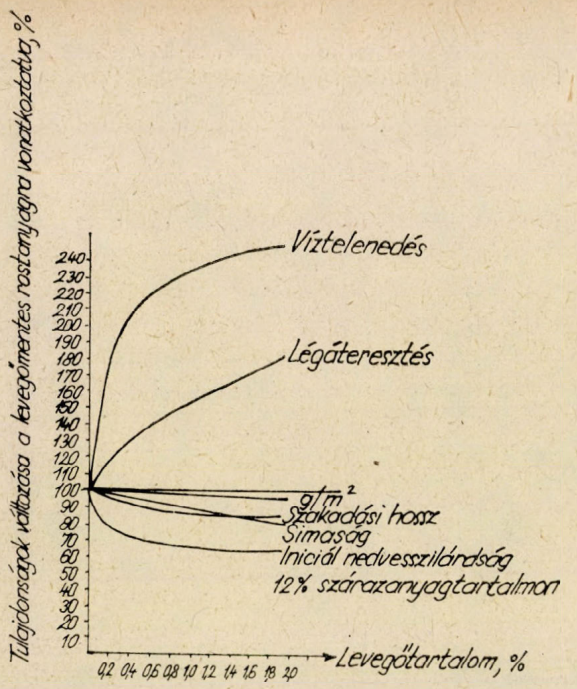
A kapcsolódás eredményeként a víznél nagyobb fajsúlyú rost a folyadékfelszínre emelkedhet.

A rostszuszpenziók levegőtartalmát a papírgyártás előkészítési és gyártási szakaszában a különböző anyagok a következőképpen befolyásolják:

— a papírok írhatóságát biztosító enyvezőanyagok (kolofónium-gyantaszappan vagy diszperzió) növekvő mennyisége fokozza a szuszpenzió levegő megkötőképességét (8.ábra) növelve a rostok hidrofób helyei számát;
— az alumínium-szulfát mennyiségével a kolofónium gyanta hatása maximum görbe szerint változik (8. ábra);
— a retenciószerek elősegítik a levegőbuborékok összefolyását (9. ábra);
— a gyártásvíz újrafelhasználása, vagyis körvízrendszer kialakítása és annak fokozatos zárása, nagy mértékben megnöveli a levegő visszatartást, főleg alumínium-szulfát jelenlétében. A vízkör zárásakor ugyanis a gyártásvíz erősen



10. ábra. Körvízzárás hatása a rostszuszpenziók levegő felvételére és a hab állóságra



11. ábra. A rostszuszpenziók levegő tartalmának hatása a lapképzésre és a papír egyes tulajdonságaira

feldúsul különböző diszperzitású felületaktív szerves, valamint szervetlen anyagokban (10. ábra).

A felsorolt anyagok együttes hatásával stabilizált levegőtartalom egyaránt kedvezőtlenül hat a gyártási folyamatra, a lapképzésre és a végtermékre, a papírlap reológiai tulajdonságaira, így pl. növeli a rostrendszer víztelenedési idejét, a lap légáteresztését, csökkenti a szakítószilárdságot, a simaságot stb. (11. ábra).

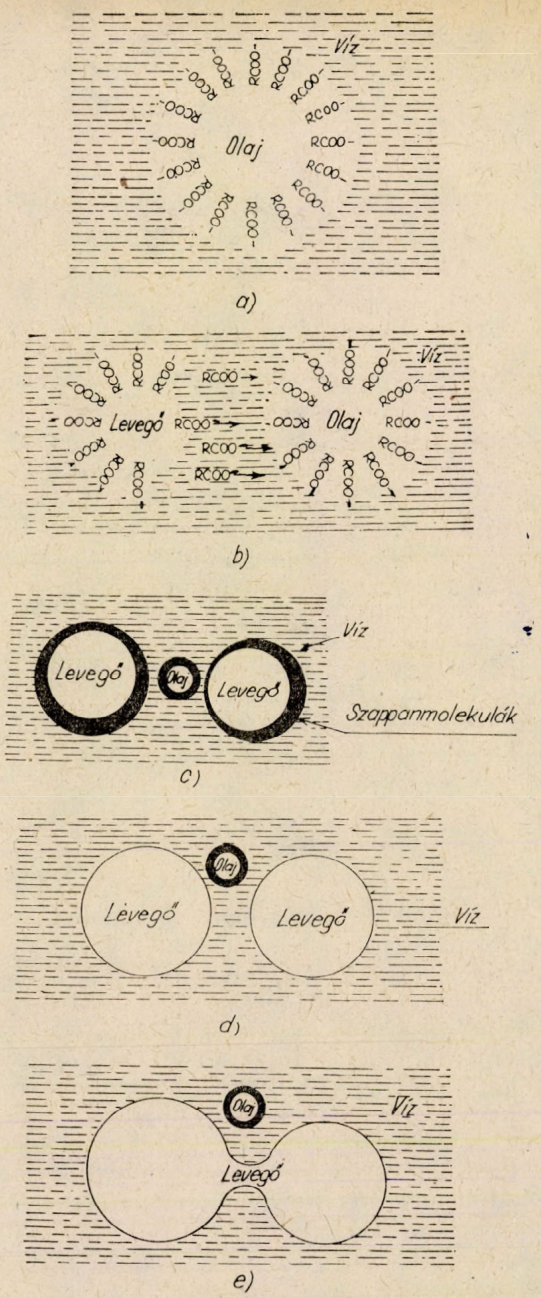
A papíripari habok stabilitása olyan nagymértékű lehet, hogy a víz elpárolgása után száraz habként maradnak vissza.

A stabilizátorok jelenléte ellenére gyakran nem alakul ki habzás, nem keletkezik stabilis hab, mivel a stabilizáló hatások csökkenthetők, sőt megszüntethetők.

Így pl. : ellentétes töltésű elektrolitok felhalmozódása megszüntetheti a diszperz részecske töltését elősegítve ezzel a buborékok összefolyását. Számos fémion — Al, Ca — helyettesítheti a szappanokban az Na-t, ezáltal, kevésbé stabilizáló hatású szappanok keletkeznek. És végül — és ez a habzásgátlás alapelve — olyan anyagokat lehet a rendszerbe bevinni, amelyek erősebben vonzzák a habstabilizáló anyagokat, mint a levegő-víz határfelület. Erre a célra szolgálnak a különböző kémiai szerkezetű habtörők, habzásgátlók és légtelenítő anyagok.

Habzásgátlás

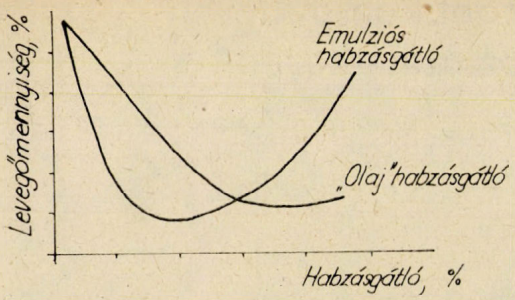
A papíripari habzásgátlók összetétele az alkalmazás helyétől — papírgyártás, feldolgozás, mázolás — függ. Az először alkalmazott habtörő permetezett víz volt, a habzásgátló pedig petróleum. Ezt váltotta fel a 7-8 szénatomot tartalmazó alifás alkoholok, vagy pl. a 16 szénatomot tartalmazó cetilalkohol adagolása, majd végül eljutottak a fúróolajak szerkezetét mintázó, emulziós habzásgátlókhoz. Utóbbiak szerkezete teljesen megegyezik a szappannal stabilizált levegő: víz diszperzió szerkezetével. Előnyük abban rejlik, hogy egyenletesen oszlanak el a kezelendő rendszerben, érintkezve minden buborékkal és beférkőzve a habfilmbe, elvonják a stabilizátort a levegő- folyadék határrétegből A hatásmechanizmust sematikusan a 12. ábra szemlélteti.



12. ábra

a szappannal stabilizált olaj—víz emulzió részecske; *b* szappan migráció a levegőbuboréktól az olajemulzió részecske felé; *c* buboréknövekedés — első lépcső (a vonalvastagság a szappan molekulák felületi koncentrációját reprezentálja); *d* buboréknövekedés — második lépcső; *e* buboréknövekedés — végső lépcső

A habzásgátlók alkalmazandó mennyisége a vegyianyag típustól függ és hatásuk maximum görbe szerint változik (13.ábra). A típus helyes



13. ábra. Levegőtartalom változása habzásgátlók hatására

megválasztása befolyásolja az adagolandó mennyiséget és a hatás tartósságát (1.táblázat).

A papíriparban alkalmazott habzásgátlók egy része a rostokra adszorbeálódik, nagyobb részük a körvízbe, illetve szennyvízbe kerül és a biológiai tisztítás során teljesen lebomlik. Ennek hiányában a befogadókban bomlik le.

Összefoglalóan megállapítható, hogy papíripari rendszerekben meg van az alapfeltétele a gyártást, a minőséget károsan befolyásoló, illetve a környezetet szennyező stabilis habok keletkezésének. Ezért megszüntetésükről gondoskodni kell. A habzás, habzásgátló és légtelenítő szerekkel korlátozható, illetőleg megszüntethető. Optimális és eredményes a vegyianyagok hatása azonban csak akkor lesz, ha a gyártás során minden technikai feltételt biztosítunk, hogy a levegő bekeverés lehetősége minimálisra csökkenjen. Ha e követelmény kielégítése után még mindig nagy levegőmennyiség mutatható ki a rendszerben, akkor a habzásgátló segédanyagok alkalmazása, illetve költséges légtelenítő berendezések beépítése válik szükségessé a habzás okozta gyártási zavarok és papírminőség romlásának megelőzésére.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

IRODALOM

[1] *Brown, W. W.:* Drainage Aids and Antifoams. Pulp. and Paper *23*, 93 (1968).
[2] *Brüning, D.:* Möglichkeiten zur Beeinflussung des Lutftgehaltes durch chemische Hilfsmittel. Wochenblatt für Papierfabrikation *93*, 8 (1965).
[3] *Dr. Buzágh A.:* Kolloidika II. kötet I. rész Bp. 1949.

1. táblázat

A levegőtartalom hatása a gyártási körülményekre és a papír egyes tulajdonságaira

Gyártási körülmények	Habzásgátló szerek	
60 g/m², $p_H = 5{,}0$ 700 m/min, hamu = 24 % retenciósszer: 0,25 %, Polimin Sk	0,05 % Afranil 0 extra	0,05 % olaj habzásgátló
A szuszpenzió		
levegőtartalom, %	0,15	1,0
szárazanyagtartalom a felfutószekrényben, g/l	8,2	9,1
hamutartalom a felfutó anyagban, %	39,0	38,0
szárazanyagtartalom a szitavíz I-ben, g/l	3,0	3,8
hamutartalom a szitavíz I-ben, %	53,0	57,0
szárazanyagtartalom a tölcsér túlfolyásban, g/l	0,01—0,03	0,02—0,4
szárazanyagtartalom a 3. prés után, %	45	45
A lap		
porozitás, ml/min	250	350
simítás után ml/min	28	43
simaság, ml/min	1100	709

[4] *Auhorn, W.:* Optimierung des Fabrikationsablaufs duch Kontrollierten Luftgehalt. 5. konferenc Chemie Intenzifikuje Papirensky Prumysl. Lipnó 1977.

РЕЗЮМЕ

При технологических процессах производства бумаги создаются условия пенообразования, даже и в перманентном режиме. Пена вызывает трудности при отдельных процессах производства, и ухудшает технические показатели бумажных продуктов и их эстетический вид. В сообщении изложено влияние некоторых технологических факторов на создание предпосылок пенообразования.

SUMMARY

During the process of paper-making such conditions occur, which may result in foaming and permanent foam-building. The foam presents difficulty in certain operations of manufacture and damages the properties of paper-products as well as their aesthetic appearance.

The effect of some technical parameters is discussed considering the preliminary conditions in connection with foaming.

Kísérleti eredmények az új típusú, többkomponensű, társított integrál habszerkezetek előállítása terén*

SEDER JULIANNA**
MOLNÁR IMRE***
KELEMEN OTTÓ****
CSEKE LAJOSNÉ****
MESTER BÉLÁNÉ****

A műanyag-habszerkezetek általános jellemzői és típusai

A műanyagokat, mint átalakított, vagy szintetikusan előállított polimereket szerkezeti anyagokként egymagukban és más anyagokkal kombinált alkatrészek és/vagy textúrák formájában alkalmazzák. A textúrákat a helyes magyar megnevezés szerint „társított műanyagok"-nak nevezzük [2, 3, 4, 5].

A fejlődéstörténetből adódóan először térhálósodó, ún. „hőre keményedő" műanyagokat társítottak ásványi és biológiai eredetű, por, szál, rost, textil, papír morfológiájú szilárd anyagokkal. A műgyanta a diszpergáló közeg, azaz folytonos közeg, legújabb nevén „polimer mátrix" szerepét töltötte be az anyagrendszerekben.

Az elasztomer polimerek az önálló gumiipar alapanyagát képezték, elkülönülve a műanyagipartól. Fő társítóanyagként igen finom eloszlású, illetve diszpergált. aktív kormokat és ásványi anyagokat használtak.

A „hőre lágyuló" polimereknél szilárd társító anyagot eleinte jelentéktelen mennyiségben és féleségben alkalmaztak. Hő- és hangszigetelési célokra először térhálós, majd „hőre lágyuló" anyagból merőben új társított rendszert, a hab- és szivacsszerkezeteket állították elő. Ezt követően megjelentek a rugalmas habok, mint gumiipari termékek. E habszerkezetek — függetlenül alapanyaguktól és rendeltési céljuktól — egyenletes szerkezetűek, azaz ún. homogén habok. A „könnyűszerkezetesítés" igényeinek megfelelően hozták létre a tömör zárófelületekkel készített homogén habokat, a differenciál habokat, illetve a szendvics habszerkezeteket.

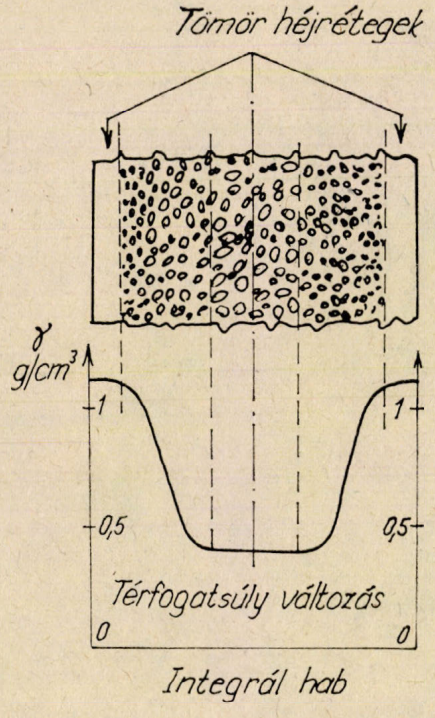
Sokat ígérő, új fejlődési lépésként jelentek meg az ún. „integrál" habok, amelyekre a jellemző névadó szerkezetet az 1. ábra mutatja be. Az integrál hab sűrűsége a belső, legporózusabb szerkezettől a tömör héjrétegig haladva az integrál jel alakjának megfelelő függvény szerint növekszik.

Az integrál habszerkezetek különleges előnyeit legjobban bizonyítja a sok millió éves biológiai fejlődésben betöltött jelentős szerepük [1]. A térfogatsúlyra vonatkoztatott szilárdság és rugalmasság ezeknél a szerkezeteknél a legnagyobb.

Az integrál habszerkezetek többféle módon gyárthatók. Ezek közül a fröccsöntéssel való előállítás teszi lehetővé a legnagyobb anyagszerkezeti variációt és a legnagyobb tárgyalakzati választékot.

A fröccsöntött integrál habok, illetve a belőlük készült tárgyak legfőbb jellemzői a következők:

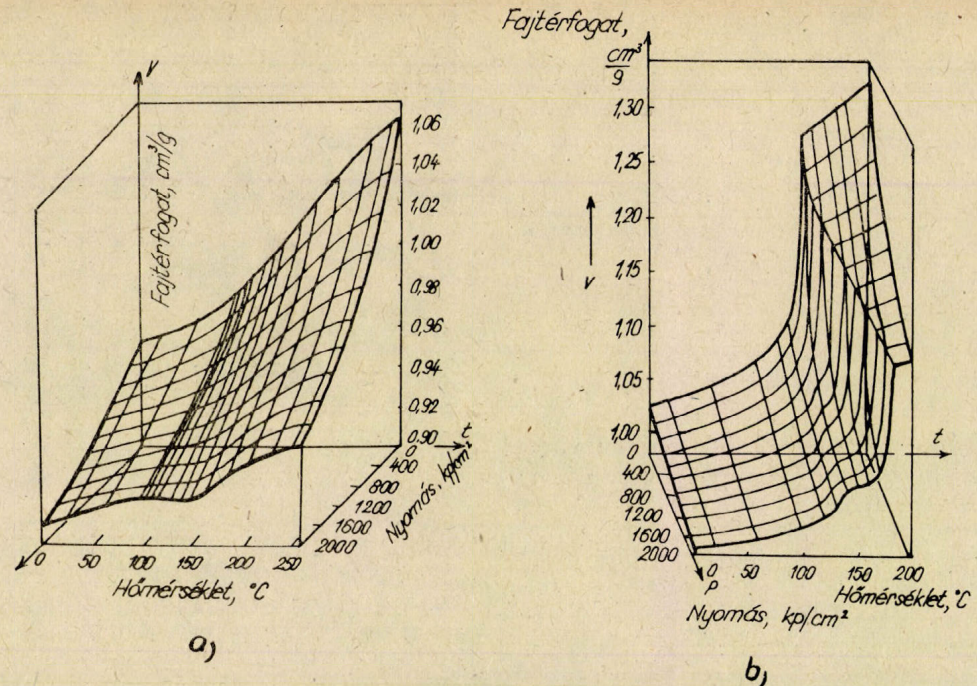
— a tárgyak súlyából, illetve ingadozásából a szerkezetre nem lehet következtetni [6];
— a szilárdsági tulajdonságok a fröccsöntési hőmérséklettől bonyolult módon függnek [6];
— a tömör héjréteg és a belső felhabosodott rész eltérő jellemzői miatt, a hagyományos műanyagvizsgálatok nagy része nem alkalmazható [6];
— a hagyományos fröccsöntésnél a hődilatáció és a kompresszibilitás viszonya elsődleges, amint ez a 2. ábrán látható. Ez integrál habfröccsöntésnél nem jelentős [7, 8, 9].
— a térfogatsúly eloszlása jelentősen függ: a a fröccsöntés sebességétől, hőmérsékletétől, a beömlés módjától és a beömlési helytől való távolságtól [9].



1. ábra. Integrál habszerkezet általános jellemzői, a porozitás és a térfogatsúly-változás szempontjából [6]

* Készült a Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztálya 1977. dec. 5-én, megtartott „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankétján elhangzott. „A fröccsöntött integrál habok, mint új szerkezeti anyagok" és a „Legújabb eredmények a társított integrál habszerkezet kutatásban" című előadások alapján.

** Villamosszigetelő- és Műanyaggyár, Budapest
*** Tiszai Vegyi Kombinát, Leninváros
**** BME, Műanyag- és Gumiipari Tanszék, Budapest



2. ábra. Normál polisztirol (a) és kis sűrűségű polietilén (b) fajtérfogatának (v) változása az olvadék hőmérsékletének és az olvadékra ható sűrítő nyomás a függvényében [7]

— a technológiai modellezéshez új módszereket kell kidolgozni, de emellett a régiek közül megnövekedett fontosságúvá vált a polarizációs optika [10, 11] és a mikroszkóptechnika [12], valamint a kettő kombinációja [13, 14];
— a polimer ömledék előállítása és homogenizálása lényegesen bonyolultabbá vált és az extrúziós alapösszefüggések [15, 16, 17] továbbfejlesztése vált szükségessé, tekintettel arra, hogy a habosítószer eloszlatásán túlmenően a gázképződés idő előtti megindulását meg kell akadályozni [1].
— az integrál habok gyártásának felsorolt, nagymértékű technológiai eltérései erőteljesen kihatnak a gépi berendezésekre és a szerszám-konstrukciós megoldásokra. (A gépi berendezésnél a kisebb záróerő, a szerszámban az elsődlegesen fontossá váló folyásút/falvastagság viszony hat ki a változásokra [18];
— hagyományos fröccsöntésnél asszimetrikus alakú tárgy gyártásához a beömlési helyet a legnagyobb keresztmetszetnél, illetve legvastagabb résznél kell elhelyezni, a zsugorviszonyok optimálása érdekében. Az integrál habfröccsöntésnél a felhabosodás biztosítására a beömlést éppen ellentétesen kell megoldani [19].

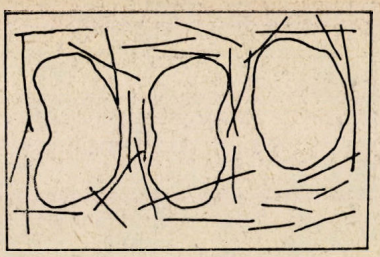
Társított műanyag-habszerkezetek

A tömör műanyagoknál — az elasztomerek kivételével — a porszerű társító anyagokkal szilárdság javulás nem érhető el. Ezért főleg vékony, vágott szálakat — ezen belül is a felületileg „finish" réteggel nemesített üveget, újabban lemezes szerkezetű talkumot használtak szilárdságnövelő, társító adalékként.

A szálszerkezet elrendeződése a tárgyban a szilárdsági tulajdonságokat és a zsugorodást jelentősen befolyásolja [20]. A vágott szál elrendeződése lehet egytengelyű (monoaxiális), síkban kaotikus (biaxiális) és térben rendezett (triaxiális). A triaxiális szerkezet tovább csoportosítható aszerint, hogy a térben statisztikusan egyenletesen elrendezett, vagyis izotrop, vagy pedig kizárólag a térbeli derékszögű koordináta rendszer főtengelyeiben elrendezett, azaz ortotrop, Ortotrop rendszerek jelentősége az erősített vázszerkezetes, öntőgyantákkal készített tárgyakra korlátozódik, míg az izotróp rendszerek a társított ill. habosított rendszerek esetében — a tiszta, amorf polimerből álló anyagokkal szemben — új fizikai értelmet kap. Az új fizikai értelem a kolloidikában régóta jól ismert a porózus, nagy felületű gélek vonatkozásában.

Társított műanyagok esetén a polimerben a felületnövekedést a finom szerkezetű, nagyfelületű társító anyag hozza létre, s ezzel együtt a társító anyag vagy buborék határfelületi rétegében jelentős biaxiális orientáció is bekövetkezik. Az orientáció hatására a szilárdság megnövekszik, tehát az izotróp makro-szerkezet ellenére szilárdságnövekedés következik be. Habszerkezetű anyagok szilárdsága vágott szálas vagy lemezes szerkezetű finomszemcsés társító anyag hozzáadásával jelentősen tovább növelhető, ha a cella-membránok síkjába rendezhető el az erősítő anyag.

A cellaszerkezetes, triaxiális orientáció, a vágott szállal társított műanyag habszerkezeteknél, a gyakorlatban realizálható. A vágott szálak ez esetben a buborékok falaiba biaxiálisan rendeződnek és ezzel a teljes buborékot tangenciális erősítő



3. ábra. Habszerkezetet erősítő-vágott szálak elrendeződésének sematikus ábrázolása [21]

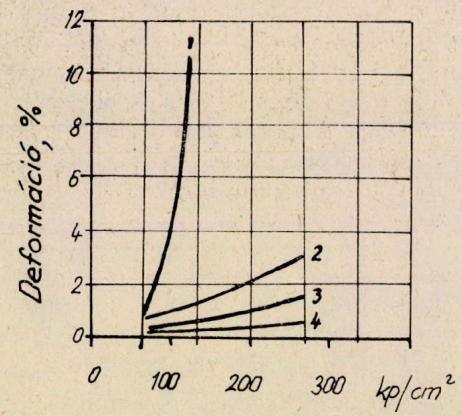
elemekként héjszerkezetet alkotva veszik körül. Ezt szemlélteti a 3. ábra.

A fentiek szerint tehát ugyanazon alappolimerből négy féle textúrájú alapanyag készíthető
— tömör, társító anyag nélküli műanyag,
— habosított műanyag,
— tömör, szilárd társító anyaggal erősített műanyag,
— habosított, szilárd társító anyaggal erősített műanyag.

Jellemző példaként mutatjuk be, e négy anyagtípus terhelés deformáció függvényeit, a 4. ábrán.

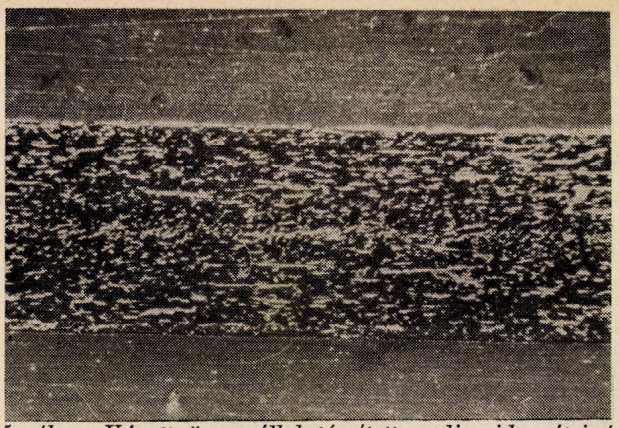
Kísérleti rész

A társított és a habosított rendszerek szerkezete és szilárdsága közötti összefüggéseket sokoldalúan vizsgálták és tették közzé [1, 2, 4, 5, 11 19]. Fő feladatként tekintettük olyan több komponensű társított és habosított szerkezetek elkészítését, amelyekben a társító komponensek elrendeződése jelentősen és előnyösen kihat a termék tulajdonságaira. A szilárdsági adatok közlésétől eltekintünk, miután közleményünk célja a műanyagipari habok új féleségeinek bemutatása. A bemutatott szerkezetek azonban kivétel nélkül az adott anyagrendszerek egy-egy kiemelkedően jól sikerült példájának tekintendő, amelyekben a szilárd társító anyagok erősítő hatását és a habosítással elért „könnyítés" előnyeit, továbbá ezek szuperpozícióját sikerült elérni.



4. ábra. Anyagösszetételi variációk, polisztirol, üvegszál és habosítás esetén [21]

1 társítás nélküli polisztirol hab (habosítás 30 %-os); *2* társítás nélküli, tömör polisztirol; *3* 20% vágott üvegszállal társított polisztirol (habosítás 30 %-os); *4* 20 % vágott üvegszállal társított, tömör polisztirol



5. ábra. Vágott üvegszállal társított, poliamid mátrixú fröccstermékben az üvegszálak rendeződése, az áramlás fő irányában

Társított, nem habosított anyagszerkezetek

Munkánkban a gyakorlat számára elsődlegesen szükséges szerkezetű, illetve térfogatsúlyú habosított és társított termékeket ismertetjük. Előljáróban kell megjegyeznünk, hogy kísérleteink minden tekintetben a vonatkozó szakirodalmi ismertetéseket támasztják alá.

A társított anyagrendszerek — ez esetben szálas anyagok — „makró-reológiailag" a már korábban felismert módon viselkedtek, vagyis

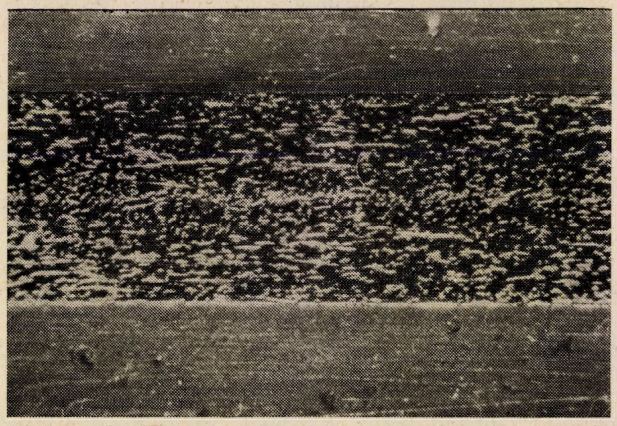
— a felszín közeli rétegek az áramlás irányában,
— az áramlás közép zónájában viszont arra merőleges elrendeződést mutattak.

Az 5. és 6. ábrák a fröccsirányú és arra merőleges irányú metszetek révén szemléltetik a folyamatot, poliamid mátrixú vágott üvegszállal társított rendszerek esetén.

Általános gyakorlati tapasztalatból levont következtetések szerint ahhoz, hogy az 5. és 6. ábrán szemléltetett jellegzetes struktúra kialakuljon, a szálak L/D viszonyának az 5-s értéket meg kell haladniuk. Ennek hiányában áramlástani rendeződés nem következik be.

Közel azonos mátrix és diszpergált közeg xerogél rendszerek fröccsöntött termékeit mutatjuk be a 7. 8. és 9. ábrákon.

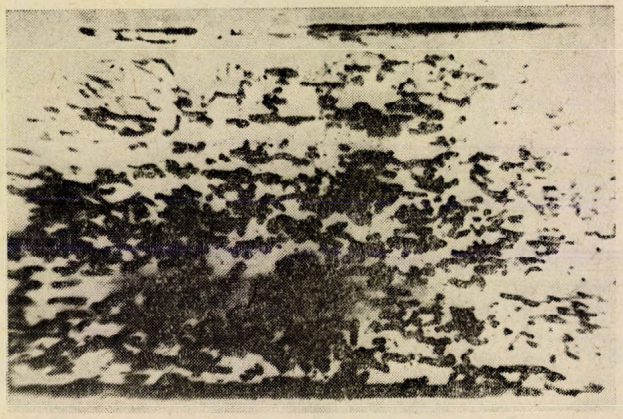
A 7., valamint a 8. és 9. ábrában látható minták egyaránt kaotikusak. Alapvető különbség figyel-



6. ábra. Az 5. ábrában leírt jelenség, az áramlás irányára merőlegesen készített metszetben



7. ábra. Ásványi őrleménnyel társított fröccsöntött polimer rendszer



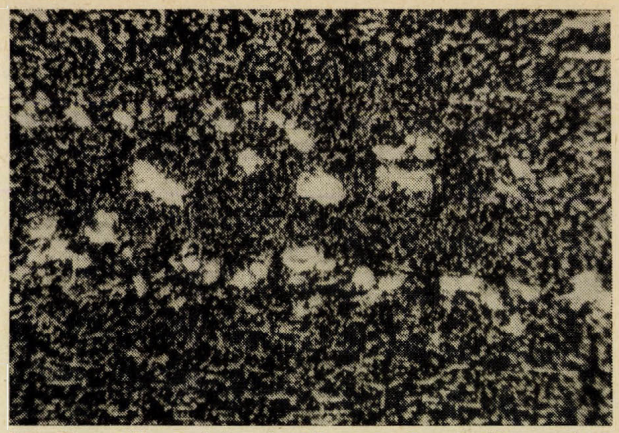
8. ábra. L/D ≈ 5 vágott poliamid szállal társított fröccsöntött lágy PVC rendszer, hosszirányú metszeti szerkezete



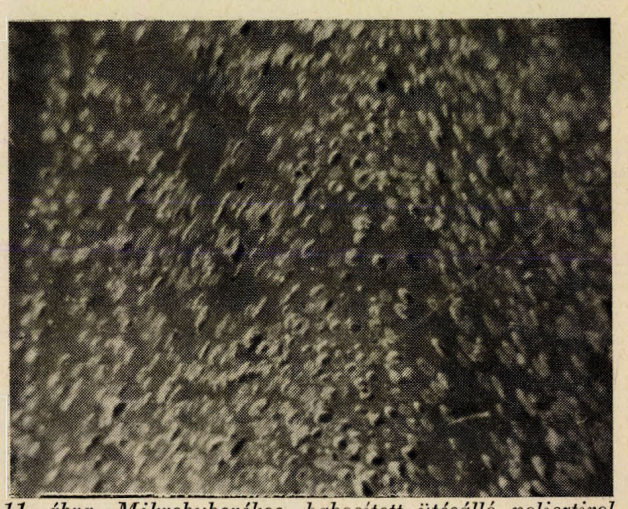
9. ábra. A 8. ábrában leírt rendszer keresztirányú metszete

hető azonban meg a tekintetben, hogy az ásványőrlemény eloszlása egyenletes, míg a rövid vágott szállal társítottaké erősen szegregált. A 10. ábrán vastagfalú, belül lunker képződéses, vágott üvegszállal társított poliamid tárgy metszete látható.

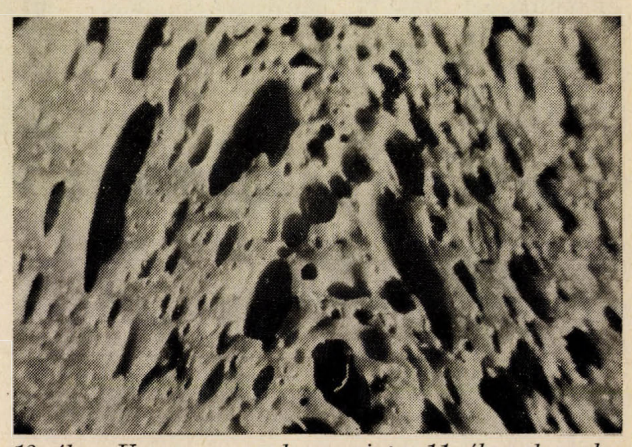
Az üvegszálak elrendeződése közel kaotikus. A buborékok alakzatát az üvegszálak alapvetően nem befolyásolják. E rendszer szilárdsági szempontból — a merevség növekedésén kívül — lényeges eltérést nem mutat. A szálak mérete és gyakorisága a buborékokhoz képest „tangenciális héjszerkezet" kialakulását nem teszik lehetővé.



10. ábra. Vastagfalú, kaotikusan elrendeződött, vágott üvegszállal társított, kismértékben habosodott polimer rendszer metszeti mikroszkópos fényképfelvétele



11. ábra. Mikrobuborékos, habosított ütésálló polisztirol fröccstermék metszeti képe

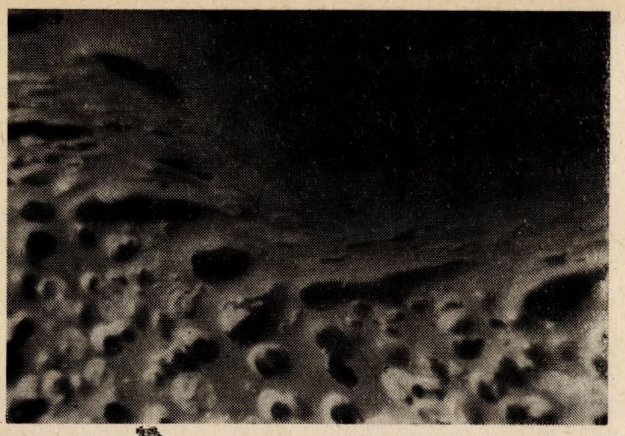


12. ábra. Ugyanaz a rendszer, mint a 11. ábra, de makro és mikro buborékos szerkezetet képezve

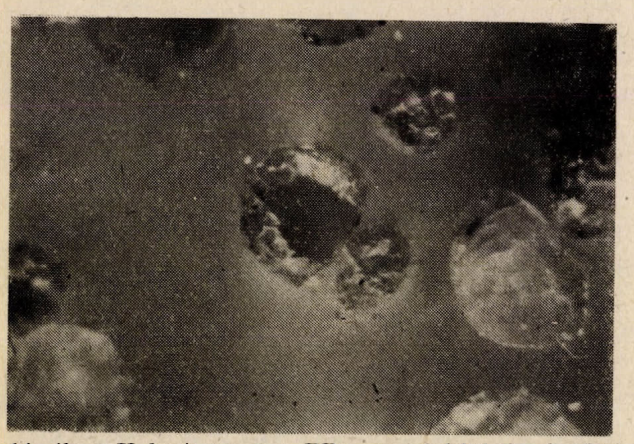
Habosított, nem társított anyagszerkezetek

Társítatlan rendszerben a habosodáskor kialakuló jellegzetes kis és nagy buborékos szerkezetek összehasonlító ábráit a 11. és 12. ábrákon mutatjuk be.

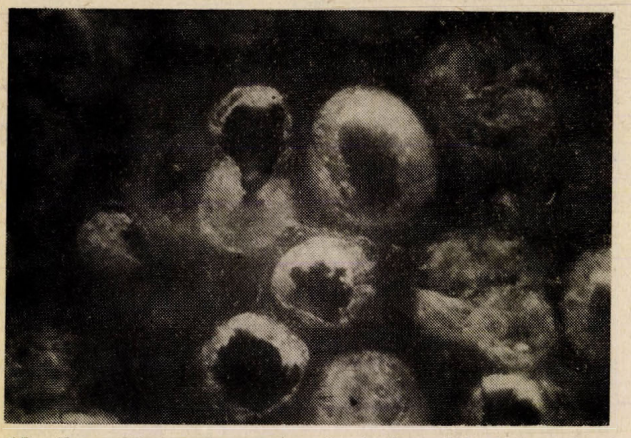
A profilozott tárgy alakzat felületének és buborékos belső szerkezetének kialakulását ugyancsak ütésálló-polisztirol esetében a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra. Profilos felületi kiképzésű, vegyes buborék méretű, ütésálló habosított polisztirol tárgy metszete



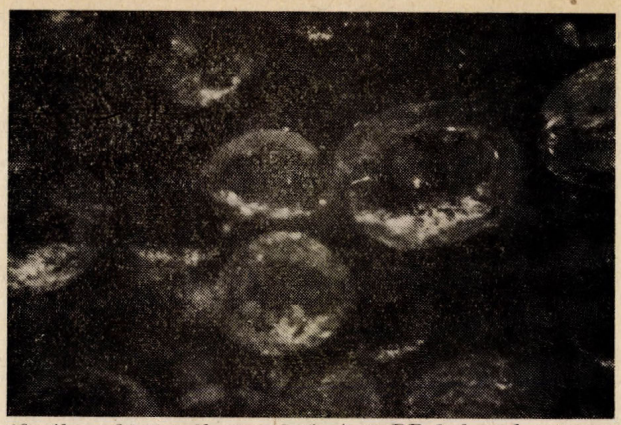
14. ábra. Habosított natur PP metszeti felületi csiszolati mikroszkópos fényképfelvétele



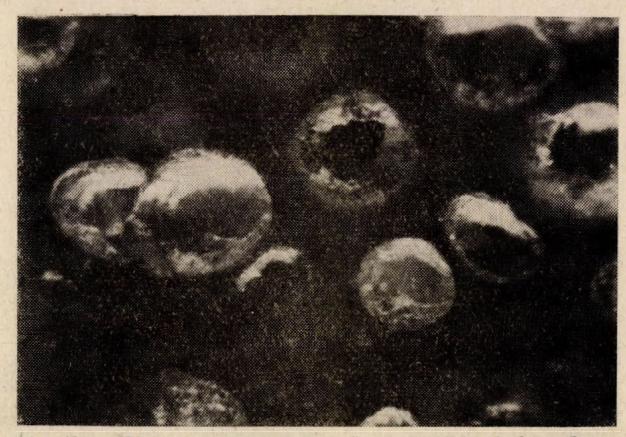
15. ábra. 20 % azbeszt porral társított PP habszerkezet metszeti, csiszolati képe

Társított, habosított anyagszerkezetek

Míg az előző ábrákon amorf habszerkezeteket ismertettünk, a következőkben kristályos polimerekben kialakított habszerkezeteket és szilárd ásványi anyagokkal társított polimer mátrixokban kialakított habszerkezeteket mutatunk be. A 14. ábrán natur polipropilén (PP) habszerkezet felületi-metszeti csiszolata látható. A buborék membránokban a PP szferolitos szerkezete jól felismerhető.



16. ábra. 20 % talkummal társított PP habszerkezet metszeti, csiszolati képe



17. ábra. Natur, nagysűrűségű polietilén habszerkezet, metszeti, csiszolati képe



18. ábra. 30 % vágott üvegszállal társított nagysűrűségű PE habszerkezet metszeti, csiszolati képe

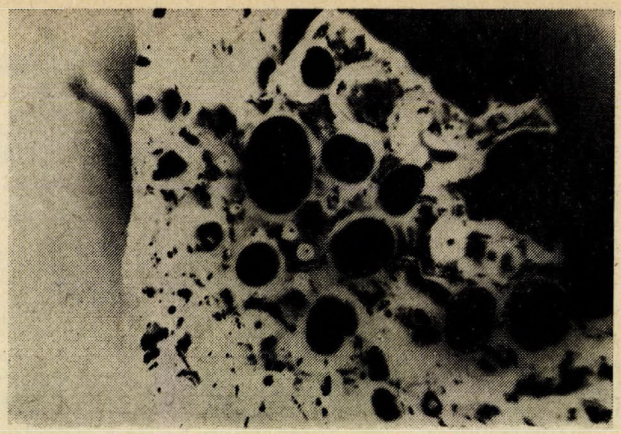
A 15. ábrán 20% azbeszt porral társított PP habszerkezet metszeti csiszolata látható, amely a natúr PP habszerkezetétől lényegében nem különbözik.

Abban az esetben, ha 20% talkummal társítjuk a PP-t, a talkum gócképző hatására alapvető szerkezeti változás következik be, mint ezt a 16. ábrán láthatjuk.

Ez utóbbi szerkezet nagyon hasonlít a 17. ábrán bemutatott natur, nagy sűrűségű polietilén habszerkezetéhez, amely egyébként mikro-szferolitos szerkezetű.



19. ábra. Lágy PVC alapú, vágott poliamid szállal társított, fröccsöntött habszerkezet metszeti polarizációs optikai képe (RI szűrővel készített színes negatívról)



20. ábra. Vágott PA szállal társított lágy PVC fröccsanyag, fröccsirányú metszetének polarizációs optikai fényképfelvétele (RI szűrővel készített színes negatívról)

Vágott szállal társított habosított anyagszerkezetek

A 18. ábrán a 17. ábrán bemutatott, natur habszerkezet 30% vágott üveggel társított, módosított változatait láthatjuk. A buborékok membránjaiban az üvegszálak jól elkülönülnek. A viszonylag nagy mennyiségű, hosszú és merev üvegszálak ellenére a buborékok falai szabályos gömbszerűek. E tény egyértelműen bizonyítja, hogy az üvegszálak a buborékmembránban tangenciálisan helyezkednek el.

Az előzőekben bemutatott minták felületi metszetek. Ezek közös hibája, hogy az optikai színezés lehetőségeit éppúgy nem alkalmazhatjuk, mint a transzparenciát. Pontosabb vizsgálatokhoz tehát vékony metszeti, vagy csiszolati rétegek készítése szükséges.

Tapasztalataink szerint a habosított polimerszál vagdalékkal társított rendszerek a megfelelő pontossággal csak ilyen mintákon vizsgálhatók.

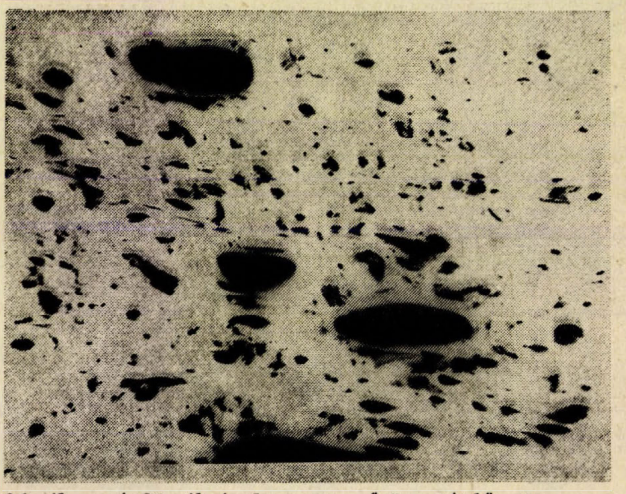
A következő négy képben ezt igyekszünk bebizonyítani. A 19. ábrán lágy PVC habanyagot láthatunk, vágott poliamidszállal társítva. A szerkezet különleges előnye az, hogy a PA szálak nem egyenesek, hanem görbék. Görbületükkel a habosodáskor ható erők következtében a buborékok irányában fordulnak. A 19. ábra e tény megállapítást kétséget kizárólag bizonyítja.

A 20. ábrán nagy mennyiségű vágott poliamid szállal társított habosított anyagrendszer látható. A buborékok síma felületei azt bizonyítják, hogy még az erősen görbült szálak is zavartalanul helyezkednek el a buborék membránokban. E feltűnő jelenséget a felületi feszültség és a jó nedvesítő képesség együttes hatásának tudhatjuk be.

A 21. ábrán tömbösített lágy PVC hab társított rendszerét láthatjuk. Összetétele megegyezik a 20. ábrán bemutatottéval, de míg az előző fröccsöntéssel, ez paszta zselizálással és habosításával készült.

A vékony metszetben a poliamid szálak sokasága és méretarányaik is jól láthatók. Ennek ellenére a buborékok felületei gyakorlatilag zavartalanok.

Összefoglalóan megállapítható, hogy a társított, habosított szerkezetek a termodinamikai és felületi erők együttes hatására spontán, optimális szilárdságú szerkezeteket alakítanak ki. Ezen tényezők — az egyéb paraméterek mellett — a társított habosított polimer rendszerek igen nagy lehetőségeit teszik bizonyossá.



21. ábra. A 20. ábrával megegyező összetételű anyagszerkezet, zselatinálás és habosítás után készített „tömbösített" termékének metszeti polarizációs optikai fényképfelvétele (RI szűrővel készített színes negatívról)

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 8.

IRODALOM

[1] *Molnár I.—Seder J.:* Integrál habszerkezetű műanyagok fröccsöntése. BME Továbbképző Intézet Budapest, 1976.

[2] *Balló R.—Makádi J.—Molnár I.—Sípos J.:* Acta Chimia, *29*, 463—474 (1961).

[3] *Balló R.—Kelemen O.—Molnár I.—Tóth F.—Zsáry Á.:* Műanyag *1*, 235—240 (1964).

[4] *Balló R.—Czerny Gy.—Kelemen O.—Leczki L.—Molnár I.:* Műanyag és Gumi, *3*, 379—384 (1966).

[5] *Kelemen O.—Molnár I.—Szöllősi I.:* Térhálós műgyantákkal készített papír vázanyagú rétegelt műanyaglemezek szilárdsági tulajdonságait kialakító paraméterek elemzése. G. T. E. II. Könnyűszerkezeti konferencia előadásai II. kötet 315—326 Székesfehérvár, 1970. augusztus 3—8.

[6] *Seder J.—Molnár I.—Asztalos G.—Pál K.:* Műanyag- és Gumi, 12/12 381—389 (1975).

[7] *Molnár I.—Parti J.:* Műanyag- és Gumi, *4*, 45—50 (1967).

[8] *Huszár A.—Molnár I.—Parti J.:* Műanyag- és Gumi *5*, 130—136 (1968).
[9] *Seder J.—Molnár I.:* Műanyag- és Gumi 9/13, 266—272 (1976).
[10] *Thamm F.—Molnár I.—Huszár A.:* Műanyag, *1* 42—46 (1964).
[11] *Thamm F.—Molnár I.:* Plaste und Kautschuk *18*. Heft 2. 113—117 (1971).
[12] *Seder J.—Cseke L-né—Mester B.-né—Molnár I.* Műanyag- és Gumi, *14*, 362—368 (1977).
[13] *Kardos Gy.—Laczkó M.—Molnár I.—Mondvai I.—Thamm F.:* Műanyag- és Gumi *13* („Világszám") (91—98 (1976).
[14] *Solti Á.—Varga J.—Molnár I.:* Műanyag- és Gumi *14*, 1—6 (1977).
[15] *Mondvai I.—Halász L.—Molnár I.* Plaste und Kautschuk *20*, 575 (1973).
[16] *Mondvai I.—Halász L.—Molnár I.* Plaste und Kautschuk *20*, 576 (1973).
[17] *Mondvai I.—Halász L.—Molnár I.* Plaste und Kautschuk *20*, 630 (1973).
[18] *Seder J.:* Műanyag- és Gumi *14*, 234—249 (1977).
[19] *Seder J.—Molnár I.—Cseke L-né—Mester B-né:* Műanyag- és Gumi, *14*, 322—329 (1977).
[20] *Hardy Gyula* és a Műanyag- és Gumiipari Tanszék Munkaközössége: Műanyag technológiai gyakorlatok. Egyetemi jegyzet. Tankönyv Kiadó Budapest (1977).
[21] *Wilson, G.:* SPE Journal, 35—39 (1971).

РЕЗЮМЕ

С целью преимущественного изменения свойств пластмассовых конструкций раньше применялись два метода. Первым считалось сочетание с твердыми укрепительными материалами, при помощи которых физические и механические свойства были улучшены. Затем следовало вспенивание, результирующее значительное снижение объемного веса и повышение изолирующих свойств. В виде нового типа последних появлялись интегральные пенные конструкции, пригодные к созданию «легких конструкций» относительно высокой прочности, несмотря на их небольшой объемный вес. В последнее время удалось еще более значительно увеличить прочность пенных конструкций путем преобразования их в многокомпонентную сочетанную и вспененную систему. В сообщении представлены характерные примеры сочетанных и вспененных конструкций, а также и многокомпонентных сочетанных и вспененных интегральных конструкций, где накладываются преимущественные свойства отдельных составляющих.

SUMMARY

In order to advantageously modify the properties of plastic structures two main methods were previously used. First one was the combination with reinforcing solid materials, hereby the physical and strength characteristics have improved. The next step, namely the foaming has resulted in significant decrease in the volume density and increase in the insulation properties. As a new type the integral foamed structures have appeared, from which „light weight structures" of relatively high strength, can be produced in spite of their low volume density. Recently the strength of foamed structures has been further increased by forming a multicomponent, combined and foamed structure. The paper presents some illustrations for the combined and foamed structures as well as the multicomponent and foamed integral ones, in which the advantageous properties of components are superimposed.

A viszkózszivacs, cellulózból képezett üreges test*

MÓRI-KŐNIG GYULA**

A viszkóz szivacs előállítási eljárása a habképzés speciális lehetőségét valósítja meg. Mint ismeretes a nátriumcellulóz-xanthogenát lúgos oldatából a viszkózból, a hidrátcellulózt regenerálva szál, fólia, vagy szivacsszerkezet alakítható. Míg azonban a szál-és fóliagyártásánál a kolloid nátriumcellulóz-xanthogenát kicsapását és hidrátcellulózzá regenerálását kénsavas biszulfát fürdőben végzik 45-50 °C-on, addig a szivacs, illetőleg habszerkezet a viszkózba kevert glaubersókristályok megolvadása és a kialakult lúgos sótartalmú közegben történő kifőzés útján jön létre.

A viszkóz szivacs képződésének folyamatát modellként vizsgálva a következő lépések szerint tárgyalhatjuk:

a viszkóz előállítása;
adalékanyagok bekeverése a viszkózba;
a kolloid kicsapása és vegyi elbontása;
mosási, feldarabolási és utánkezelési műveletek.

A viszkóz előállítása

A viszkóz előállítás ismert menete a következő: a cellulóz lúgos kezelése, a kapott cellulózalkáli foszlatása, előérlelése és CS_2-vel reagáltatása és a képződött nátriumcellulóz-xanthogenát híg lúgos oldása. A viszkóz sűrűn folyós, a mellékvegyületektől narancsszínű tixotrop tulajdonságú kolloid oldat, mely az idő és hőmérséklet függvényében az ún. érlelődési folyamat során a koaguláció felé halad. A hatos szénatomon helyetfoglaló xanthogenát csoportok fokozatosan leszakadnak, ezért csökken a cellulóz-xanthogenát oldhatósága, a rendszer stabilitása.

Adalékanyagok bekeverése a viszkózba

A viszkózba közvetlenül a xanthogenát feloldódása után folyamatos hűtés közben szilárdítóanyagként pamutot, vagy cellulózrostot (pl. kender, len) ha szükséges pigmentfestékeket és a viszkóz térfogatának mintegy háromszoros mennyiségű megszabott kristályméretű glaubersót keverünk.

A kolloid kicsapása és vegyi elbontása

Rövid érlelési és légtelenítési idő után a szivacsmasszát megfelelő edényzetbe hőkezelik. A hőkezelés történhet autoklávban túlnyomásos gőzzel, elektródok között az áthaladó elektromos áram által fejlesztett hővel, vagy akár mikrohullámú energiával. A hőközlés első fázisában a 32 °C-on olvadó glaubersókristályok megolvadnak és cseppeket képezve ágyazódnak a masszába. A gyors hőfok-emelés következtében a glaubersó-cseppek nem oldódnak a lúgos vizes közegben, hanem forrás közben koagulálják, majd cellulózhidráttá regenerálják a nátriumcellulóz-xanthogenátot.

A cellulóz regenerálásának reakció egyenlete:

$$\begin{array}{l} \text{O—cell.} \\ | \\ \text{C=S} \quad +H_2O \xrightarrow{Na_2SO_4\ 100\ °C} \\ | \\ \text{SNa} \end{array}$$

$$\xrightarrow{Na_2SO_4\ 100\ °C} \text{Cell.—OH} + CS_2 + \text{NaOH}$$

Mosási, feldarabolási és utánkezelési műveletek

A már kifőtt szivacsszerkezetű tömbök meleg vízzel történő kimosás és az utóreakciókra lehetőséget adó tárolás után pl. szalagfűrésszel feldarabolhatók. Amennyiben a szivacsmasszát folyamatos berendezésben dolgozzák fel rúd, vagy lap alakú termék képződik, mely szintén méretre vágható. A mosási, fehérítési műveletek hasonlóak a textiliparban alkalmazott eljárásokhoz. A formatartás biztosítása érdekében glicerinnel, vagy más nedvszívó anyaggal impregnálhatjuk a kíméletes szárítást igénylő szivacsokat.

A viszkózszivacs tulajdonságai kialakításában és a megkívánt 4-4,5 kg/cm² szakítószilárdság biztosításában jelentős szerepe van a beépülő cellulóz relatíve nagy polimerizációs fokának (DP=400-500) és a viszkózba kevert cellulózbázisú szálasanyagnak. A viszkóz viszkozitásának csökkentése érdekében alkalmazott cellulózalkáli-érlelés — ami a szálgyártás fontos technológiai lépése — ez esetben elmarad. A viszkóz szivacs előállításánál a viszkóz és pórusképző helyes kombinációjával lehetőség adódik a szilárd fázis diszperzitásának messzemenő szabályozására és a fontos minőségi tulajdonságok, mint a vízfelvevő és leadóképesség, felszívóképesség, lágyság, a szivacs térkitöltésével való beállítására.

A viszkóz szerkezetének kialakításánál a tengeri szivacs volt a modell. Hasonló rendeltetéssel állítják elő a gumiszivacsot, poliuretán és egyéb műanyag szivacsokat. Ezek lamináris szerkezetűek, az üregek fala perforált. A viszkóz szivacs előnye mindezekkel szemben jelentős vízfelvétele és duzzadóképessége, lúg és szerves oldószer állósága, kifőzhetősége.

Magyarországon a nyergesújfalui Magyar Viscosagyár 1948-tól 1971-ig saját eljárás szerint gyártott viszkóz szivacsot. Előállítása a jelentősebb ipari államokban a második világháborút követő évtizedekben terjedt el.

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Kolloidkémiai Szakosztálya által 1977. december 5-én rendezett „Habok és ipari alkalmazásaik" tárgyú ankéton elhangzott előadás rövidített anyaga.

** Magyar Viscosagyár, Nyergesújfalu

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

РЕЗЮМЕ

Технологический процесс получения вискозной губки представляет собой специальный способ вспенивания. Образование пенистой структуры осуществляется путём плавления добавленных в вискозный раствор кристаллитов глауберовой соли, и отварки в щелочной, солесодержащей среде.

На основе исследовательской работы и опытов производства рассматривается процесс получения вискозного раствора, добавление вспомогательных веществ, коагуляция и химическое разложение коллоидного раствора, отделка и выпускная форма вискозной губки, и свойства продукции.

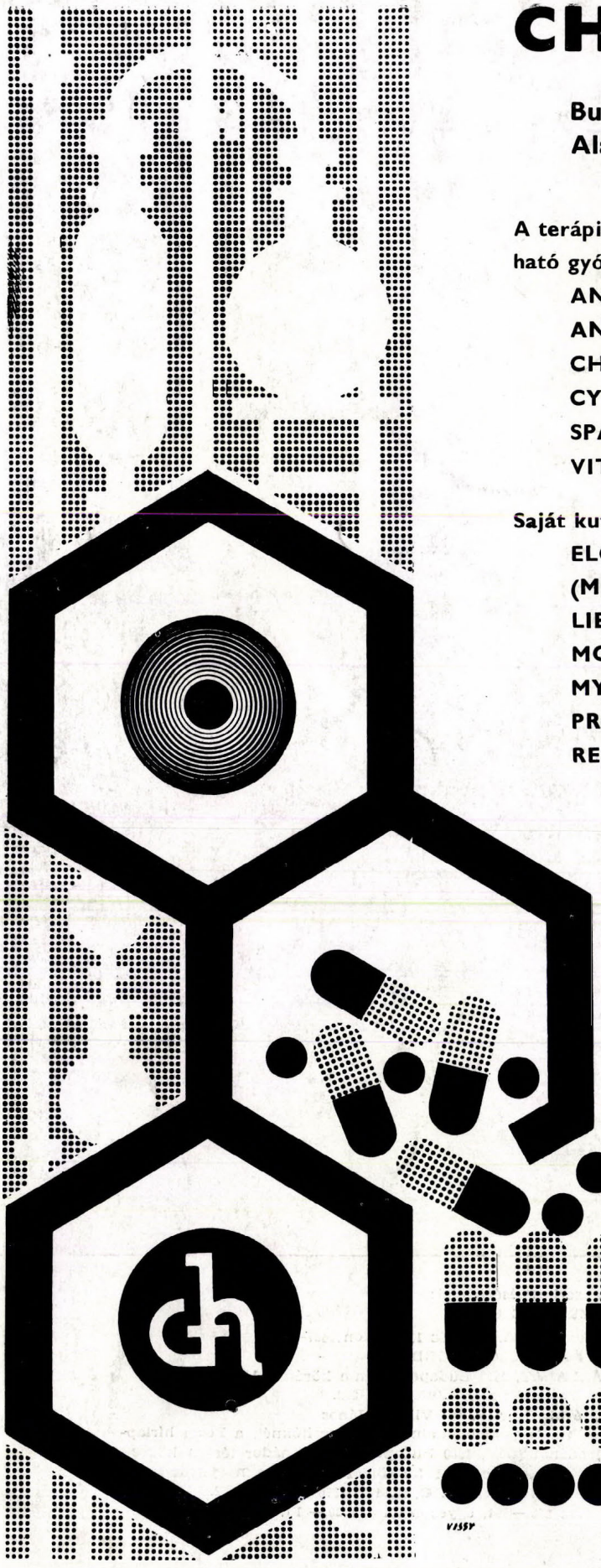
SUMMARY

The manufacturing process of viscose-sponges realises special possibilities of foam building. The foam structure is formed by melt down cristalline Glaubersalt in the mass, and boiling in an alkaline salt solution.

On basis of research and industrial experiences we discuss the preparation of the special viscose, the dosage of additives, the coagulation and decomposition of the colloid mass, the chemical treatment and package of the sponges, and the properties of them.

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606. Postafiók 223. Telefon: 221-293.
79. 11., 2813 — Révai, Eger. F. v.: Vilcsek János
Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlap-üzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámra.
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 240.— Ft, egyes szám ára 20,— Ft.



CHINOIN

Budapest
Alapítási év 1910

1979 DEC 19

A terápia csaknem valamennyi területén alkalmazható gyógyszer szerepel készítménylistáján.

ANTIBIOTICUMOK
ANALGETICUMOK
CHEMOTHERAPEUTICUMOK
CYTOSTATICUMOK
SPASMOLYTICUMOK
VITAMINOK stb.

Saját kutatásból származó készítmények

ELOBROMOL® (MITOLACTOL)	Cytostaticum
LIBEXIN®	Antitussivum
MORFOLEP®	Antiepilepticum
MYELOBROMOL®	Cytostaticum
PROBON®	Analgeticum
RESEPTYL®	Chemotherapeuticum

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.
Budapest

magyar kémikusok lapja

1979/12

XXXIV. ÉVFOLYAM
745—800 OLDAL
MGKLAL 35 (12)
745—800 OLDAL

XXXIV. ÉVFOLYAM 12. SZÁM 19

magyar kémikusok lapja

A Magyar Kémikusok Egyesülete, mint a Műszaki és Természettudományi Egyesület Szövetsége tagjának lapja

ЖУРНАЛ ОБЩЕСТВА ВЕНГЕРСКИХ ХИМИКОВ

ZEITSCHRIFT DES VEREINS UNGARISCHER CHEMIKER

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES HONGROIS

JOURNAL OF THE HUNGARIAN CHEMICAL SOCIETY

MEGJELENIK HAVONTA

A szerkesztő bizottság elnöke:
SZEKERES GÁBOR
felelős szerkesztő

Szerkesztő bizottság:
BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER, HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KINDL ERVIN (szerkesztő) KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGO, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PALFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

TARTALOM

Dr. Csűrös Zoltán 74

Dobó János: A nagy sugárforrások ipari alkalmazása 74

Huszár Andor—Kiss László: Termel a Tiszai Vegyi Kombinát Polipropiléngyára 75

G. Gruhn—W. Neimann—H. Heinig: Technológiai berendezések megbízhatóságának elemzése a Markov-modell alapján 76

Kalocsai Ferenc—Parragh Levente: Timföldgyári bepárló berendezés matematikai modellje 76

Balázs Tibor—Bánóczy János—Parti Mihály—Topár József: Szárádási- és zsugorodási viszonyok vizsgálata 77

A szerves kémia újabb eredményei

Deák Gyula: Lewis-savak alkalmazásának újabb eredményei szerves szintézisekben 78

Rendszertechnikai közlemények

Czulek Attila: Szakaszos és folyamatos működésű elemeket tartalmazó bonyolult rendszer modellezése 79

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Dobó János: **A nagy sugárforrások ipari alkalmazása**

A nagyenergiájú sugárzás ipari alkalmazása az ipar átlagos növekedését messze meghaladó ütemben fejlődik. A legtöbb ipari alkalmazás a műanyagok előállításával vagy átalakításával kapcsolatos. Magyarországon két ipari sugárzásos létesítmény működik: a Medicor Művek sugársterilezője és a Villamosszigetelő és Műanyaggyár zsugortermék üzeme. A következő években különösen gyors fejlődés várható a sugársterilező, a térhálósító és a felületkezelő iparokban.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 747 (1979)]
621.039.8[539.1.076] : 62/68
621.039.8[539.1.076](439)
621.039.8 : 678

Huszár Andor—Kiss László: **Termel a Tiszai Vegyi Kombinát Polipropiléngyára**

A közlemény bemutatja a Tiszai Vegyi Kombinát — Hercules cég technológiája és a Lurgi Mineralöltechnik GmbH eljárása alapján üzemelő — Polipropiléngyárát. Röviden összefoglalja a beruházás előzményeit és a megvalósítás főbb eseményeit.

A szerzők részletesen ismertetik a Polipropiléngyár technológiáját, a főbb terméktípusok műszaki paramétereit, a jelenleg folyó gyártmányfejlesztési munkát és a jövőre vonatkozó fejlesztési elképzeléseket.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 754 (1979)]
66.013(439.134-21 Leninváros)TVK : 678.742.3(047.32)

G. Gruhn—W. Neumann—H. Heinig: **Technológiai berendezések megbízhatóságának elemzése a Markov-modell alapján**

A szerzők ismertetik a Markov-modellt, párhuzamot vonnak tartalma és alkalmassága között az egyéb modellekkel, majd levezetést és számításokat közölnek az anyagelválasztáshoz használt rész rendszer megbízhatósági analízisére. Végül a megbízhatósági elemzés numerikus eredményeit értékelik és ismertetik.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 763 (1979)]
519.857.3 : 66.05-192 : : 519.873

Kalocsai Ferenc—Parragh Levente: **Timföldgyári bepárló berendezés matematikai modellje**

A szerzők programrendszert dolgoztak ki, amely alkalmas teljesen automatizált bepárló üzemek irányítására. A programrendszer ellenőrzése során a számított és tényleges gőzfogyasztás eltérései −4,8 +4,3 % tartományon belül változtak. A programrendszer segítségével elérték, hogy a bepárlóüzem által kiadott bepárolt oldat koncentrációja mindig a megengedhető legmagasabb, de még biztonságos értéken tartható.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 768 (1979)]
669.712.048.013.5-5(0 : 51.001.572[62-503.55])

Balázs Tibor—Bánóczy János—Parti Mihály—Topár József: **Száradási- és zsugorodási viszonyok vizsgálata**

A szárítás az egyik legenergiaigényesebb művelet s egyúttal általában a fejlesztés szűk keresztmetszete. Így elméleti és gyakorlati vizsgálata mindenképpen indokolt, hiszen a termék minősége igen jelentősen függ a szárítástól.

Kísérleti vizsgálataikban a szerzők konvekciós szárítással foglalkoztak. Vizsgálták a transzporttényezők változását, a mért értékeket irodalmi adatokkal hasonlították össze. Megállapították, hogy csak hőátadási viszonyokra kimért kritériális egyenlet nem alkalmazható a száradó lemezekre vonatkozó (tehát az egyidejű hő- és anyagátadási folyamat hőátadási tényezőjének) hőátadásitényező meghatározásához. Az ilyen kritériális egyenletek használata a hőáramsűrűség alábecsléséhez, a berendezések erős túlméretezéséhez vezethet.

Ezenkívül vizsgálták a száradás során bekövetkező zsugorodásokat, s ún. várható zsugorodási görbéket határoztak meg. Végül összefoglalták a legfontosabb elméleti és kísérleti tapasztalatokat a zsugorodásra vonatkozóan.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 775 (1979)]
66.047.001.4
542.47.06
66.021.2/.4.047

Deák Gyula: **Lewis-savak alkalmazásának újabb eredményei szerves szintézisekben**

A közlemény szénhidrogének, alkil- és acil-halogenidek, alkoholok, éterek, oxovegyületek, karbonsavak és észterek, nitrogén-, kén- és szilícium tartalmú vegyületek egyes Lewis-savakkal katalizált reakcióit ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 781 (1979)]
547.057 : : 541.128 : 542.955—32Lewis

Czulek Attila: **Szakaszos és folyamatos működésű elemeket tartalmazó bonyolult rendszer modellezése**

A közlemény szakaszos és folyamatos működésű elemekből álló vegyipari rendszerek modellezésével foglalkozik. A hálózatfüggetlenség és a moduláris építkezés elvén alapuló szimulációs módszert ismertet, amely alkalmas folyamatos műveleti egységeket is tartalmazó szakaszos technológiai folyamatok vizsgálatára. A módszer alkalmazását egy gyógyszeripari technológia vizsgálata kapcsán mutatja be.

[Magy. Kém. Lapja *34*, 794 (1979)]
66—93[66—932 + 66—934].001.57

ENTRÓPIA

Rendezetlen jegyzetek

KELL HOZZÁ A SZUKA IS. Tüzelő szukák szaga üzekedésre gerjeszti a kankutyát. Gázkromatográfiás tömegspektrográffal frakcionált hüvelykenetből izolált para-hidroxi-benzoesav-metilészter bizonyult az attraktánsnak, de a szintetizált észter csak szukára kenve váltotta ki a megkívánt hatást.

Persze ezt már Madách is megírta

„... Hogy néhány anyag
Más-más tulajdonságokkal felruházva
... Most vonzza, űzi és taszítja egymást,
Néhány féregben öntudatra kél..."

(*Forrás:* CEN; 1979. február 12. p. 17. Madách Imre: Az ember tragédiája 79—80., 85—86. sor, Szépirodalmi Könyvkiadó, Bp. 1954. p. 40.)

LÉGIBICIKLI. *Blériot* 1909-ben repült át először motoros gépén az Angliát Franciaországtól elválasztó La Manche csatornán. Légibiciklivel ez először 1979. június 12-én sikerült, megdöntve azt az elméleti tételt, hogy az ember súlyhoz viszonyított izomereje elégtelen a levegőbe emelkedéshez.

Egy *Bryan Allen* nevű, 75 kilós, 26 éves amerikai fiatalember, aki tartós tréninggel, napi 110 km-es gyors biciklizéssel készült fel az erőkifejtésre, egy sikertelen földi bukfenc után, műanyagból készült 25 kg súlyú, 32 m szárnyszélességű kerékpárpedállal hajtott repülőgépén, szélcsendes időben, 4 m repülési magassággal, 2 óra 50 perc alatt repült át a csatorna 36 km-es széles szakaszán. Ezzel megnyerte az erre kitűzött 7 millió forint értékű díjat.

Maga a fölszállás kívánt hallatlan erőkifejtést és az, hogy útközben egy szembe jövő tankhajót kellett kikerülnie. A franciaországi földreszálláskor fáradtan, de jó állapotban lépett ki gépéből.

(*Forrás:* Financial Times; 79. jún. 13. p. 8.)

MŰANYAGOK AZ OLAJVÁLSÁGBAN. Korábbi számítások szerint, a műanyagtermékek a nyersolajárak emelkedése dacára nem vesztenek előnyükből a természetes és mesterséges szerkezeti anyagokkal folytatott versenyükben, mert képlékeny alakítási műveletekkel formázhatók és így, végső fokon, a műanyagból készült félkész termékek a kevésbé energiaigényesek. Ezt az elemzést felül kellett vizsgálni, mert az alakításhoz fölhasznált energiát jellegzetesen kőolajfeldolgozási maradékból, míg a műanyag alapanyagokhoz szükséges intermediereket könnyűpárlatokból készítik; utóbbiak esetében a petrolkémiának a benzinnel mint motorhajtóanyaggal kell konkurrálnia, a nyersolajárak emelése pedig nem gyűrűzik tovább egyenletesen a kőolajfeldolgozás valamennyi termékére: a könnyűpárlatok a nyersolajnál jobban drágulnak.

A műanyagtermékek energiaszükségletén belül kb. 45 %-ot tesz ki a más energiaformával nem helyettesíthető, mert nyersanyagul szolgáló kőolajfeldolgozási könnyűpárlat; ezért az energiatartalom majd felénél a közvetlen desztillációval nyert benzin áralakulását kell figyelembe venni.

A közvetlen lepárlású benzin árának növekedése, a műanyagok előállítása és feldolgozása mentén, csökkenő mértékű áremelkedést okoz, mert a vertikumban a hagyományos energiaköltségek uralkodnak. A benzinár növekedésének hatását a következő táblázat mutatja be %-ban:

Benzin áremelkedés	Monomer áremelkedés		Műanyag áremelkedés		Műanyagtermék áremelkedés	
100	etilén	65	polietilén	35	polietilén fólia	20
	propilén	60	polipropilén	25	polietilén cső	15
	vinil-klorid	30	PVC	15	polietilén zsák	10
					polipropilén formatest	10
					PVC cső	10

A műanyagtermékekkel konkurráló természetes és mesterséges szerkezeti anyagok árprognózisát is figyelembe véve, a műanyagok versenyképessége a színesfémek és az üveg helyettesítésében javul, a papír helyettesítésében változatlan, az acél és kőagyagesövek helyettesítésében romlik.

(*Forrás:* ECN; 1979. június 4. p. 31.)

SZERVESKÉMIAI ARÁNYOK. Az Amerikai Vegyipari Mérnök Szövetség az USA kormánya számára jelentést készített az amerikai szerves vegyipar nyersanyag szükségletéről. Ebben megállapítja, hogy az USA szerves vegyipara 1976-ban 50 milliárd dollár értékű terméket állított elő 400 ezer dolgozójával, akik a termelés során 20 milliárd dollár nemzeti jövedelmet produkáltak és ezen belül 4 milliárd dolláros aktív külkereskedelmi szaldót.

Az amerikai szerves vegyipar állította elő a humán célra felhasznált szálasanyagok felét, a szőnyegfonalnak 90, a takarók 85 és a felhasznált gumi 80 %-át.

A szerves vegyipari termékek 90 százalékát hat alapanyag-forrásból nyerték, amelyek viszont az ország földgáz termelésének 3 %-ából és a felhasznált kőolaj 5 %-ából voltak előállíthatók.

E hat alapanyag termelési volumene az USA-ban 1977-ben a következő volt (millió tonnában):

szintézisgáz	32
etilén	11
propilén	6
butadién	1,4
benzol	5
p-xilol	1,4

Mivel az USA-ban az etilént túlnyomórészt az etán pirolízisével állítják elő, ezért kőolajfinomítási melléktermékek szolgáltatták a propilén felét, a butadién 60 %-át, benzolból és *p*-xilolból még ennél is többet. Ha az USA-ban is túlnyomórészt benzinpirolízissel állítanák elő az etilént, úgy benzinpirolízisből nyerhetnék a teljes propilén szükségletet, a butadién termelés 30 %-a még exportra is juthatna és a benzol szükséglet 45 %-a is innen eredne.

A földgáz és a kőolaj ára várhatóan tovább emelkedik; ezért a szintézisgáz gyártásában a szén elgázosítás, a pirolízis nyersanyagként pedig a nehézolajok és a palaolajok jelentősége nőhet meg.

(*Forrás:* CEP; 1979. március p. 45.)

DRÁGUL A KÖRNYEZETVÉDELEM. Az Észak-amerikai Egyesült Államok Vegyi Gyárosainak Szövetsége, a környezetvédelmi előírások szigorodása ellen harcolva, közzétette az amerikai vegyipar környezetvédelmi beruházási költségeinek adatait. Ezek szerint 1979-ben majd 7 milliárd dollárt, a vegyipari összes beruházásoknak majd 12 %-át kell környezetvédelemre költeni. 8 évvel ezelőtt, 1971-ben, a környezetvédelmi költségek a vegyipari beruházásoknak nem egészen 4,5 %-át tették ki; így ezen időszak alatt a vegyipari beruházásokon belül a környezetvédelmi beruházások részaránya évi 1 %-kal nőtt.

(*Forrás:* Financial Times; 1979. június 20. p. 18.)

A SÚLYCSÖKKENÉS HASZNA. Az orvosi tanácshoz hasonlóan (hogy az ember ne szedjen magára súlyfölös-

leget, ha hosszú életű akar lenni), a világ mindinkább elmélyülő energiaválsága is súlycsökkenést követel meg a gépkocsiknál, mert annak minden 1 %-os csökkenése az üzemanyagfogyasztást 1/2 %-kal csökkenti; emiatt megnő a könnyű műanyagok alkalmazásának gazdaságossága.

Az űrkutatásban már kidolgozták az ideális szerkezeti műanyagot, ez a karbonszál, csak az ára elérhetetlen egyelőre, noha az, 13 év alatt, tonnánként 1 millió dollárról 100 ezer dollárra csökkent. A Ford autógyár már megépítette első kísérleti gépkocsiját, amelyben minden tartó és térhatároló fémszerkezetet karbonszálra cserélt. A gépkocsit ugyan két ember fel tudja emelni, de 3 millió dollárba került. Ezért csak egyes, nagy igénybevételnek kitett alkatrészeket fognak karbonszálból készíteni.

A finomlemez helyettesítésére már most is jók az üveg erősítésű poliésztergyanta kilátásai; feltéve ha kidolgozzák a lemezeket — rázkódás és hőmérséklet-ingadozások dacára — megbízhatóan összetartó ragasztóanyagot.

(*Forrás:* Financial Times; 1979. június 20. p. VII.)

SPÓROLNI OTTHON KELL. Az NSZK vegyipara 45 milliárd dolláros 1978. évi termelési értékével nem nagyon marad el az USA-étól. Az éves beruházási volumen ebben az évtizedben — az olajválság kirobbanásának évétől, 1972—1973-tól eltekintve — mintegy évi 3 milliárd dollárban stabilizálódott (1978. évi dollárban). Ez a névleges stabilitás azonban félrevezető, mert ugyanebben az időszakban a vegyipari berendezések árindexe 65 %-kal nőtt.

Amíg azonban 1970-ben a vegyipari beruházásokon belül a termelés bővítését szolgálta a ráfordításoknak majdnem a fele, a termelés gazdaságossá tételét pedig valamivel több mint egyharmada, addig 1978-ban már a felújítások vették igénybe a beruházási összeg 40 %-át, a termelés bővítésére pedig nem egész 30 %-ot fordítottak.

Az NSZK vegyipara 1978-ban termelésének 41 %-át exportálta, de az NSZK-ban fizetik a vegyiparban a legmagasabb munkabéreket és a sűrű településhálózat igényelte környezetvédelem gátja a termelő berendezések bővítésének. Az NSZK-ban ezért a fokozatosan növekvő belföldi szükségletet a meglevő termelőművekből akarják kielégíteni az export rovására, a kiesett export árbevétel pótlására pedig külföldi piacaikon vásárolnak, létesítenek, illetve bővítenek üzemeket.

(*Forrás* CE; 1979. jún. 18. p. 720.)

S. Gy.

magyar kémikusok lapja

XXXIV. ÉVFOLYAM 12. SZÁM

Dr. CSŰRÖS ZOLTÁN 1901-1979

Egyedülálló, kiemelkedő egyéniséggel lettek egényebbek a magyar kémikusok, amikor *Dr. sürös Zoltán* akadémikus, ny. egyetemi tanár távozott közülünk. Vegyészmérnökök generációit evelte hivatott pedagógusként, pedagógusok tíz-reinek gondjaiban osztozott szakszervezetük nökeként. Kivételes előrelátással ismert fel, ıűvelt sikeresen és fogadtatott el hazai tudomá-yos fórumokon új tudományterületeket a kémia-an és kémiai technológiában. A világhírű *Zemplén* kola egyik kiemelkedő tagjaként vált ismertté és tt 35 évesen egyetemi magántanár, 39 évesen edig egyetemi nyilvános rendes tanár a mai udapesti Műszaki Egyetemen. Alapításától ve-ette a Textilkémiai, későbbi nevén és átszervezése tán a Szerves Kémiai Technológia Tanszéket. 5 éves korában választották a Magyar Tudomá-yos Akadémia tagjai sorába.

Úttörő munkát végzett a vegyészmérnök kép-és évtizedekkel később kibontakozott új irányai-ak korai felismerésében ill. már felismert irányok inamikus fejlesztésében és a kapcsolódó oktató s kutató munka megindításában. A szál és rost émia és technológia, a műanyagok kémiája és echnológiája, a gyógyszeripari kémia és techno-ógia, a katalízis alkalmazása a szerves szintézis-en néhány meggyőző példa a gazdag választék-ól. Ilyen irányú kezdeményezéseit az idő rendre gazolta, amit mi sem bizonyít jobban, mint hogy budapesti vegyészmérnök képzés öt ágazatából égy az ő kezdeményezésének nyomdokain fejlő-lött mai szintjére.

A tudós, a pedagógus és a technológus egységgé tvöződött személyében. Minden megnyilvánulása gazolása volt az elmélet és a gyakorlat egységé-ek. Lenyűgöző előadásai mellett tudományos munkájával is erre az egységre oktatta tanítvá-nyainak és munkatársainak generációit. Közvetlen környezetét, tanítványait és sokrétű közéleti szereplésének sokezer tanúját elbűvülte és magával ragadta logikájával, félelmetes vitakészségével, kiemelkedő szónoki adottságaival és történelmi tisztánlátásával.

Úttörő munkát végzett a hazai textilipari kutatás megindításában, mint az 1938-ban a Goldberger Textilgyárban megszervezett kutató laboratórium tudományos irányítója. Kezdő asszisztens korától sikeres résztvevője, majd eredményes irányítója volt a gyógyszeripari kutatásban ismertté vált kutató kollektíváknak. Jelentős eredmények követték a heterogén katalízis, szénhidrátkémia, polimer kémia és a szerves szintézis területén kezdeményezett és évtizedeken át folytatott kutató munkáját.

Sokoldalú és eredményes kutatómunka következtében szervezte meg *Csürös* akadémikus irányításával a MTA 1950-ben a Szerves Kémiai Technológiai Kutató Csoportot. Ennek sokrétű és eredményes munkáját haláláig irányította.

Sok energiát és időt áldozott a tudomány népszerűsítésére is. Magával ragadó előadásai a TIT-ben és számos más fórumon, irodalmi tevékenysége az Élet és Tudomány főszerkesztői, majd szerkesztőbizottság-elnöki tisztében csak kiragadott példák ennek illusztrálására.

Közéleti szereplése is példamutató volt. 1943—44 tanévben a Gépész- és Vegyészmérnöki Kar dékánja, 1946—49 és 1957—61 időszakokban pedig a Budapesti Műszaki Egyetem rektora volt. Mindhárom alkalommal fényesen állta ki az átlagosnál nehezebb körülmények között, azóta már történelminek minősíthető idők próbáját.

Következetes politikai megnyilvánulásainak nevezetes fórumai voltak a Hazafias Népfront, amelyben a XI. kerületi bizottság elnökeként működött sok éven át, és az Országos Béketanács.

A tudomány és iparpolitika szoros egységét hirdette a MTA Szál- és Rosttechnológiai Bizottságában, amelynek alapításától haláláig aktív elnöke és fáradhatatlan motorja volt. Széles körű közéleti munkásságából rész jutott a Magyar Kémikusok Egyesületének is, amelynek Választmányában, majd Tanácsában, Szerves Szakosztályának elnökeként hosszú évtizedeken át fejtett ki hasznos tevékenységet.

Mélyreható gondolataival, sziporkázó ötleteivel és remekbeszabott mondataival naponta gazdagította nyelvünket a hétköznapi beszédben és a szakirodalomban egyaránt.

Egész életében féltő gonddal munkálkodott nevelő, kutató, szerkesztő és közéleti személyiségként a szép és hibátlan magyar beszéd és ír állandó újra teremtésén.

Személyes példával nevelte munkatársait a tö ténelmi idők viharaiban is következetes, elvekh hű és humánus magatartásra.

Fáradhatatlan és sikeres munkáját sok elismer között a Magyar Népköztársaság Zászlórendj 4 alkalommal a Munkaérdemrend arany fokozat a Kossuth Díj, díszdoktori oklevelek és sok m kitüntetés fémjelzi.

Az elmúlás elkerülhetetlenségének ismeretébe is nehéz beletörődni, hogy Csűrös professzor nin többé. Köztünk él azonban továbbra is egy kiv teles egyéniség szelleme és akinek emlékét életün végéig tiszteljük és megőrizzük.

R.

A nagy sugárforrások ipari alkalmazása

DOBÓ JÁNOS*

A nagyenergiájú sugárzás ipari alkalmazásának helyzetéről időről-időre tájékoztattuk a hazai műszaki közvéleményt [1—4]. Foglalkoztunk a sugárzás és a sugárkémiai reakciók jellegzetességeivel, majd ismertettük az első ipari alkalmazásokat és megkíséreltük elemezni ennek az új kémiai energiaformának lehetőségeit és perspektíváit.

Legutóbbi közleményünk megjelenése idején a sugárzásos eljárások két termékcsoportot érintettek: világszerte terjedőben volt már az orvosi segédeszközök sugárzásos sterilezése és sugárzással térhálósított polietilént forgalmazott egy amerikai vállalat csomagolási és két másik, villamos szigetelési célokra. A többi kezdeményezés még kísérleti üzemi jellegűnek számított.

A sugárzásos ipar világtermelése az utóbbi években mintegy évi 20%-kal nőtt. Az olajválság következtében a 70-es évek közepén némileg lassult ez az ütem, azóta azonban ismét gyorsult. A válság ugyanis kezdetben nem kedvezett a beruházásigényes eljárásoknak: hosszú távra azonban nagyobb hatásúnak bizonyult az a körülmény, hogy a sugárzás igen jelentős energia- és nyersanyagmegtakarítást tesz lehetővé.

A sugárkezelt termékek összértékét jelenleg évi 2 milliárd dollárra teszik; ennek több mint a fele esik az Amerikai Egyesült Államokra; a leggyorsabb viszont Japánban a fejlődés. A sugárkezelés helyzetéről az első és a második nemzetközi sugárkezelési konferencia jegyzőkönyve ad képet [5, 6].

A sugárzásos technológiák ma már több iparágat érintenek, azonban úgyszólván valamennyi ipari alkalmazás a műanyagiparhoz kapcsolódik, többnyire műanyagok tulajdonságainak módosításán alapul. Még a sugársterilezést is elsősorban az indokolja, hogy az orvosi segédeszközökben olyan műanyagokat is alkalmaznak, amelyek nem viselik el a hősterilezést.

Az ipari sugárforrások

A sugárkezelés első kérdése a sugárforrás megválasztása: a feladat meghatározza az alkalmazható forrást, az pedig megszabja a technológiát és meghatározza a termelés volumenét. Ezért mindenekelőtt a sugárforrásokat tekintjük át.

Az iparban a korábbi tendenciáknak megfelelően [2—4] jelenleg kizárólag olyan sugárforrásokat alkalmaznak, amelyek függetlenek az atomreaktorok üzemétől. A kemonukleáris és vegyes célú reaktorok terveit egyelőre félretették; még a reaktorüzemekbe épített kísérleti „hurkokat" is leállították. Az ipar két uralkodó sugárforrása a ^{60}Co (kobalt-60) izotópforrás és az elektrongyorsító.

A sugárzásos üzemekbe épített mintegy 12 MW. összteljesítménynek több mint 90%-át az elektrongyorsítók adják; a fennmaradó rész esik a kobaltforrásokra. Ennek egyik oka, hogy a kobaltsugárzás költsége, hasznos kilowatt-órára számolva, mintegy kettőtől hússzor magasabb az elektrongyorsítókénál. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a kobaltforrások lassabban terjednek, mint az elektrongyorsítók. A kétféle sugárforrás ugyanis technológiai okokból csak kivételes esetekben versenyezhet egymással. A kobalt-60 gammasugárzása gömbfelületen terjed, nagy áthatolóképességű és viszonylag kicsi a dózisteljesítménye (például 10^3 Gy/h). Az elektronsugár viszont irányítható és — energiájától függően — néhány tizedmilliméteres vagy legfeljebb néhány centiméteres vízréteg gyakorlatilag elnyeli. Ebben a csekély anyagvastagságban viszont sok nagyságrenddel nagyobb dózisteljesítményt — vagyis hatalmas reakciósebességet — biztosít.

A kobaltforrás célszerűen használható kis egységekben is. Az ipari kobaltforrások teljesítménye általában néhány kW, míg a legnagyobb, tehát leggazdaságosabban dolgozó elektrongyorsítók teljesítménye egy, sőt két nagyságrenddel nagyobb. Ez viszont olyan termelési sebességet és mennyiséget jelent, amit sok folyamat nem bír el. A kobaltforrás tökéletesen automatizálható, állandó műszaki felügyeletet sem igényel, ami az elektrongyorsítóknál természetesen elképzelhetetlen.

Ezeknek az adottságoknak tudható be, hogy a légmentesen lezárt csomagolásban elhelyezett egyszerhasználatos orvosi segédeszközök sterilezésére vagy élelmiszerek tartósítására többnyire a kobaltforrás gamma-sugárzását használják, míg műanyagok sugárzásos átalakítására az elektronsugárzás jön számításba.

A sugárforrások újabb fejlődése

Az ipari kobaltforrások felépítésében nem következtek be alapvető műszaki változások az elmúlt években. A legelterjedtebb és legkiforottabbnak tekintett ipari sterilező kobaltforrásokat továbbra is az Atomic Energy of Canada Ltd. gyártja, egységcsomagokkal, léptetős szállítórendszerrel, a forrás körül többszörös elvezetéssel. A korábbi létesítményekkel összehasonlítva az anyagmozgató rendszer valamelyest egyszerűsödött, még némileg a sugárkihasználás rovására is. Több ország, így a Szovjetunió és az NDK, maga fejlesztett ki kobaltforrásokat, hozzájuk tartozó anyagmozgató rendszerrel együtt.

Az elektrongyorsítók területén szembeszökőbb a változás. Az elektrongyorsítók alapvető adata, a csúcsfeszültség, illetve az elektronok maximális energiája, arányos a sugárzás behatolási mélységével. Ezzel függ össze, hogy a korszerű elektrongyorsítók két jól elhatárolt csoportra oszthatók. Mintegy 0,5 MeV energiáig, főleg felületkezelési célokra, olyan elektrongyorsítókat hoznak forgalomba, amelyeket gyárilag ellátnak ólomlemez

* Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest

1. táblázat

Ólomlemez sugárvédelmű elektrongyorsítók

Gyártmány	Maximális energia, MeV	Behatolás, mm víz
Electrocurtain	0,3	0,3
ICT	0,35	0,4
Dynamitron	0,5	0,8
Auróra*	0 5	0,8
Elektron III.*	0,7	1,4

* A Jefremov Intézet, Leningrád, terméke

2. táblázat

Betonépületben elhelyezendő elektrongyorsítók

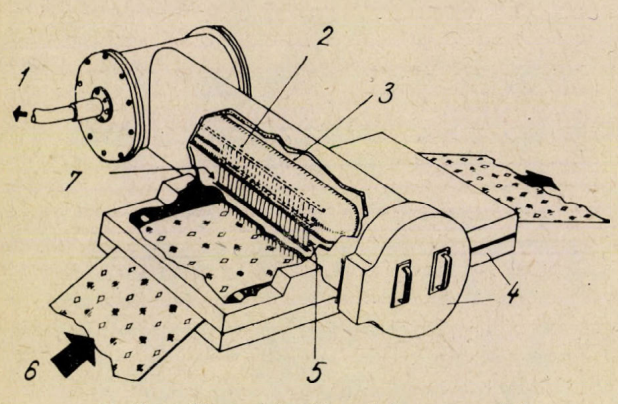
Gyártmány	Maximális energia, MeV	Behatolás, mm víz	Teljesítmény, kW
ELV*			
ILU-6*	1,8	6	20—40
ICT	2,5	8	75
Dynamitron	4	13	200

* A Magfizikai Intézet, Novoszibirszk, terméke

biológiai védelemmel és így közvetlenül beilleszthetők a termelési vonalakba (1. táblázat). Egy ilyen komplett elektrongyorsító egység ára 200—500 ezer dollár vagy rubel. Az utóbbi évek fejlesztése a hosszú katódos rendszer, amelyben a széles sugármezőt nem eltérítéssel és pásztázással, hanem „elektron-függönnyel„ állítják elő (1. ábra). A berendezés helyigénye ezáltal néhány négyzetméterre csökken, nemcsak a hosszú kemencéknél, hanem még az ibolyántúli lámpasornál is kisebb és a sugárvédelemhez alig kell több egy egyszerű ólomcsőnél.

A több MeV energiájú berendezések már méteres falú betonépítményt igényelnek, bár egyes vállalatok előnyben részesítik a föld alatti telepítést. A 2. táblázatban felsorolt elektrongyorsítók nagy üzembiztonságú és jó hatásfokú berendezések; alkalmazásuk korlátja a sugárzás behatolási mélysége (3,3 mm/MeV vízben). Ezért említésre méltó, hogy — egyelőre legalábbis egy típusnál — sikerült 4 MeV-ig növelni a maximális energiát. A teljesítmény 100—200 kW-ra való emelése, ami szintén újabb fejlemény, nem aknázható ki minden területen: teljes kihasználása esetenként száz kilométer/óránál nagyobb termékmozgatási sebességet igényelne, gyakori termékváltás esetén pedig a nagy teljesítmény sok állásidőt okoz. A legtöbb alkalmazásban a 10—50 kW-os egységek váltak be a legjobban. A gyorsítók ára 400—800 ezer dollár vagy rubel.

A sugártechnikában alkalmazott legnagyobb energiák — 4 és 12 MeV között — a lineáris gyorsítók birodalmába tartoznak. Ezek az orvosi, anyagvizsgálati és egyéb célokra is alkalmazott berendezések ma már üzembiztosak, de bonyolultsági fokuk nagyobb és energiahasznosításuk roszszabb, mint az 1. és 2. táblázatban ismertetetteké. Míg a 4 MeV-ig terjedő energiaövezet gyorsítóit általában csak amerikai és szovjet cégek szállítják, a lineáris gyorsítókat angol, francia és más cégek is ajánlják.



1. ábra. Hosszú katódos elektrongyorsító

1 feszültségforrás felé; *2* hosszú katód; *3* sugárnyaláb-vezérlés; *4* sugárvédelem; *5* elektronfüggöny; *6* szövet- vagy fóliabemenet; *7* sugárkilépő ablak

Ipari sugárzásos eljárások

A sugársterilezés

Az orvosi segédeszközök sugárzásos sterilezése jelenleg az egyik legnagyobb gazdasági jelentőségű sugárzásos eljárás.

A hőre érzékeny anyagok ipari sterilezésére ma lényegében két eljárás ismeretes: a gázzal (túlnyomóan etilén-oxiddal) és a nagyenergiájú sugárzással (túlnyomóan automatikus kobaltforrásokkal) végzett sterilezés. A hőre érzékeny anyagokhoz tartoznak többségükben a biológiai eredetű anyagok, valamint az egyszerhasználatos orvosi segédeszközök. Ipari szempontból az utóbbi terület a jelentősebb: nemcsak a biztonságosan steril kórházi eszközök igénye indokolja fejlesztését, hanem a kórházi segédszemélyzet növekvő túlterheltsége is.

Az egyszerhasználatos orvosi segédeszközök többségét ma még etilén-oxiddal sterilezik, a sugárzásos sterilezés azonban sokkal gyorsabban fejlődik és előrelátható, hogy belátható időn belül ki fogja szorítani a gázsterilezést. Az Egyesült Államokban például három-négy éve még csak 10—15 sugársterilező üzem működött, míg jelenleg 60—80-ra becsülik a számukat. A sugársterilezési kapacitás 3 év alatt 130%-kal nőtt és új, jelentősebb gázsterilező üzemet már nem is építenek.

A sugársterilezés terjedésének egyik oka az árviszonyokban bekövetkezett változás: az etilénoxid világpiaci ára 1973 óta háromszorosára emelkedett, ugyanakkor az elektronsugárzásé nagyobb és korszerűbb gyorsítók révén csökkent, a kobaltsugárzásé pedig alig változott. Miután azonban a sterilezési költség a késztermék árának 5%-át sem éri el, ez feltehetőleg nem a legfontosabb tényező.

A sugárzás által nyújtott biztonságot egyetlen más sterilezési eljárás sem éri el. Mindenekelőtt azért, mert a sugárzásos sterilezés az egyetlen

mkl

3. táblázat

A sterilezési eljárások során ellenőrzendő tényezők

Tényező	Autoklávos kezelés	γ-sugárzás	Etilén-oxid gáz
Idő	igen	igen	igen
Hőmérséklet	igen	nem	igen
Nyomás	igen	nem	igen
Vákuum	igen	nem	igen
Koncentráció (diffúzió)	(igen)	nem	igen
Csomagolás	igen	nem	igen
Nedvesség	nem	nem	igen

folytonos üzemű, teljesen automatizálható sterilezési eljárás. A 3. táblázatban bemutatjuk, hogy melyik sterilezési eljárásban hányféle paraméter ellenőrzendő. Ahány paraméter, annyi hibaforrás. A kobaltforrással működő automatikus sterilező üzemekben elegendő a sugárzás idejét, vagyis a sebességet megválasztani. Így azután a sugársterilező üzemekben eltekinthetnek a gőz- és gázsterilezésnél használatos sterilitási próbáktól is. Nyilvánvalóan értelmetlen a szúrópróba jellegű sterilitás-vizsgálat, ha annak valószínűsége, hogy a sterilezett termékben egyetlen életképes spórát találjanak, egy a százmillióhoz. Ehelyett sugárzásindikátorral ellenőrzik, hogy átesett-e a termék a besugárzási folyamaton. A hermetikusan lezárt, sugársterilezett termék fertőzöttségének veszélye sokkal kisebb, mint a fertőzési veszély a csomagolás kinyitása és a felhasználás közötti időben, akár a leghigiénikusabb kórházi körülmények között is.

Az etilén-oxidos sterilezés legnagyobb hátránya a gáz mérges és robbanásveszélyes volta. Egyre inkább korlátozzák a termékben maradó etilén-oxid gáz megengedett mennyiségét, egyre szigorúbb munkavédelmi rendelkezéseket vezetnek be és a sterilezési folyamat után a szabadba áramoltatott vagy elnyeletett gáz környezetszennyezése is gondot okoz.

A sugársterilezés további térhódítása összefügg a megfelelő, nem sugárérzékeny műanyagok kidolgozásával. A polisztirol, a jól stabilizált polietilén, a legtöbb gumifajta nem jelent problémát. A PVC már különleges stabilizátorokat igényel, a sugársterilezhető polipropilén pedig még nincs megfelelő választékban a piacon.

Polimerek térhálósítása

A sugárzás szorosabban vett vegyipari alkalmazásai közül a legnagyobb jelentőségű a polimerek térhálósítása. Polietilén és az etilén-kopolimerek közvetlenül is térhálósíthatók nagy energiájú sugárzással, míg PVC és egyes más polimerek térhálósításához többfunkciós monomereket kell adalékolni. A térhálósítás növeli a polimerek hőállóságát, lehetővé teszi hőre zsugorodó termékek előállítását és javít bizonyos egyéb tulajdonságokat, így a feszültségi repedezésállóságot és a nagyfeszültségű alkalmazásokban a feszültségstabilitást.

Csomagolóanyagok

A vékony élelmiszercsomagoló zsugorfóliák képezik jelenleg a sugárzás egyik legnagyobb egyedi felhasználását. Lényegében a teljes világtermelés egyetlen nagyvállalat, a Grace-Cryovac kezében van, bár a közeljövőben várható több versenytárs megjelenése a piacon. A Cryovac vállalat 50 elektrongyorsítóval, csaknem 1 MW összteljesítménnyel térhálósít polietilén csomagolófóliát; a teljes termelést évi 300 millió dollárra becsülik.

Ismeretes, hogy zsugorfólia készíthető térhálósítatlan polietilénből és Saranból (polivinilidén-kloridból) is. A térhálós polietilén ezeknél nagyobb mértékben zsugorodik és a zsugorításnál nem áll fenn az olvadás veszélye, ezért vékonyabb fólia alkalmazható. Az élelmiszerekkel közvetlenül érintkezésbe kerülő csomagolás céljára szívesebben használják a polivinilidén-kloridnál és jobb a hidegállósága is. Fő felhasználási területe ezért a fagyasztott baromfi és húscsomagolás.

Az utóbbi években terjed a vastagabb (0,1 miliméteres) polietilén zsugor csomagolófóliák, sőt a nem-zsugor csomagolófóliák térhálósítása is. Az előállítók szerint a vastagságmegtakarítás maga kifizetődővé teszi a besugárzást. A térhálósítás ugyanis ma már nem okoz akkora költségtöbbletet, mint sokan hinnék, különösen, ha a besugárzandó termék geometriája lehetővé teszi az olcsó üzemű gyorsítók alkalmazását és a jó sugárkihasználást. A hazánkban is használatos Cryovac XL térhálós polietilén csomagoló zsugorfólia térhálóssági foka például saját méréseink szerint 28—29%. Ez a térhálósság mintegy 10^5 Gy elnyelt dózis hatására jön létre. Mivel 1 Gy = 1 J/kg, 1 kWh sugárenergiával elméletileg 36 kg fólia, 50% sugárhasznosítást feltételezve pedig 18 kg fólia térhálósítható. Ha a sugárenergia költsége 1 *S*/kWh, ez kilogrammonként 5,6 cent költségtöbbletet jelent, ami a fóliaárnak mintegy 4%-a.

Polietilén-csövek

A sugárzással térhálósított polietilén nem folyik el a kristályos olvadáspont felett sem, továbbá igen jó a feszültségi repedezésállósága. Ugyanakkor meleg állapotban könnyen hajlítható, alakítható. Ezek a tulajdonságok előnyössé teszik felhasználását forróvíz-vezetékek előállítására; a nyugateurópai üzemi és a szovjet kísérleti üzemi termelés tanúságai szerint versenyképes a polipropilénnel és a kémiailag térhálósított, nagy sűrűségű polietilénnel.

Az egyéb polietilén-csövek, például az öntöző csővezetékek térhálósítását a sugárzás árának rohamos csökkenése tette lehetővé. Egy amerikai öntözőrendszer forgalmazó vállalat 1,5 MeV-es gyorsítójával 500 m/min sebességgel térhálósítja az öntözőcsöveket [7]. A vállalat nyilatkozata szerint a térhálósítás költségmegtakarítást jelent, mert a korábbihoz képest 8%-kal olcsóbb alapanyagot használhat, míg a sugárzás a termék árának csak 5%-át teszi ki. A térhálósítás ezenfelül csökkenti az extrudálás által bevitt feszültségeket és főleg javítja a feszültségi repedezésállóságot, úgy hogy az előállító 5 éves garanciát adhat az

mkl

ilyen jellegű meghibásodásokra, az egyébként szokásos 2 év helyett.

A vastagfalú polietilén-csövek térhálósítása nagy volumenű eljárás, szűk termékválasztékkal, ami kevés állásidőt jelent. Ennek tudható be, hogy feltehetőleg erre a célra használják a világ legnagyobb, 150—200 kW teljesítményű gyorsítóit.

Zsugorcsövek

A hő hatására zsugorodó csövek a hírközlő és villamosipar fontos szerelési anyagai; felhasználásuk terjed az építőiparban és a vegyiparban is. Előállításukkal és a térhálósítás folyamatával korábbi közleményeinkben foglalkoztunk [4, 8]. Az extrudált polietilén és etilén kopolimer csövet nagyenergiájú sugárzással térhálósítják, majd melegen feltágítják és lehűtik. Tárolása ebben a formában történik. Felhasználáskor, melegítés hatására, ismét visszanyeri extrudálási méretét, illetve rásimul a beléhelyezett munkadarabra.

A zsugorcsöveket kizárólag nagy energiájú sugárzással állítják elő, míg a zsugor-idomdarabokat általában kémiailag térhálósítják. A zsugorcső-előállító ipar termelési volumenben hasonló a zsugorfólia iparhoz. A világtermelés jelentős részben két amerikai vállalat, a Raychem és az ECC kezében van.

Huzalok és kábelek szigetelése

A huzalok és kábelek műanyagszigetelésének térhálósítása növeli a hőállóságot, átütési szilárdságot; lehetővé teszi vékonyabb szigetelőréteg alkalmazását, ezáltal csökkenthető a készülékek, telefonközpontok stb. helyigénye.

A szigetelések térhálósítása végezhető kémiailag, peroxid adalékokkal vagy sugárzással; a vékony huzalok szigetelését általában sugárzással térhálósítják. Egyes vélemények szerint atomreaktorokban és egyéb különösen kényes alkalmazásokban ez a szigetelés nyújtja a legnagyobb biztonságot.

A zsugorfóliával és zsugorcsövekkel ellentétben, a térhálósított huzalszigetelésekről nehéz megbízható gazdasági adatokhoz jutni. Egyrészt több kis és középvállalat forgalmaz sugárzással térhálósított szigetelésű huzalokat, másrészt a legtöbb nagyvállalat, amely kábelekkel és huzalokkal foglalkozik, rendelkezik saját elektrongyorsítókkal és térhálósítási technológiával, így pl. a Western Electric, ITT, Bell Telephon, Siemens. A leggyorsabb a fejlődés Japánban, ahol 12 kábelgyár üzemeltet (összesen 30) elektrongyorsítót. A CsSzSzK-ban 1980 végére tervezik a vékony falú szilikon huzalszigetelés ipari térhálósítását. Egyes vélemények szerint a világon jelenleg beépített összes elektrongyorsító teljesítménynek harmadát vagy negyedét huzalok és kábelek szigetelésének térhálósítására használják. A térhálósított szigetelésnek több mint 40%-a polietilén, közel 40%-a PVC, a maradék főleg szilikon, klórszulfonált polietilén, etilén-propilén-kaucsuk és fluor-polimer. A huzalokat több rétegben egymás alatt, vagy nyolcasok alakjában keresztezve teszik ki az elektrongyorsító sugárnyalábjának, így biztosítva a lehetőség szerint egyenletes besugárzást.

Az NDK-ban üzemi, másutt kísérleti üzemi szinten térhálósítják sugárzással a közép- és nagyfeszültségű kábelek polietilén szigetelését. Itt a kábelek merevsége következtében nem célszerű a többszörös elvezetés; az egyenletes besugárzás érdekében több elektrongyorsítóval, vagy a sugárnyaláb egy részének mágneses eltérítésével, vagy pedig a kábeldobok forgatásával több oldalról kell a besugárzást végezni. A 20 és 138 kV közötti közép- illetve nagyfeszültségű kábelek optimális szigetelésének kérdése még nincs lezárva: a feszültségstabilizált, a kémiailag térhálósított és a sugárzással térhálósított polietilénnek egyaránt vannak hívei.

Polietilén hab

Gyorsan fejlődő, bár még viszonylag kis piac a térhálós polietilén hab. A forgalomba kerülő habosított polietilénnek mintegy negyedrészét készítik sugárzásos térhálósítással. Az eljárás előnye, hogy egyenletes, zárt pórusú terméket ad és hogy folyamatos üzemű. Az eljárást Japánban dolgozták ki.

Felületkezelés

Ez az alkalmazási terület sok iparágat érint: a fémfeldolgozó ipart, a faipart, a textilipart, a papírfeldolgozó és nyomdaipart és más iparágakat. A konkrét technológiák különbözősége ellenére, néhány közös vonás indokolja az együttes tárgyalást.

A felületbevonó anyagok, festékek és lakkok, többnyire oldószeresek. Keményítésük az oldószer elpárologtatásával történik, ehhez pedig nagy mennyiségű hőre és a termelési sebességgel arányos hosszúságú — néha 50 métert is elérő — kemencére van szükség. A hő egy része elkerülhetetlenül a bevonandó anyag fűtésére fordítódik; az elpárologtatott oldószer szennyezi a környezetet; a hosszú kemencék indítási ideje nagy és egyidejűleg nagy anyagmennyiség tartózkodik bennük, ami nehezíti a termékváltást; a leállás vagy egyéb üzemzavar okozta szenesedés pedig körülményes tisztítást igényel — hogy csak néhány hátrányos körülményt említsünk.

A sugárzásos keményítéshez oldószermentes, polimerizációs festékeket és lakkokat használnak. Ezek ára magasabb a hagyományosokénál, egyéb vonatkozásokban azonban előnyökkel jár a sugárzásos technológia: a hatalmas kemencék helyett néhány négyzetméter helyigényű, egyszerűen kezelhető sugárforrásokra van szükség, a bruttó energiamegtakarítás tíztől-százszoros, stb. Hasonló előnyei vannak az ibolyántúli sugárzással történő keményítésnek is. A festék ára ebben az esetben még magasabb, részben mivel iniciátort is alkalmazni kell, részben mert az ibolyántúli sugárzás a monomerek vonatkozásában igényesebb.

Az ibolyántúli sugárforrás egyszerűbb, a beruházási igénye kisebb, ezért átlátszó, vékony rétegek keményítésénél gyakran előnyben részesítik az elektrongyorsítókkal szemben. Ha azonban átlátszatlan festékrétegekről, vékony fémrétegek ojtásos kopolimerizáció jellegű laminálásáról vagy pl. bolyhoknak, durvító részecskéknek valamely alaprétegre való felragasztásáról van szó, a néhány

áz keV energiájú elektrongyorsítók egyedülálló chnológiai előnyöket nyújtanak. Amint az 1. tábzatban látható, a felületkezelő (0,7 MeV alatti ıergiájú) elektrongyorsítók sugárzásának behatoi mélysége csekély, sugárvédelme külön építkeés nélkül megoldható, a berendezés egyszerűen eilleszthető a termelési vonalba. Az ilyen típusú erendezéseknek még a beruházási és építkezési ténye is kisebb, mint a hagyományos kemencéké.

Elektronsugaras felületkikészítést alkalmaznak elenleg Japánban és Nyugat-Európában, az ún. 'ord-eljárásban, fémtekercsek, autó és motorkékpár karosszéria elemek lakkozására, továbbá ABS műszerfalak és polipropilén ajtólemezek beonására. Több vállalat forgalmaz sugárzással észített fém- műanyag laminátokat, köztük az NPO Plasztik, Moszkva is. A felületkezelés jellegű ljárások közül jelenleg talán a legnagyobb sikerıek a nyomtatott áramkörök készítésére szolgáló ıőálló, hajlékony folírozott lemez előállítást tarták. A textiliparban tartós kikészítésre, égésgátlók ögzítésére használják a sugárkezelést, többnyire isebb vállalatok; a textilipari felhasználások pioírja, a Deering-Millikan sugárkezelő, már nem izemel.

A sugárzásos felületkezelés további terjedése elsősorban a sugárzással keményíthető festékek és lakkok választékának bővülésétől függ.

Gumiipar

A kaucsuk sugárzásos vulkanizálására irányuló kísérletek legalább húsz éve folynak, iparilag hasznos eredményre azonban csak egyes különleges termékek előállításánál vezettek, ahol a költség másodrangú szerepet játszik. A tömegtermelésben, mindenekelőtt az abroncselőállításban a sugárzás nem tudott gyökeret verni, mivel a termék nem bírta el a nagy vulkanizálási dózis (mintegy 500 kGy) költségét.

A Firestone vállalat más oldalról közelítette meg a kérdést: a sugárzást az abroncs egyes építőelemeinek elővulkanizálására használja. A gumiabroncs ugyanis sok elemből épül fel, amelyeknek meg kell tartaniuk alakjukat és méretüket az abroncs építése és a készrevulkanizálás folyamán. Ez egyes esetekben — mindenekelőtt a radiálabroncsok gyártásában — komoly problémát jelent. Bizonyos műgumi elemeknek nincs megfelelő „zöld szilárdsága": ennek következtében elvékonyodnak, elcsúsznak az építés, vagy kifolynak a készrevulkanizálás alatt.

A sugárzásos elővulkanizálás finomabban szabályozható, mint a termikus elővulkanizálás és egyenletes elővulkanizálást tesz lehetővé, míg az előzetes hőkezelés többnyire főleg a felületi réteget érinti. Megtakarítást tesz lehetővé a kaucsuk- és poliamid-felhasználásban, ezenfelül — ami talán legfontosabb előnye — olcsóbb szintetikus kaucsuk alkalmazható természetes kaucsuk helyett.

Az elővulkanizálási eljárást a 2. Nemzetközi Sugárkezelési Konferencián ismertették. Gazdasági adatokat nem közöltek, egyes vélemények szerint azonban az eljárás két év alatt a sugárzás egyik legjelentősebb alkalmazásává vált.

Polimerizáció

Bár sok iparilag jelentős sugárkémiai eljárás — így a lakk-keményítés is — lényegében polimerizáció, a szűkebb értelemben vett polimerizációs eljárásokban a nagy energiájú sugárzás még alig terjedt el. Az USA-ban a Neutron Products vállalat állít elő sugárzással közelebbről meg nem nevezett műanyagokat; Japánban tetrafluor-etilén és propilén sugárzásos kopolimerizálásával viszonylag olcsó fluor-elasztomert készítenek. Ezekben az eljárásokban kobalt-60 a sugárforrás.

A műanyagban visszamaradó monomer mennyiségét korlátozó, szigorú egészségügyi rendelkezések hívták életre az ún. „LOMO" eljárást: a kész polimert elektronsugárzással, viszonylag alacsony (mintegy 2 kGy) dózissal besugározzák, aminek következtében pl. sztirol—akril-nitril kopolimerben a maradék akril-nitril mennyisége egy tizedére csökken.

Japánban ipari eljárássá fejlesztették az enzimek polimer matrixba zárását sugárzásos polimerizáció útján. Az etilén és az etilén-oxid sugárzásos polimerizációját, — úgy tűnik — nem dolgozták ki ipari szintig.

Ojtásos kopolimerizáció

Az ojtásos kopolimerizáció tanulmányozását nagy energiájú sugárzással kezdték, a nagyméretű ipari megvalósítást azonban kémiai iniciátorokkal végezték el. A sugárzásos eljárások ipari sikere szerény: az USA-ban különleges, polietilén-akrilsav ojtványokat használnak miniatűr akkumulátor szeparátorok céljára, Franciaországban az ojtott polietilénből, alumínium-fóliára dolgozva, csomagolóanyagot gyártanak. Minden valószínűség szerint még sok helyen folyik hasonló kis volumenű, de jól jövedelmező eljárás. Nem szabad arról sem elfeledkezni, hogy olyan jelentős eljárások, mint pl. a PVC sugárzásos térhálósítása lényegében ojtásos kopolimerizáción alapulnak.

Ide tartozik a fa—műanyag kombinációk előállítása is, amire vitathatalanul a legjobb eljárás a sugárkezelés. A fejlődés gátja a monomer magas — és egyre emelkedő — ára; a sugárkezelés költsége csak néhány százaléka a teljes termelési költségnek. Jelenleg 3000 tonnára tehető az évi termelés. A legfontosabb termék a különleges minőségű parketta; a sugárforrás kobalt-60.

Élelmiszeripar

Nem a vegyiparhoz tartozik, de szintén a sugárzásos technológiák fejlődésének függvénye az élelmiszerek sugárzásos tartósítása. Ma még csak néhány helyen végeznek üzemi jellegű termelést: így pl. Japánban, ahol a világ legnagyobb méretű kobalt-60 besugárzó állomását havi 10 ezer tonna kapacitással burgonya csírázásgátlására használják.

A fő nehézség az, hogy az élelmiszertermelés szezonjellegű és nagy területről kell összegyűjteni a tartósítandó élelmiszert, így nehéz gazdaságosan kihasználni a sugárforrásokat; továbbá az egészségügyi engedélyezés hosszadalmas és körülményes.

A hazai helyzet

A sugárzásos eljárások beruházás-igényesek: mindenütt szükség van olyan többcélú laboratóriumi és kísérleti üzemi forrásokra, amelyeken az új technológiák kidolgozhatók és kipróbálhatók. Hazánkban ezt a feladatot elsősorban az MTA Izotóp Intézetének $3 \cdot 10^{16}$ Bq aktivitású kobaltforrása és a Műanyagipari Kutató Intézet 2 MeV, 400 W-os elektrongyorsítója töltötte és tölti be.

Gazdaságos ipari termelés viszont csak egycélú, a feladat „testére szabott" forrásokkal végezhető. Ebben a vonatkozásban hazánkban az elmúlt évek fordulatot hoztak. 1977-ben kezdett termelni a MEDICOR gyár debreceni sugársterilező üzeme, amely egyike a legkorszerűbbeknek a világon, 1979 elejére pedig elkészült a Villamosszigetelő és Műanyaggyár zsugorcső és zsugortermék előállító üzeme, amely a szocialista országok egyik első ipari termelő jellegű sugárkémiai létesítménye. Mindkét üzem sokéves hazai kutató-fejlesztő tevékenység eredménye. Tapasztalataikkal kétségkívül elő fogják segíteni a sugárzásos technológiák terjedését hazánkban.

Értékelés és perspektívák

Kíséreljük meg felmérni, hogy a sugárkezeléssel kapcsolatos remények közül melyek voltak illúziók és melyek nyújtanak reális perspektívát.

Amint láttuk, a kemonukleáris reaktorok építése egyelőre lekerült a napirendről. Semmi jel nem mutat arra sem, hogy a reaktor üzeméhez kapcsolható sugárforrások ebben az évszázadban gazdaságos ipari megvalósításig jutnának el.

A reaktorüzemtől független, egycélú sugárforrások felhasználása ezzel szemben gyorsan fejlődik. Tanulságos a fejlődés elemzése.

A jelenleg működő és ezen belül az újabban üzembehelyezett sugárforrások túlnyomó része a műanyagipart érinti. A műanyagokban a sugárzás hatására végbemenő változások létrehozását célzó sugárkezelés az ipar különféle ágazataiban meghonosodott és terjed. A fejlődés nem új elméleti felismeréseken alapul; a sugársterilezés, az etilén-polimerek és PVC térhálósítása, a bevonatkeményítés kémiája évek óta lényegében ismert, bár az alapfolyamatokra vonatkozó ismereteinkben még mindíg sok a fehér folt. Jelenleg annak a piacnak a kiszélesítése folyik, amelyet egyes vállalatok az úttörők bátorságával — és tegyük hozzá, nem kis haszonnal — feltártak.

A nagy volumenű műanyagfelhasználó iparágakban (csomagolóanyagipar, huzalszigetelés, felületkikészítés) a besugárzott termékek termelési értéke jelentős, a fejlődésük üteme a bázisipar fejlődésének sokszorosa, százalékos részesedésük azonban még mindíg csekély. A szerveskémiai és műanyag-alapanyag előállító iparba pedig eddig egyáltalában nem sikerült betörni a sugárzásos technológiákkal. Az egyetlen szervesvegyipari sugárkémiai szintézist, a Dow-féle etilbromid-szintézist leállították.

Általánosságban megállapítható, hogy a sugárzás árának csökkenése — tehát pl. az a tény, hogy egy adott gyökkoncentráció olcsóbban biztosítható sugárzással, mint kémiai iniciátorokkal — ö magában még nem ösztönzi a vállalatokat a sugázásos eljárásra való áttérésre. Különösen akk nem, ha jelen technológiájukkal meg vannak el gedve. A sugárzás vagy az annak megfelelő veg szeres kezelés költsége ugyanis a késztermék ár nak mindenképpen csak kis részét teszi ki. A nag energiájú sugárzáshoz továbbra is elsősorba akkor folyamodnak, ha sajátos előnyöket biztosí ha a termék másképpen nem állítható elő azon minőségben, vagy ha a környezetvédelem, munk védelem, energia és helytakarékosság, nagyob termelési sebesség vagy egyéb okok indokolják E tényezők közül is fokozott súlya lesz a jövőbe a sugárforrás energiatakarékos és nem szennyez jellegének.

A fejlődés várható irányai

Fejlődés az alkalmazásban

A sugárkémiai ipar fejlődésének bizonyos vonásai előreláthatók, így a sugársterilezés, valamint térhálósító és a felületkezelő ipar rendkívül gyors növekedése. A sugárzásos élelmiszertartósítás várható előretörése a 80-as években a hatalmas termékmennyiség miatt vissza fog hatni a sugárkémiai iparra.

A kutatás-fejlesztési stádiumban lévő eljárások közül nagy az érdeklődés a környezetvédelmi alkalmazások iránt. Ilyen például a sugárzásos ózongenerátor, amely az ivóvíztisztításban, a textil- és papíriparban a klórt lenne hivatva helyettesíteni. Japán kutatók a kohóipar füstgázait igyekeznek a kén-dioxidtól és a nitrogén-oxidtól megszabadítani sugárkezelés útján. A szennyvizek közvetlen sugárkezelése is perspektivikus, az „ember — szennyvíz — takarmány — haszonállat — élelmiszer—ember" ciklusban kialakuló fertőzési ciklus megszakítása céljából. Hasonlóan nagy lehetőségeket kínál az ipari szennyvizek kezelése.

A sugárzásos iniciálás távlatilag előnyösebbnek látszik a kémiai iniciálásnál az exoterm láncreakciók sebességének, biztonságának növelése vonatkozásában. Leginkább kecsegtetőnek tűnnek a polimerizációs és klórozási reakciók, valamint vastag poliészter formatestek keményítése.

Gyenge pont: a technológia

A sugárzásos ipar termékeinek jelentős része ma még kezdetleges technológiával, nem kielégítő folyamatszabályozással készül. (Vannak persze kivételek, pl. az automatikus sugársterilezés és feltehetőleg a térhálós csomagoló fólia.) Sok besugárzó üzemben nem ismerik a dózis és a hőmérséklet térbeli és időbeli eloszlását a termékben; a sugárkezelést nem menetközben, elektromos és dózis paraméterekkel, hanem a termék utólagos, néha csak kvalitatív vizsgálatával ellenőrzik. A legtöbb eljárásban csak töredékét hasznosítják a sugárforrás névleges teljesítményének.

A sugárzásos technológiák kezdetlegessége részben az ipar fiatal voltára, részben a besugárzott termékek sokféleségére vezethető vissza. A különleges termékek által biztosított extraprofit sem

hatott ösztönzőleg a technológiai fejlesztésre; a sugárzás terén úttörő Raychem vállalat alelnöke szerint „klasszikus árképzést" alkalmaztak: „annyit kértek, amennyit a termék a felhasználónak megér".

A probléma a sugárforrás megválasztásánál kezdődik. Amint láttuk, a sugárzás energiája meghatározza a behatolási mélységet illetve a mélységi dóziseloszlást. Izotópforrásoknál az energia adva van, az elektrongyorsítóké is csak szűk (például 1 : 2) határok között változtatható. A nagyobb energiájú gyorsítók üzeme és sugárvédelme drágább; vékony termékek csak többszörös rétegben sugározhatók át velük gazdaságosan. Túl kis energiájú gyorsítókkal viszont egyáltalában nem valósítható meg vastag termékekben az egyenletes dóziseloszlás, ami a jó minőség előfeltétele lenne.

Más jellegű, kevésbé kézenfekvő problémát okoz a korszerű elektrongyorsítók egyre növekvő teljesítménye. Jelenleg a világ legnagyobb ipari elektrongyorsítójának teljesítménye 200 kW, de elvileg megoldott ennél nagyobb gyorsítók építése is. Mennél nagyobb a gyorsító egység, elméletileg annál olcsóbb 1 kWh sugárenergia. Ekkora gyorsítók azonban nem használhatók ki mindig gazdaságosan. Ha például a zsugorfóliákkal kapcsolatban említett számpéldából indulunk ki és 18 kg terméket számolunk 1 kWh sugárenergiára, a 200 kW-os gyorsító sugárkilépő ablaka alatt óránként 3,6 tonna terméket kell elvezetni. Ez folyamatos üzemben évi 28 ezer tonna.

Még bonyolultabb a helyzet, ha az üzemnek széles termékválaszték-spektrumot kell előállítani. A zsugorcső-gyárak például többszáz-féle terméket ajánlanak, a különféle méretek, színek, alapanyagok, égésgátolt és egyéb speciális változatok figyelembevételével. Nyilvánvaló, hogy nagy gyorsítóteljesítmény és kis egyedi termékmennyiség esetén nehéz elfogadható arányban tartani a holtidőt és a tényleges üzemidőt. A nagy teljesítményű gyorsítók esetében nagyobb problémát okoz a keletkező hő elvezetése is, több az indulási és leállási anyagveszteség, stb. A sugárkémiai ipar további fejlődése szempontjából kétségkívül fokozott jelentősége van a technológiai-fejlesztési jellegű kutatásoknak.

A technológiai kutatások mellett a hangsúly az alkalmazott polimerkémiai kutatásokon van: a térhálósítandó polimerek recepturáinak összeállításán, a sugárzásra keményedő lakkok választékának kidolgozásán, stb. Mindez ma még az úttörő vállalatok féltve őrzött know-how-ját képezi.

A sugárforrások fejlesztése

A sugársterilezési ipar fejlődése már most azzal fenyeget, hogy a világ kobalt-60 termelése nem lesz képes kielégíteni az igényeket. Az élelmiszeripari és környezetvédelmi alkalmazások felfutása esetén ez a helyzet óhatatlanul bekövetkezik. Az egyetlen izotóp-forrás, amely az ipar számára a kobalt-60-on kívül számításba jön, a ^{137}Cs. Sugárzása a kobalt-60 gamma-sugárzásához hasonló, de kisebb energiája miatt egyszerűbb a sugárvédelme. Kiégett fűtőelemekből állítható elő, tehát elvileg olcsó lenne, a műszaki nehézségek miatt mégis egyelőre jelentéktelen a termelése. Nagybani előállítása az atomtechnika legvitatottabb problémájától, a kiégett fűtőelemek feldolgozásától függ, így a 90-es évek előtt aligha kerül számottevő mennyiségben a piacra.

Nagy áthatolóképességű sugárzás létrehozására a másik lehetőség: röntgensugárzás előállítása elektrongyorsítókkal az elektronok nehézfém céltárgyban való lefékezése útján. A röntgensugárzás előállításának hatásfoka azonban erősen függ az elektronok energiájától: arany céltárgy esetén 2 MeV-es gyorsítóval 7,3%, 4 MeV-en 13,5 és csak 8 MeV-en éri el a 24%-ot [9]. Ebben az energiatartományban viszont jelenleg még nincs jó energiahasznosítással működő gyorsító. A 8 MeV, vagy nagyobb energiájú, jó energiahasznosítású elektrongyorsítók kifejlesztése gazdaságossá tehetné a röntgensugárzás előállítását és egyben, a nagyobb behatolási mélység révén, az elektronsugárzás alkalmazási területét is kiterjesztené.

A kézirat beérkezett: 1979. máj. 5.

IRODALOM

[1] *Hardy Gy.:* Magy. Kém. Lapja. *17*, 52 (1962).
[2] *Dobó J.:* Magy. Kém. Lapja. *22*, 293 (1967).
[3] *Dobó J.:* Magy Kém. Lapja. *27*, 497 (1972).
[4] *Dobó J.:* Izotóptechnika. *8*, 79 (1972).
[5] *Silverman, J.—Van Dyken, A. R.* (szerk.): Transactions of the First International Meeting of Radiation Processing; Radiat. Phys. and Chem. *9*, 1—6.
[6] Transactions of the Second International Meeting of Radiation Processing; Radiat. Phys. and Chem. s. a. szám (1977).
[7] Mod. Plastics International. *9*, 54 (1979).
[8] *Kálmán I.—Dobó J.:* Műanyag és Gumi. *11*, 356 (1977).
[9] *Dobó J.:* Gyakorlati sugárkémia. Budapest, Műszaki Könyvkiadó 1967.

РЕЗЮМЕ

Применение в промышленности излучений высоких энергий развивается намного быстрее среднего роста промышленности. Большинство промышленных применений связано с производством или модификацией пластмасс. В настоящее время в Венгрии работают два источника в промышленности: один на заводе «Медикор» при радиационной стерилизации, а другой на заводе Электрических изоляторов и Пластмасс при производстве термоусаживаемых трубок. В будущем ожидается особенно большое развитие в отраслях по радиационной стерилизации, пространственному сшиванию и обработке поверхностей.

SUMMARY

The growth rate of the industrial application of high energy radiation exceeds by far the average increase of the industry. Most applications are connected with the production or transformation of plastics. In Hungary, two industrial irradiation facilities exist: the facility for radiation sterilization of Medicor Works and that for heat shrinkables of the Electrial Insulation and Plastics Works. In the years coming, especially rapid development is to be expected in the radiation sterilization, crosslinking and surface curing industries.

Termel a Tiszai Vegyi Kombinát Polipropiléngyára

HUSZÁR ANDOR*
KISS LÁSZLÓ*

Bevezetés

A Tiszai Vegyi Kombinát Polipropiléngyárában — egy negyedévvel korábban a jóváhagyott üzembehelyezési határidőnél — 1978 szeptember 30-án kezdődött meg a termelés, és az év végéig saját propilénből 7100 t, import polipropilénből pedig további 1000 t granulátumot állítottak elő.

A terven felül termelt 8100 t polipropilénből 5500 t került hazai fogyasztókhoz, ezzel már 1978-ban 3,5 millió $ értékű dollár elszámolású importot váltottak ki.

A sikeres üzembehelyezés után az 1979. évi feladat 36 000 t polipropilén termelése volt .A hazai termelés — néhány kistételű speciális típustól eltekintve — szükségtelenné teszi a polipropilén dollár elszámolású piacokról történő beszerzését, ez 20 ezer tonna évi felhasználással számolva mintegy 12 millió dollárral javítja a népgazdaság egyensúlyi helyzetét. Megjegyezzük, hogy valamennyi hazánkban felhasznált, vagy szóbajöhető típus gyártására a műszaki lehetőségek megvannak, azonban kis mennyiségű, speciális típusok gyártása nem gazdaságos. Ezeket termékválasztékcsere keretében célszerű beszerezni.

A hazai szükségleteken felüli mennyiség tőkés exportjával 9—10 millió dollár bevételével lehet számolni. A termelés nyersanyag bázisa biztosított, az anyagi és személyi feltételek rendelkezésre állnak, a gazdaságos export lehetőségei reálisak.

Előzmények

Az 1970 szeptember 15-én aláírt magyar-szovjet Olefinegyezmény alapján vált lehetővé a 250 ezer t/év etilén kapacitású Olefingyár felépítése a TVK-nál. A korszerű technológia és kapacitás nagyság az iker termékeknél (propilén, C_4 frakció stb.) is lehetővé teszi a gazdaságos feldolgozó kapacitások megválasztását.

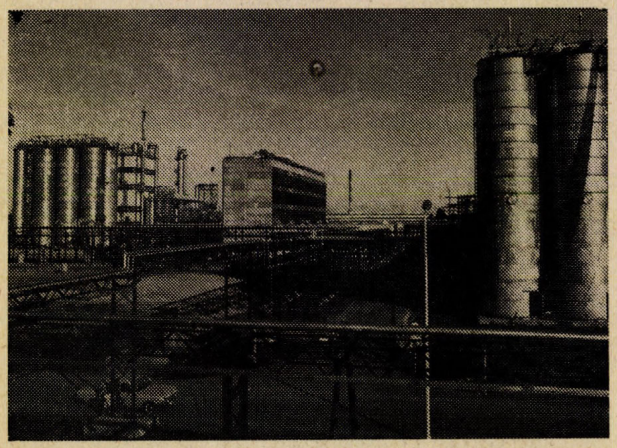
Az Olefingyárban a folyamatos termelés 1975 február 3-án kezdődött és ezzel egyidejűleg megindult az etilén-szállítás csővezetéken Kalusba. Az etilén mellett kb. 130 ezer tonna/év propilén is keletkezik, mely a szovjet szállítások biztosítása mellett a nyersanyag-bázisát adja a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Programban szereplő polipropilén gyártásnak.

A Polipropiléngyár beszerzésére vonatkozó előajánlatok feldolgozása után született az a döntés, hogy 40 ezer tonna/év kapacitású — 80 ezer tonnára bővíthető — polipropiléngyár szállítására kell a részletes ajánlati felhívást kiküldeni a megfelelő referenciákkal rendelkező mérnöki irodáknak, vállalatoknak.

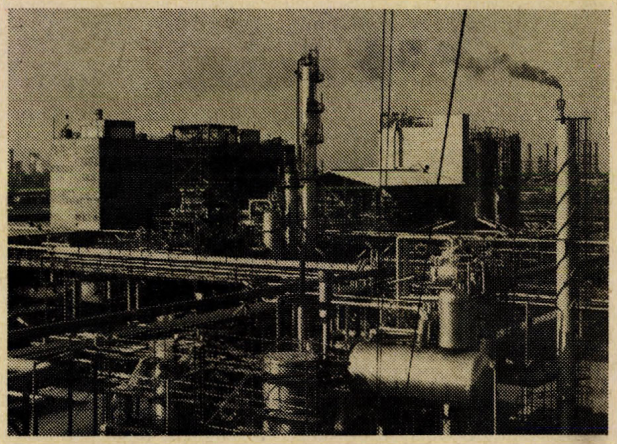
1974-ben elkészült a Polipropiléngyár beruházási javaslata, ugyancsak ebben az évben került sor a referencia üzemek meglátogatására és a beérkezett ajánlatok kiértékelésére.

Az értékelésnél, a szállító kiválasztásánál az alábbi lényegesebb (nem fontossági sorrendben ismertetett) műszaki és gazdasági szempontokat vettük figyelembe:

— a katalizátor-rendszer szelektivitása, illetve a katalizátornak a por szemcseméretére gyakorolt hatása;
— a polimerizáció megoldása, különös tekintettel a kopolimerek gyártására;
— a katalizátor dezaktiválása, a polipropilén por tisztítás és szárítás módja, üzembiztonsága és a termék minőségére gyakorolt hatása;
— a termék kikészítés (granulálás, színezés, stabilizálás) műszaki színvonala;
— a melléktermékek feldolgozhatósága vagy értékesíthetősége;

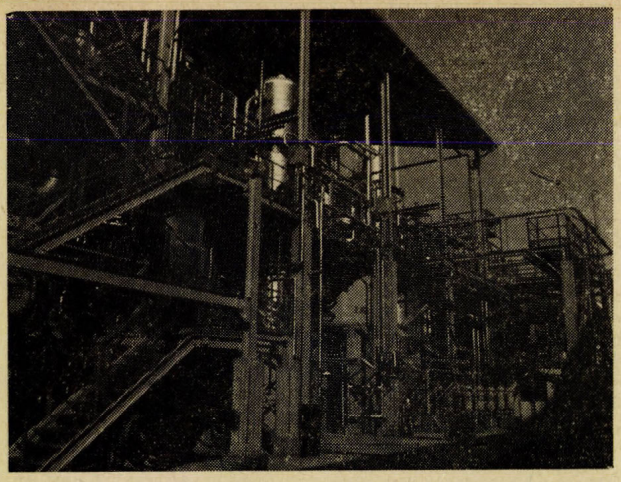


1. kép. A polipropiléngyár látképe a tároló silókkal



2. kép. A polipropiléngyár látképe

*Tiszai Vegyi Kombinát, Leninváros

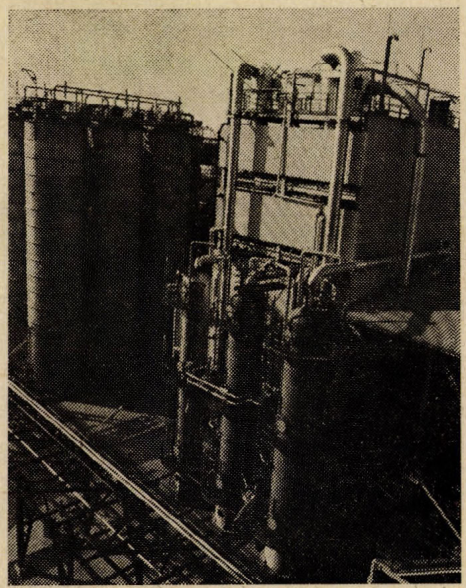


3. kép. Polimer üzem katalizátor bontás

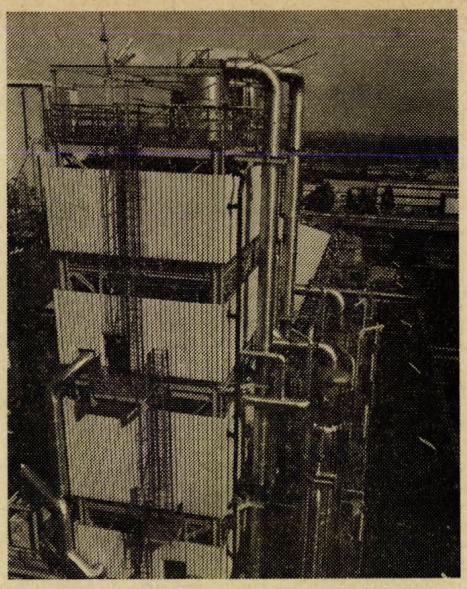
— telepítési megoldások, blokkrendszer kialakításának lehetősége;
— alacsony anyag- és energiafajlagosok;
— a szállító cég polipropilén feldolgozásával kapcsolatos tapasztalatai, a licencek hozzáférhetősége;
— komplett vételre vonatkozó szerződés-tervezetek összehasonlítása, árszínvonal;
— kereskedelempolitikai, együttműködési szempontok stb.

Az Állami Tervbizottság egyetértésével a Minisztertanács 1975 februárjában hagyta jóvá a Polipropiléngyár beruházását és ennek alapján a Nehézipari Minisztérium 1975. május 30-án engedélyezte az alábbi legfontosabb mutatókkal:

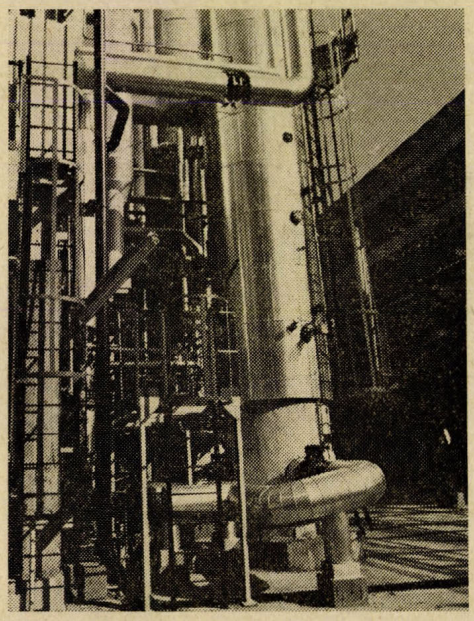
Termelési kapacitás 1980-ban	40 000 tonna/év polipropilén
Az évi értékesítési árbevétel 1980-ban	1115,2 MFt
A beruházás fejlesztési költsége max.:	4210 MFTt
Konvertibilis devizafelhasználás max.:	42,8 M$



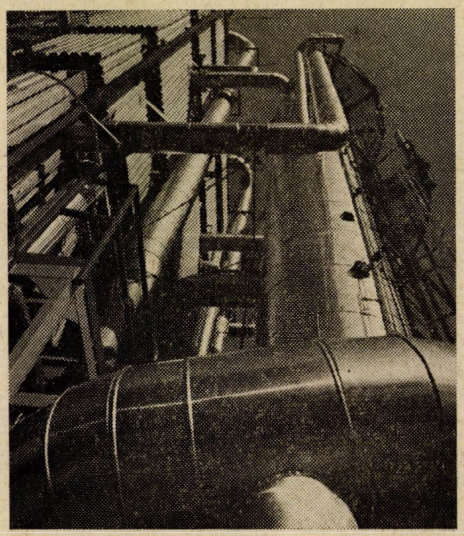
4. kép. Polipropilén por szárítás és tárolás



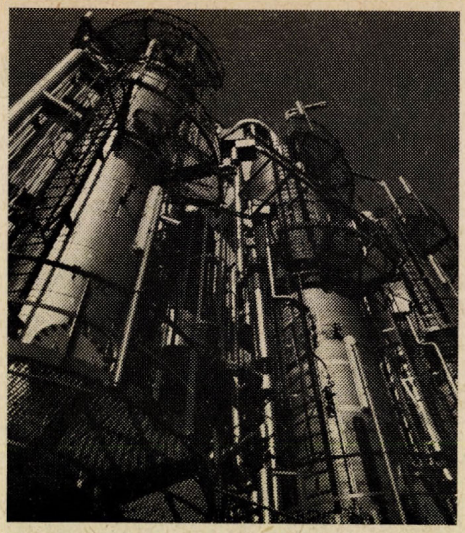
5. kép. Polipropilén por szárítás



6. kép. Polipropilén por szárítás: mosókolonna



7. kép. Polipropilén por szárítás



8. kép. Polipropilén por szárítás (részlet)

1975 tavaszán az ártárgyalások befejezésével a következő döntés született:

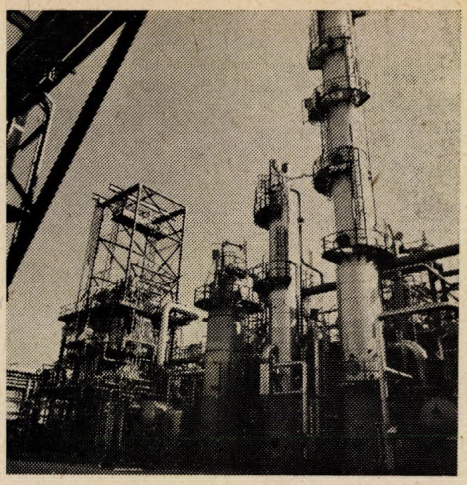
— a technológiai üzemrészek terveit, ill. tervezési adatszolgáltatását, valamint legfontosabb berendezéseit az amerikai Hercules cég licence alapján a Lurgi cég (Frankfurt am Main) szállítja;
— a külkereskedelmi feladatokat a CHEMOKOMPLEX látja el;
— generáltervező a VEGYTERV.

1975 májusában került aláírásra a Lurgi céggel a külkereskedelmi szerződés, amely 1975 augusztusában lépett érvénybe.

A beruházás története és tanulságai

A beruházás előkészítése során a főbb építőipari és szerelő vállalatokkal általános vállalkozási szerződésekben rögzítettük a feladatokat. 1976 elején a legfontosabb tennivaló az építési munkák beindítása, felfuttatása mellett a hazai gyártású berendezések és készülékek tervezésének, illetve gyártásának megkezdése volt.

Az 1976 évet döntően az építés, az 1977 évet a szerelés jellemezte. 1978 első félévére a szerelés befejezése mellett a por- és granulátum tároló rendszer, a granulálás, a zsákolás, a palettázás üzemi próbáinak megkezdése ill. termelésbe állítása volt a fő cél, melyhez import polipropilén port használtunk fel.

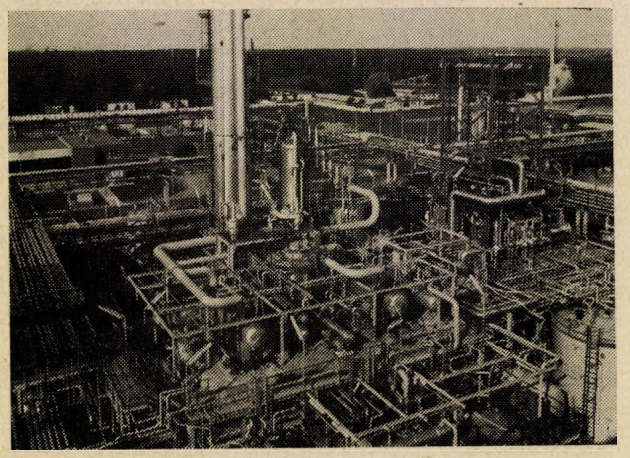


10. kép. Hexán és metanol regenerálás

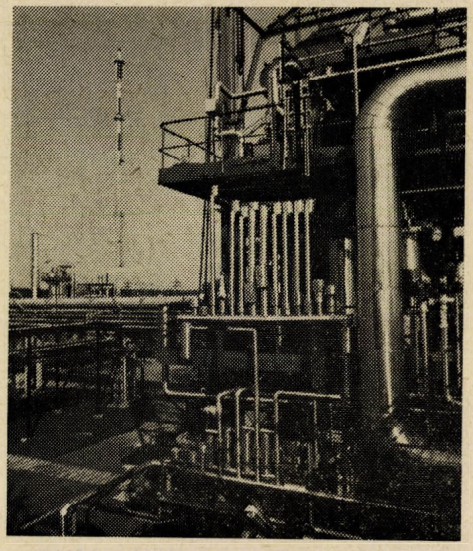
A beruházás történetében jelentős dátum volt 1978 május 29, amikor megkezdtük az import polipropilénpor granulálását és ezzel sikerült megteremteni a teljeskörű üzembehelyezés lehetőségét.

A beruházás megvalósításában részt vevő külkereskedelmi, tervező, építő-szerelő és szakipari vállalatok 1976 márciusában — a Vegyipari Dolgozók Szakszervezete és a TVK Szakszervezeti Bizottsága kezdeményezésére — a tervezettnél korábbi üzembehelyezést biztosító építési és szerelési határidők betartására szocialista együttműködési szerződést kötöttek. A KISZ Védnökség keretén belül pedig védnökségi szerződést kötöttek a különböző területeken együttműködők KISZ fiataljai.

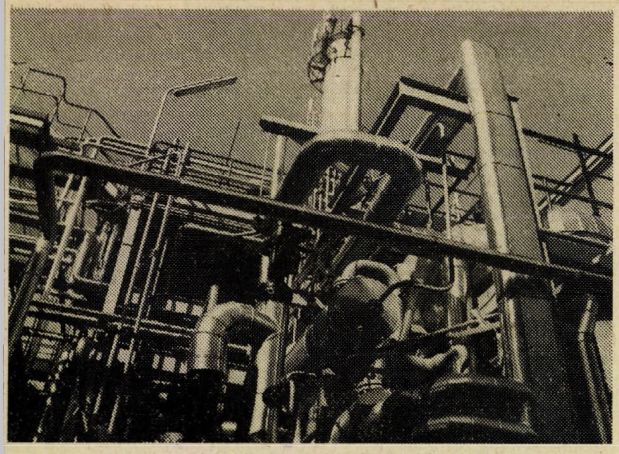
A beruházás megvalósításában az alábbi nagyobb vállalatok, szállítók vettek részt:
31. sz. Állami Építőipari Vállalat,
Közmű- és Mélyépítő Vállalat,
Április 4. Gépgyár,
Budapesti Vegyipari Gépgyár,
Csőszerelőipari Vállalat,



9. kép. Oldószer regenerálás



11. kép. Oldószer regenerálás (részlet)

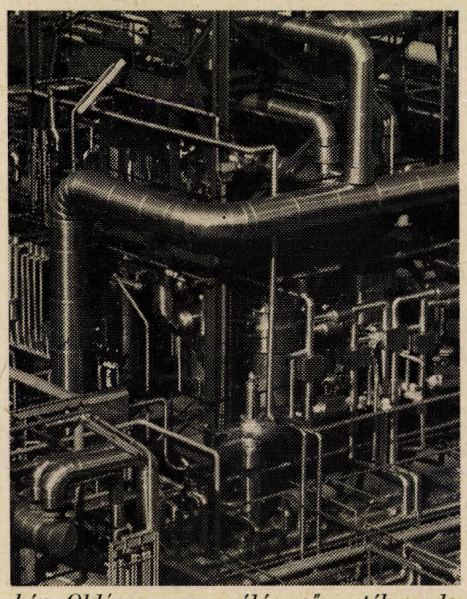


12. kép. Oldószer regenerálás (részlet)

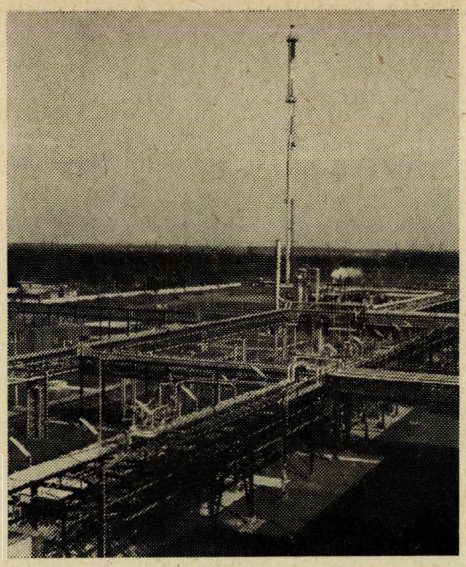
Építőipari Gépesítő Vállalat,
Ganz-Mávag Mozdony és Gépgyár,
Ganz Villamossági Művek,
Gyár- és Gépszerelő Vállalat,
Hőtechnika Építő- és Szigetelő Vállalat,
Országos Szakipari Vállalat,
Vegyiműveket Építő- és Szerelő Vállalat,
Villamos Automatika Intézet,
Villamos Erőmű Tervező és Szerelő Vállalat,
TVK.

A beruházási feladat műszaki tartalmának érzékeltetésére néhány adatot érdemes megemlíteni:

— a technológia jellegéből adódóan a két építőipari generálkivitelezőnek több mint 400 millió forint értékű munkát kellett elvégeznie, ezen belül a legnagyobb egység (kikészítőüzemi épület) 33 ezer lm^3, részben monolit-vasbeton szerkezetű épület;
— a szabadtéri berendezések elhelyezésére több acélszerkezet szolgál, a legnagyobb mérete megközelíti a 30 ezer lm^3-t;
— a berendezésjegyzékben közel 1000 db pozíciószámmal ellátott gép és készülék szerepel;
— a csőszerelésnél felhasznált anyagok súlya meghaladja a 900 tonnát;



13. kép. Oldószer regenerálás csővezeték rendszere:



14. kép. Biztonsági fáklya

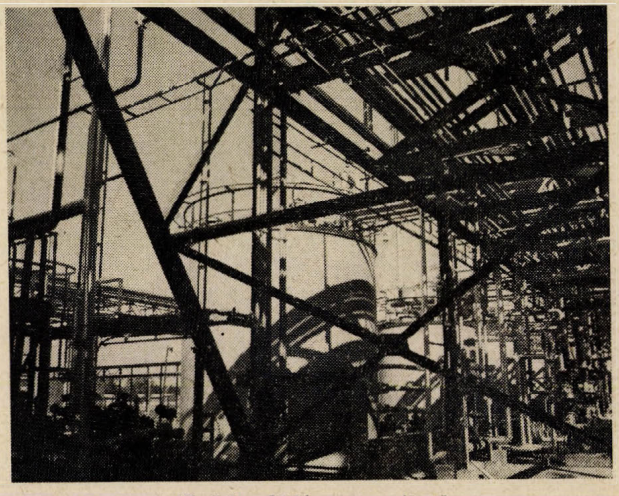
— a villamos elosztók száma a Polipropiléngyárban 580 db, névleges összteljesítményük 20MW;
— a folyamatos ellenőrzésre és automatikus irányításra 2000 mérő-, illetve szabályzó egység szolgál.

A feladat nagyságához és bonyolultságához képest a rendelkezésre álló átfutási idő rendkívül rövid volt. A jóváhagyott határidők szerint a termelő létesítmények teljes kivitelezésére 32 hónap állt rendelkezésre. A tervezés kezdetétől az üzembehelyezésig terjedő időszakra pedig 42 hónap.

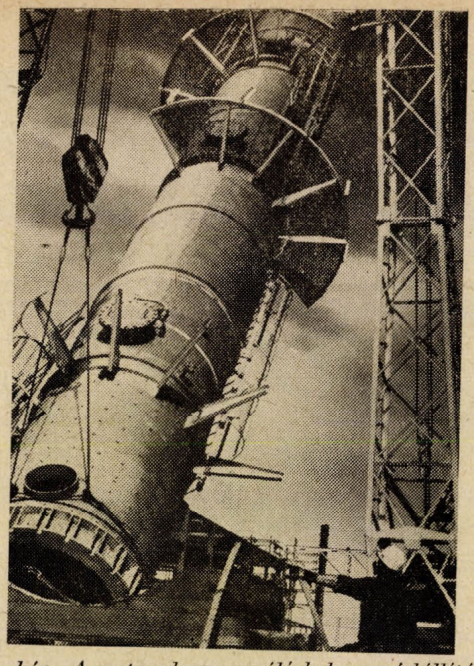
Ezek az átfutási idők közel azonosak a nyugat-európai petrolkémiai üzemeknél kiemelkedően jónak tartott 24—30 hónapos kivitelezési, ill. 30—42 hónapos teljes megvalósítási időtartamokkal.

Összehasonlításul két konkrét adat áll rendelkezésre:

— A Kanada-i Varrenesben 1973 tavaszán kezdték meg egy 70 ezer tonna/év kapacitású Hercules eljárással működő polipropiléngyár földmunkáit. A 60 millió $ beruházási költséggel épült gyárat 1977 júniusában helyezték üzembe. Ezen belül az építés-szerelés négy évig tartott (a berendezés üzemeltetői szerint ebből mint-



15. kép. Oldószer tartályok



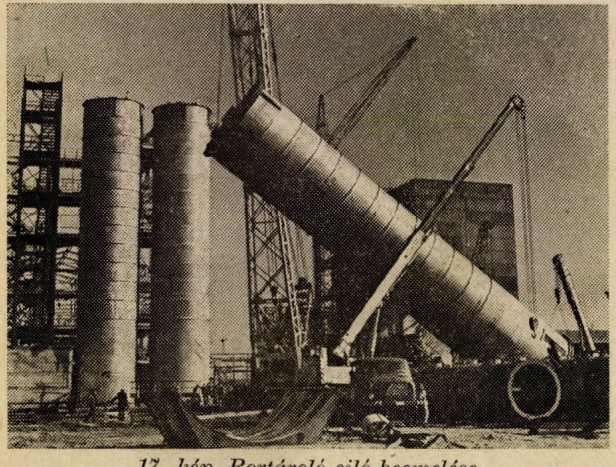
16. kép. A metanol regeneráló kolonna felállítása

egy 8 hónapig álltak a munkák az olimpiai időszak és egyéb okok miatt).

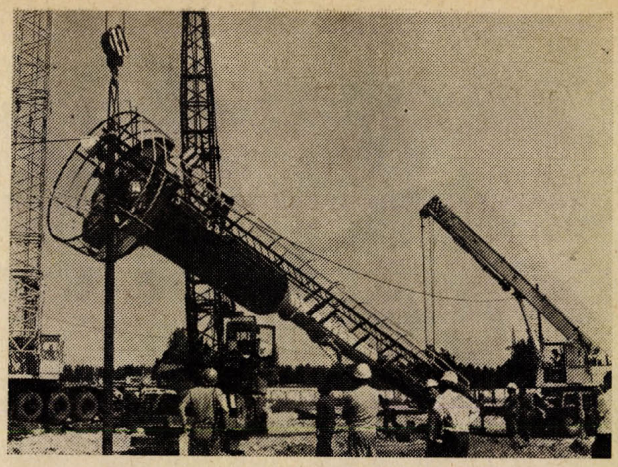
— A Belgium-i Paal-ban 1977 elején kezdte meg termelését egy 100 ezer tonna/év kapacitású, Hercules eljárást alkalmazó üzem. Ennek építési-szerelési munkái 2,5 évet vettek igénybe, ugyanannyit, mint a TVK Polipropiléngyár számára jóváhagyott időalap.

A Polipropiléngyár beruházása a hazai gyakorlathoz képest rendkívül gyors átfutással valósult meg. Ehhez a beruházói munka számos területén volt szükség újszerű, a szokásostól eltérő szervezési intézkedésekre és ezzel párhuzamosan a felügyeleti szervek és a beruházásban részt vevő vállalatok hatékony együttműködésére.

A hazai beruházási környezet adottságait figyelembe véve a dinamikus programozást alkalmaztuk. Ennek lényege: az adott időpontban egy döntés, szervezési intézkedés, vagy egy célul kitűzött részhatáridő akkor jó, ha figyelembe veszi a már kialakult tényhelyzetet és optimálisnak tekinthető a jövőt illetően.



17. kép. Portároló siló beemelése



18. kép. A fáklya égő fej felemelése

A dinamikus programozással és a számítógépes rendszerben aktualizált hálótervvel lehetővé vált a beruházási folyamat jó irányítása és ellenőrzése.

A kivitelezés során a hazai beruházási gyakorlat általános jellegű problémái nálunk is jelentkeztek. Ezeken úgy igyekeztünk segíteni, hogy a TVK — ahol szükség volt rá — előkészítési és anyagbeszerzési feladatokat is átvállalt a kivitelező vállalatoktól, és — különösen a befejező munkáknál — a TVK szakemberei segítségével sikerült a feladatokat határidőre elvégezni. Külön problémát jelentett, hogy a Polipropiléngyár beruházásával egyidőben Borsod térségében egyszerre több nagyberuházás is folyamatban volt, ezért bizonyos szakmunkáknál (állványozás, festés, szigetelés, bádogozás, csőszerelés) olyan kapacitáshiány mutatkozott, amely veszélyeztette volna az előírt befejezési határidő betartását.

A nehézségek áthidalására a TVK jelentős saját erőket biztosított és bizonyos speciális területekre szerény létszámú külföldi (lengyel) kivitelező kapacitást vett igénybe.

Az üzem és a kiszolgáló rendszerek gazdaságos előkészítése mellett párhuzamosan nagy gondot kellett fordítani a megfelelően felkészített üzemeltető személyzet biztosítására. A TVK meglevő üzemeiből tapasztalt dolgozók kerültek átcsoportosításra a Polipropiléngyárhoz. Ez a személyzet a beruházási munkában való aktív részvétele mellett párhuzamosan készült fel az üzemeltetési feladatok ellátására. Ennek keretében 21 üzemeltető szakember hasonló technológiával működő külföldi üzemekben gyakorlati kiképzést is kapott.

A gondos előkészítésnek, a jól szervezett beruházási munkának, a beruházásban résztvevő szervek, vállalatok kiváló együttműködésének, tevékenységének köszönhető, hogy a tervezett költségelőirányzathoz képest kb. 200 millió Ft megtakarítást is sikerült elérni.

A Polipropiléngyár technológiai leírása

A gyár technológiailag két üzemrészre választható:

1. *Polipropilén port gyártó üzemrész*, mely tartalmazza a katalizátor gyártó, a polimerizáló, a

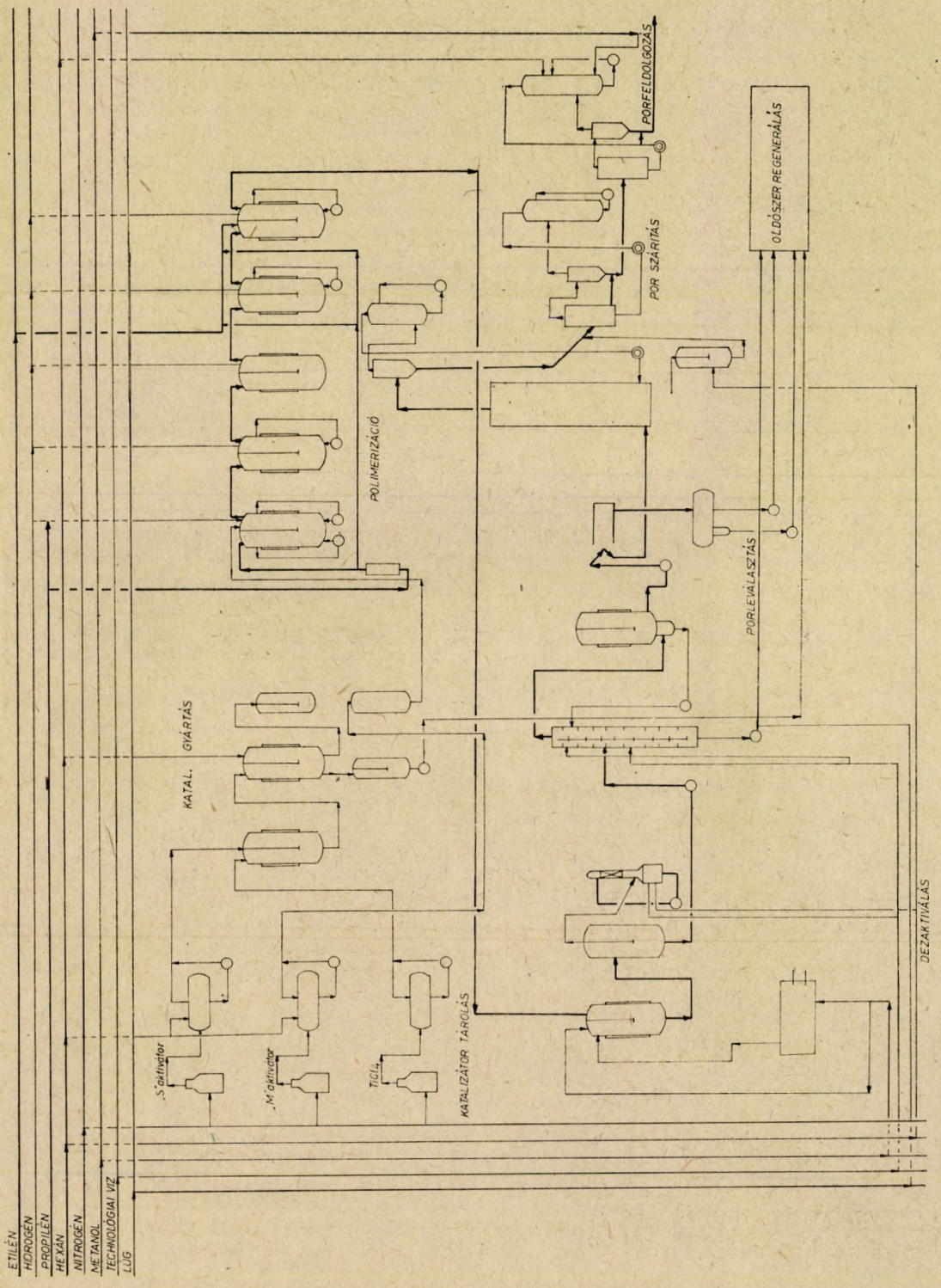
por szárító és az oldószer regeneráló technológiai egységeket, valamint a por gyártásához közvetlenül kapcsolódó kiegészítő üzemrészeket: hűtőtelep, kazán, fáklya, technológiai szennyvíztisztító és recirkulációs hűtővíz rendszert.

2. *Polipropilén port kikészítő üzemrész*, mely a por tároló, stabilizáló, natúr, színes és társított granuláló egységeket, valamint a granulátum tároló, kiszerelő részeket és a raktárt foglalja magába.

A polipropilén port gyártó üzem (1. ábra)

A polipropilén por gyártása cseppfolyós propilénből történik, kisnyomáson, hexán oldószeres közegben, titán-triklorid katalizátor és dietil-alumínium-monoklorid aktivátor jelenlétében, hidrogénes molekulasúly szabályzással.

A katalizátorkomplex előállítása közvetlenül a felhasználás előtt történik adagonként. Alapanyagként titán-tetrakloridot használnak, amit



1. ábra. A polipropilén port gyártó üzem folyamatábrája

etil-alumínium-szeszkvikloriddal redukálnak trikloriddá hexán oldószerben. A reakció teljessé tételére a katalizátor adagot hőkezelik, ami keverés közben melegítést, hűtést, majd többszöri ülepítést, dekantálást és újabb hexános szuszpendálást foglal magába. A dekantálások alkalmával keletkezett ún. „anyalúg"-ból a hexánt a hexán regeneráló üzemrészben nyerik vissza.

A kész katalizátort folyamatosan adagolják a polimerizáló egységbe, mely öt sorbakapcsolt 60 m^3-es saválló lemezzel plattírozott — lapátos keverővel és köpenyhűtéssel, ill. külső hőcserélővel ellátott — reaktorból áll.

A nyomás alatt üzemelő kaszkád első reaktorába folyamatosan vezetik be a cseppfolyós propilént, a hexánt, a katalizátort, az aktivátort, valamint a polimer molekulasúlyának szabályzásához szükséges hidrogént.

Kopolimer gyártás esetén a 4. és 5. reaktorba etilént lehet beadagolni. A reaktorok tartalmát állandóan keverik. A reaktorok üzemi hőmérséklete kb 60 °C, nyomásuk 9—10 bar között van.

A keletkezett hő elvonása a reaktorok köpenyén, külső hűtőn és (vagy hűtőpatronokon keresztül történik.

A polimerizációt követően az ötödik reaktorból távozó hexános polimer zagyhoz a szilárdanyag-koncentráció csökkentése érdekében hexánt adnak, ugyanakkor a reakcióelegyben levő katalizátorkomplexet metanollal elbontják. Az elegyből nyomáscsökkentés után (a felszabadult reagálatlan propilént és inert gázokat fáklyára vezetik) folyamatos ellenáramú többlépcsős extraktorban vízzel eltávolítják a katalizátor-maradványokat és a metanolt. Az extraktor alján kilépő vizes metanolt szűrőn keresztül a metanolregeneráló üzemrészbe, míg a tetején távozó polimer-tartalmú hexános fázist szűrő-centrifugára vezetik. A centrifuga a porszárító rész első lépcsője, amit forró nitrogénnel üzemelő gyorsszárító, majd két fluidágyas szárító követ. A polimer üzemrészből kikerülő por hexán tartalma max. 0,1 s.%.

Az egyes szárítási lépcsők zárt nitrogénkörében a nitrogént mosóoszlopokban hexánnal mossák és — a megfelelő harmatpont eléréséhez — hűtik, majd szűrés után gőzzel fűtött hőcserélőben felmelegítik.

Az oldószer regeneráló üzemrészben a metanolt és a hexánt nyerik vissza.

A metanolt az extraktorból távozó anyagáramból desztillációs kolonnában éles gőzzel sztrippelik. A művelet során az oszlop fejtermékeként tiszta metanolt, fenéktermékként metanolmentes vizet nyernek, amit a technológiai szennyvíztisz-

A Tiszai Vegyi Kombinát által gyártott

Típus	Folyási mutatószám ASTM D 1238 230°C/2,16 kg g/10 min.		Sűrűség ASTM D 792 23°C g/cm³	Húzószilárdság	Folyáshatárnál fellépő nyúlás	Terhelés alatti behajlást előidéző hőmérséklet ASTM D 648 3 mm vastag próbatest		Rockwell keménység ASTM D 785 A R skála
				ASTM D 638 I-es típusú próbatest 50 mm/min.				
	Névleges	Tartomány		MPA	%	455 kPa °C	1820 kPa °C	
H 231 F	20	16—24	0,900	35	9	98	56	102
H 331 F	12	8—16	0,900	35	9	98	56	102
H 323	12	8—16	0,900	30	9	98	56	102
H 393	10	7—13	0,900	35	10	98	56	102
H 431 F	6,5	5—8	0,900	35	11	96	55	101
H 423	6,5	5—8	0,900	30	11	96	55	101
H 531 F	4	3—5	0,900	34	11	96	55	100
H 523	4	3—5	0,900	28	11	96	55	100
H 631 F	2	1—3	0,898	34	12	96	55	98
H 623	2	1—3	0,898	30	12	96	55	98
H 791 F	0,8	0,6—1	0,898	35	12	96	55	97
H 823	0,4	0,2—0,6	0,898	35	12	95	55	95
K 523	4	3—5	0,892	28	12	87	52	93
K 823	0,4	0,2—0,6	0,892	25	14	84	49	78

ítóban előkezelve a biológiai víztisztítóba vezetek.

A hexán regenerálásánál alapvető, hogy a polinerizáció során keletkezett — és a hexánban oldott állapotban jelenlevő — ataktikus polipropilént a hexánból eltávolítsák. A fő hexán anyagram a centrifugától érkezik, amit lúggal semlesítenek, majd a lúgot vízzel kimossák. A semlesített és mosott hexán-áramot hőcserélőn felmegítik, majd filmbepárlóba vezetik. Itt a hexán őzök elválnak az ataktikus polipropiléntől, melyet ömledékként konténerbe, vagy hordókba töllenek. A hexán gőzöket mossák, kondenzáltatják, ízteleníték. A tiszta, száraz hexán újra felhasználásra kerül.

A polipropilén port kikészítő üzem

A polipropilén port gyártó üzem végterméke a zárított, stabilizálatlan polipropilén por. Ebből a kikészítő üzem műanyagipari feldolgozásra alkalnas alapanyagokat gyárt, s azt a kereskedelem, ll. a felhasználók igényeinek megfelelően csomagolja.

A kikészítő üzem a felhasználói igények sokollalúságát figyelembe véve 8 önálló technológiai orból áll, ezekhez kapcsolódik a granulátum tárolás, zsákolás, palettázás, zsugorítás, illetve az ömlesztett granulátum, vagy por kiadás közvetlenül közúti vagy vasúti tartálykocsiba.

A kikészítő üzemben a natúr polipropilénport a megfelelő receptúra szerinti stabilizátor, adalékanyag és/vagy pigmens és/vagy töltő anyagokkal összekeverik, homogenizálják, a kapott keveréket extrúderben granulálják.

A polipropiléngyári technológiai berendezések üzemeltetéséhez szükséges propilént, nitrogént, és hidrogént a TVK Olefingyára, illetve Nitrogénműtrágyagyára biztosítja. A műszerlevegő, préslevegő, középnyomású gőz, villamosenergia-ellátás pedig szervesen kapcsolódik a TVK-ban már korábban kiépített rendszerekhez, így lényegében elegendő volt a központi szolgáltató rendszerek bővítése.

A Polipropiléngyár termékválasztéka rendkívül széles és a felhasználási céloknak megfelelően felöleli a 0,4—20 folyási index tartományt. Ennek megfelelően a kiváló ütésállóságú kopolimerektől a nagy folyóképességű, lágy termékekig minden típust lehet gyártani. (Lásd az 1. táblázatot.)

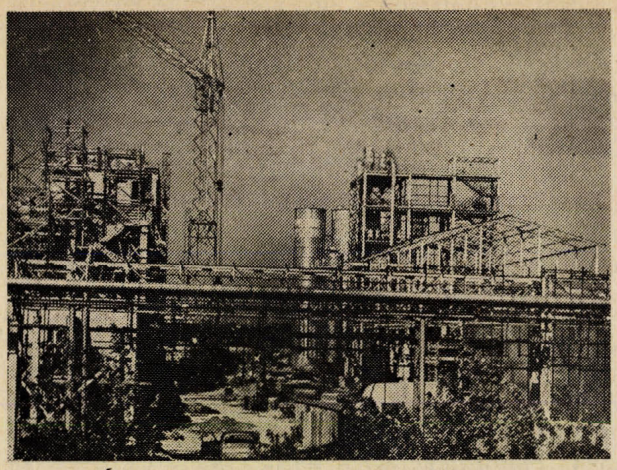
Az üzemeltetés eddigi tapasztalatai, feladatok

Az üzembehelyezés óta eltelt időszak igazolta a technológia kiválasztásának helyességét. A kata-

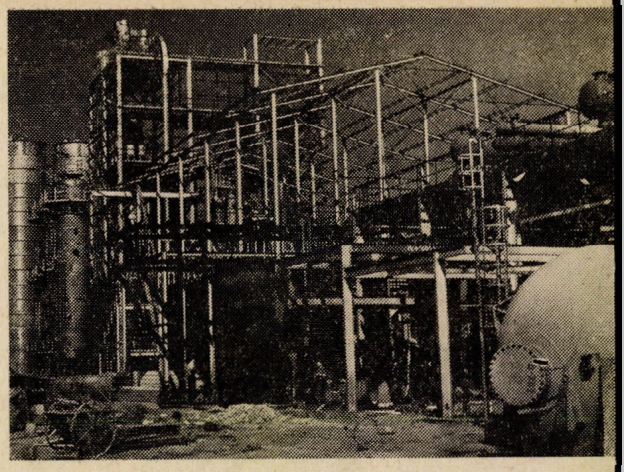
1. táblázat

polipropilén termékek főbb jellemzői

Rugalmassági modulus ASTM D 790 B 3 mm vastag próbatest 1 % szekáns MPa	Izod ütő hajlítószilárdság 23°C-on ASTM D 256 A 3 mm vastag próbatest J/m	Jellemző tulajdonságok	Alkalmazási terület
2000	>24	Nagy folyóképesség, jó oldószer- és vegyszerállóság. Kismértékű szag- és ízátadás.	Multifilek, monofilek, vágott szálak, nem szőtt texíliák.
2000	>24	Nagy folyóképesség, jó oldószer- és vegyszerállóság. Kismértékű szag- és ízátadás.	Multifilek, monofilek, vágott szálak, nem szőtt textíliák.
2000	>24	Nagy folyóképesség és merevség. Jó oldószer- és vegyszerállóság.	Kórházi, egészségügyi és háztartási cikkek. Vékony falú fröccstermékek.
2000	>24	Jó folyóképesség. Maximális merevség. Kiváló oldószer- és vegyszerállóság.	Vékony falú fröccstermékek, kórházi és háztartási eszközök.
2000	>25	Csak szálminőségben gyártott, mosószereknek ellenálló homopolimer.	Fóliák, repesztett fóliák, hasított lemezek, műsörték.
2000	>25	Nagy merevség, kiváló oldszószer- és vegyszerállóság, könnyű feldolgozhatóság.	Vékony falú fröccstermékek, kórházi és háztartási eszközök.
1800	>38	Általános fólia- és szálipari alapanyag. Kiváló oldószer- és vegyszerállóság, jó feldolgozhatóság.	Fúvott és öntött fóliák, repesztett fóliák, huzalok, műsörték, szőtt zsákok.
1800	>38	Nagy merevség. Kiváló oldószer- és vegyszerállóság. Kitűnő feszültség-korrózios ellenállás.	Egészségügyi és háztartási cikkek. Fröccsöntött üreges testek (festék, lakk, háztartásvegyipar). Szerkezeti habok.
1800	>50	Általános fólia- és szálipari alapanyag. Nagy merevség. Kiváló ellenállás oldószerekkel és vegyszerekkel szemben.	Élelmiszeripari csomagolófóliák, repesztett fóliák, rostosított raffia, műsörték.
1800	>50	Nagy merevség. Kiváló oldószer- és vegyszerállóság.	Kórházi és háztartási cikkek, ivóvízzel érintkező berendezések.
1600	>88	Speciális szálipari alapanyag. Kiváló ömledékstabilitás. Nagy szilárdság. Kis fibrillációs hajlam.	Pántolószalagok, szíjak, lemezek, fúvott üreges testek.
1600	>60	Kis folyóképességű, nagy ömledékstabilitású extrúziós alapanyag.	Csövek, csővezetékek, fúvott üreges testek.
1500	>92	Nagy szilárdságú, jó hideg- és ütésállóságú kopolimer. Kitűnő dimenzió-stabilitás, könnyű feldolgozhatóság.	Gépkocsi alkatrészek, akkumulátor edények, bútorok, rekeszek, szállítóládák, szerkezeti habok.
1400	>230	Nagy szilárdságú, kis folyóképességű kopolimer. Jó hideg- és ütésállóság. Nagy ömledékstabilitás.	Fúvott üreges testek, csövek, csővezetékek, extrudált profilok, lemezek hőformázó eljáráshoz.



19. kép. Építési, szerelési kép a Polipropiléngyárról



20. kép. A Polimer üzem acélszerkezete

lizátorgyártás szelektivitása kiváló. Ennek eredményeként a pp-por szemcseméret eloszlása egyenletes, a polimerizáció stabil, a molsúly eloszlás viszonylag szűk tartományt ölel fel, az ataktikus melléktermék mennyisége alacsony (3—5%). A dezaktiválás után a natúr pp-por katalizátor maradványokat nem tartalmaz.

A terméktulajdonságok jól szabályozhatók, a végtermék minősége megegyezik a világpiacon jól ismert Profax márkák minőségével.

Az azonos célt szolgáló technológiai részegységek egyetlen blokkrendszerbe történt telepítése lehetővé teszi az üzem kislétszámmal történő jól áttekinthető irányítását, ellenőrzését.

A különböző adalékok, színezékek közvetlenül a natúr pp-porba történő bekeverése jellemzi a korszerű színező-granuláló technológiát, amely a hagyományos — kétszeri megömlesztéssel, granulálással járó — technológiával szemben kevesebb energiafelhasználással is jobb homogenitást, egyenletesebb termékminőséget és gazdaságosabb gyártást eredményez.

A termelési tapasztalatok igazolták, hogy — gazdaságosan gyártható tételnagyságok esetében — az anyag- és energiafajlagosok megfelelnek, vagy kedvezőbbek a külkereskedelmi szerződésben garantált értékeknél.

A hazai polipropilén gyártás beindításával érezhetően nagyobb lendületet vett a hazai felhasználás is.

Ezen a területen kettős feladatot kell ellátni.

— A felhasználókkal közösen kísérleteket kell végezni a korábban alkalmazott import típusok helyettesítésére. Ezzel szorosan összefügg a vevőszolgálat, szaktanácsadás kiszélesítése.
— Ki kell dolgozni olyan speciális típusok receptúráját (pl.: csökkentett éghetőségű polipropilén, nagy sűrűségű polietilén helyett alkalmazható polipropilén stb.), amelyekre hazai igény van, de a licenc termékválasztékában nem szerepelnek.

Ezek a feladatok képezik jelenleg gyártmányfejlesztési tevékenységünk jelentős részét.

A gyártmányfejlesztés mellett foglalkozunk a polipropilén feldolgozás fejlesztésével is, amelyhez az alapanyagellátás, a műszaki kultúra, a beruházási szervezettség és az elmúlt évek során kialakult gazdag műanyagfeldolgozási tapasztalatok megfelelő hátteret biztosítanak.

A hazai műanyag felhasználás további jelentős emelkedésével számolunk, egyidejűleg a műanyag export lehetőségek kedvező irányú növekedése is várható. Ezt figyelembe véve az 1978-ban üzembehelyezett Polipropiléngyár termelő kapacitása 80 et/év-re történő bővítését gyorsan és gazdaságosan megvalósítható fejlesztési lehetőségként kell számításba venni.

A kézirat beérkezett: 1979. ápr. 2.

РЕЗЮМЕ

Статья показывает полипропиленовый завод Тисайского Химического Комбината, осуществленный на основе технологии фирмы Херкюлес и метода фирмы Лурги минеральелтехник. Коротко описываются предшествующие капиталовложению мероприятия и важнейшие события внедрения. Авторами подробно описаны технология полипропиленового завода, технологические параметры основных типов продукции, текущие работы развития продуктов и представления о развитии в будущем.

SUMMARY

Tiszai Vegyi Kombinát's newly started Polypropylene Plant is shown in the article. A summary is given about the key points of the decision phase and the proceeding of installation of the Plant, which has been based on a Hercules licence and realised by Lurgi Kohle und Mineralöltechnik GmbH.

The authors review the process, the specification of main product types and the current development in production program. Guidelines for future development are treated.

Technológiai berendezések megbízhatóságának elemzése a Markov-modell alapján*

G. GRUHN**
W. NEUMANN**
H., HEINIG**

A technológiai berendezések megbízhatóságának fokozására szolgáló lehetőségek igen sokrétűek. Ezek lehetnek mind szervezési, mind műszaki és technológiai intézkedések, amelyek külön-külön levezethetők a megfelelő minőségi vagy mennyiségi megbízhatósági analízisekből. Ilyenkor legcélszerűbb a két elemzési módszer kombinációjából kiindulni, hogy azok mindenkori előnyeit és lehetőségeit kihasználhassuk, s így a sajátságos feltételek és követelmények széles spektrumának eleget tehessünk. Ezek a feltételek elsősorban a reprodukciós folyamat különböző fázisainak, a kiesési viselkedésre vonatkozó információk rendelkezésre álló értéktartományának, a komplexitás fokának figyelembevételéből, valamint a vizsgálandó berendezés bizonyos műszaki és technológiai sajátosságaiból adódnak.

Ennek során rendkívül nagy jelentőségük van a mennyiségi módszereknek, mivel ezekre számos feladat megoldásánál feltétlenül szükség van, mint például optimális felépítésű berendezések tervezésénél, a műszaki és gazdasági kockázat becslésénél, valamint a tartós működés értékelésénél, amely rendkívül fontos, használati értékre jellemző tulajdonság az összehasonlítható berendezések minőségi vizsgálata szempontjából.

A Markov-modell leírása

A műszaki termékek megbízhatósági jellemzőjének kvantitatív leírása sztochasztikus folyamatok matematikai elméletére épül. Ezt a kiesési viselkedés véletlenszerűsége magyarázza. A megbízhatóság modellezését lényegében biner vagy nem biner modellek alapján végezhetjük. Az eddig leggyakrabban alkalmazott Boole-modellek (biner modellek) csak két működési állapot leírására alkalmasak; rendszerint a termelőképesség kritikus állapotainak és a működőképességnek a kiesésnek a kiválasztása kínálkozik, az összes többi közbenső állapotot ezekhez kell hozzárendelni. Technológiai berendezések elemei (gépek és műszerek) megbízhatósági viselkedésének modellezésénél ez a nagyfokú leegyszerűsítés mindenképpen megengedett, mivel a kialakuló közbenső állapotok általában nem határolhatók el egymástól élesen, s emiatt előfordulási valószínűségük kiszámításához szükséges primer adatok megfelelő hozzárendelésére aligha van lehetőség. A komplex rendszerek megbízhatósági viselkedésének leírásánál a Boole-féle modellek korlátai még szembetűnőbbek. Így például ezek alapján esetleg nem vesszük figyelembe meleg tartalék a megbízhatóság terhelésfüggőségét leíró statisztikai összefüggéseket. Ugyanakkor a megbízhatósági mutatókat sem tudjuk kiszámítani bizonyos redundanciacsoportokra vonatkozó felújítási folyamatok figyelembevétele során, mivel egyidejűleg feltétlenül több működési állapotot kell számításba vennünk, így a működőképesség állapotát, a termeléskiesés állapotát, az üzemkész tartalék állapotát és a javítási állapotot. Ezenkívül a Boole-modell alkalmazása problematikus a többsoros berendezések megbízhatósági analízisénél, ahol kapacitás szerinti felosztást kell végezni, mivel ha csak két működési állapotot veszünk figyelembe az egyes elemeknél a termelőágak viszonylagos függetlensége alapján, akkor bizonyos áttekinthető számú, egymáshoz képest lehatárolható rendszerállapotot definiálhatunk. Ilyenkor a rendszerállapotok száma a párhuzamos ágak mindenkori számától függ. A „teljes működőképesség" és „teljes kiesés" rendszerállapotokra való egyszerűsítés ebben az esetben nem lenne jogos egyszerűsítés. A fent említett problémákra tényleges alternatívát jelent [1, 2, 3] a Markov-féle megbízhatósági modell. Elméletileg lehetővé teszi, hogy tetszés szerinti számú állapotot vehessünk figyelembe, ezenkívül nem támaszt szigorú követelményeket az alkalmazott megbízhatósági mutatók és így a primer adatok iránt sem, ha átmeneti valószínűségek formájában kiesés- és felújítás-gyakoriságokat használunk. A funkciós állapotok egy meghatározott számra való korlátozása csupán technológiai szempontból és esetleg az alkalmazott elektronikus adatfeldolgozó berendezések kapacitása szempontjából érdekes.

A Markov-modell tulajdonságai részletezve a következők:

1. A Z mennyiség összes lehetséges állapota véletlen jellegű. Összességében véve egy $\zeta[Z_j(t),\ t\varepsilon T']$ valószínűségi véletlen eseményről van szó, amelynek leképzése valószínűségi térben történik. Valamely tetszés szerinti állapot elérésénél a további viselkedés nem függ a szóbanforgó állapot eltérésének előzményétől (Markov-tulajdonság).

2. Annak feltételes valószínűsége, hogy a t, $t+\mathrm{d}t$ intervallumban a vizsgált egységnél valamilyen esemény jelentkezik, a következő kifejezésből adódik:

$$p_{ij}(t+\mathrm{d}t,\ t)=P(Z(t+\mathrm{d}t)=Z_j(Z(t)=Z_i \qquad [1]$$

és figyelembe véve a $\mathrm{d}t$ időintervallumot, megkapjuk az

$$a_{ji}(t)=\frac{p_{ji}(t+\mathrm{d}t,\ t)}{\mathrm{d}t} \qquad (2)$$

átmeneti gyakoriságot. Így tehát a kiesési viselkedésre vonatkozó primer adatok értékeléséből könnyen kiszámíthatók a kiesési gyakoriságok, λ_{ji}

*A Hung, J. Ind, Chem-ben megjelent németnyelvű közlemény magyar fordítását sajtó alá rendezte: Timár László (Veszprémi Vegyipari Egyetem)

** Technische Universität „Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, DDR, Sektion Verfahrenstechnik

(t), és felújítási gyakoriságok, $\mu_{ji}(t)$, ill. azok paraméterei az eloszlásfüggvényekbe behelyettesíthetők.

3. Az egyes p_i $(t=0)$ állapotok bekövetkezésének valószínűségét ismernünk kell. Ezek írják le a kiesési esemény mindenkori kiindulási pontjait.

4. Annak a valószínűsége, hogy egy t, $t+\mathrm{d}t$ időintervallumon belül két esemény lépjen fel, nulla.

Ha a $t+\mathrm{d}t$ időponthoz tartozó valószínűséget a t időponthoz tartozó állapotvalószínűségre vonatkoztatjuk, akkor:

$$p_j(t+\mathrm{d}t)=p_j(t)\left[1-\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} a_{ij}(t)\,\mathrm{d}t\right]+$$

$$+\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} p_i(t)a_{ji}(t)\,\mathrm{d}t \qquad (3)$$

Megfelelő átalakítás után kapjuk, hogy

$$p_j(t+\mathrm{d}t)=$$

$$=p_j(t)-p_j(t)\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} a_{ij}(t)\,\mathrm{d}t+\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} p_i(t)a_{ji}(t)\,\mathrm{d}t$$

$$p_j(t+\mathrm{d}t)-p_j(t)=$$

$$=-p_j(t)\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} a_{ij}(t)\,\mathrm{d}t+\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} p_i(t)a_{ji}(t)\,\mathrm{d}t \qquad (4)$$

A továbbiakban az

$$a_{ii}(t)=-\sum_{\forall i} a_{ij}(t) \quad i\neq j \qquad (5)$$

kifejezést használjuk. Ez garantálja, hogy a kiindulási feltétellel kapcsolatban álló bármilyen tetszés szerinti időpontra az állapotvalószínűségek összege mindig 1 legyen.

Következésképpen nyerjük az alábbi kifejezést:

$$p_j(t+\mathrm{d}t)-p_j(t)=$$

$$=p_j(t)a_{ii}(t)\,\mathrm{d}t+\sum_{\substack{\forall i\\ i\neq j}} p_i(t)a_{ji}(t)\,\mathrm{d}t,$$

valamint

$$\frac{p_j(t+\mathrm{d}t)-p_j(t)}{\mathrm{d}t}=\sum_{\forall i} a_{ji}(t)p_i(t).$$

A $\mathrm{d}t\to 0$ határátmenet alapján a leíró matematikai alak a működési állapotok számával egyenlő dimenziójú, 1. rendű közönséges differenciál-egyenlet rendszer lesz. Miután a modell fent említett 3. tulajdonsága az, hogy a kiindulási állapotokra vonatkozó valószínűségeket ismerni kell, így eljutunk az alábbi kiindulási feladathoz:

$$p(t)=A(t)p(t),$$

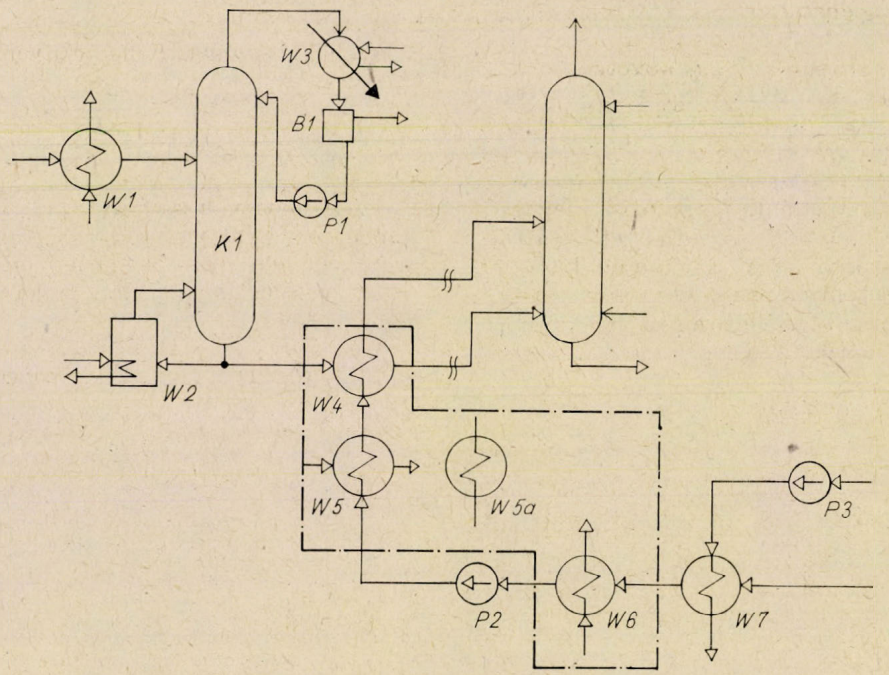
$$\text{ha } p(t=0)=\{p_i\}, \qquad [7]$$

amelyet minden különösebb nehézség nélkül, még néhány speciális esetre is egzakt módon, numerikusan megoldhatunk.

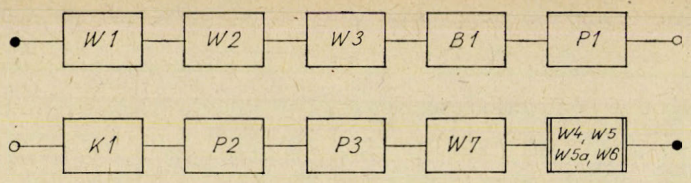
Anyagelválasztó rendszer részrendszerének megbízhatósági vizsgálata

Valamilyen nyersanyagáram desztillációs leválasztására szolgáló berendezés egyik részrendszerénél — mind a Boole, mind a Markov-modellek felhasználásával — a megbízhatósági analízis alkotóelemét képező túlélési valószínűségi eloszlásfüggvényt határozzuk meg.

A részrendszer technológiai vázlatát az 1. ábrán láthatjuk. A részrendszert hőcserélő, szivattyú és desztillálóoszlop alkotja.



1. ábra. Desztillációs anyagelválasztáshoz használt részberendezés technológiai vázlata



2. ábra. Az anyagleválasztó rendszer aggregált megbízhatóság-logikai szerkezete

Minthogy a (W 5a) hőcserélő tartalékot jelent a (W 5) hőcserélő részére, de ugyanakkor csúszó tartalékot is jelent a (W 4) és (W 6) hőcserélő kiesésének ideiglenes áthidalására, így erre a hőcserélő-kapcsolásra (W4, W5, W5a, W6) az 1. táblázat szerint 10-féle lehetséges funkciós állapot létezik.

1. táblázat

A hőcserélő-kapcsolás állapotsémája

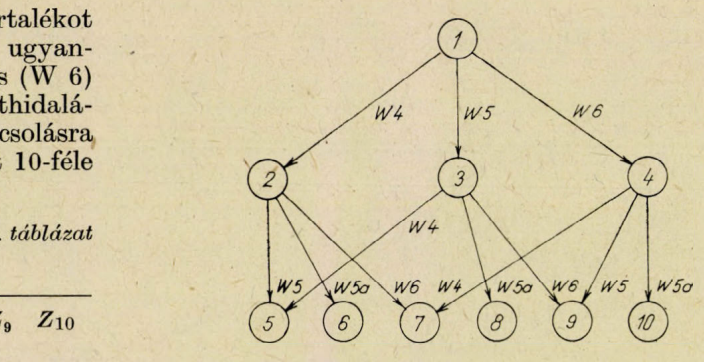
Állapot-sz.	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5	Z_6	Z_7	Z_8	Z_9	Z_{10}
Kieső Elem		W4 W5	W6	W4 W5	W4 W5aW6	W4 W5aW6	W5 W5a	W5 W5a	W6 W5a	

A Z_1-től Z_4-ig vett állapotokban a részrendszer üzemképes, a Z_5-től Z_{10}-ig vett állapotokban pedig kiesett. Az állapotoknak ez a viszonylag nagy száma megköveteli, hogy a megbízhatósági viselkedést a Markov-modell segítségével írjuk le. A Kl kolonnából, a W1, W2, W3 hőátszámaztatókból, a B1 tartályból, valamint P1, P2 és P3 szivattyúkból álló többi elem működési funkcióhoz való kapcsolat logikája szerint soros kapcsolást képvisel, és a statisztikai összefüggések elhanyagolása esetén az analízis egyszerűbben végezhető. Az aggregált megbízhatóság-logikai rendszer felépítését a 2. ábra mutatja. Ennek a részrendszernek a túlélési valószínűségét megkapjuk, az egyes elemek túlélési valószínűségeinek szorzással történő összekapcsolásával.

Tehát a megbízhatósági analízis következésképpen lényegében a hőcserélő kapcsolás (W4, W5, W5a, W6) Markov-modell segítségével történő elemzésére egyszerűsödik le.

A többállapotú rendszereknél az események menete előnyösen ábrázolható kapcsolási diagram formájában, mivel ezekből az átmeneti mátrix könnyen levezethető. A hőcserélő-kapcsolásnál felrajzolható grafikont a 3. ábra mutatja be.

A mindenkori kapcsolás változással fellépő események (ebben az esetben az elemek kiesése) a gráf élein szerepelnek.



3. ábra. A hőátszármaztató-kapcsolás állapotdiagramja a kiesési viselkedés szempontjából

Ha figyelembe vesszük a fenti megfontolásokat, akkor erre a példára a következő differenciálegyenlet-rendszert irhatjuk fel:

$$\frac{\mathrm{d}p_j(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{10} a_{ji}(t)p_i(t)$$
$$j,\ i = 1/1/10 \tag{8}$$
$$p_1(t=0) = 1{,}0$$
$$p_i(t=0) = 0 \qquad \forall i \neq 1$$

Egyszerűsítés céljából az $A^x = \{a_{ji}\}$ mátrixot almátrixokra bontjuk fel, mivel a túlélési valószínűség meghatározásánál csak a Z_1—Z_4 állapotok állapotvalószínűségei érdekesek és ez a sajátságos differenciálegyenlet-rendszer ilyen szétbontást lehetővé tesz:

$$A^x = \left(\begin{array}{c|c} B & C \\ \hline A & D \end{array}\right) \tag{9}$$

Az A-mátrix a csoportkiesési állapotokba való átmenetek gyakoriságait, a B-mátrix pedig az üzemi állapotok közötti átmenetek gyakoriságait és az egész átmeneti mátrix negatív oszlopösszegeit tartalmazza.

A Z_5-től Z_{10}-ig vett állapotok abszorbeáló tulajdonsága miatt C-re és D-re zérusmátrixot kapunk.

$$B = \begin{vmatrix} -(a_{W4}+a_{W5}+a_{W6}) & 0 & 0 & 0 \\ a_{W4} & -(a_{W5}+a_{W5a}+a_{W6}) & 0 & 0 \\ a_{W5} & 0 & -(a_{W4}+a_{W5a}+a_{W6}) & 0 \\ a_{W6} & 0 & 0 & -(a_{W5}+a_{W5a}+a_{W4}) \end{vmatrix}$$

$$A = \begin{vmatrix} 0 & a_{W5} & a_{W4} & 0 \\ 0 & a_{W5a} & 0 & 0 \\ 0 & a_{W6} & 0 & a_{W4} \\ 0 & 0 & a_{W5a} & 0 \\ 0 & 0 & a_{W6} & a_{W5} \\ 0 & 0 & 0 & a_{W5a} \end{vmatrix}$$

A szerkezeti csoport túlélési valószínűségének meghatározásához elegendő az egyszerűsített differenciál-egyenletrendszert tovább követni:

$$p_B = Bp_B. \qquad (10)$$

Tehát a négy szóbanforgó működési állapotra érvényes:

$$R_{TS}(t) = \sum_{i=1}^{4} p_i(t). \qquad (11)$$

A megbízhatósági elemzés numerikus eredményei

A kiesési viselkedésre vonatkozó primer adatok kiértékelését a részrendszerben előforduló elemekre felírt kiindulási függvény meghatározása céljából a [3] irodalom szerinti program felhasználásával végeztük.

A túlélési valószínűség időbeli lefolyását ennek során Weibull-eloszlással írtuk le, a következő alakban:

$$R(t) = e^{-\lambda \cdot t^{\alpha}} \qquad (11)$$

Az α és λ paraméterekre a 2. táblázatban megadott értékek adódtak.

Az anyagelválasztó rendszerre vonatkozó túlélési valószínűséget megfelelő programcsomag segítségével számítjuk ki, ennek leegyszerűsített vázlatát láthatjuk a 4. ábrán.

A részprogramok segítségével az egyes tartalékcsoportok túlélési valószínűségét, illetve diszponálhatóságát határozzuk meg, hogy megfelelő aggregáció útján eljussunk az egyszerűsített megbízhatóság-logikai rendszerszerkezethez, amelyet egy következő lépésben analizálunk. Az elemzésnek alávetett műszaki rendszer mindenkor elérni kívánt felbontásának megfelelően egy zárt számításban legfeljebb négy hierarchia-fokozatot vehetünk figyelembe.

2. táblázat

Az egyes elemek túlélési valószínűségére felírt eloszlásfüggvények paraméterei

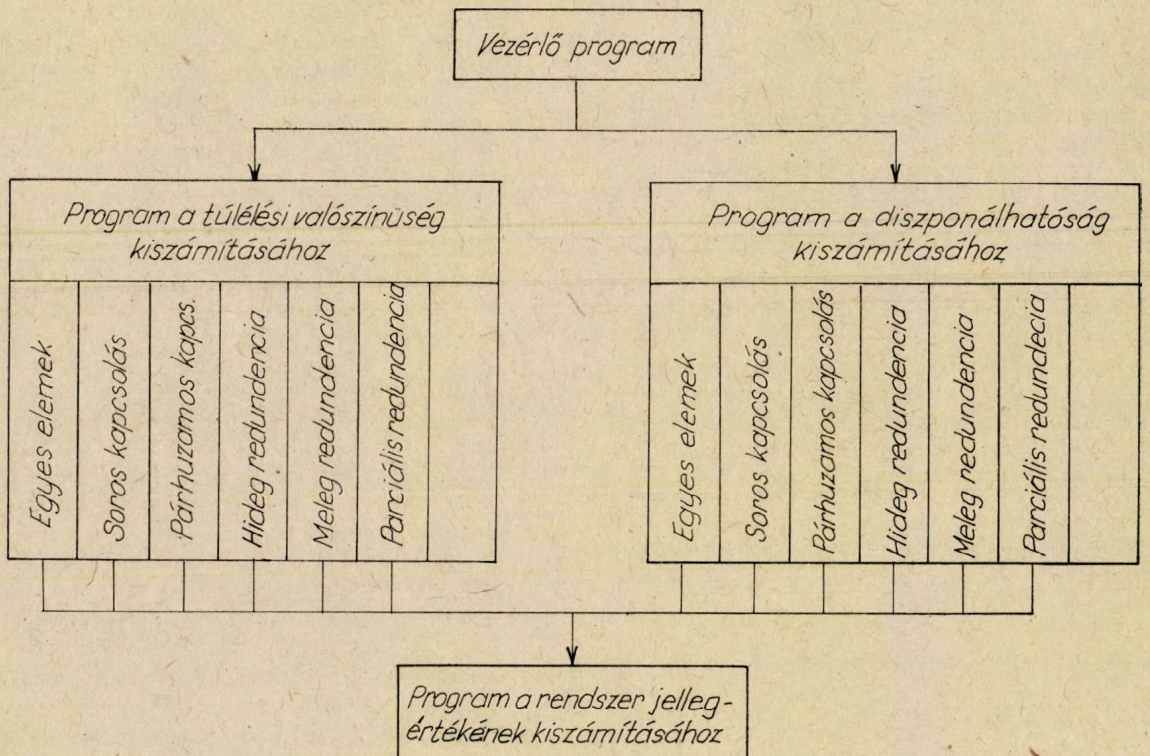
	$\lambda(d^{-\alpha}$-ben)	α
K 1	$0{,}926 \cdot 10^{-4}$	1,2
W 1	$0{,}128 \cdot 10^{-4}$	1,69
W 2	$0{,}137 \cdot 10^{-4}$	1,69
W 3	$0{,}116 \cdot 10^{-3}$	1,44
W 4	$0{,}185 \cdot 10^{-4}$	1,91
W 5/5a	$0{,}159 \cdot 10^{-4}$	1,85
W 5	$0{,}185 \cdot 10^{-4}$	1,91
W 7	$0{,}12 \cdot 10^{-3}$	1,37
P 1	$0{,}56 \cdot 10^{-4}$	1,21
P 2/3	$0{,}25 \cdot 10^{-4}$	1,43
B 7	$0{,}235 \cdot 10^{-5}$	1,0

A programcsomagot az EDVA R 21 számítógépre Fortran IV nyelven programoztuk. A program többfázisú szerkezete lehetővé teszi, hogy különböző megbízhatósági modelleket vegyünk figyelembe és ennek megfelelő, további programrészekkel kibővítsük. A vizsgált részrendszerre vonatkozó túlélési valószínűség számított időbeli lefolyását a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat

A vizsgált rendszerre vonatkozó túlélési valószínűség időbeli alakulása

t, d-ben	40	80	120	160	200
$R(t)$	0,92339	0,79499	0,63547	0,46494	0,30387



4. ábra. Rendszerek megbízhatósági analíziséhez használt programcsomagkomplexum egyszerűsített szerkezete

Ezek az értékek megfelelnek a részrendszerre meghatározott túlélési valószínűség következő eloszlásfüggvényének:

$$R(t) = e^{\left(\frac{t}{175}\right)^{1,59}} \qquad (12)$$

Az egyes elemeknek a részrendszer kiesési viselkedésére gyakorolt hatásának elemzése azt mutatta, hogy a W3 és W7 elemek, valamint az egész hőcserélő-kapcsolás (W4, W5, W5a, W6) gyenge pontot jelentenek a megbízhatósági viselkedés szempontjából. Ez a tény arra vezethető vissza, hogy ezeknél az elemeknél polimerizációs jelenségek okoznak kiesést.

A kézirat beérkezett: 1978. nov. 9.

IRODALOM

[1] *Reinschke, K.:* Zuverlassigkeit von Systemen, I. Kötet Verlag Technik, Berlin 1973
[2] *Rosanow, H. A.:* Stochastische Prozesse Akademie-Verlag, Berlin 1975
[3] Szerzői kollektíva: Emrittlang von Zuverlassigkeitskenngrössen per EDV Standardisierung und Qualität 22 (1976) 2 582—85

JELÖLÉSEK

t	idő
P	valószínűség
pji	Zi—Zj állapotok közötti átmenetre vonatkozó valószínűség
aji	átmeneti gyakoriság
λji	kiesési gyakoriság
μji	felújítási gyakoriság
A, A, B, C, D	átmeneti mátrixok
Z	állapot-jellemzők
i, j	állapotindex
pi, Pj	állapot-valószínűség
λ	WEIBULL-eloszlás paramétere
a	WEIBULL-eloszlás paramétere
$R(t)$	túlélési valószínűség

РЕЗЮМЕ

Авторами описана модель Маркова, сопоставлены содержание и пригодность ее с другими моделями, далее изложены вывод и вычисления для анализа надежности системы используемой к разделению веществ. К концу оценены и представлены цифровые результаты анализа надежности.

SUMMARY

Survey about the Markov model is given as well as a comparison vetween its content and suitability with other models, furthermore a deducttion and calculations confidence analysis of partial system used for material separation are published. At last numeric results of confidence analysis are considered and published.

Timföldgyári bepárló berendezés matematikai modellje

KALOCSAI FERENC*
PARRAGH LEVENTE*

Az ötvenes évek végén a vegyipari folyamatok irányításában megjelent a számítógép. A számítógépek alkalmazása lehetővé tette egy üzem vagy gyártási eljárás összes lényeges paraméterének komplex kezelését. A Bayer rendszerű timföldgyártási eljárással működő üzemek sokáig nem éltek ezzel a lehetőséggel. Ez azzal indokolható, hogy a többkomponensű és szilárd-folyadék fázishatáron lejátszódó folyamatok pontos mechanizmusa a mai napig sem tisztázott kérdés.

A hatvanas évek végétől kezdve azonban egyre több utalás jelent meg egy-egy timföldgyártási részfolyamat matematikai modellezéséről és számítógépes irányításáról. Ezen tanulmány keretében a Bayer rendszerű timföldgyárak egyik fontos üzemének a bepárlóüzem üzemirányításra alkalmas matematikai modellel foglakozunk.

A bepárlóüzem ismertetése

A Bayer rendszerű timföldgyártási eljárásnál az elkerülhetetlenül szükséges koncentráció emelés feladatát Kestner leszálló típusú, öttestes ellenáramú bepárlókészülék látja el, amelynek fűtőfelülete 5000 m², névleges kapacitása pedig 100 t/óra elpárologtatott víz.

A bepárlókészülék működésének megértéséhez szükséges elvi vázlatot az (1. ábrán) láthatjuk. Az $F_1 \ldots F_5$ jelű forralótestek csövekből álló hőátadó felületet és gőz-folyadék elválasztó teret, az $E_1 \ldots E_5$ expanziós edények és a $K_1, \ldots K_4$ kondenzvízkigőzölő edények pedig csupán gőz-folyadék elválasztó teret tartalmaznak.

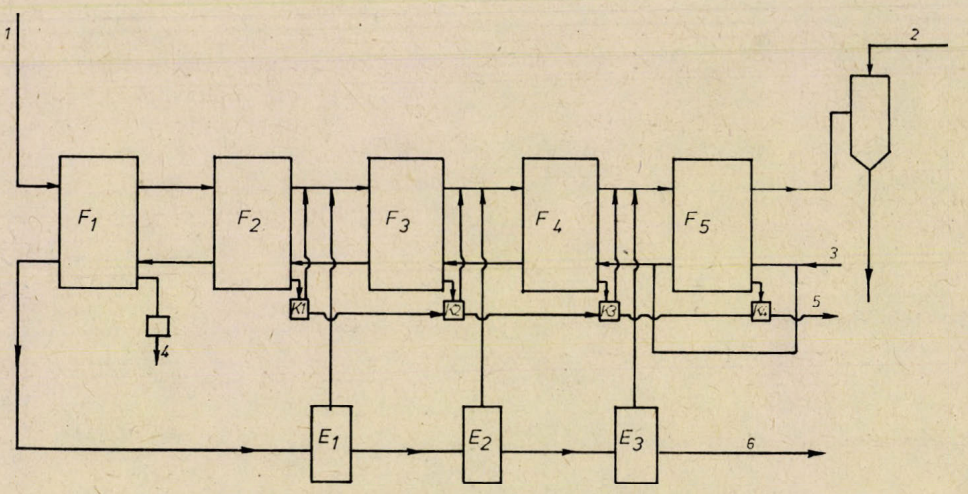
A bepárlásra kerülő oldat 50—50%-os arányban megosztva az F_4 és F_5 forralótestekbe kerül, majd ezt követően az F_3 és F_2 jelű forralótesteken keresztül haladva eljut az F_1 jelű forralótestbe. A bepárlóállomás fűtése erőművi 4-atás gőzzel történik, amely az F_1 jelű forralótestbe kerül. Az F_1 jelű forralótest gőz-folyadék elválasztó terében felszabaduló gőzzel fűtjük az F_2 jelű forralótestet és így tovább. A fűtőgőz és a bepárlandó oldat egymással ellenáramban halad. Az F_5 jelű forralótest gőz folyadékelválasztó teréből kilépő gőz kondenzátorra kerül.

Az F_1 jelű forralótestből kikerülő folyadék kb. 2,5 ata nyomású, annak érdekében, hogy atmoszférikus körülmények között kezelhető legyen le kell hűtenünk. Ezért az $E_1, \ldots E_3$ expanziós edényekből álló expanziós sorra továbbítjuk, ahol gőz szabadul fel, és a gőzfelszabadulásnak megfelelő párolgáshő következtében a folyadék lehűl. Az expanziós edényekből felszabaduló gőzöket a bepárlóállomás olyan pontjaira vezetjük, ahol azok energetikailag hasznosíthatók.

A bepárlásra kerülő oldat alumínium-oxid tartalmú vizes marónátron oldat, amely a bauxit kalcium-karbonát, és magnézium-karbonát tartalmából keletkezett nátrium-karbonátot is tartalmazza.

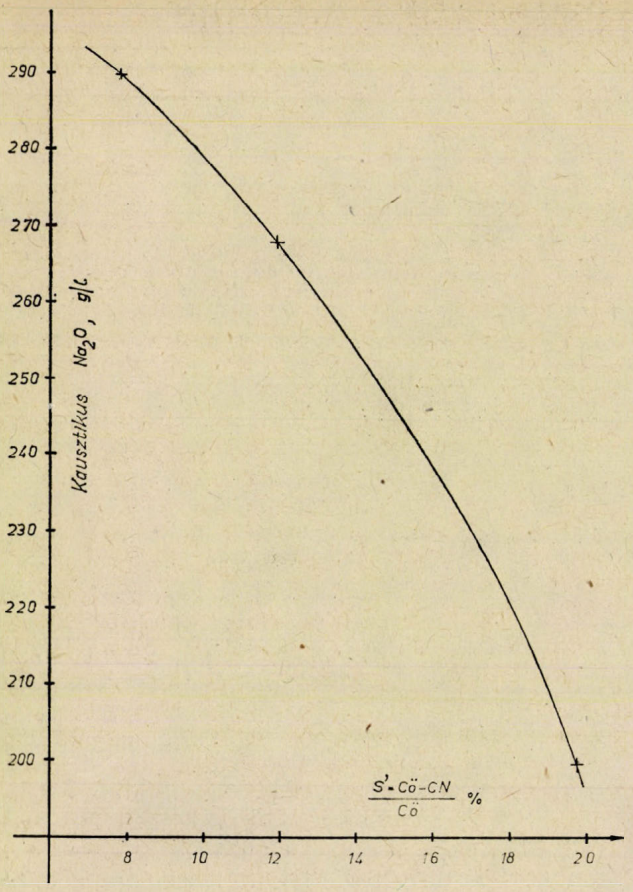
Az $F_5, \ldots F_1$ jelű forralótesteken keresztül haladó oldat koncentrációja az eltávozott gőz mennyiségének megfelelő mértékben emelkedik. Emelkedik az oldat nátrium-oxid, alumínium-oxid koncentrációja és emelkedik az oldat nátrium-karbonát koncentrációja is. A koncentrációemelkedés következtében azonban nem engedhetünk meg nátrium-karbonát kristályok megjelenését, mivel azok a forralótestek fűtőcsöveiben dugulásokat okoznak. A koncentráció emelkedés mértéke olyan lehet, hogy az F_1 forralótestben erősen megközelítse a

* Ajkai Timföldgyár és Aluminiumkohó, Ajka



1. ábra. Kestner bepárlóállomás elvi kapcsolási vázlata

1 fűtőgőz; *2* hűtővíz; *3* bepárlandó oldat; *4* tiszta kondenzvíz; *5* alkalikus kondenzvíz; *6* bepárolt oldat



2. ábra. Nátrium-karbonát egyensúlyi oldhatósága üzemi aluminát-lúgokban 120 °C-on

(2. ábrán) bemutatott nátrium-karbonát egyensúlyi oldhatósági értékeket. Látható, hogy a nátrium-karbonát egyensúlyi oldhatósága fordítva arányos a nátrium-oxid koncentrációval.

Már említettük, hogy az expanziós edények nem tartalmaznak hőátadó felületet képező csöveket, csupán gőz-folyadékelválasztó teret, ezért a nátrium-karbonát kristályok megjelenésére vonatkozó megfontolásaink ezekre a berendezésekre nem vonatkoznak. Addig amíg az F_1 forralótestből kilépő folyadék semilyen körülmények között sem tartalmazhat nátrium-karbonát kristályokat, addig az $E_1, \ldots E_3$ jelű expanziós edényekben az eltávozó gőzkoncentráció emelésének következtében megengedhetjük a nátrium-karbonát kristályok megjelenését.

Bepárlóállomásunk kritikus pontja tehát az F_1 jelű forralótest és az E_1 jelű expanziós edény között van. Ezen a ponton kell a koncentrációt a szódatelítési koncentrációhoz erősen közelíteni, de ezt elérni vagy túllépni nem szabad.

Eddig mindig az „erősen megközelíteni" kifejezést használtuk. Most felmerül az a kérdés, hogy ez számszerűleg mit jelentsen. Úgy véljük, hogy ha a szódatelítési koncentráció és a tényleges elért koncentráció között 2% rést hagyunk, akkor eléggé megközelítettük a telítési koncentrációt és még kellő biztonságban maradtunk. Ez azt jelenti, ha a szódatelítési koncentráció 200 g/l kausztikus nátrium-oxid koncentrációnál van, akkor az F_1 jelű készülék kilépési pontján 196 g/l koncentrációt engedünk meg.

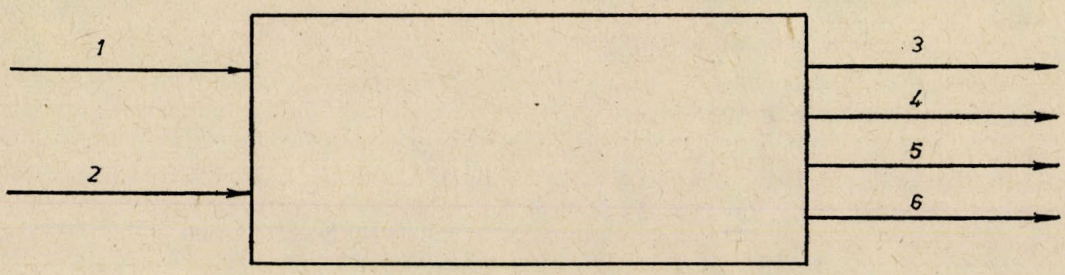
A 4 g/l koncentrációrésből 2 g/l az elemzési hibára tartalékolt rész, a fentmaradó 2 g/l pedig az ún. biztonsági koncentráció rés.

Az elemzési hiba 1% és ebben az esetben ezt természetesen negatív előjellel kell figyelembe vennünk. Amennyiben az 1. ábrát tovább egyszerűsítjük és a bepárló állomás berendezéseit egyetlen blokkal helyettesítjük a (3. ábrához) jutunk.

A modellezés tárgyát képező rendszerbe tehát meghatározott térfogati sebességű és összetételű bepárlandó oldat és fűtőgőz lép be, tiszta kondenzvíz, alkalikus kondenzvíz, bepárolt oldat és a kondenzátorra kerülő gőz lépnek ki. Nyilvánvalóan az előzőekben felvázolt célt a két belépő anyagáram összehangolásával tudjuk elérni. Mivel ezen a helyen adott térfogati sebességű és összetételű folyadékot kell fogadni és tovább feldolgozni, a két anyagáram összehangolása abból áll, hogy a mindenkori folyadékáram jellemzőinek függvényében meghatározzuk a gőzáram nagyságát.

Ezt a feladatot a vegyiparban eddig alkalmazott szabályozó körökkel az igen magas mintegy 2,5 órás holtidő miatt és a megfelelő automatikus elemzőműszerek hiányában nem tudjuk megoldani. Így nem maradt más választásunk, mint a bepárlandó anyagáram jellemzőinek függvényeként minden esetben kiszámítani a gőzáram nagyságát és azt egy értéktartó szabályozó körrel mindaddig állandó értéken tartani, amíg a bepárlandó anyagáram jellemzőiben változás nem következik be. Ekkor természetesen újra ki kell számítani a gőzáram nagyságát, s ezt az értéket az értéktartó szabályozókör alapjelén ismét beállítani.

Feladatunk tehát olyan matematikai modell létrehozása volt, amely a két belépő anyagáramot azok mindenkori jellemzőinek figyelembevételével összehangolja és ugyanakkor megadja a kilépő



3. ábra. Bepárló állomás hő- és anyagforgalma

1 fűtőgőz; *2* bepárlandó oldat; *3* tiszta kondenzvíz; *4* alkalikus kondenzvíz; *5* bepárolt oldat; *6* gőz a kondenzátorra

anyagáramok jellemzőit is, hogy ezt a rendszert az egész gyártási eljárást irányító rendszerhez csatlakoztatni lehessen.

A bepárlóüzem matematikai leírásához felhasznált összefüggések

A fűtőgőz leírásához felhasznált összefüggések

A bepárlóállomás egyik fontos munkaközege a gőz, amely általában mindenütt telített állapotban van. A túlhevített gőzt pedig telített gőzként kezelhetjük mivel a túlhevítés mértéke a felhasználási hely közelében annyira minimális, hogy hőtartalma nem különbözik lényegesen a telített gőzök hőtartalmától.

A telített gőzök esetében a nyomás és a hőmérséklet között fennálló összefüggést általában táblázatok közlik [1]. A szakirodalomban található táblázatos $p(t)$, illetve $t(p)$ függvényt

$$p = A_1 \mathrm{Exp}(-A_2/T) \qquad (1)$$

alakban programoztuk 60 és 100 °C-on való illesztéssel a konstansok

$$A_1 = 791\,429{,}17,$$
$$A_2 = 5055{,}91.$$

Az (1) összefüggés létezése miatt a vízgőz tömegegységre vonatkoztatott hőtartalma kizárólag a hőmérséklet függvénye. Az itt előforduló hőmérséklet-tartományban 40—140 °C ez az összefüggés lineárisnak tekinthető.

$$H = A_3 + A_4 t. \qquad (2)$$

60 és 100 °C-on való illesztés esetében a konstansok értékei a következők

$$A_3 = 599{,}65,$$
$$A_4 = 0{,}3925.$$

A telített gőzök kondenzációjakor keletkező kondenzvíz hőmérséklete megegyezik a telítési hőmérséklettel. Egységnyi tömegű víz hőtartalma

$$H_v = C_p \cdot t.$$

Mivel az állandó nyomáson mért fajhő az itt előforduló 60—140 °C hőmérséklettartományban nem változik és értéket 1,00-nak vehetjük, a telített gőz kondenzációjakor felszabaduló hőmennyiség

$$R = H - t. \qquad (3)$$

Az oldat leírásához felhasznált összefüggések

A másik fontos anyag az alumínium-oxid tartalmú marónátron oldat, ennek tulajdonságai elsősorban az oldat kausztikus nátrium-oxid $C_{Na_2O_k}$, összes nátrium-oxid tartalmából $C_{Na_2O_ö}$ és alumínium-oxid tartalmától $C_{Al_2O_3}$ függenek.

A bepárlási folyamat leírásához ezen oldat sűrűségét, fajhőjét és forráspontemelkedését kell ismerni.

$$\varrho = 1{,}0 + A_5 C_{Na_2O_K} + A_6 C_{Al_2O_3} \qquad (4)$$

A konstansok értékei

$$A_5 = 0{,}00134,$$
$$A_6 = 0{,}00094.$$

A fajhőre a következő összefüggés írható el.

$$C_p = 1{,}0 - A_7 C_{Na_2O_K} - A_8 C_{Al_2O_3}. \qquad (5)$$

A konstansok értékei

$$A_7 = 0{,}000645,$$
$$A_8 = 0{,}000667.$$

A forráspontemelkedés gyakorlatilag az oldat hőmérsékletétől, kausztikus és összes nátrium-oxid-tartalmától függ.

$$\Delta F_p = (0{,}363 - 0{,}076A/B + (1{,}234 - 0{,}2A)AB + (0{,}786 + 1{,}068A)B^2, \qquad (6)$$

ahol

$$A = 0{,}01 C_{Na_2O_K}(1{,}14 + 0{,}78S),$$
$$B = 0{,}01t,$$
$$S = \frac{C_{Na_2O_ö} - C_{Na_2O_K}}{C_{Na_2O_K}},$$

az

$$S' = \frac{C_{Na_2O_ö} - C_{Na_2O_K}}{C_{Na_2O_ö}}.$$

A 2. ábrán ábrázolt összefüggés valójában $C_{Na_2O_K}/S'$ összefüggés. A modellezéshez ezen összefüggést $C_{Na_2O_K}/S$ alakra transzformáltuk majd linearizáltuk. Így adódott, hogy a mindenkor megengedhető

$$S_{max} = 0{,}6 - 0{,}00193 C_{Na_2O_K}. \qquad (7)$$

A bepárlóállomás matematikai leírásához felhasznált további két összefüggés a stacioner állapotban az anyag és hőáramokra felírható mérlegegyenletek.

Nyilvánvaló, hogy stacioner állapotban a bepárlóállomás bármely berendezésében jelenlevő anyagmennyiség állandó. Így a belépő és kilépő anyagok tömegáramainak összege egyenlő. Stacioner üzemállapotban adott helyen a hőmérséklet, fajhő és sűrűség független az időtől ezért a veszteségeket is figyelembe vevő hőmérlegnek is egyenlőséget kell mutatnia.

Az el nem hanyagolható, de számításokkal meg nem határozható hőenergiaveszteségeket mérésekkel határozzuk meg. A hőveszteségi értékek meghatározásakor és a további számítási eljárásoknál a matematikai leírás megkönnyítése érdekében az expanziósedények és a kondenzvízkigőzölő edények hőveszteségét nullának tételezzük fel.

A bepárló állomás teljes veszteségáramát az 5 db bepárlótestből távozónak tételezzük fel.

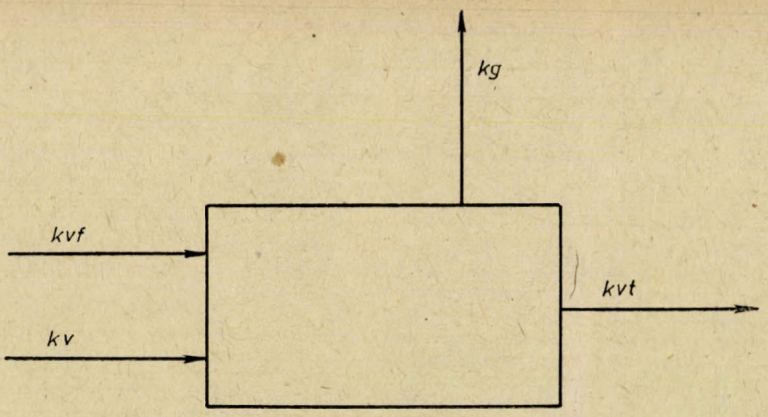
A bepárlótestek felületi hőcserélőiben átszármaztatott hő mennyisége arányos a testet fűtő gőz és a testből távozó lúg hőmérsékletkülönbségével:

$$Q = K \cdot F(t_{fg} - t_{sz}). \qquad (8)$$

Ezzel bemutattuk mindazokat az összefüggéseket, amelyek elegendőek a bepárlóállomás matematikai leírásához.

A bepárló berendezések matematikai leírása

A következőkben bemutatjuk azokat az összefüggéseket, amelyek szükségesek az egyes berendezések leírásához.



4. ábra. Kondenzvíz kigőzölő hő- és anyagforgalma

kvf fűtőfelületről érkező kondenzvíz; *kv* előző fokozatból érkező kondenzvíz; *kg* készülékből távozó gőz; *kvt* készülékből távozó kondenzvíz

Kondenzvíz-kigőzölögtetők

Az üzem legegyszerűbb berendezései (4. ábra), mivel bennük csak tiszta víz és vele egyensúlyban levő gőz van jelen. A belépő anyagáramok, előző fokozatból kilépő kondenzvíz és a fűtőfelületről érkező kondenzvíz. Kilépő anyagáramok a készülékből távozó gőz és a készülékből távozó kondenzvíz. Az anyagáramra vonatkozó mérlegegyenlet:

$$m_{kvf}+m_{kv}=m_{kg}+m_{kvt}. \tag{11}$$

A hőáramra vonatkozó mérlegegyenlet:

$$m_{kvf}\cdot C_p\cdot t_{kvf}+m_{kv}\cdot C_p\cdot t_{kv}=$$
$$m_{kg}\cdot H+m_{kvt}C_p\cdot t_{kvt}. \tag{12}$$

A hőmérlegnél figyelembe kell venni, hogy az előző fokozatból érkező magasabb hőmérsékletű kv jelű kondenzvíz kigőzöléssel csak a készülékből távozó kondenzvíz nyomása által meghatározott telítési hőmérsékletig hűlhet le. Ezért

$$t_{kg}=t_{kvt}. \tag{13}$$

Expanziós edények

Ebben a berendezésben (5. ábra) alumínium-oxid tartalmú marónátron oldat tart egyensúlyt telített gőzzel.
Az anyagáramra vonatkozó mérlegegyenlet:

$$m_{hl}=m_{kg}+m_{sl}. \tag{14}$$

A hőáramra vonatkozó mérlegegyenlet:

$$m_{hl}\cdot C_p(C_{Na_2O_K}{}^{hl}C_{Al_2O_3}{}^{hl}t_{hl}=$$
$$=m_{kg}\cdot H+m_{sl}\cdot t_{sl}\cdot C_p(C_{Na_2O_K}{}^{sl},\ C_{Al_2O_3}{}^{sl}) \tag{15}$$

Az oldott anyagok tömegáramára felírható mérlegegyenleteket elegendő csak egy komponensre felírni, mivel a művelet alatt nátrium-oxid mennyiségi viszonya nem változik.
A kausztikus nátrium-oxid mérleg:

$$\frac{m_{hl}}{\varrho}\cdot C_{Na_2O_K}{}^{hl}=\frac{m_{sl}}{\varrho}\cdot C_{Na_2O_K}{}^{sl} \tag{16}$$

A sűrűlúg és a gőz hőmérsékletét a forrpontemelkedési összefüggés kapcsolja össze:

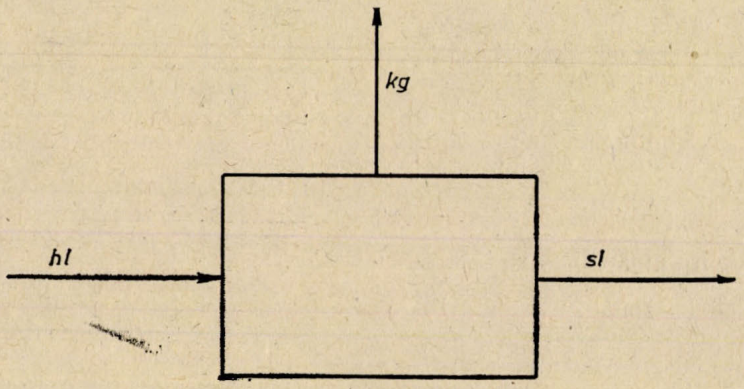
$$t_{sl}=t_{kg}+\Delta Fp. \tag{17}$$

Bepárlótestek

Ebben a berendezésben (6. ábra) a csövekből álló fűtőfelület egyik felén gőz kondenzációja játszódik le, a másik felén pedig alumínium-oxid tartalmú marónátron-oldat tart egyensúlyt telített gőzzel.
Az anyagáramra vonatkozó mérlegegyenletek

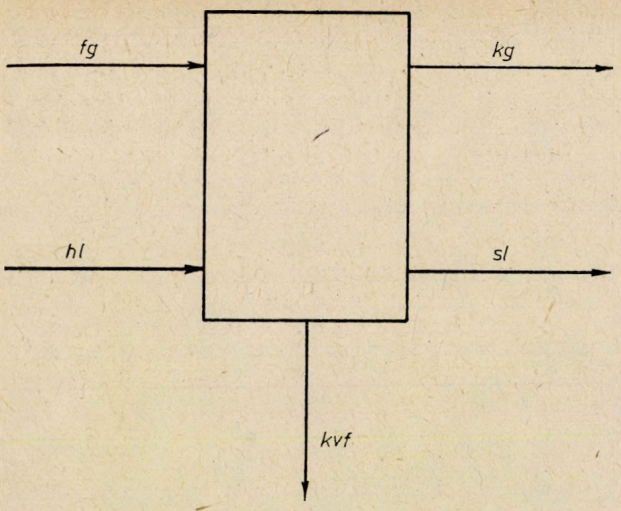
$$m_{fg}=m_{kvt}, \tag{18}$$

$$m_{hl}=m_{sl}+m_{kg}. \tag{19}$$



5. ábra. Expanziósedény hő- és anyagforgalma

kg készülékből távozó gőz; *hl* készülékbe belépő oldat; *sl* készülékből kilépő oldat



6. ábra. Bepárlótest hő- és anyagforgalma

fg fűtőgőz; *kg* készülékből távozó gőz; *hl* bepárlandó oldat; *sl* bepárolt oldat; *kvf* fűtőfelületről érkező kondenzvíz

Egyensúlyi gőz esetén

$$t_{fg} = t_{kvt}. \tag{20}$$

A készülékből kilépő oldat és gőz hőmérsékletét a következő összefüggés kapcsolja össze:

$$t_{sl} = t_{kg} + \Delta Fp. \tag{21}$$

A kausztikus nátrium-oxid mérleg

$$\frac{m_{hl}}{\varrho} \cdot C_{Na_2O_K hl} = \frac{m_{sl}}{\varrho} \cdot C_{Na_2O_K sl} \tag{22}$$

A hőátadó felületen átadásra kerülő hőmennyiség telített vízgőz kondenzációjával szabadul fel:

$$Q = m_{fg} \cdot R. \tag{23}$$

Ez a hőmennyiség K hőátszármaztatási tényezővel a felületen kerül átadásra:

$$Q = k \cdot F(t_{fg} - t_{sl}). \tag{24}$$

Az átadott hőt lúgelőmelegítésre, víz elgőzölögtetésre és a veszteségek pótlására használjuk fel:

$$Q = m_{sl} \cdot t_{sl} \cdot C_p - m_{hl} t_{hl} \cdot C_p + m_{kg} \cdot H +$$
$$+ V_{sz}(t_{sl} - t_k).$$

A kcal/h mértékegységben számításba vett hőveszteség arányos a készüléket elhagyó oldat és a környezeti hőmérséklet különbségével és az ún. veszteségszámmal.

Ezennel áttekintettük mindazokat az összefüggéseket, amelyek felhasználásával a bepárlóállomás működését leíró matematikai modell felépíthető. Hasonlóan felírhatók az egész üzemrészre vonatkozó hő,- anyag- és komponensmérlegek is. Amelyek a 3. ábra alapján teljesen hasonló elvek alapján építhetők fel.

A bepárlóüzemet irányító modell ismertetése

A fenti összefüggések felhasználásával építettük fel a bepárlóállomás irányító programját (7. ábra). Ez a program valójában két részből áll, a bepárlóállomás pillanatnyi üzemállapotát értékelő és az aktuális hőátadási tényezőket, valamint a hőveszteségek pillanatnyi értékét meghatározó programrészből és a tulajdonképpeni irányító programrészből.

Hőtechnikai paramétereket számító program

A bepárlóállomás időben lassan változó pontosan meg nem határozható paraméterei a forralótestek hőátszármaztatási tényezői és az egyes berendezések meterológiai viszonyoktól függő veszteségi hőáramai.

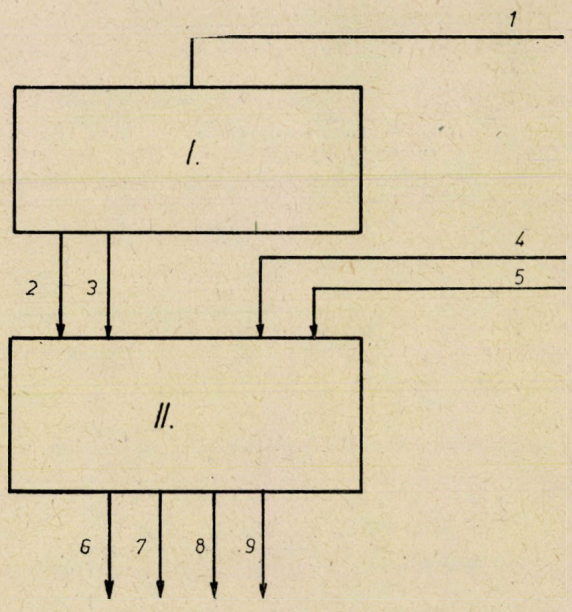
A bepárlóállomás koncentráció és hőmérsékleti viszonyai olyanok, hogy az 1. ábrán látható *1* forralótestnél a fűtőfelületet az oldatból kiváló anyagok vonják be, amelyek fokozatos hőátszármaztatási tényezőromlást eredményeznek. A bepárlóállomás szabad telepítésű, így a hőveszteségek a környezeti hőmérsékleten túl például a szél irányától és nagyságától is függenek.

Ezen mennyiségek szükségesek a bepárlási folyamat leírásához. A hőtechnikai paramétereket számító program a működő üzemen végzett mérések alapján határozza meg a fentebb említett mennyiségeket.

Ezek az üzemi adatok a következők

a) Műszertermi mérések:
- a *4* és *5* forralótestbe betáplált oldat mennyisége;
- az *1* forralótest fűtőgőzének mennyisége hőmérséklete és nyomása;
- a *2*, *3*, *4* és *5* testeket fűtő gőzhőmérsékletek;
- a forralótestekből és expanziós edényekből távozó oldatok hőmérséklete;
- a *4* és *5* forralótestbe betáplált oldat hőmérséklete.

b) Üzemi mérések:
- a *4* és *5* bepárlótestben a lúgoldali gőztérnyomás;
- környezeti hőmérséklet.



7. ábra. Irányítóprogram vázlata

I. hőtechnikai paramétereket számító program; II. Irányító program *1* működő üzemen végzett mérések adatai; *2* hőátszármaztatási tényezők; *3* veszteségszám; *4* bepárlandó oldat adatai; *5* elérendő koncentráció érték; *6* gőzmennyiség; *7* bepárolt oldat adatai; *8* tiszta kondenzvíz adatai; *9* alkalikus kondenzvíz adatai

c) Laboratóriumi mérések:

a bepárlásra kerülő oldat, és a bepárolt oldat kausztikus nátrium-oxid, összes nátrium-oxid, és alumínium-oxid tartalma.

Irányító program

A 3. ábra ismertetésekor említettük, hogy az irányítási feladat a kényszernek tekinthető bepárlandó oldatparaméterek, térfogati sebesség, koncentráció, hőmérséklet és a betáplált gőz mennyiségének összehangolásából áll, úgy hogy a bepárlandó folyadékmennyiséget ezen a helyen nem áll módunkban változtatni.

Az irányító programrész bemenő adatai, a bepárlóberendezésbe betáplált bepárlandó oldat mennyisége, koncentráció és hőmérsékletadatai, a fűtőgőz jellemzői, az aktuális hőtechnikai paramétereket számító programrész kimenő adatai a hőátszármaztatási tényezők és a veszteségszám, valamint az elérendő végkoncentráció.

Az irányító programrész először megvizsgálja, hogy az elérendő végkoncentráció szódakiválás szempontjából megengedhető-e, amennyiben igen, meghatározza a betáplált gőz mennyiségét. Ha ez a koncentráció nem engedhető meg, meghatározza a megengedhető koncentrációt, majd az általunk már említett 2%-os koncentrációrés figyelembevételével megállapítja a végkoncentrációhoz szükséges gőzmennyiséget.

Ez utóbbi programrész feltétlenül szükségesnek tartottuk beépíteni, a bepárlóállomás, mint tartalék nélküli üzem védelme érdekében. A gőzmennyiségen kívül a program kimenő adatai között szerepelnek a bepárolt oldat, a tisztakondenzvíz, és az alkalikus kondenzvízáram mennyiségi és hőmérséklet adatai.

A program ellenőrzése

Irányító programunkat a következőképpen ellenőriztük. Működő üzemen végzett mérési adatokkal indítottuk a programot, ezen adatok közül a ténylegesen elért kimenő oldat koncentrációadatát a program számára mint elérendő célt tűztük ki. A program által számított gőzszükségletet az üzem mérőműszere által mért tényleges gőzfogyasztással hasonlítottuk össze. A számított és ténylegesen mért gőzfogyasztás összehasonlításakor tapasztalt eltérések $-4{,}8\%$ $+4{,}3\%$ tartományon belül változtak. A 71 alkalommal végzett ellenőrzés átlagos eltérése 0,243%. Ennek szórása 1,923%. Mivel az ellenőrzések eredményét kielégítőnek találtuk, áttértünk az üzem számítógéppel való irányítására. A számítógépes irányítás során a kilépő oldat koncentrációja minden esetben megegyezett a megkívánt koncentrációértékkel vagy amennyiben az nem volt elérhető a nátriumkarbonát kristályok megjelenésének veszélye nélkül a számítógép által előre jelzett megengedhető koncentrációértékkel.

Programrendszerünk segítségével elértük, hogy a bepárlóüzem által kiadott bepárolt oldat mindig a megengedhető legmagasabb, de még biztonságos értéken volt tartható, miközben az üzem névleges 100 t/h vízelpárlási kapacitása 120 t/h érték fölé emelkedett. Elvileg ez a teljesítménynövelés az általunk kidolgozott rendszer alkalmazása nélkül is elérhető lett volna, de a teljesítményhatárok pontos ismerete nélkül nem volt kellő bátorságunk a teljesítmény növelésére. Erre csak az ismertetett rendszer alkalmazás során a lehetőségek és korlátok meghatározása után adódott lehetőség.

JELÖLÉSEK

p fűtőgőz nyomása, bar
T hőmérséklet, K
t hőmérséklet, °C
H telített vízgőz hőtartalma, kcal/kg
H_v kondenzvíz hőtartalma, kcal/kg
R telített gőz kondenzációjakor felszabaduló hőmennyiség, kcal/kg
C_{Na_2OK} az oldat kausztikus nátrium-oxid koncentrációja, g/l
$C_{Na_2Oö}$ az oldat összes nátrium-oxid tartalma, g/l
$C_{Al_2O_3}$ az oldat alumínium-oxid tartalma, g/l
ϱ az oldat sűrűsége, t/m³
C_p állandó nyomáson mért fajhő, Kcal/kg ·°C
ΔF_p az oldat forráspontemelkedése, °C
Q óránként átadott hőmennyiség, kcal/m² ·h ·°C
K hőátszármaztatási tényező, kcal/m² ·h ·°C
F fűtőfelület, m²
t_{fg} fűtőgőz hőmérséklete, °C
t_{sl} oldat kilépő hőmérséklete, °C
m_{kvf} fűtőfelületről érkező kondenzvíz mennyisége, kg/h
m_{kv} előző fokozatból érkező kondeznvíz mennyisége, kg/h
m_{kg} készülékből távozó gőz mennyisége, kg/h
t_{kvf} fűtőfelületről érkező kondenzvíz hőmérséklete, °C
t_{kv} előző fokozatból érkező kondenzvíz hőmérséklete, °C
t_{kg} készülékből távozó gőz hőmérséklete, °C
t_{kvt} készülékből távozó kondenzvíz hőmérséklete °C
m_{hl} belépő oldatáram mennyisége, kg/h
m_{sl} kilépő oldatáram mennyisége, kg/h
t_{hl} belépő oldatáram hőmérséklete, °C
t_{sl} kilépő oldatáram hőmérséklete, °C
C_{Na_2Okhl} belépő oldat kausztikus nártium-oxid koncentrációja, g/l
C_{Na_2Oksl} kilépő oldat kausztikus nátrium-oxid koncentrációja, g/l
t_k környezeti hőmérséklet, °C
V_{sz} veszteségszám, kcal/h ·°C.

A kézirat beérkezett: 1978. szept. 11.

IRODALOM

[1] *Preisich Miklós:* Vegyészek Zsebkönyve, Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1963.
[2] *Szekeres Gábor:* Üzemi Vegyészek Kézikönyve Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1962.
[3] *Batuner—Pozin:* Matematikai Módszerek a Kémiai gyakorlatban. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
[4] *Heller L.:* Timföldgyári vegyesáramú és keresztáramú bepárlók gépi számítása. Kut. jelentés, Budapest 1972.
[5] *Földvári I.:* Bonyolult műveleti egységek szabadsági foka. Kand. értekezés Budapest 1965.
[6] *Dixon D.:* Deyree of Freedom in Dynamic and Static Systems. Industrial and Eng. Chem. Fund. 11. 198—205 1972.
[7] *Benedek P.:* Stacionárius műveleti egységek szabadsági foka. Akad. doktori értekezés. MAFKI 218. Kiadvány. Veszprém 1960.
[8] *László A.:* A szabadsági fok meghatározása különböző rendszereknél. Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei *5.* 211—273. Veszprém 1961.

[9] *Benedek P.—László A.:* A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó, 1964.
[10] *Kalocsai Ferenc:* Nátrium-karbonát leválasztás a timföldgyári körfolyamatból. Magyar Tudományos Akadémia Veszprémi Akadémiai Bizottságának Monográfiái. *4.* 83—127 Veszprém 1978.

РЕЗЮМЕ

Авторами разработана система программ пригодная к управлению полностью автоматизированных выпарных цехов. При контроле системы программ изменились отклонения фактических расходов паров от вычисленных значений в пределах от —4,8 до +4,3%. Среднее отклонение полученное при контролях выполненных при 71 случаях составляет 0,243%, а разброс их 1,923%.

При помощи системы программ было достигнуто, что концентрацию испаренного раствора выпущенного выпарным цехом можно всегда сохранять на допускаемом самом высоком значении, являющемся еще надежным.

SUMMARY

A program system, that is suitable for the control of fully-automated evaporation workshops, has been worked out. During the checking of program system the differences between the calculated and actual values have changed in the range of −4,8 +4,3 %. The deviation of checking made upon of 71 occasions equals 0,243 % and its scattering equals 1,923 %.
By means of the program system it was possible to maintain the concentration of outgoing solution from evaporation workshop always at the highest but still safe working level.

HIRDESSEN A

MAGYAR

KÉMIKUSOK LAPJA

CÍMŰ FOLYÓIRATBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1073 BUDAPEST, GARAY UTCA 5.

mkl

Száradási és zsugorodási viszonyok vizsgálata

BALÁZS TIBOR*
BÁNÓCZY JÁNOS**
PARTI MIHÁLY*
TOPÁR JÓZSEF*

Bevezetés

A termelés fejlesztése egyre inkább a folyamatok intenzifikálását, ez pedig azok mélyebb analízisét és ismeretét igényli. Ez vonatkozik a szárításra is. E célból a következő feladatokat tűztük ki: a konvekciós és a kondukciós száradás vizsgálata, a transzporttényezők és a zsugorodási viszonyok meghatározása a gyártási paraméterek függvényében. Eddig a konvekciós szárítás vizsgálatát végeztük el, s erről számolunk be.

A vizsgálatokhoz modellanyagul papíripari termékeket használtunk, a kapott eredmények — különösen a transzporttényezők — azonban általánosabb érvényűek. A zsugorodási vizsgálatokhoz különösen célszerű papíripari termékek felhasználása a nagymértékű zsugorodás miatt. A vizsgálathoz felhasznált papírokat és lemezeket a Papíripari Vállalat Kutatóintézetének kísérleti papírgépén gyártottuk le, melynek maximális sebessége 2,5 m/min.

A mérési és értékelési módszer

A papírlapok, ill. lemezek szárítására olyan befogó keretet alakítottunk ki, amely a szárítóközeg számára biztosította a megfelelő belépő élt, s mindkét felület egyidejű száradását. Ezen kívül a keret lehetővé tette a lap minden irányú megfogását (tehát a zsugorodás megakadályozását), ill. meghatározott szabad szélek biztosítását, (tehát a hosszirányú vagy a keresztirányú zsugorodást).

E szerkezetet a száradó lappal együtt a szárítócsatornába megfelelően beépített mérleg tányérjára helyeztük, így lehetőségünk volt a száradó anyag tömegváltozásának mérésére. A lemezekbe beépített termoelemekkel mértük a száradó anyag hőmérsékletét a vastagság és a hossz mentén. A hőmérsékleteket — a szárítóközeg nedves és száraz hőmérsékletével együtt — kompenzográfon rögzítettük. A mért tömegváltozásból az ismert módon [1, 2] határoztuk meg a hőátadási és anyagátadási tényezőt az állandó száradási sebességű szakaszra:

$$N_{\text{áll}} = -\frac{m_s}{F_{\acute{e}}} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\tau} = \sigma(x_F - x_L) = \alpha(t_L - t_F) \frac{1}{r_F}. \quad (1)$$

Az F index a felületi állapotjelzőkre utal. Az x_F a felülettel érintkező szárítóközeg nedvességtartalma, a t_F felületi hőmérséklethez tartozó telítettségi nedvességtartalom. Konvekciós szárításnál állandósult állapotban ez a hőmérséklet a nedves hőmérő hőmérsékletével azonos. Méréseinknél erről egyértelműen meggyőződtünk. Ugyanakkor azt is megállapítottuk, hogy lényegében nincs az állandósult száradás alatt a vastag lemezekben hőmérsékletgradiens, tehát a nedvesség a száradó anyag felszínén párolog el. [2]. A lemezekben vastagságirányú hőmérsékletgradiens a csökkenő száradási sebességű szakaszban alakul ki.

Így tehát a szárítóközeg nedves és száraz hőmérsékletének mérésével a főtömeg állapotjelzők (x_L; t_L), a felületi hőmérséklet mérésével a felületi állapotjelzők (x_F, t_F) határozhatók meg. Ezek és az állandósult száradási sebesség ismeretében az α hőátadási- és a σ párolgási tényező meghatározható (1) alapján.

A lemezek hossz- és keresztirányú zsugorodásának mérését ellenállásmérésre vezettük vissza. Ezt úgy oldottuk meg, hogy a lemezvég elmozdulását nagy érzékenységű potenciométerre vittük rá. A vastagságirányú zsugorodást indikátorórákkal mértük. Ezek pontossága 0,01 mm volt. A zsugorodások vizsgálatát a felület deformációja nehezítette, azonban a mérési eredmények pontosságát a vastagságirányú vizsgálatoknál gyakorlatilag nem befolyásolta.

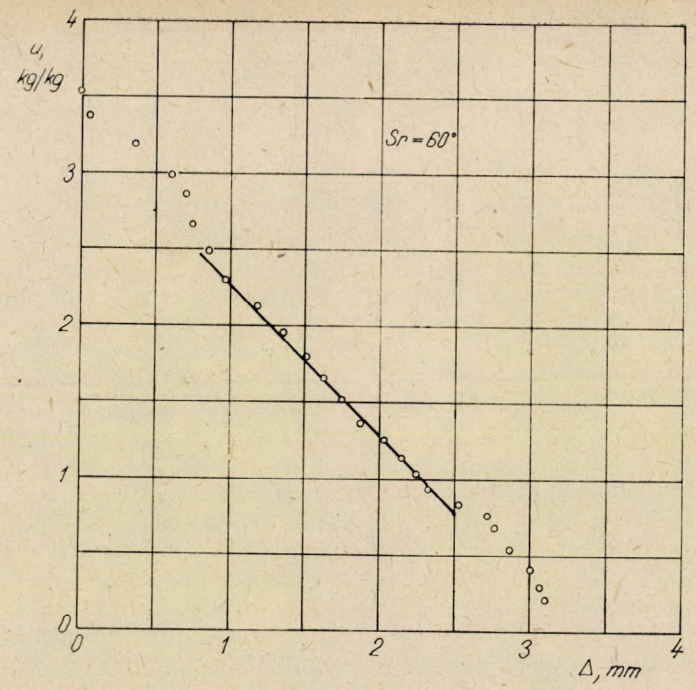
A vizsgálatokat 30, 45 és 60 őrlésfokú papirral (Sr°), ill. lemezekkel végeztük el. A papírlapok négyzetméter tömege 80 g/m² (néhány mérést 180, 300 és 370 g/m² jellemzőjű lapokkal is végeztünk), a lemezek négyzetméter tömege 600—1800 g/m² tartományban változott. A lemezek préselési nyomása 1, 2 és 3 MPa volt, a préselési idő 1, 2 és 3 min. A mérésekhez fenyőcellulózból, nyárcellulózból és szalmacellulózból készített lemezeket használtunk.

Mérési eredmények a transzporttényezőkre

Az egyes mérésekre az (1) alapján meghatároztuk a hőátadási és az anyagátadási tényezőket. Az eredményekből egyértelműen megállapítottuk, hogy az átadási tényezők az általunk vizsgált tartományban gyakorlatilag függetlenek az őrlésfoktól és a felületi tömegtől. Hasonló a helyzet a préselési nyomással. Az eredményeket kritériális egyenletben igyekeztünk feldolgozni és irodalmi adatokkal összehasonlítani, amelyre több lehetőség van. Elsőként *Pohlhausen* összefüggését vizsgáltuk [3]

> a térfogatcsökkenés kisebb az eltávozott nedvesség térfogatánál, a nedvesség térfogatának többi része az üres pórusok térfogatát növeli;
> kapillárisos-pórusos anyagokra: $\Delta V = 0$
> a térfogatcsökkenés zérus, a kialakuló üres pórusok térfogata megegyezik az eltávozott nedvesség térfogatával.

*Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszék, Budapest
**Papíripari Vállalat Kutatóintézete, Budapest

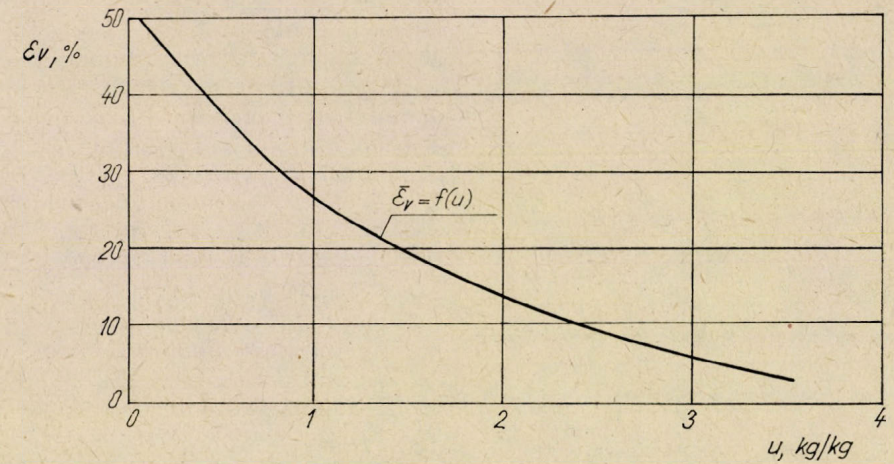


1. ábra. Száradási és vastagságcsökkenési diagram

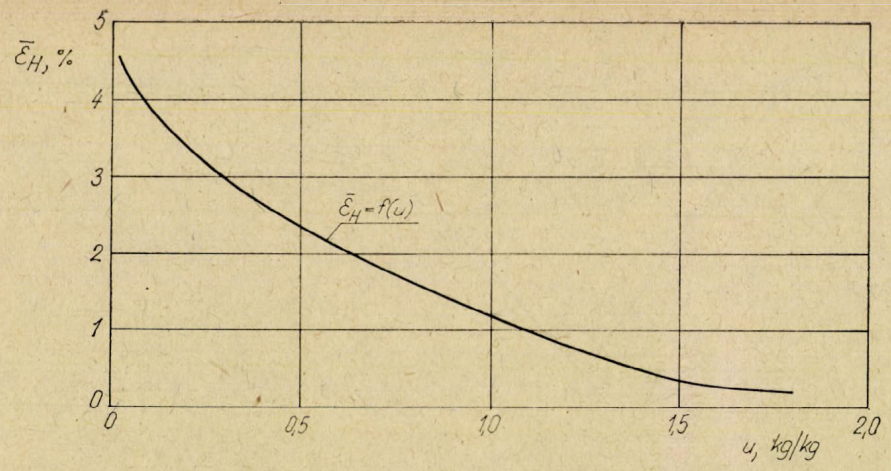
A szakirodalom szerint — amit saját méréseink is jól alátámasztották — a kolloid-kapillár-pórusos anyag.

Kísérleti méréseinkkel a lemezek zsugorodása és nedvességtartalma közötti kapcsolatot igyekeztünk feltárni. Szemléltetésül az 1. ábrán 60 Sr° őrlésfokú, 18 rétegű és 1800 g/m² négyzetméter-tömegű lemez száradási és vastagságcsökkenési diagramját mutatja, a 2. ábra a nedvességtartalom és a vastagságcsökkenés közötti kapcsolatot tartalmazza. Az ábra jól mutatja, hogy elég hosszú szakaszon közel lineáris kapcsolat van a nedvességtartalom és a vastagságcsökkenés között. A lineáris szakasz előtt a változás lassúbb, utána pedig gyorsabb.

Megvizsgáltuk a térfogatváltozás és az eltávozott nedvesség térfogatának hányadosát is ($\Delta V/\Delta V_n$). A hányados a száradás előrehaladtával növekszik, tehát egy minimális és egy maximális érték között változik. A minimális érték növekszik, a maximális érték pedig csökken az őrlésfok növekedésével, így a hányados változási tartománya csökken a papír őrlésfokának növekedésével. A 30—60 Sr° őrlésfok tartományban a minimális érték 0,31—0,46, a maximális érték pedig 0,66—0,58 tartományban változik. A térfogatváltozás tehát minimálisan 31%-a, maximálisan 66%-léka az eltávozott nedvesség térfogatának. Ezek az eredmények összhangban vannak a tapasztalati adatokkal, s az előző elméleti magyarázattal. Ugyanis a kisebb őrlésfokú papírok nagyobb méretű kapillárisokat tartalmaznak, így e lemezeknél a szárítás kezdő szakaszában a nedvesség nagyobb része távozik a kapillárisokból, ami nem okoz térfogatváltozást (legalábbis ideális esetben nem). Ennek megfelelően a $\Delta V/\Delta V_n|_{min}$ hányados értéke csökken az őrlésfok csökkenésével. A száradás előrehaladásával a makrokapillárisok kiürülnek, s a mikrokapillárisokból és a kolloid alkotórészből párolog nedvesség. A kolloid alkotó száradása térfogatváltozással jár. A mikrokapillárisok száma a kis



2. ábra. A nedvességtartalom és a vastagságcsökkenés közötti kapcsolat



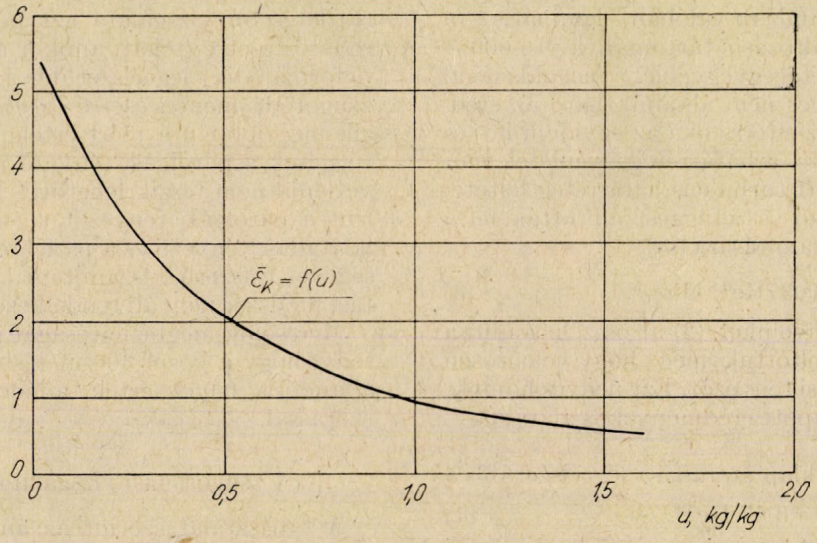
3. ábra. Hosszirányú zsugorodási görbék

őrlésfokú lemezeknél kisebb, így itt a kolloid rész hatása nagyobb. Tehát e lemezeknél a száradás előrehaladásával a térfogatcsökkenésnek egyre jobban meg kell közelítenie a távozó víz térfogatát és a hányadosnak gyorsabban kell növekednie, mint nagyobb őrlésfoknál.

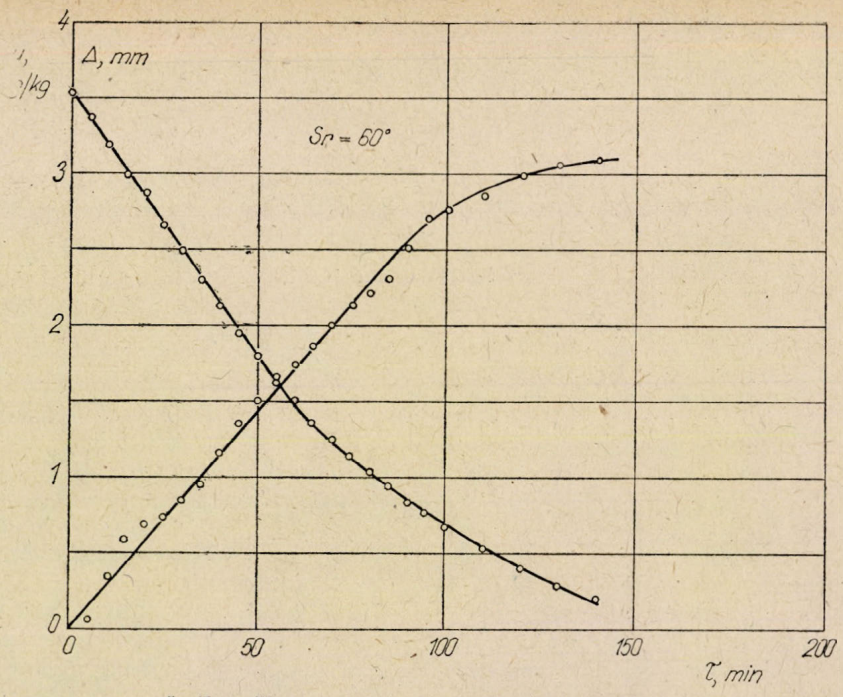
A zsugorodási vizsgálatokból a hossz-, kereszt- és vastagságirányú, valamint a felületi és térfogati zsugorodásokat határoztuk meg [1,6]. Először azonos minőségű lemezekkel nagy sorozatszámú méréssorozatot végeztünk a változási tartományok meghatározására (1800 g/m², 12 réteg, 45 Sr°). A gyártási paraméterek elkerülhetetlen szórása miatt (felületi tömeg, kezdeti nedvességtartalom, a szórásuk mintegy 8%) a mért zsugorodási görbékből un. várható zsugorodási görbéket határoztunk meg. A hossz-, a kereszt- és a vastagságirányú zsugorodási görbék várható alakját a 3. — 5. ábrák mutatják, amelyek szórása mintegy 15%. E lemezekre a zsugorodások végső értékei a következők voltak: hosszirányban 4%, keresztirányban 5%, vastagságirányban 50,4%, a felületi zsugorodás 8,8%, a térfogati zsugorodás 55%. A várható zsugorodási görbékben a korábban említett szakaszok értelemszerűen elmosódnak, s egészen pontos eredményt a középső egyenesnek tekinthető szakaszokon adnak.

A korábban említetteknek megfelelően a zsugorodásokat különböző gyártási jellemzőkkel határoztuk meg. Az átlagos zsugorodási értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A nagyszámú mérési eredmény közlése helyett csak néhány általános megállapítást adunk:

— az őrlésfok növekedésével a keresztirányú-, és a hosszirányú zsugorodás egyértelműen növekszik mindhárom cellulóztipusra és minden préselésre. A vastagsági zsugorodás és az őrlésfok kapcsolata már függ a cellulóztól
— a préselési nyomás növekedésével a szalmacellulóz és a nyárcellulóz hossz és keresztirányú zsugorodása növekszik, a fenyőcellulózra vonatkozó jellemzők valamelyest csökkennek. A vastagsági zsugorodás gyakorlatilag független a nyomástól. Egyértelműen megállapítható, hogy intenzívebb préselési viszonyoknál a lemezek zsugorodási folyamat egyenletesebb, a szórás kisebb
— a zsugorodási jellemzők gyakorlatilag függetlenek a szárítóközeg állapotjelzőitől és a szárítási sebességtől (t_e =60—115 °C)



4. ábra. Keresztirányú zsugorodási görbék



5. ábra. Vastagságirányú zsugorodási görbék

— a lemezek felületi, illetve térfogati zsugorodása a következő

$$Nu = 0{,}664\ Re^{1/2} Pr^{1/3}, \qquad (2)$$

amelyet síklap feletti áramlásra a Prandtl féle határréteg-differenciál-egyenletek megoldásával állítottak fel állandó falhőmérséklet (tehát: felületi hőmérséklet) és lamináris áramlás feltételezésével. A Reynolds szám szempontjából az áramlás a lamináris tartományban volt, a felület deformációja miatt azonban zavartalan lamináris határrétegre nem számíthatunk. A számítások egyértelműen mutatták, hogy a (2) *Pohlhausen* összefüggés rendkívülien alábecsüli a hőátadási tényezőt zsugorodásos esetre. Vizsgálataink ugyanakkor azt is mutatták, hogy zsugorodásmentes esetekre (tehát, amikor a szárított lap a száradás alatt még jobban kisimult) az átadási tényezők alig térnek el a zsugorodásos esetekre mértektől. Így tehát annak ellenére, hogy az áramlás valóban lamináris (a Reynolds szám változási tartománya 16 000—75 000), a határrétegegyenlet megoldásával kapott (2) összefüggés nem alkalmazható az eredmények leírására. Az eltérés oka az egyidejű hő- és anyagátadás jelenléte, a határrétegegyenletek módosulása. Síklap felett turbulens határréteg feltételezésével a következő összefüggést állították fel a hőátadási tényező számítására [4]

$$Nu = 0{,}037 Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3}. \qquad (3)$$

A mérési eredményeinket (3)-al összehasonlítva ugyancsak azt állapítottuk meg, hogy jelentősen alábecsüli a hőátadási tényezőt. Ezt nedves homokréteg szárításával kapott eredmények is alátámasztották [3].

Keey szerint [4] síklap száradása legcélszerűbb a

$$Nu = 0{,}07\ Re^{0,8}. \qquad (4)$$

összefüggés használata levegő-vízgőz rendszerre (Re $= 10^4$—10^5 tartományban). *Treybal* [3,4] ugyancsak hasonló összefüggést javasol, de 0,055 állandóval a 0,07 helyett.

Szovjet kutatók szárításra a következő egyenleteket javasolják [5].

$$Nu = A_H Re^n \cdot Pr^{0,33} \cdot Gu^{0,175},$$

$$Sh = A_M Re^n \cdot Pr^{0,33} \cdot Gu^{0,135}, \qquad (5)$$

ahol az állandók:

Re	A_H	A_M	n
$Re < 3{,}15 \cdot 10^3$	1,07	0,83	0,48
$3{,}15 \cdot 10^3 < Re < 2{,}2 \cdot 10^4$	0,51	0,49	0,61
$2{,}2 \cdot 10^4 < Re < 3{,}15 \cdot 10^5$	0,027	0,025	0,90

Mérési eredményeink legmegbízhatóbban a (4) összefüggéssel írhatók le ($\pm 15\%$ eltéréssel), bár kielégítő pontossággal alkalmazható *Treybal* egyenlete is, valamint az (5) egyenletpár. Az eredmények részletesebb vizsgálata azt mutatta, hogy zsugorodásos esetre (tehát, amikor a felület valamelyest deformálódik) legcélszerűbb a (4) használata, míg zsugorodásmentes esetre *Treybal* összefüggése egyezik meg jobban a mért értékekkel. Ezek az összefüggések a párolgási tényező meghatározását közvetlenül nem teszik lehetővé. Tapasztalataink szerint a párolgási tényezőt a (4)-ből meghatározott hőátadási tényező és a pszichrometriai arány segítségével célszerű kiszámítani [1,2], ha más számítási módszer nem áll rendelkezésre.

Méréseink megbízhatóságát jól alátámasztja az a tény, hogy a közel 300 mérésből a pszichrometriai állandóra 0,958 érték adódott mintegy 2%-os szórással.

A zsugorodási vizsgálatok eredményei

A tapasztalat szerint az anyagok nedvességfelvétele (adszorpció) és nedvességleadása (deszorpció

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

1979. ÉVI XXXIV. ÉVFOLYAMÁNAK



NÉVMUTATÓJA

Szerkesztő bizottság:

BAKOS MIKLÓS, BANAI ENDRÉNÉ, BÁNYAI ÉVA, BIACS PÉTER
HARDY GYULA, HOLDERITH JÓZSEF, HORVÁTH GYULA, KÖLTŐ LÁSZLÓ, MACSKÁSY HUGÓ, MÁZOR LÁSZLÓ, NAGY IVÁN, OLÁH GÁBORNÉ, PÁLFALVI ALADÁRNÉ, POLINSZKY KÁROLY, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY BALÁZS, VAJTA LÁSZLÓ, VERESS GÁBOR

Felelős szerkesztő: SZEKERES GÁBOR
Szerkesztő: KINDL ERVIN
Technikai szerkesztő: NÉMETH PÁLNÉ

Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA
MINT A MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI EGYESÜLETEK SZÖVETSÉGE
TAGJAINAK LAPJA

XXXV. ÉVFOLYAM 2. SZÁM

A

Apor Dénesné, Juhász Péterné: Az olefinkémia fejlesztésének néhány hazai gazdasági problémája 22

B

Bacskai Antal, Erdélyiné Pataki Erzsébet: Készülékek, csővezetékek korróziós károsodásának ellenőrzése ultrahangos mérésekkel 571
Bakos Miklós: A nemzetközi mértékegység-rendszerre (SI) való áttérés 365
Balla László, Sisak Csaba: A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban I. 302
Balla László, Sisak Csaba: A folyadékfázis hidrodinamikájának tanulmányozása szelektív válaszfalas buborék- és habkolonnakaszkádokban II. 527
Balassa János: A vegyipar fejlődése — gazdasági szempontból 247
Balázs Lóránt: Kémia — tény vagy fikció? Hozzászólás *R. J. Gillespie* közleményéhez 100
Balázs Tibor, Bánóczy József, Parti Mihály, Topár József: Száradási- és zsugorodási viszonyok vizsgálata 775
Beyer Hermann, Horváth József: Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa I. 41
Beyer Hermann, Horváth József: Zeolit krakk-katalizátorok kémiai tulajdonságai és hatásmechanizmusa II. 84
Beyer Hermann, Varga Károly: Beszámoló a Zeolit Szimpóziumról 207
Beke Béla: A sugárőrlés elmélete és ipari alkalmazása 260
Blickle Tibor, Nagy Endre: Vegyipari műveleti rendszerek matematikai modellezése a szerkezetelmélet felhasználásával 57
Bontó László: A vegyipar távlati fejlesztésének fő irányai 242

Cs

Cseke Lajosné, lásd *Seder Julianna, Molnár Imre, Kelemen Ottó, Mester Béláné* 608
Cserfalvi Tamás, lásd *Mosó Imre, Seybold Károly, Károly László* 394
Cserháti Károly, lásd *Szergényi István, Rátosi Ernő, Fási Mátyás* 89
Csikós Rezső: A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet környezetvédelmi kutatásai . 480
Dr. Csűrös Zoltán (Nekrológ) 745

Cz

Czulek Attila: Szakaszos és folyamatos működésű elemeket tartalmazó bonyolult rendszer modellezése 794

D

Damján János, lásd *Harsányi Imre, Kolonics Zoltán* 463
Deák Gyula: Lewis-savak alkalmazásának újabb eredményei szerves szintézisekben 781
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben I. 254
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból gázzal fluidizált rétegben II. 308
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben III. 313
Dencs Béla, Ormos Zoltán: Szemcseképzés oldatból, gázzal fluidizált rétegben IV. 370
Dobó János: A nagy sugárforrások ipari alkalmazása 747
Dualszky Sándor: Környezetvédelem a gyógyszeriparban 471
Dutka Ferenc: Karbonsavak és karbonsavszármazékok reakcióinak mechanizmusa 211

E

Erdélyiné Pataki Erzsébet, lásd *Bacskai Antal* 571

F

Fási Mátyás, lásd *Szergényi István, Rátosi Ernő, Cserháti Károly* 89
Fehér Zsófia, lásd *Tóth Klára, Lindner Ernő, Nagy Géza, Pungor Ernő* 17
Fehér Zsófia, lásd *Tóth Klára, Lindner Ernő, Nagy Géza, Pungor Ernő* 77
Fenichel László, lásd *Tőke László* 549
Freund Mihály akadémikus 90 éves 169

G

Gere Anna: Szójalecitin poláris lipidjeinek vizsgálata 160
Gilányi Tibor: Vékony folyadékfilmek és habok stabilitását meghatározó paraméterek 589
Gilányi Tibor: Szennyezések habstabilitásra gyakorolt hatásának vizsgálata 593
Gillespie R. J.: Kémia — tény vagy fikció? 51
Gruhn G., Neumann W., Heinig H.: Technológiai berendezések megbízhatósági elemzése a Markov-eljárás alapján 763
Gulyás Tibor: Korróziós inhibítorok vizsgálata földgázgyűjtő vezetékek védelménél 102
Gyökhegyi László, Vértesi Ervin: Aromás aminok etilezésének kinetikai vizsgálata 564

H

Hajós Andor: Szelektív redukciók hidridekkel I. . 278
Dr. Halász András (Nekrológ) 270
Harangozó György: Ipari hulladékgetők kiválasztása 487

Harsányi Imre, Damján János, Kolonics Zoltán: Környezetvédelem a NITROKÉMIA Ipartelepeknél ... 463
Harsányi László, Irinyi György, Varga László: Vegyipari üzem dinamikus szimulációja I. .. 224
Harsányi László, Varga László: Vegyipari üzem dinamikus szimulációja II. ... 285
Hedvig Péter: Műanyagtermékek minőségellenőrzésének újabb módszerei III. ... 146
Heil Bálint, Markó László: Az oxoszintézis fejlődésének újabb irányai ... 505
Heinig H., lásd *Neumann W., Gruhn G.* ... 763
Hirzel Walter: Vegyipari berendezések tisztítása .. 266
Holczer György: Habok alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata textilkikészítésben ... 597
Huszár Andor, Kiss László: Termel a Tiszai Vegyi Kombinát polipropilénygyára ... 754
Holderith József: Egyes lineáris összefüggések a többfázisú reaktorok hierarchikus modellezésében ... 561
Holló János, lásd *Szigeti László, Kurucz Imre, ifj. Pungor Ernő, Nyeste László* ... 297
Honti György: Nitrogén és energia ... 353
Horváth József, lásd *Beyer Hermann* ... 41
Horváth József, lásd *Beyer Hermann* ... 84

I

Ikrényi Károly: Különbségi konduktometriás titrálókészülék az analitikai kémiában ... 137
Irinyi György, lásd *Harsányi László, Varga László* . 224

J

Jakabos Áron: A Magyar Kémikusok Egyesületének 1978. évi tevékenysége és 1979. évi programja ... 171
Jakabos Áron: Beszámoló a Magyar Kémikusok Egyesülete Közgyűléséről ... 204
Juhász Péterné, lásd *Apor Dénesné* ... 22

K

Kalocsai Ferenc, Parragh Levente: Timföldgyári bepárló berendezés matematikai modellje ... 768
Károlyi László, lásd *Mosó Imre, Seybold Károly, Cserfalvi Tamás* ... 394
Kelemen Ottó, lásd *Seder Julianna, Molnár Imre, Cseke Lajosné, Mester Béláné* ... 608
Kerti József: Az elektrokémiai korrózió néhány időszerű kérdése ... 34
Kiss A. Sándor: A magnéziumos műtrágyázás gátló hatása a növények gombás betegségeire ... 131
Kiss György: Szilárd-gáz reakciók kinetikájának leírási lehetőségei ... 392
Kiss László, lásd *Huszár Andor* ... 754
Klopp Gábor, Sütő József, Szebényi Imre: A salétromsav-üzemi véggázok tisztítási lehetőségei . 512
Kóbor Lídia: Habzás és habzásgátlás a papíriparban ... 603
Kolonics Zoltán, lásd *Harsányi Imre, Damján János* ... 463
Kolos Ede: Az ellenőrzött gyógyszergyártás (GMP) elveinek érvényesítése a magyar gyógyszergyártás fejlesztésének feltétele ... 142
Kórodi Mihály, lásd *Valasek István, Simor László* .. 186
Kovács Miklós, Nádasy Miklós: Új növényvédőszerek kutatása a Nehézvegyipari Kutató Intézetben ... 119
Kovácsné Huber Gyöngyi, Szalontai Gábor, Pfeifer Gyula: Enzimes és immunológiai módszerek alkalmazása növényvédőszer-maradékok meghatározására ... 127
Kováts Gábor: A petrolkémia világhelyzete I. 1
Kováts Gábor: A petrolkémia világhelyzete II. ... 65
Kölcsei Márton, Nádasy Miklós: Regulátorok szerepe a mezőgazdaságban ... 122
Költő K. László: Évfordulónaptár, 1979. ... 48
Kőrös Endre: Beszámoló a XIII. Komplexkémiai Kollokvumról ... 206
Krasznai István, Mező Árpádné: Matematikai statisztika alkalmazása a minőségellenőrzésben . 381
Kurucz Imre, lásd *Szigeti László, ifj. Pungor Ernő, Nyeste László, Holló János* ... 297

L

Lásztity Radomir: Újabb eredmények és fejlődési irányok az élelmiszerfehérje biokémiában ... 8
Latorczai János, lásd *Tóth Ottó* ... 474
Lindner Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Nagy Géza, Pungor Ernő* ... 17
Lindner Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Nagy Géza, Pungor Ernő* ... 77
Lugosi György: A NEVIKI levegőtisztaság-védelmi információs rendszerének tervezése 522

M

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1979. évi nagyrendezvényei ... 106
Markó László: A hulladékmentes technológiák néhány elvi kérdése ... 453
Markó László, lásd *Heil Bálint* ... 505
Matrosz Jurij, Valkó Péter: Állóágyas adiabatikus reaktor periódikus optimalizálása ... 199
Mester Béláné, lásd *Seder Julianna, Molnár Imre, Kelemen Ottó, Cseke Lajosné* ... 608
Mizsei Zsuzsanna, Szántai Sándor: Fluorabszorpciós rendszerek a foszforműtrágya gyártásnál ... 518
Mojzes János: Átgondoltabb, kísérletekkel is alátámasztott tananyagtervezésre van szükség (Hozzászólás *R. J. Gillespie* cikkéhez ... 221
Molnár Imre, lásd *Seder Julianna, Kelemen Ottó, Cseke Lajosné, Mester Béláné* ... 608
Móri-Kőnig Gyula: A viszkózszivacs, cellulózból képezett üreges test ... 615
Mosó Imre, Seybold Károly, Károlyi László, Cserfalvi Tamás: Mérési módszerek felszíni vizek lúgosságának folyamatos meghatározására ... 394

N

Nádasy Miklós, lásd *Kovács Miklós* ... 119
Nádasy Miklós, lásd *Kölcsi Márton* ... 122
ifj. Nádasy Miklós: Új, környezetkímélő inszekticid hatásának vizsgálata ... 165
Nádasy Miklós: A piretroidok kémiája ... 534
Nánási Pál: Biológiailag aktív szénhidrát származékok ... 328
Nagy Endre, lásd *Blickle Tibor* ... 57
Nagy Géza, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Pungor Ernő* ... 17
Nagy Géza, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Pungor Ernő* ... 77
Neumann W., lásd *Gruhn G., Heinig H.* ... 763
Nógrádi Mihály: A sztereokémia újabb eredményei 217
Nyeste László, lásd *Szigeti László, Kurucz Imre, ifj. Pungor Ernő, Holló János* ... 297
Nyeste László, Sevella Béla: Fermentációs rendszerek matematikai modellezése I. ... 385
Nyitrai József: Az umpolung és alkalmazása a szerves szintézisben ... 401

O

Oláh József, lásd *Réczey Gusztáv* ... 494
Opauszky István: Felületek (vékonyrétegek) kémiai analitikája ... 175
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 254
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 308
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 313
Ormos Zoltán, lásd *Dencs Béla* ... 370

P

Parti Mihály, lásd *Balázs Tibor, Bánóczy János, Topár József* ... 775
Parragh Levente, lásd *Kalocsai Ferenc* ... 768
Péter István, lásd *Tóth László, Vincze György, Szalahetdinov Fatek* ... 375
Petrikné Koncz Éva: Példák a vegyipari portalanításra ... 576
Pfeifer Gyula, lásd *Kovácsné Huber Gyöngyi, Szalontai Gábor* ... 127

Pungor Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza* 17
Pungor Ernő, lásd *Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza* 77
ifj. Pungor Ernő, lásd *Szigeti László, Kurucz Imre, Nyeste László, Holló János* 297

R

Rátosi Ernő, lásd *Szergényi István, Cserháti Károly, Fási Mátyás* 89
Réczey Gusztáv, Oláh József: Kontakt anaerob szennyvíztisztítás elmélete és kísérleti eredményei 494
Repa Imre: 25 éves a Magyar Kémikusok Egyesületének Tervgazdasági Bizottsága 274
Rosdy Béla: Biokémiai Vándorgyűlés Salgótarjánban 208

S

Seder Julianna, Molnár Imre, Kelemen Ottó, Cseke Lajosné, Mester Béláné: Kísérleti eredmények az új típusú többkomponensű, társított integrál habszerkezetek előállítása terén 608
Sevella Béla, lásd *Nyeste László* 385
Seybold Károly, lásd *Mosó Imre, Károlyi László, Cserfali Tamás* 394
Shalaby E-Sayed Ahmed, lásd *Verzárné Petri Gizella* 71
Simek Rezső, Szász Károly: Vegyiparunk környezetvédelme 449
Simor László, lásd *Valasek István, Kórodi Mihály* 186
Sisak Csaba, lásd *Balla László* 302
Sisak Csaba, lásd *Balla László* 527
Somló György: Korlátozó tényezők energiatakarékos vegyipari technológiák kidolgozásánál ... 271
Sütő József, lásd *Klopp Gábor, Szebényi Imre* 512

Sz

Szabadváry Ferenc: Jöns Jakob Berzelius (1779—1848) születésének kétszázadik évfordulójára 349
Szabó Miklós: Keveréssel megvalósított diszpergálás mechanizmusa folyadék-folyadék rendszerben 133
Szabolcs József: Újabb módszerek és eredmények a karotinoidok kutatásában 336
Szakál Pál: Folyadék fajlagos felületének növelése difformálással 233
Szalahetdinov Fatek, lásd *Tóth László, Péter István, Vincze György* 375
Szalai Ottó, lásd *Szepesy László, Welther Károly* 27
Szalay Béla, lásd *Székely György, Székely Éva* 586
Szalontai Gábor, lásd *Kovácsné Huber Gyöngyi, Pfeifer Gyula* 127
Szántai Sándor, lásd *Mizsei Zsuzsanna* 518
Szász Károly, lásd *Simek Rezső* 449
Szebényi Imre: Környezetvédelmi kutatások a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológia Tanszékén 456
Szebényi Imre, lásd *Klopp Gábor, Sütő József* 512
Székely Éva, lásd *Székely György, Szalay Béla* 586
Székely György, Székely Éva, Szalay Béla: Tűzoltóhabok fizikai kémiája, vizsgálatok perfluorózott habképző anyaggal 586
Szepesy László, Welther Károly, Szalai Ottó: Benzinpárlatok összehasonlítása és értékelése olefingyártási alapanyagként 26
Szergényi István, Rátosi Ernő, Cserháti Károly, Fási Mátyás: Paraffingyártásunk helyzete nemzetközi összehasonlítás tükrében 89
Szigeti László, Kurucz Imre, ifj. Pungor Ernő, Nyeste László, Holló János: Folytonos fermentációs folyamat részlegesen on-line optimális irányítása 297

T

Tettamanti Béla: Üzemi szűrés tervezése 319
Thuránszky Károly: A toxikológia szerepe a növényvédőszer-kutatásban, gyártásban és felhasználásban 113
Tomasz Jenő: A szintetikus polinukleotidkémia újabb eredményei 538
Topár József, lásd *Balázs Tibor, Bánóczy József, Parti Mihály* 775
Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza, Pungor Ernő: Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyag-kioldódási tulajdonságainak vizsgálatára I. .. 17
Tóth Klára, Fehér Zsófia, Lindner Ernő, Nagy Géza Pungor Ernő: Automata berendezés kialakítása gyógyszerkészítmények hatóanyagkioldódási tulajdonságainak vizsgálatára II. 77
Tóth László, Péter István, Vincze György, Szalahetdinov Fatek: Benzol- és toluol-kihozatal növelése szovjet reformáló katalizátorokkal 375
Tóth Ottó, Latorczai János: A BVK környezetvédelmi tevékenysége 474
Tőke László, Fenichel László: Koronavegyületek .. 549
Tyihák Ernő: A biológiai N-metilezés-demetilezés és a kóros sejtszaporodás 190

V

Dr. Vajta László (Nekrológ) 241
Valasek István, Simor László, Kórodi Mihály: A kenésgazdálkodás, üzemfenntartás és a termelés alapvető összefüggései 186
Valkó Péter, lásd *Jurij. Matrosz* 199
Varga Károly, lásd *Beyer Hermann* 207
Varga László, lásd *Harsányi László, Irinyi György* 224
Varga László, lásd *Harsányi László* 285
Varsányi György: Kémia — tény vagy fikció? (Hozzászólás *R. J. Gillespie* cikkéhez 100
Varsányi György: Kémiai egyensúlyok — a termodinamika szemszögéből 152
Vértesi Ervin, lásd *Gyökhegyi László* 564
Verzárné Petri Gizella, Shalaby El-Sayed Ahmed ... 71
Vincze György, lásd *Tóth László, Péter István, Szalahetdinov Fatek* 375

W

Welther Károly, lásd *Szepesy László, Szalai Ottó* ... 27

1. táblázat

Átlagos zsugorodási értékek

Cellulóz típus	Zsugorodás iránya	Préselési nyomás MPa	Idő, min	Őrlésfok	ε_K, % 1	ε_K, % 2	ε_H, % 3	ε_H, % 1	ε_H, % 2	ε_V, % 3	ε_V, % 1	ε_V, % 2	$1-\varepsilon_F$ 3	$1-\varepsilon_F$ 1	$1-\varepsilon_F$ 2	$1-\varepsilon_T$ 3	$1-\varepsilon_T$ 1	$1-\varepsilon_T$ 2	$1-\varepsilon_T$ 3
Fenyő		30			4,68	3,8	4,00	3,51	2,48	2,13	43,24	55,81	44,83	0,9198	0,9381	0,9396	0,5218	0,4333	0,5183
		45			4,82	5,47	5,25	3,82	3,0	2,65	49,63	53,54	50,93	0,9155	0,9197	0,9114	0,4612	0,4262	0,4471
		60			5,97	5,98	5,38	4,95	4,57	4,38	52,15	49,38	46,73	0,98	0,8972	0,9047	0,4275	0,4542	0,4819
Nyár		30			2,6	3,9	—	1,77	2,15	—	42,53	42,67	—	0,9568	0,9404	—	0,5499	0,5391	—
		45			4,87	5,32	—	2,24	2,7	—	48,72	42,69	—	0,9300	0,9213	—	0,4771	0,5279	—
		60			6,08	—	—	3,78	—	—	52,88	—	—	0,9019	—	—	0,4250	—	—
Szalma		30			3,72	4,25	—	2,48	3,32	—	56,72	56,82	—	0,9390	0,9258	—	0,4065	0,3999	—
		45			5,50	6,32	—	4,37	4,85	—	58,14	58,31	—	0,9022	0,8914	—	0,3777	0,3701	—

ill. szárítás) méretváltozással jár együtt, s így megváltozik a száraz anyag részecskéinek egymástól mért távolsága. Ezt a jelenséget a szárítási szakirodalom duzzadásnak, ill zsugorodásnak nevezi. Ez a méretváltozás megváltoztatja az anyagok alakját és feszültségeket kelt a száradó anyagban, s egyes tapasztalatok szerint ez kihat az egyensúlyi nedvességtartalomra is [2].

A száradás alatt fellépő térfogatváltozás szempontjából az anyagokat három alapvető csoportba sorolhatjuk. Ezek [1,6]

kolloid rendszerű anyagok,
kolloid-pórusos rendszerű anyagok,
kapillárisos-pórusos rendszerű anyagok.

Általános esetben valamely nedves test térfogata a szilárd váz, a benne lévő nedvesség és az üres pórusok térfogatának az összege:

$$V = V_s + V_n + V_p. \tag{6}$$

A kialakuló térfogatváltozás a három térfogat megváltozásának összege:

$$V = V_s + V_n + V_p. \tag{7}$$

Az egyes anyagoknál a térfogatváltozások a következőképpen alakulnak [1,6]:

kolloid rendszerű anyagokra: $\Delta V = \Delta V_n$,
a térfogatcsökkenés megegyezik az eltávozott nedvesség térfogatával;

	felületi zsugorodás (%)	térfogati zsugorodás (%)
szalmacellulóz	7—11	63—60
fenyőcellulóz	6— 9	55—48
nyárcellulóz	4,3— 8	53—45

JELÖLÉSEK

Latin betűk

A állandó
F, m² felület
Gu Guhman-szám
m, kg tömeg
N, kg/m² s száradási sebesség
Nu Nusselt szám
Pr Prandtl szám
Re Reynolds szám
r, Ws/kg párolgási hő
t, K hőmérséklet
u, kg/kg száradó anyag abszolút nedvességtartalma
V, m³ térfogat
ΔV, m³ térfogatváltozás
x, kg/kg szárítóközeg abszolút nedvességtartalma

Görög betűk

α, W/m² K hőátadási tényező
ε, % relatív zsugorodás
σ, kg/m² s párolgási tényező
τ, s idő
Δ, mm vastagságcsökkenés

Indexek

áll állandó
é érintkező
F felületi
H hőátadásra
H hosszirányú
K keresztirányú
L levegőre
M tömeg átadásra

n nedvességre, kitevő
p pórus
s száraz
T térfogati
V vastagságirányú

A kézirat beérkezett: 1979. febr. 26.

IRODALOM

[1] *Szentgyörgyi, S.:* Vegyipari gépek. II./1. Tankönyvkiadó V. Bp. (1966).
[2] *Imre, L.:* Szárítási kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó V. Bp. (1974).
[3] *Bird, R. B. et al.:* Transport Phenomena, John Wiley New York (1960).
[4] *Keey, R. B.:* Drying Principles and Practice, Pergamon Press, Oxford (1972).
[5] *Luikov, A. V.:* Heat and Mass Transfer in Capilláry porous Bodies, Pergamon Press, Oxford (1966).
[6] *Likov, A. V.:* A szárítás elmélete, Műszaki Könyvkiadó V. Bp. (1952).

РЕЗЮМЕ

В экспериментальных исследованиях занимались конвекционным высушиванием продуктов бумажной промышленности. Рассматривались изменения транспортных факторов, а данные измерений были сопоставлены с литературными данными. Установлено, что критерийное уравнение, рассчитанное на условия теплопередачи оказалось непригодным для определения коэффициента теплопередачи относительно к высушивающимся листам, т.е. одновременным транспортным процессам. Рассматривались усадки, возникающие в процессе высушивания, и были определены т.н. ожидаемые кривые усадки. Обобщены важнейшие теоретические и экспериментальные опыты по усадке.

SUMMARY

Experiments have been made on the convection drying of paper products. The variation of the transport coefficients has been tested and the measured results have been compared with published data. The criterial equation for heat transfer conditions was found not to be valid for heat transfer coefficients relating to drying boards — hence, to simultaneous transport processes. Drying shrinkages have been examined and so-called expected shrinkage curves have been determined. Essential theoretical and experimental statements on shrinkage are recapitulated.

Szerkeszti: LEMPERT KÁROLY

Lewis-savak alkalmazásának újabb eredményei szerves szintézisekben

DEÁK GYULA*

Bevezetés

Charles Friedel és *James Mason Crafts* 1877-ben figyelte meg és írta le először az $AlCl_3$ katalitikus hatását szerves reakciókban. Továbbiakban vizsgálataikat kiterjesztették a BF_3-ra, a $FeCl_3$-ra, a $ZnCl_2$-ra, a $TiCl_4$-ra és $SnCl_4$-ra megállapították, hogy mindezen fémhalogenidek, közülük is elsősorban az $AlCl_3$, rendkívül hatásos katalizátorok alkilezésben, dezalkilezésben, acilezésben, polimerizációban és még sok más reakcióban. Megfigyelésüknek akkoriban elméleti magyarázatot adni nem tudtak s további 50 évnek kellett eltelnie, mire a szerves kémiai szerkezetelmélet fejlődése lehetővé tette az előbbiekben említett és más fémhalogenidek kémiai viselkedésének értelmezését. Ez alatt az idő alatt a sav-bázis fogalom is jelentős változáson ment át s a korábban általános érvényű Brönsted-féle meghatározás [1] mellett egyre több kísérleti adat gyűlt össze egy új sav-bázis megfogalmazás felvázolásához; ezt 1938-ban *G.N.Lewis* végezte el [2]. A szerves kémiában napjainkban is a *Brönsted* és a *Lewis*-féle meghatározás használatos.

Brönsted szerint [1] savak azok a vegyületek, amelyek proton leadására, bázisok pedig azok, amelyek proton felvételére hajlamosak.

Lewis figyelte meg és írta le először [2], hogy gyakran olyan vegyületeknek is, amelyek nem proton-donorok, a savakhoz hasonló tulajdonságuk van, így megváltoztatják egy megfelelő indikátor színét, gyengébb savat kiszorítanak vegyületéből és katalizátorként hatnak. Pl. a piridint inersz oldatban, klór-benzolban kristályibolya indikátor jelenlétében bór-trikloriddal meg lehet titrálni:

$$C_5H_5N: + BCl_3 \longrightarrow C_5H_5N \rightarrow BCl_3$$

Lewis szerint ilyen reakcióban a piridin bázisként viselkedik és a bór-triklorid savnak tekinthető. Azt javasolta, hogy általános értelemben a savakat elektronpár-akceptorként és a bázisokat elektronpár-donorként definiálják.

A savak *Brönsted* szerint proton-dónorok, de *Lewis* szerint elektronpár-akceptorok. Így a Lewis-savak a vegyületek nagyobb és általánosabb csoportját képezik, amely a Brönsted-savakat különleges esetként tartalmazza.

Komplexképződés, katalízis

A Lewis-savakkal katalizált reakcióban döntő szerepe van a szubsztrátumból vagy reagensből és a Lewis-savból kialakuló komplexnek, amiben az osztatlan elektronpárral bíró heteroatomot tartalmazó szerves molekula a Lewis-bázis szerepét tölti be. A komplexképződés folyamata jól értelmezhető az alkoholok és BF_3 között végbemenő reakcióval, amiben egy izolálható 1:1-es komplex keletkezik:

$$R-\overline{O}|+BF_3 \rightleftharpoons R-\overset{|}{\underset{H}{\overline{O}}}{}^{\delta+} \rightarrow BF_3^{\delta-}$$

A folyamat eredményeképpen az oxigén (részleges) pozitív, a bór negatív töltésre tett szert. A képződött új kötés erősen poláris. Ezt támasztják alá a dipólusmomentum mérések is. Az így kialakult addiciós vegyületben a hidrogén pozitív töltésű oxigénhez kapcsolódik. A szervetlen oxisavakhoz és az aci-nitrovegyületekhez hasonlóan az ilyen hidrogén protonként könnyen lehasad. Más akceptormolekula hiányában egy második alkoholmolekula köti meg és a BF_3 sószerű dialkoholátja keletkezik, aminek nagy elektromos vezetőképessége heteropoláris szerkezetére utal:

$$R-\overset{|}{\underset{H}{\overline{O}}}\rightarrow BF_3+R-OH \rightarrow R-OH_2^{+}[RO-BF_3]^{-}$$

A $H[BF_3OR]$ komplex savnak ez az oxóniumsója 25°C-on még állandó, eltérően az ásványi savak megfelelő sóitól, amelyek ezen a hőmérsékleten már szétesnek alkotóikra. Hasonló komplexvegyületek keletkeznek BF_3-ból karbonsavakkal is.

Preparatív szempontból különös jelentősége van a 123°-on bomlás nélkül desztilláló bórtrifluorid-éterátnak ($[C_2H_5]_2O—BF_3$), amit gyakran alkalmaznak katalizátorként a gázhalmazállapotú BF_3 helyett.

A BF_3-hoz hasonlóan a többi Lewis-sav is képes ilyen, sokszor izolálható komplexet létrehozni. Közülük az utóbbi években sokat előállítottak és fizikai módszerekkel vizsgálták szerkezetüket, továbbá komplexképző hajlamukat. Magyar kutatók [3] behatóan tanulmányozták a $TiCl_4$ és a $SnCl_4$ észterekkel alkotott komplexeit és ezen az úton kívántak az általuk katalizált szénhidrátkémiai reakciók mechanizmusára fényt deríteni 4].

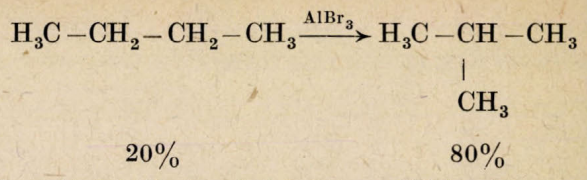
A Lewis-savak katalizátorkénti felhasználásra elsősorban a Friedel-Crafts reakciókban kerülnek. Miután erről a területről az elmúlt évek során több összefoglaló mű jelent meg [5-7], jelen cikk csak egy-két újabb, speciális reakció ismertetésére szorítkozik. További fontos felhasználási terület a polimerizációs katalízis, ami azonban kívül esik e közlemény keretein.

* MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet, Budapest

Szerveskémiai szintézisekben elsősorban az $AlCl_3$, a BF_3, a $TiCl_4$ és az $SnCl_4$ kerülnek felhasználásra; a továbbiakban ezek használhatóságát kívánjuk a megadott terjedelemben egy-egy jellegzetes példával bemutatni.

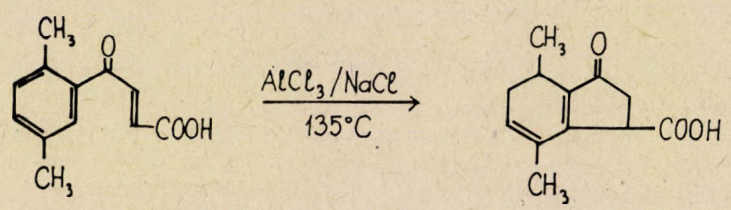
Lewis-savakkal katalizált reakciók

Paraffin-szénhidrogének alumínium-halogenidek hatására kokatalizátor (víz, hidrogén-halogenid, olefin stb.) jelenlétében először elágazó láncú izomerré rendeződnek át, pl. bután 27°C-on az alábbi elegyet eredményezi [8] :



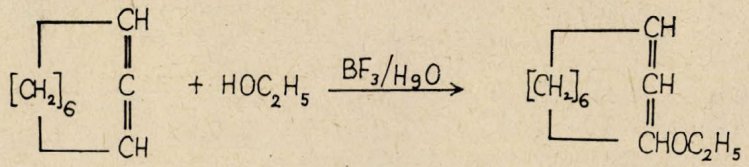
Hasonló körülmények között a ciklohexán reverzibilisen metilciklopentánná izomerizálódik.

A szén-szén kötés hasadásakor keletkező karbóniumion ciklizációt is eredményezhet. Alumínium-triklorid és 2,6'-dimetil-fahéjsav-anilid keverékét megömlesztve és 100°-on tartva 75%-os termeléssel lehet 5,8-dimetil-2(1H)-kinolinont előállítani [9] :

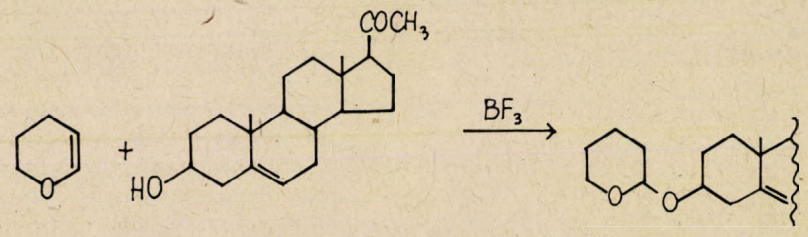


Lewis-savak katalizálják alkoholok olefinekre történő addicióját, katalizátorként általában BF_3-ot alkalmaznak, gyakran HgO-dal együtt.

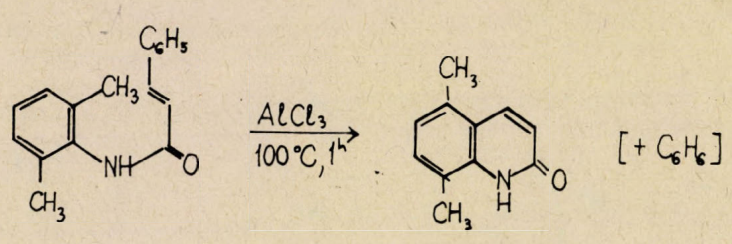
Így pl. (−)-1,2-ciklononadiénből és etanolból vörös HgO és BF_3 jelenlétében 80%-os termeléssel kapható a (+)-3-etoxi-ciklononén [10]:



Az addiciós reakció hidroxilcsoportok tetrahidro-2-piraniléter formájában történő védésére is alkalmas. Ha pl. 3β-hidroxi-20-oxopregn-5-én és nagy feleslegben vett 2,3-dihidro-pirán éter-petroléteres oldatához kevés BF_3-éterátot adunk, 76%-os nyeredékkel kapjuk a piranil-étert [11]:

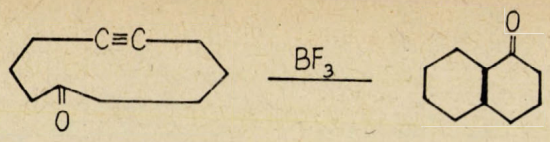


Nagy gyakorlati jelentősége van az olefinekkel végrehajtott ciklizáló alkilezéseknek. Így pl. egyes, maleinsavanhidridből és aromás vegyületekből előállított aroil-akrilsavakat $AlCl_3$-NaCl ömledékben indanonkarbonsavakká lehet ciklizálni [12]:



Gyakran azonban intramolekulás acilezésben naftokinonok keletkeznek; a reakció irányára a helyettesítőknek nagy hatása van [13].

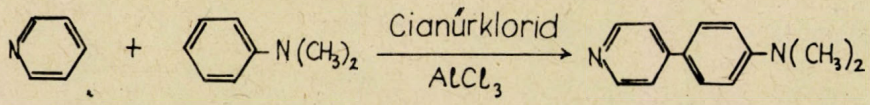
Makrociklusos acetilénszármazékokon BF_3-dal transzannuláris gyűrűzárás végezhető el: ciklodec-5-in-1-on BF_3-éterát hatására kvantitatíve 4a(8a)-oktal-1-onná alakul [14]:



Alumínium-klorid katalizálja aromás gyűrű addicióját telítetlen vegyületekre. Segítségével benzolból és fenil-izocianátból benzanilid keletkezik [15]:

$$C_6H_6 + O{=}C{=}N{-}C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CO{-}NH{-}C_6H_5$$

Lewis-savak katalizálják szén-szén kötés kialakulását szénhidrogén kötésekből. Piridinből és *N*,*N*-dimetil-anilinből cianurklorid és $AlCl_3$ jelenlétében közel kvantitatív termeléssel keletkezik 4-(*p*-dimetil-amino-fenil)-piridin [16]:

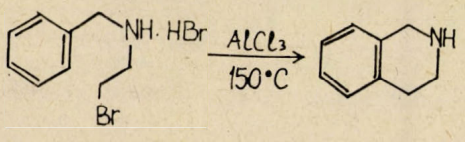


Eredményesen használhatók a fém-klorid Lewis-savak aromás vegyületek halogénezésében, ahol egyidejűleg katalizátorként és reagensként is hatnak. Az antracén regiospecifikusan klórozható jéggel hűtött toluolos oldatban vízmentes $AlCl_3$ katalitikus mennyiségű NO_2-ot tartalmazó nitrometános oldatával 9-klór-antracénné [17].

A Lewis-savak jelenlétében végbemenő klórozás enyhe körülményeket igényel s ezért érzékeny vegyületek halogénezése is megvalósítható. *N*-Metil-acetanilidet és $TiCl_4$-ot vízmentes peroxi-trifluor-ecetsavval 0°C-on reagáltatva 80%-os termeléssel állítható elő a 4-klór-*N*-metil-acetanilid [18].

Az alkil-halogenidek egyik legszélesebbkörű felhasználása Lewis-savak jelenlétében aromás vegyületek Friedel-Crafts alkilezése [5-7].

A módszer sikeresen alkalmazható ciklusos vegyületek szintézisére. *N*-(2-bróm-allil)-anilint BF_3 metanolos komplexével 5 órán át forralva 90%-os termeléssel keletkezik 2-metil-indol [19]. Viszonylag erőteljesebb körülmények szükségesek az izokinolin-gyűrű kialakításához. Dekalinban *N*-(2-bróm-etil)-benzilamint* és $AlCl_3$-ot 3 órán át 144-155 °C-on melegítve 72 %-os nyeredékkel juthatunk az 1,2,3,4-tetrahidro-izokinolinhoz [20].

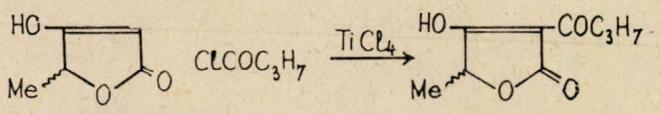


Az alumínium-triklorid katalizálja a hidrogén-halogenid lehasadását szerves halogénvegyületekről kettőskötés kialakulása közben, pl. a hexaklór-ciklohexán esetében [21]; 125-225 °C-on 1,2,4-triklór-benzol 81-85 %) és 1,2,3-triklór-benzol (15-19 %) elegye keletkezik. Megfelelő szerkezeti adottságok mellett a halogén lehasadása karbonil csoport kialakulásával járhat együtt; α-klór-sztilbént $TiCl_4$ és etántiol elegyével reagáltatva 93%-os termeléssel dezoxi-benzoint izoláltak [22]:

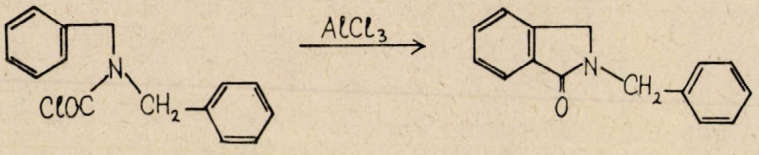
$$PhCCl{=}CHPh \xrightarrow{TiCl_4} PhCOCH_2Ph$$

A sav-kloridok nagyobb reakcióképességének megfelelően alkalmazhatóságuk Lewis-savakkal katalizált reakciókban szélesebbkörű, mint az alkil-halogenideké. Felhasználásra elsősorban a Friedel-Crafts acilezésben kerülnek, aromás ketonok szintézisére [5-7].

Szubsztrátumként részlegesen telített aromás vegyületek is szóbajöhetnek. Így a 4-hidroxi-5-metil-furán-2(5H)-on $TiCl_4$ jelenlétében vajsavkloriddal a 3-butiril származékká (72 %) alakítható [23]:



Lewis-savakat gyakran alkalmaznak katalizátorként ciklizáló acilezésekben; *N*,*N*-dibenzil-karbamoil-kloridból $AlCl_3$-dal 87 %-os termeléssel kapható a 2-benzil-ftalimidin [24]:



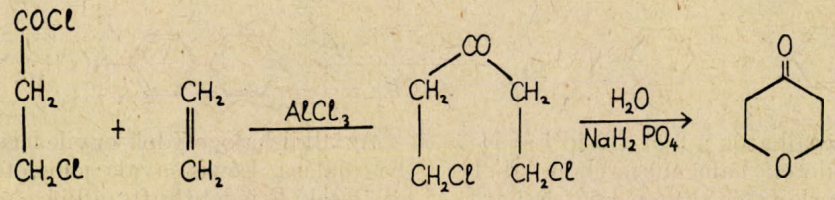
* HBr-só formájában

Klórtartalmú alkoholokat sav-kloridokkal szobahőmérsékleten $AlCl_3$ vagy más Lewis-sav jelenlétében lehet észteresíteni [25]. Így a 2,2,2-triklór-etilalkohol ecetsavas észtere 72 %-os, 2, 4-dinitro-benzoátja 81 %-os termeléssel állítható elő. Brómot tartalmazó alkoholok használatakor a katalizátor $AlBr_3$.

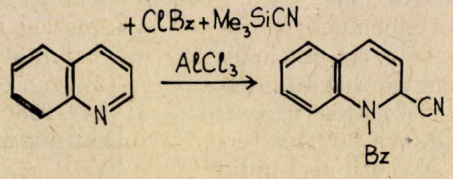
A sav-kloridok $AlCl_3$-os addiciós vegyülete alacsony hőmérsékleten készségesen addicionálódik olefines kettőskötésre; így pl. acetil-kloridból és etilénből β-(klór-etil)-metil-keton keletkezik 40 %-os termeléssel [26,27]:

$$H_3C-COCl.AlCl_3+H_2C=CH_2 \xrightarrow[-5°C]{} \xrightarrow[-5°C]{} H_3C-CO-CH_2-CH_2Cl.$$

A sav-kloridok és olefinek között Lewis-sav jelenlétében végbemenő reakció alkalmas heterociklusos vegyületek előállítására is. Így pl. 3-klór-propionil-kloridot $AlCl_3$ jelenlétében etilénnel reagáltatva, majd a nyers 1,5-diklór-pentan-3-ont NaH_2PO_4 vizes-dioxános szuszpenziójával forralva 45%-os hozammal izolálható a tetrahidro-4H-piran-4-on [28]:



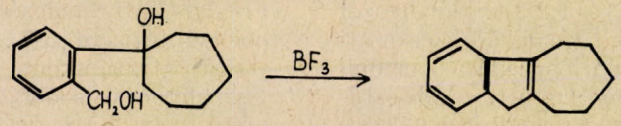
Módosított Reissert-reakció hajtható végre kinolinon; $AlCl_3$ jelenlétében benzoil-kloriddal és trimetil-szilil-cianiddal reagáltatva 1-benzoil-2-ciano-1,2-dihidro-kinolinhoz (89%) lehet jutni [29]:



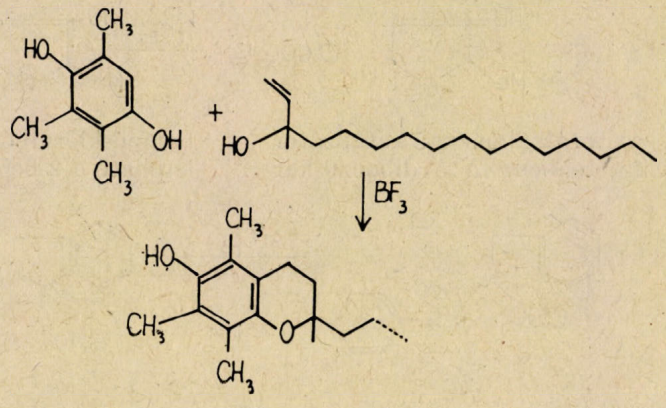
Alkoholok direkt észteresítése néha előnyösen katalizálható BF_3-dal, amit éteres komplexe formájában 1-2%-os mennyiségben használnak; különösen hatásos aromás savak esetében. Aminosavakhoz BF_3 feleslege szükséges, minden N-atomra legalább 1 mól, gyakran még több. A *p*-amino-benzoesav észteresítéséhez metanollal az optimális (53%) termelés eléréséhez BF_3-ból 3 mól szükséges; antranilsav-metilésztert 2 mól BF_3-dal lehet a legjobb termeléssel (85%) kapni.

Széleskörű felhasználást nyernek az alkoholok, mint alkilezőszerek Lewis-savak jelenlétében a Friedel-Crafts alkilezésben [5-7].

Alkoholokkal gyűrűzáródást eredményező alkilezés is végrehajtható; 1-(*o*-hidroxi-metil-fenil)-cikloheptanol BF_3-éteráttal 5,6,7,8,9,10-hexahidro-benz [*a*] azulénné alakítható [30]:



Fenolokból és 2-es helyzetben telítetlen alkoholokból krománok szintetizálhatók; trimetil-hidrokinont metilénklorid és nitro-metán erősen kevert elegyében oldva és -20 °C-on BF_3-dal telítve, majd a folyadék felszíne alá izofitolt vezetve 82%-os termeléssel dl-α-tokoferolt sikerült izolálni [31]:

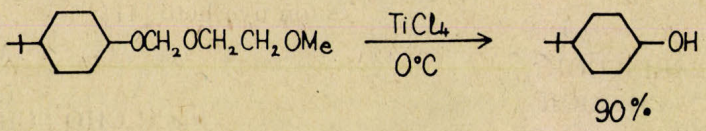


Gyakorlati jelentőségű az éterek hasítása alkohollá, ill. fenollá és halogénvegyületté, amit $AlCl_3$-dal, $AlBr_3$-dal vagy BBr_3-dal lehet előnyösen végrehajtani (különösen, ha a lehasadó CH_3-csoportot megkötő anyag van jelen, pl. az *o,o'*-dihidroxibenzidin előállítása dianizidinből $AlCl_3$-dal xilol jelenlétében):

$$R{-}O{-}CH_3 + AlBr_3 \rightarrow R{-}O{-}AlBr_2 + CH_3{-}Br$$

$$R{-}O{-}AlBr_2 + H_2O \rightarrow R{-}OH + AlBr_2(OH)$$

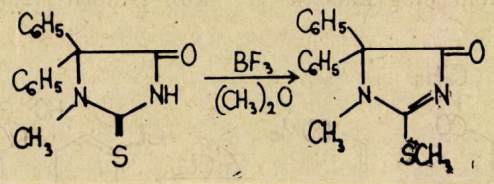
A $TiCl_4$-dal végrehajtott éterhasítás alkalmas hidroxilcsoportok átmeneti védésére β-metoxi-etoxi-metiléter formájában használt védőcsoport eltávolítására [32]:



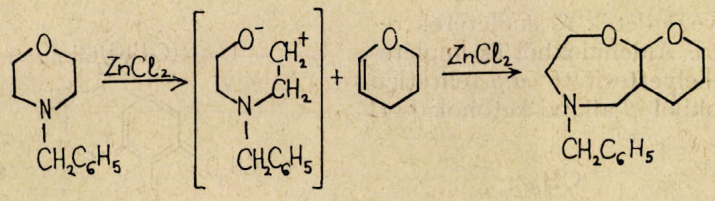
90%

Tritil-éterek bontásának érdekes alkalmazásáról számoltak be a közelmúltban [33]. 1,2,3,4-Tetraacetil-6-tritil-β-D-glükopiranózt, etanolt és $TiCl_4$-ot (mól.arány 1 : 1 : 1 :) kloroformban forralva 70%-os termeléssel kaptak 2,3,4-triacetil-levoglükozánt.

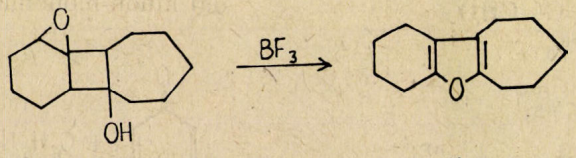
Bór-trifluorid-étert alkalmas heterociklusos vegyületek szelektív *S*-alkilezésére. 1-Metil-5,5-difenil-2-tiohidantoin 6 órás forralással 77%-os termeléssel alakítható át az *S*-metilezett termékké [34]:



Lewis-savakkal 1,5-dipoláris cikloaddiciók is megvalósíthatók. Tetrahidro-1,4-oxazin gyűrűből $ZnCl_2$ hatására perhidro-1,4-oxazepin keletkezik [35]:

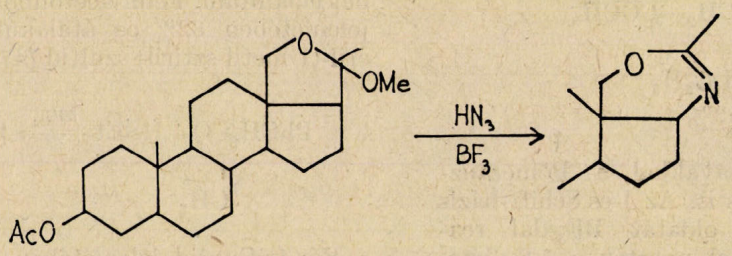


Érdekes átalakulások végezhetők epoxidcsoportot tartalmazó vegyületekkel. Az I-es oxido-ciklobutanol-származékot éterben BF_3-dal kezelve 85%-os nyeredékkel kapható a II-es furánszármazék [36]:



I. II.

A 2-alkoxi-tetrahidro-furángyűrű gyűrűbővülésre késztethető hidrogén-azid és BF_3 segítségével [37]:



I. II. 50%

Aldehidek és ketonok BF_3 vagy $AlCl_3$ jelenlétében aldol-dimerizációs reakciókhoz hasonlóan reakcióba (Claisen-Schmidt kondenzáció) lépnek aktív metiléncsoportot tartalmazó vegyületekkel [38]. A komponensek oldatát BF_3-dal telítve benzaldehidből és acetofenonból benzilidén-acetofenont (61%), benzaldehidből és malonészterből 2-fenil-propán-1,1,3,3-tetrakarbonsavésztert (58%) lehet kapni :

$$C_6H_5—CHO + 2\ CH_2(COOR)_2 \rightarrow C_6H_5—CH(CH(COOR)_2)_2$$

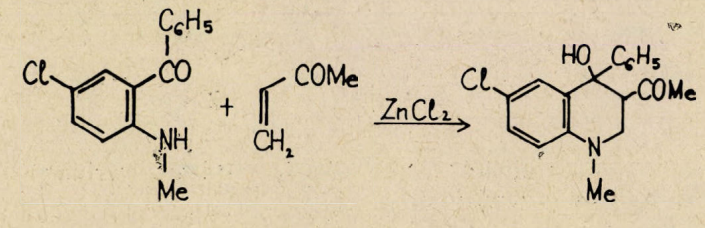
A módszer egy újabb változata szerint [39] jó termeléssel kaphatók benzilidén-acetofenon származékok ecetsavas oldatban, a BF_3 esetsavas komplexe jelenlétében.

A reakciókörülmények megfelelő megválasztásával benzaldehidből és acetofenonból 1,3,5-trifenil-pirilium-fluoroborát állítható jó termeléssel elő [40].

A Lewis-savval katalizált Claisen-Schmidt kondenzáció aromás ketonok enolétereivel is elvégezhető. Acetofenon trimetil-szilil-enoléterét $TiCl_4$ jelenlétében fenil-acetaldehiddel reakcióba vive 78%-os termeléssel 1,4-difenil-3-hidroxi-bután-1-on nyerhető [41]:

$$PhCH_2CHO + CH_2=C(OSiMe_3)—Ph \xrightarrow{TiCl_4} \xrightarrow{TiCl_4} PhCH_2CH(OH)CH_2COPh$$

A reakció felhasználható heterociklusos gyűrű kialakítására. 2-(Metil-amino)-5-klór-benzofenont és metil-vinil-ketont $ZnCl_2$ jelenlétében reagáltatva 74%-os hozammal izolálható a 3-acetil-4-fenil-6-klór-1-metil-1,2,3,4-tetrahidrokinolin [42]:

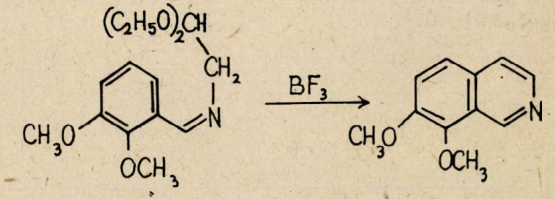


Lewis-savakkal oxovegyületek és enoléterek reakciója is katalizálható. Aldehidekből és enoléterekből α-helyzetben helyettesített α,β-telítetlen aldehidek [43], ketonokból β-alkoxi-ketonok [44] állíthatók elő:

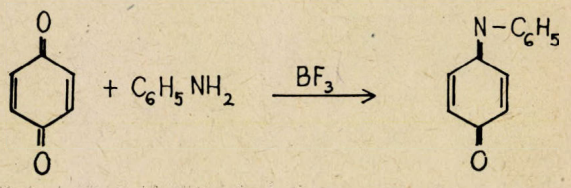
$$C_3H_7CHO + C_2H_5OCH=C(CH_3)_2 \xrightarrow{BF_3} \xrightarrow{BF_3} C_3H_7CH=C(CHO)—CH_3 \quad 67\%$$

$$CH_2=C(CH_3)—OCH_2C_6H_5 + CH_3COCH_3 \xrightarrow{BF_3} \xrightarrow{BF_3} CH_3—C(CH_3)(OCH_2C_6H_5)—CH_2—COCH_3 \quad 52\%$$

Megvalósítható Lewis-savakkal a Pomeranz-Fritsch izokinolin-szintézis is. Az I-es Schiff-bázis trifluor-ecetsavanhidrides oldatát BF_3-dal reagáltatva 82%-os hozammal nyerték a 7,8-dimetoxi-izokinolint [45]:



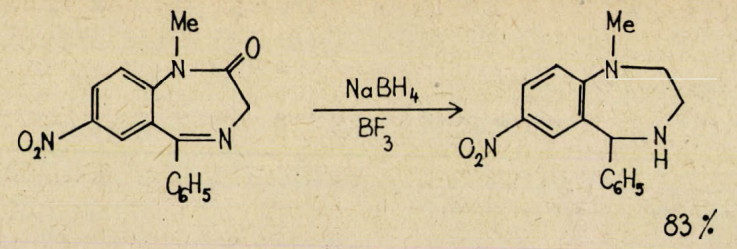
Lewis-savak katalizálják oxovegyületek és aminok kondenzációs reakcióját. Kinonokból BF_3-dal kinon-monoiminek állíthatók elő [46]:



Oxovegyületekből tiolokkal tioenoléreket lehet előállítani. Fenil-acetonból pl. etántiollal $TiCl_4$ jelenlétében 82%-os átalakulással keletkezik az etil-(1-metil-sztiril)-szulfid [47]:

$$PhCH_2CO + HSEt \xrightarrow{TiCl_4} PhCH=C(CH_3)—SEt$$

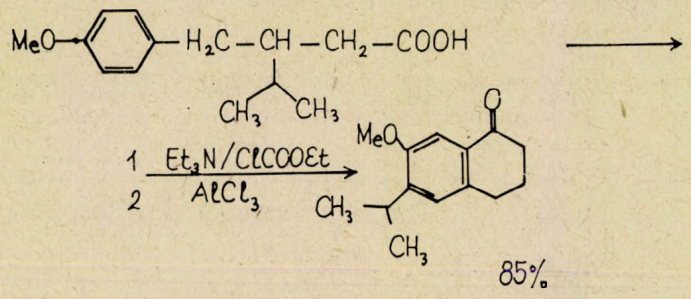
Bór-trifluorid jelenlétében oxocsoport szelektív redukciója valósítható meg $NaBH_4$-del [48]:



83 %

Karbonsavak Lewis-savak jelenlétében acilezőszerként használhatók aromás vegyületek Friedel-Crafts típusú acilezésében (5-7). Különösen jelentős ez a módszer fenolok és fenoléterek ketonjainak előállítására, miután ezek más úton kényelmesen nem nyerhetők.

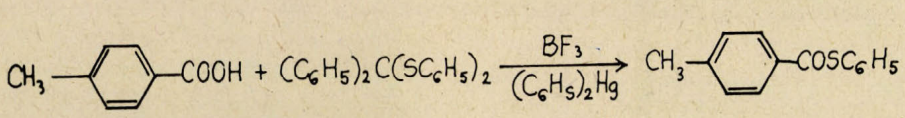
A ciklizáló acilezés érdekes példája az a reakció, amiben 3-izopropil-4-(*p*-metoxi-fenil)-vajsavból 6-izopropil-7-metoxi-1-tetralont készítettek [49]. A savat trietil-amin jelenlétében etil-kloroformáttal reagáltatták, majd $AlCl_3$ hozzáadása után elvégezték a ciklizációt; a terméket 85%-os termeléssel lehetett izolálni:



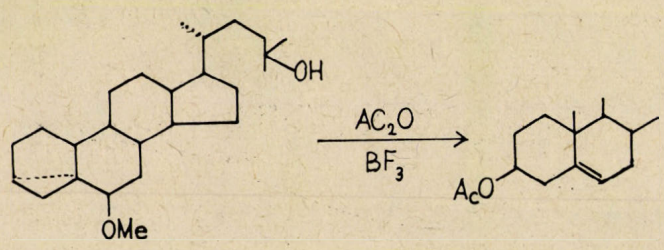
85%

Lewis-savak alkalmazhatók savamidok savakból történő előállításakor. Nátrium-benzoátból és dietil-aminból hexánban $TiCl_4$ jelenlétében 76%-os termeléssel állítható elő az *N*,*N*-dietil-benzamid [50].

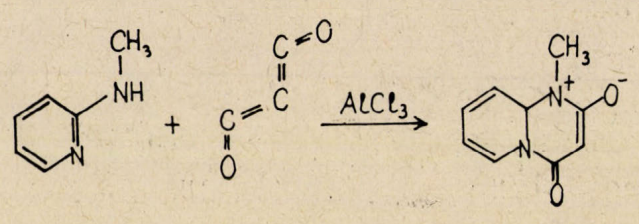
Karbonsavakból Lewis-savas katalízissel tiolsav-észterek is előállíthatók. *p*-Tolulsavat, benzofenon-difenil-merkaptolt és difenil-higanyt abs. benzolos oldatban katalitikus mennyiségű BF_3 jelenlétében forralva 79%-os termeléssel keletkezik az *S*-fenil-*p*-tiotoluát [51]:



Savanhidridek Lewis-sav jelenlétében széleskörű felhasználásra kerülnek a szteránvázas vegyületek körében. Ecetsavanhidridet és BF_3-ot tartalmazó ecetsvaban 25-hidroxi-6β-metoxi-3α,5-ciklo-5α-kolesztán 25-hidroxi-koleszteril-3-acetáttá alakul [52]:



A ciklizáló acilezés különleges esetét képezi az a reakció, amelyben 2-(*N*-metil-amino)-piridin katalitikus mennyiségű $AlCl_3$ jelenlétében szénszuboxiddal reagál. A reakcióban a terméket, anhidro-2-hidroxi-1-metil-4-oxo-pirido [1,2-a] pirimidinium-hidroxidot közel kvantitatív termeléssel kapták [53]:

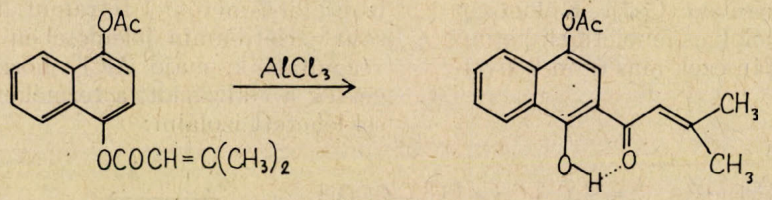


Az észterek Lewis-savas komplexei savanhidrid-jellegűek és így mind alkilező-, mind acilező reagensként felhasználhatók.

Ón-tetraklorid segítségével cukoracetátokból laromás *C*-glükozidok állíthatók elő. Tetra-O-acetil-β-D-ribofuranózból naftalinnal 76%-os termeléssel jutottak az 1-(2,3,5-tri-O-acetil-β-D-ribofuranozil)-naftalinhoz [54], 1-O-acetil-2,3,5-tri-O- benzoil-β-D-ribózból 1-(trimetil-szililoxi)-ciklohexénnel 95%-os nyeredékkel a 2-(2,3,5-tri-O-benzoil-β-D-ribofuranozil)-ciklohexanonhoz [55].

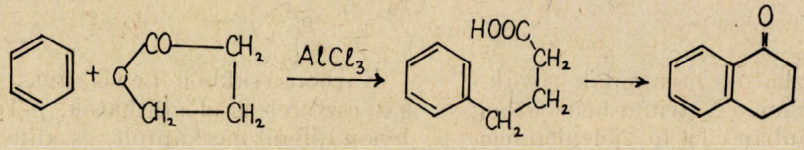
Az észterek komplexeinek legfontosabb reakciója fenol-észterek átalakulása hidroxi-ketonokká a Fries-féle átrendeződésben [56].

A reakció kondenzált gyűrűs vegyületeken is megvalósítható; így pl. (4-acetoxi-3-metil-1-naftil)-β,β-dimetil-akrilátot $AlCl_3$ hatására jó termeléssel lehet 3-(3-metil-2-butenoil)-4-hidroxi-2-metil-1-naftil-acetáttá alakítani [57]:

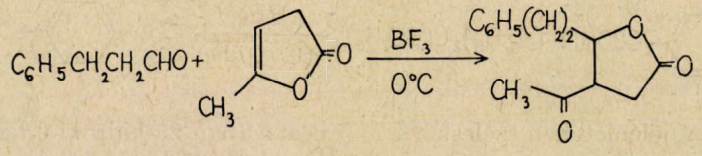


Alumínium-klorid hatására γ-laktonok aromás szénhidrogénekkel aril-zsírsavakká alakulnak [58]. Eközben az alifás lánc nem izomerizálódik és az arilrész arra a helyre kötődik, ahova a megfelelő hidroxi-savban a hidroxilcsoport kapcsolódott. Amennyiben a kondenzálószer fölöslegben van, kisebb-nagyobb mértékben gyűrűs ketonok keletkeznek [59, 60].

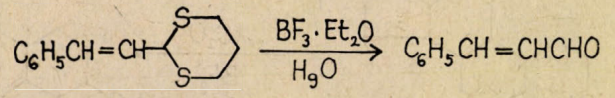
Az eljárással benzolból és γ-butirolaktonból γ-fenil-vajsav, ill. α-tetralon keletkezik:



A β,γ-helyzetben telítetlen γ-laktonokból és aldehidekből BF_3 hatására β-acil-γ-laktonok keletkeznek; α-angelikalaktont β-fenil-propionaldehiddel reagáltatva 94%-os termeléssel lehet a β-acetil-γ-fenetil-γ-butirolaktont izolálni [61]:



Szén-kén kötéseknek Lewis-savakkal történő aktiválásáról aránylag kevés adat található az irodalomban. Aldehidek regenerálására 1,3-ditiánokból BF_3-éterát és vörös HgO keveréke a legmegfelelőbb. 2-Sztiril-1,3-ditiánt a reagenssel tetrahidrofurános oldatban kezelve 80%-os nyeredékkel kapható fahéjaldehid [62]:

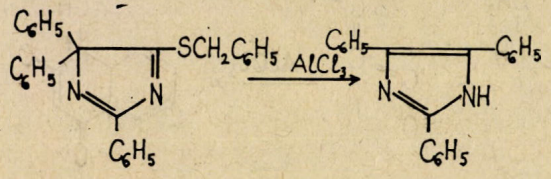


Aromás vegyületekből $AlCl_3$ katalitikus hatására karbonsav-tioamidok nyerhetők; etoxi-karbonil-izotiocianátot benzolos oldatban $AlCl_3$ benzolos szuszpenziójához adva és jéghűtés mellett reagálni hagyva 80-87%-os termeléssel izolálható a tiobenzamid [63].

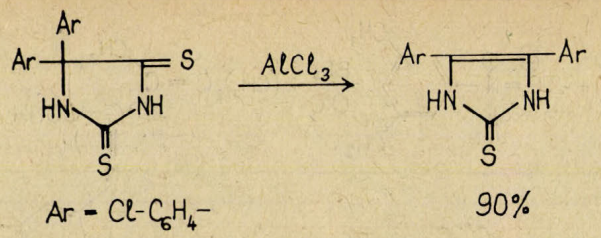
Alumínium-klorid hatására deszulfonáló *C*-alkilezés is végrehajtható [64]:

$$Ph—CH_2SO_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} Ph—CH_2—Ph$$

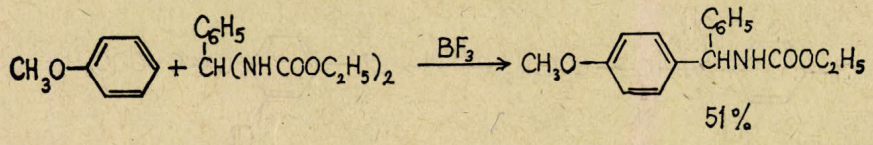
Alumínium-kloriddal 5-(alkil-tio)-4*H*-imidazolokból imidazolok [65], ditio-hidantoinokból 4-imidazolin-2-tionok [66] keletkeznek:



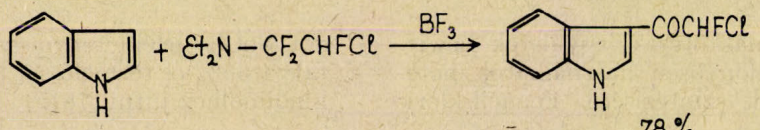
mkl



Egyes, szén-nitrogén kötést tartalmazó vegyületek Lewis-savak jelenlétében aromás vegyületekkel képesek reakcióba lépni. Anizolból és fenil-metilén-diuretánból BF_3 hatására *α*-fenil-*p*-metoxi-benzil-uretán (51%) keletkezik [67]:



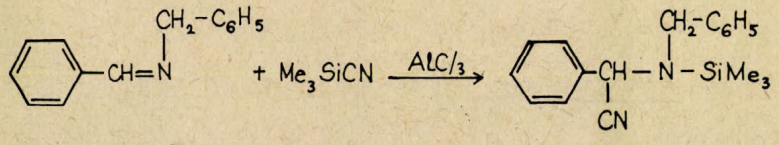
A *C*-acilezésnek egy szokatlan változatában a reagens 1,1,2-trifluor-amin;indolból dietil-(1,1,2-trifluor-2-klór-etil)-aminnal BF_3 jelenlétében 78%-os termeléssel keletkezik a 3-acilszármazék [68]:



Alumínium-triklorid szén-nitrogén kötés hasítására is alkalmas; *N*-(3,4-dimetoxi-benzil)-*N*-tozil-antraniloil-kloridból pl. 75%-os nyeredékkel kapható *N*-tozil-antranilsav [69].

A Schiff-bázisok kettős kötésére is lehetséges BF_3 katalizáló hatására aktív metiléncsoportot tartalmazó vegyületeket addicionáltatni [70].

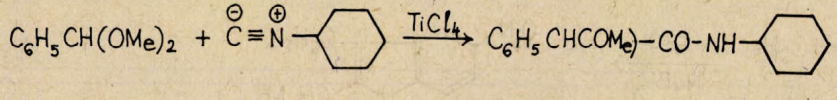
Schiff-bázisok addicionálni tudnak ciano-szilánokat; *N*-benzilidén-benzilamint $AlCl_3$ jelenlétében ciano-trimetil-szilánnal reagáltatva 2-(*N*-trimetil-szilil-*N*-benzilamino)-2-fenil-aceto nitril keletkezik [71]:



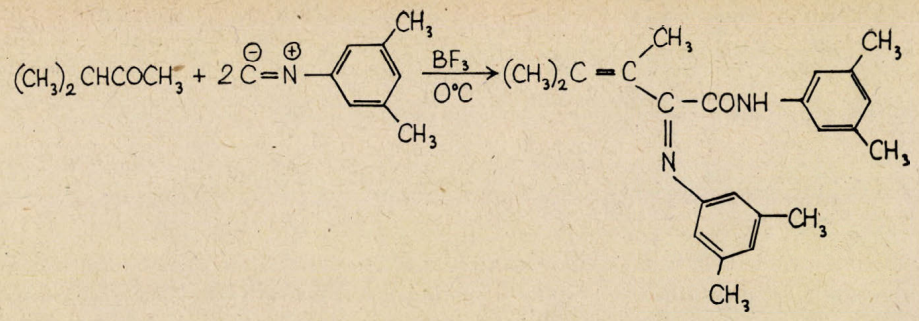
Sav-klorid addiciójával $AlCl_3$ hatására gyűrűzárás idézhető elő 3(2H)-izokinolinon-származékok keletkezésével; fenil-ecetsav-kloridból és benzilidén-anilinból 82%-os termeléssel állítható elő az 1,2-difenil-1,4-dihidro-3(2H)-izokinolinon [72].

Lewis-savak más szén-nitrogén kettős kötést tartalmazó vegyületek reakcióit is katalizálják. Benzolos oldatban *p*-toluolszulfonil-izocianát $AlCl_3$ hatására N-(*p*-toluolszulfonil)-benzamiddá (91%) alakul [73].

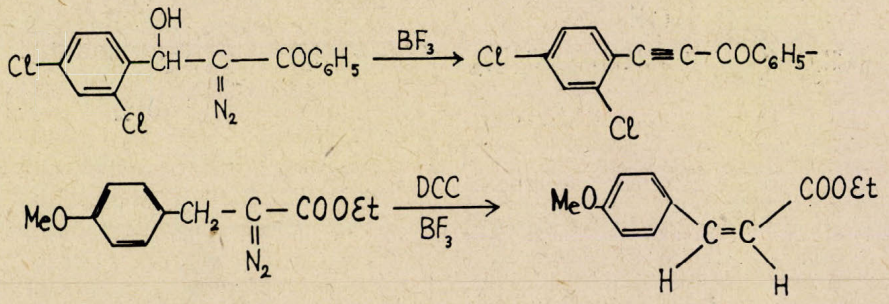
Izonitrilek számos addiciós reakciója katalizálható Lewis-savakkal. Acetálokkal *α*-alkoxi-karbonsavamidok keletkeznek; benzaldehid-dimetil-acetálból ciklohexil-izocianiddal – 70 °C-on $TiCl_4$ jelenlétében az N-ciklohexil-*α*-metoxi-fenil-acetamid 90%-os nyeredékkel [74]:



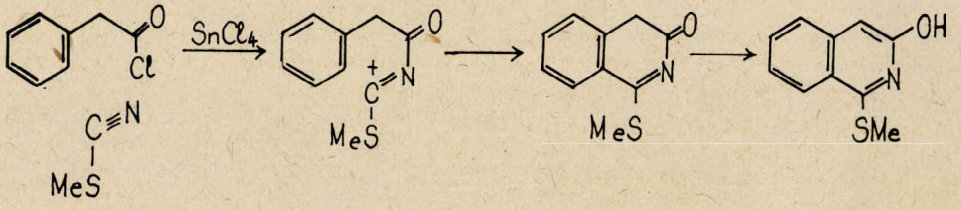
Bór-trifluorid a katalizátora ketonok és izonitrilek *β*,*γ*- telítetlen-*α*-imino- karbonsavamidokat eredményező szintézisének;metil-izopropil-ketont 2,6-dimetil-fenil-izocianiddal reagáltatva 50%-os hozammal állítható elő 2-(2,6-dimetil-fenil-imino)-3,4-dimetil-pent-3-énsav-dimetil-anilid [75]:



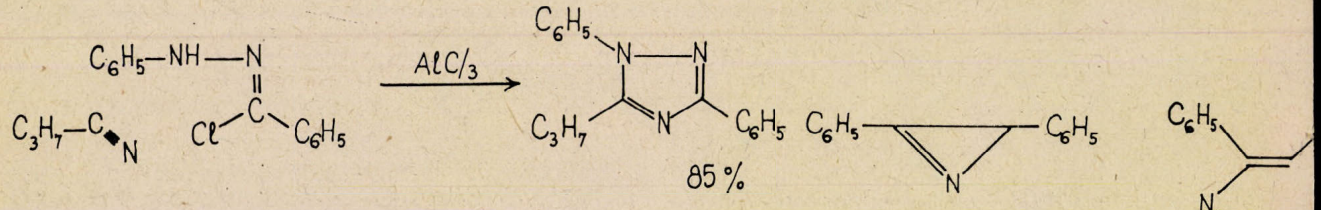
Lewis-savak diazovegyületek telítetlen vegyületekké történő átalakítására is alkalmasak; 2-diazo-alkoholokból így acetilénszármazékok [76]; α-diazo-észterekből etilénszármazékok [77] állíthatók elő:



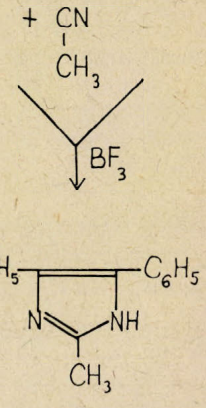
Szén-nitrogén hármaskötéses vegyületek Lewis-savak jelenlétében előnyösen használhatók heterociklusos vegyületek szintézisére. Fenacil-kloridot $SnCl_4$ jelenlétében metil-tiocianáttal reagáltatva 65%-os termeléssel lehet 1-(metil-tio)-3-izokinolinolhoz jutni [78]:



N-Fenil-benzhidrazidoil-klorid $AlCl_3$ hatására butironitrillel 1,3-difenil-5-propil-1,2,4-triazollá (85% alakul át [79]:



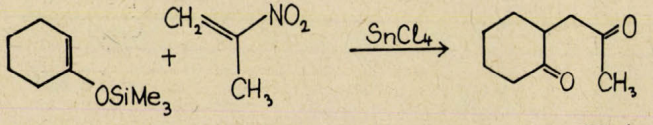
A Δ^1-azirinekből vagy enazidokból és nitrilekből BF_3 hatására imidazolok keletkeznek [80]:



Érdekes lehetőség nitrilcsoport szelektív redukciójára aminocsoporttá nitrocsoport jelenlétében a redukció $NaBH_4$-del BF_3 jelenlétében [81]:

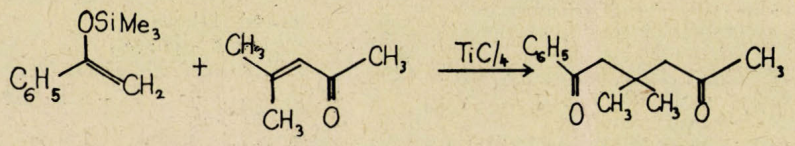
Szubsztituciós reakciókban, melyekben a távozócsoport (*„leaving group"*) trimetil-szililcsoport, gyakran alkalmaznak Lewis-savakat katalizátorként.

1-Trimetil-szililoxi-ciklohexént $SnCl_4$ jelenlétében -78 °C-on 2-nitro-propénnel reagáltatva 85%-os termeléssel 2-acetonil-ciklohexanon keletkezik [82]:

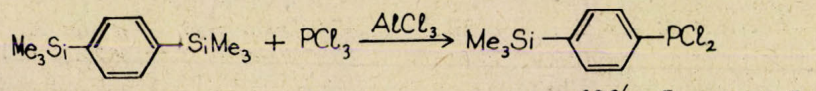


85%

Enol-szililéterekkel Michael-típusú addició is megvalósítható; mezitil-oxid és α-(trimetil-szilil-oxi)-sztirol $TiCl_4$ hatására 3,3-dimetil-1-fenil-1,5-hexándionná (76%) alakul [83]:



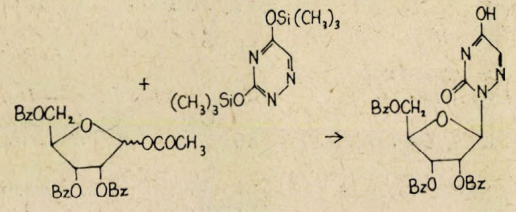
Alumínium-kloriddal megvalósítható szililcsoportok részleges cseréje diklór-foszfino-csoportra; foszfor-trikloridot és $AlCl_3$-ot *p*-bisz (trimetil-szilil)-benzollal reagáltatva 80%-os termeléssel keletkezik a *p*-(trimetil-szilil-fenil)-dikloro-foszfin [84]:



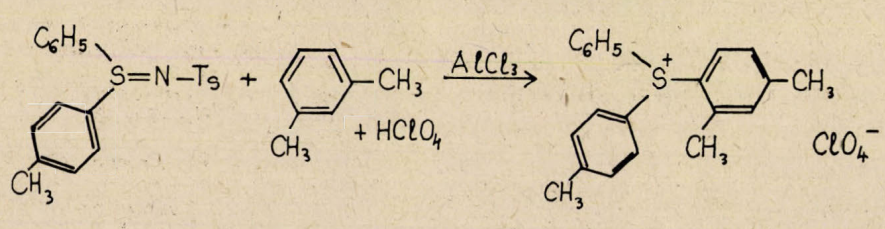
80% [+ ClSiMe3]

A szilil-éterek Lewis-savak hatására végbemenő átalakulásának érdekes példája *N*-glikozil-*N*-heterociklusos vegyület előállítása acil-glikozidokból; 2,3,5-tri-O-benzoil-1-O-acetil-ribofuranózt és 0,0-bisz (trimetil-szilil)-6-azauracilt $SnCl_4$ jelenlétében reagáltatva 92%-os termeléssel izolálták a 2', 3',5'-O-benzoil-6-azauridint [85] :

Benzolszulfonil-azid $AlCl_3$-ot tartalmazó benzolos oldatban difenil-szulfonná (60%) alakul [86]:
Ugyancsak $AlCl_3$-dal katalizálható *p*-toluol-szulfinil-klorid és anizol reakciója *p*-anizil-p-tolil-szulfoxiddá.

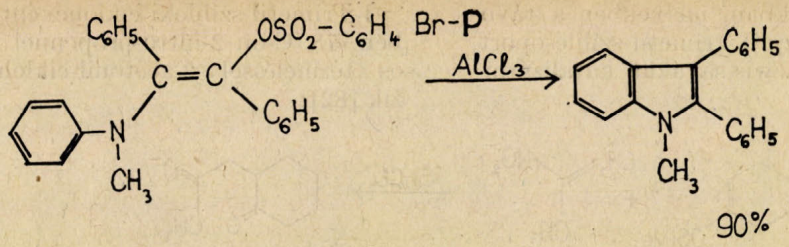


Tozil-szulfiliminekből $AlCl_3$-dal katalizált reakcióban triaril-szulfóniumsók állíthatók elő; fenil-*p*-tolil-*N*-tozil-szulfilimin és *m*-xilol reakciójában 94%-os hozammal kapták a fenil-(2,4-dimetil-fenil)-*p*-tozil-szulfónium perklorátját [87]:



Enol-szulfonátok Lewis-savakkal katalizált reakcióiban heterociklusos vegyületek állíthatók elő: 2-amino-enol-szulfonátokból indolok, 2-aril-tio-enolszulfonátokból tionaftének.

[1,2-Difenil-2-(N-metil-anilino)-vinil]-*p*-bróm- benzolszulfonátot $AlCl_3$-dal benzolban melegítve 1-metil-2,3-difenil-indoliá (61%) alakul át [88]:



A kézirat beérkezett: 1979. jan. 25

IRODALOM

[1] *Brönsed, J. N.:* Rec. Trav. Chim. *42*, 718 (1923).
[2] *Lewis, G. N.:* Franklin Inst. *266*, 293 (1938).
[3] *Deák Gy.—Zára-Kaczián E.—Holly S.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *71*, 105 (1972).
[4] *Fenichel L.—Deák Gy.—Bakó P.—Holly S.—Csűrös Z.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *85*, 313 (1975).
[5] *Olah, A. G.:* Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 1—5, New York, Interscience Publishers 1963.
[6] *Olah, G. A.:* Friedel-Crafts Chemistry New York, John Wiley & Sons 1973.
[7] *Deák Gy.:* Szerves vegyipari alapfolyamatok kézikönyve Budapest, Műszaki Könyvkiadó 1978.
[8] *Montgomery, C. W.—McAteer, J. H.—Franke, N. W.:* J. Am. Chem. Soc. *59*, 1768 (1937).
[9] *Johnston, K. M.—Luker, R. M.—Williams, G. H.:* J. C. S. Perkin I 1648 (1972).
[10] *Bach, R. D.:* Tetrah. Let. 5841 (1968).
[11] *Alper, H.—Dinkes, L.:* Synthesis 81 (1972).
[12] *Baddeley, G.—Holt, G.—Makar, S. M.:* J. C. S. 3289 (1952).
[13] *Baddeley, G.—Makar, S. M.—Ivinson, M. G.:* J. C. S. 3969 (1953).
[14] *Harding, C. E.—Hanack, M.:* Tetrah. Let. 1253 (1971); Chem. Ber. *105*, 421 (1972).
[15] *Leukart, R.:* Chem. Ber. 873 (1885).
[16] *Migachev, G. I.—Stephanov, B. I.:* C. A. *69*, 96408 (1968).
[17] *Sugiyama, T.:* Chem. Lett. 307 (1976).
[18] *Grossert, J. S.—Chip, G. K.:* Tetrah. Let. 2611 (1970).
[19] *George, C.—Gill, E. W.—Hudson, J. A.:* J. C. S. (C) 74 (1970).
[20] *Deady, L. W.—Pirzada, N.—Topsom, R. D.:* Chem. Commun. 799 (1971).
[21] Francia szab. 1038972 (1951), Dow Chemical Co.
[22] *Mukaiyama, T.—Inamoto, T.—Kobayashi, S.:* Chem. Lett. 261 (1973).
[23] *Bloomer, J. L.—Kappler, F. E.:* J. C. S. Perkin I, 1485 (1976).
[24] *Rivett, D. E.—Wilshire, J. K. F.:* Org. Prep. & Procedures *1*, 263 (1969).
[25] *Hill, M. E.:* J. Am. Chem. Soc. *75*, 3020 (1953).
[26] *Wieland, H.—Bettag, L.:* Chem. Ber. *55*, 2246 (1922).
[27] *Baddeley, G.—Taylor, H. T.—Pickles, W.:* J. C. S. 124 (1953).
[28] *Owen, G. R.—Reese, C. B.:* J. C. S. (C) 2401 (1970).
[29] *Ruchirawat, S.:* Heterocycles *6*, 43 (1977).
[30] *Parham, W. E.—Egberg, D. C.:* J. Org. Chem. *37*, 1545 (1972).
[31] *Wehrli, P. A.—Fryer, R. I.—Metlesics, W.:* J. Org. Chem. *36*, 2910 (1971).
[32] *Corey, E. J.—Gras, J. L.—Ulrich, P.:* Tetrah. Let. 809 (1976).
[33] *Zára-Kaczián E.—Deák Gy.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *96*, 311 (1978).
[34] *Fetter, J.—Nyitrai, J.—Lempert, K.:* Tetrahedron *27*, 5933 (1971).
[35] *Griengl, H.—Bleikolm, A.:* Tetrah. Let. 2565 (1975).
[36] *Loubinoux, B.:* Tetrah. Let. 843 (1975).
[37] *Monneret, C.—Choay, P.—Khuong-Huu, Q.:* Tetrahedron *31*, 575 (1975).
[38] *Breslow, D. S.—Hauser, C. R.:* J. Am. Chem. Soc. *62*, 2385 (1940).
[39] *Csűrös Z.—Deák Gy.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *17*, 439 (1958).
[40] *Csűrös Z.—Sallay P.—Deák Gy.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *79*, 349 (1973).
[41] *Mukaiyama, T.—Narasaka, K.—Banno, K.:* J. Am. Chem. Soc. *96*, 7503 (1974).
[42] *Walser, A —Zenchoff, G.—Fryer, R. I.:* J. Heterocycl. Chem. *13*, 131 (1976).
[43] *Satsumabayashi, S.:* Bull. Chem. Soc. Japan *43*, 1586 (1970).
[44] *Albaiges, J.:* Synthesis 378 (1972).
[45] *Bevis, M. J.:* Tetrahedron *27*, 1253 (1971).
[46] *Figueras, J.—Scullard, W.—Mack, A. R.:* J. Org. Chem. *36*, 3497 (1971).
[47] *Mukaiyama, T.—Saigo, K.:* Chem. Lett. 479 (1973).
[48] *Ishizumi, K.—Inaba, S.—Yamamoto, H.:* J. Org. Chem. *37*, 4111 (1972).
[49] *Caputo, R.—Maddaloni, P.:* Chim. Ind. (Milan) *50*, 1008 (1968); C. A. *70*, 37517 (1969).
[50] *Wilson, J. D.—Weingarten, H.:* Can. J. Chem. *48*, 983 (1970).
[51] *Mukaiyama, T.—Katsuyama, H.:* Bull. Chem. Soc. Japan *41*, 2703 (1968).
[52] *Narayana, C. R.—Prakash, S. R.—Nagasampagi, B. A.:* Chem. and Ind. 966 (1974).
[53] *Potts, K. T.—Sorm, M.:* J. Org. Chem. *36*, 8 (1971).
[54] *Ohrui, H.—Kuzuhara, H.—Emoto, S.:* Agri. Biol. Chem. (Tokio) *36*, 1651 (1972).
[55] *Ogawa, T.—Pernet, A. G.—Hanessian, S.:* Tetrah. Let. 3543, 3547 (1973).
[56] *Blatt, A. H.:* Org. Reactions *I*, 342 (1942).
[57] *Bruckner, N. I.—Bauld, N. L.:* J. Org. Chem. *37*, 2359 (1972).
[58] *Christian, R. V. jun.:* J. Am. Chem. Soc. *74*, 1591 (1952).
[59] *Arnold, R. T.—Buckley, J. S.—Richter, J.:* J. Am. Chem. Soc. *69*, 2322 (1947).
[60] *Truce, W. E.—Olson, C. E.:* J. Am. Chem. Soc. *74*, 4721 (1952).
[61] *Mukaiyama, T.:* Chem. Lett. 381, 1181 (1974).
[62] *Vedejs, E.—Fuchs, P. L.:* J. Org. Chem. *36*, 366 (1971).
[63] *Papadopoulos, E. P.:* J. Org. Chem. *41*, 962 (1976).
[64] *Olah, G. A.—Nishimura, J.—Yamada, Y.:* J. Org. Chem. *39*, 2430 (1974).
[65] *Nyitrai J.—Lempert K.:* Tetrahedron *25*, 4265 (1969).
[66] *Nyitrai J.—Markovits-Kornis R.—Lempert K.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *60*, 141 (1969).
[67] *Krow, G. R.—Pannella, H.—Figures, W.:* J. Chem. Eng. Data *17*, 116 (1972).
[68] *Wakselman, C.—Tordeux, M.:* Chem. Commun. 956 (1975).
[69] *MacDonald, I.—Proctor, G. R.:* J. C. S. (C) 1321 (1969).
[70] *Snyder, H. R.—Kronberg, H. A.—Roming, J. R.:* J. Am. Chem. Soc. *61*, 3556 (1939).
[71] *Inaba, Sh.—Nakatsugawa, K.:* Japan—Kokai *76*, 125, 219; C. A. *86*, 140238j (1977).
[72] *Mollow, N. M.—Venkov, A. P.:* Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences *28*, 1055 (1975).
[73] *McFarland, J. W.—Yao, L. C.:* J. Org. Chem. *35*, 123 (1970).

[74] *Mukaiyama, T.—Watanabe, K.—Shiono, M.:* Chem. Lett. 1457 (1974).
[75] *Zeeh, B.:* Chem. Ber. *102*, 1876 (1969).
[76] *Wenkert, E.—McPherson, C. A.:* Synth. Commun. *2*, 331 (1972).
[77] *Takamura, N.—Mizoguchi, T.—Yamada, S.:* Tetrah. Lett. 4267 (1973).
[78] *Sumarokova, T. N.:* Zs. Org. Chem. *11*, 2520 (1975).
[79] *Ainscough, H. A.—Temple, A. F.:* J. C. S. Chem. Comm. 696 (1976).
[80] *Bader, H.—Hausen, H. J.:* Chimia *29*, 264 (1975).
[81] *Inaba, S.:* Chem. Pharm. Bull. *19*, 722 (1971).
[82] *Miyashita, S.—Yanami, T.—Yashikoshi, A.:* J. Am. Chem. Soc. *98*, 4679 (1976).
[83] *Narasaka, K.—Mukaiyama, T.:* Bull. Chem. Soc. Japan *49*, 779 (1976).
[84] *Dey, K.:* Indian Chem. Soc. *50*, 224 (1973).
[85] *Niedballa, O.—Vorbrüggen, H.:* Angew. Chemie *82*, 449 (1970).
[86] *Fujisawa, T.—Kakutani, M.—Kobayashi, N.:* Bull Chem. Soc. Japan *46*, 3615 (1973).
[87] *Manya, P.—Sekera, A.—Rumpf, P.:* Bull. Chim. Soc. Fr. 286 (1971).
[88] *Capozzi, G.—Modena, G.—Ronzini, L.:* J. C. S. Perkin I. 1136 (1972).

РЕЗЮМЕ

Перечисляются и описываются реакции углеводородов, алкил- и ацилгалогенидов, спиртов, эфиров, оксосоединений, карбоновых кислот и эфиров, азото-, серно- и кремнесодержащих соединений, которые катализованы некоторыми кислотами Льюиса.

SUMMARY

Some reactions of hydrocarbons, alkyl and acyl halides, alcohols, ethers, oxo compounds, carboxylic acids and esters, nitrogen, sulphur or silicon containing compounds, catalyzed by Lewis-acids, are discussed.

Egyesületi hírek

Beszámoló a XIV. FATIPEC kongresszus munkájáról

A festékvegyészek európai egyesületeinek nemzetközi szövetsége, a FATIPEC (Fédération des Associations des Techniciens des Industries de Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale), 1978. június 4—9 között Budapesten rendezte meg XIV. kongresszusát. Ez a kongresszus a lakk, festék és ezekkel rokon területek legmagasabb nemzetközi fóruma. Az itt elhangzott előadások képet adnak — kutatás — fejlesztés, valamint az ipar legújabb eredményeiről.

A kongresszust a METESZ patronálásával a Magyar Kémikusok Egyesülete rendezte, a Lakk- és Festék Szakosztály tevékeny közreműködésével. A kongresszus méretére jellemző, hogy 27 országból mintegy 800 aktív résztvevő mellett közel 300 kísérő vett részt. A 800 fő külföldi résztvevők közül 300-an szocialista országból érkeztek.

A tudományos program során három szekcióban 111 előadás hangzott el. Az előadásokat a Duna Intercontinental szálló nagytermében, ill. a METESZ Kossuth-téri székházában tartották meg. A FATIPEC tagországok egy-egy delegátusa, valamint az amerikai, angol és skandináv társegyesületek képviselői plenáris előadást tartottak.

A budapesti kongresszus jelentőségét növelte az a tény, hogy a FATIPEC először tartotta kongresszusát szocialista országban, és a külföldi résztvevők kétharmada először járt hazánkban.

A kongresszus nemcsak tudományos rendezvény, hanem egyben társadalmi-gazdasági esemény, mert itt találkoznak a festékalapanyagok szállítói a gyártókkal, a felhasználókkal, valamint a gépek, műszerek és festékfelhordó berendezések előállítóival, stb... A kongresszus alkalmával utóbbiak kiállítást is rendeztek. Gyakorlatilag minden jelentősebb cég részt vett a kiállításon.

A hagyományoknak megfelelően az ünnepélyes megnyitó kultúrprogrammal egészült ki. Fellépett a budapesti Madrigál Kórus, majd *dr. Entz Géza* professzor tartott német nyelven színes vetítettképes előadást a középkori magyar falfestmények restaurálásáról, rendkívül nagy közönségsikerrel.

Beszámolómban nem térhetek ki a tudományos előadások átfogó ismertetésére, hiszen a kongresszus ideje alatt az előadások teljes szövege könyv alakban jelent meg, ezért csak nagyvonalakban szeretném vázolni az előadások tematikáját és kitérni néhány újszerű megállapításra.

A plenáris előadások során a francia, a belga és a magyar előadó a festékfilm alatti korróziós folyamatok elektrokémiai vizsgálatával foglalkozott. *H. Julien* (F) előadásában abból indult ki, hogy a korróziós folyamat három elemi lépésre bontható; a fém anódos oldódására, a jelenlevő vízből katódos folyamatban hidroxil-ionok képződésére, végül pedig korróziós áram létrejöttére. Az első folyamat védőbevonattal, passziváló pigment felhasználásával vagy katódos védelemmel visszaszorítható, a kettő csak részben. A festékfilm alatti korrózió sebessége függ a réteg permeabilitásától, a víz, az oxigén és az ionok áthatolóképességétől. Vizsgálatai során megállapította, hogy nitrogén kötőanyag tartalmú festékbevonatok esetén (pl. poliuretánok) azonos térhálósodási fokot feltételezve, a nagyobb nitrogén tartalmú bevonat biztosít jobb korrózióvédelmet. A poliuretán filmek mint anioncserélők működnek.

Dévay J. professzor előadásában beszámolt arról, hogy a polarizációs görbék felvételével és a film dielektromos állandójának mérésével vizsgálták alifás és aromás poliuretán bevonatok esetében a film alatti korróziót. Megállapították, hogy míg alifás poliuretán esetében az aktiválási energia bizonyos növekedés után két hónap alatt stabilizálódik, addig aromás poliuretánoknál az nem következik be.

P. Janssen—Bennynck (B) a festékbevonat alatti korróziót impedancia, vagyis a festékréteg elektromos ellenállásának mérésével tanulmányozta. A módszer elve az, hogy a munkaelektródra egyenfeszültséget és gyenge váltóáramot szuperponál. Az impedanciát a frekvencia függvényében határozza meg. Az ellenállás egyedül a fém felületén végbemenő töltés szállítással, s ezzel együtt a korrózióval van kapcsolatban.

(Folytatás a 800. oldalon)

Szerkeszti: BAKOS MIKLÓS

Szakaszos és folyamatos működésű elemeket tartalmazó bonyolult rendszer modellezése*

CZULEK ATTILA**

Bevezetés

Felmérések tanúsítják, hogy a vegyipari termelés mintegy háromnegyed része szakaszos és félfolyamatos üzemekben folyik. A folyamatos technológiákhoz viszonyítva ezek kisebb volumenű, de lényegesen nagyobb értékű termékeket állítanak elő [1].

Gazdasági jelentőségük ellenére tanulmányozásuk hosszú időn át kívül rekedt a vegyészmérnöki vizsgálódás tárgykörén, modellezésükkel és szimulációjukkal kapcsolatban csak néhány közlemény látott napvilágot [2].

A számítógépes szimuláció rendkívül hatékony rendszervizsgálati eszköz. Jóllehet, mibenlétéről komoly viták folynak, szinte alig van olyan terület, ahol ne alkalmaznák — eredményesen.

A szimulációs software eszközök fejlesztése két irányban indult meg, és a szimulációs feladatoknál általában felmerülő problémák megoldására felkészített általános célú szimulációs programnyelvek, valamint speciális feladatkörök megoldására alkalmas programrendszerek kidolgozásához vezetett.

Az utóbbiak körébe tartoznak a folyamatos technológiák kvázi-stacioner üzemmódjának szimulációs vizsgálatára kidolgozott flowsheeting programrendszerek (mint például a hazai SIMUL rendszer [3]), amelyek azonban — az eljárásmódok közötti különbségek következtében — nem alkalmazhatók szakaszos technológiai folyamatok vizsgálatára.

Dolgozatunkban szakaszos és folyamatos műveleti egységeket egyaránt tartalmazó vegyipari rendszerek modellezésével foglalkozunk. Számítógépes módszert ismertetünk, amely alkalmas az ilyen típusú rendszerek időbeli működésének szimulációs vizsgálatára.

Szakaszos technológiai folyamatok

Egy szakaszos technológiai folyamatot olyan vegyipari rendszernek [4] tekintünk, amelynek elemei az egyes berendezések, ezek együttes, összehangolt működését az őket összekötő anyagi és információs csatornák biztosítják.

A rendszer elemei nagyrészt tipizált, több célra felhasználható szakaszos működésű berendezések. Két típusukat különböztetjük meg:

A ciklikus működésű szakaszos elemek egy működési ciklusa a betáplálást, a kémiai értelemben vett anyagátalakítást, az elvételt és — amennyiben szükséges — a berendezés tisztítását foglalja magában [5]. Az elem működésének megkezdésére akkor kerülhet sor, ha a hozzá bemeneten kapcsolódó elemek rendelkezésére bocsátják a szükséges anyagáramokat. A működés befejezésének szükséges feltétele a kívánt mértékű átalakítás megtörténte, elégséges feltétele pedig az, hogy a kimeneten kapcsolódó elemek képesek legyenek fogadni a kilépő anyagáramait. Amennyiben a betáplálási vagy elvételi feltételek nem állnak fenn, az elemnek várakoznia kell.

A nem ciklikus működésű szakaszos elemek olyan közbülső tartályok, amelyek a ciklikus működésű elemek kapacitás és műveleti idő különbségeiből adódó eltérések kiegyenlítésére, egyes esetekben a minőségi ingadozások csökkentésére szolgálnak. Lényegében passzív kiszolgáló elemek, amelyek működési készségét saját állapotuk határozza meg.

A működés során a rendszer elemeiben nem azonos ideig tartó párhuzamos folyamatok játszódnak le. Az elemek közötti kapcsolatok csak a működés bizonyos szakaszaiban állnak fenn. Az elemek működésük megkezdésekor, majd befejezésekor lépnek kapcsolatba a környezetükkel. Az elemek együttműködését jelentő betáplálási és elvételi folyamatokat az elem input-output működésének, az elem belsejében lejátszódó folyamatot az elem lokális működésének nevezzük.

Az elemek működésének megkezdése feltételektől függ, működésük befejeztével új feltételek állnak elő. A rendszer elemeinek együttes összehangolt működését szabályozó feltételek dinamikusan, eseményekhez kötött diszkrét időpontokban változnak meg.

Az összefonódó működés következtében az egyes elemek modelljeinek számítási sorrendjét nem lehet közvetlen módon előre megadni. Ezért a rendszermodellben kell megoldani a számítás működési feltételektől függő vezérlését.

Szakaszos elemek modellezése

A rendszer két eleme között akkor jöhet létre anyagáramlás, ha az elemek kapcsolódási pontján a betáplálásra és elvételre vonatkozó feltételek együttesen fennállnak. Eszerint a rendszer i-edik eleméből a j-edik elembe történő betáplálás (elvétel) feltételi egyenlete a

$$z_{i,j}=f_1[k_i(x_i),\ b_j(x_j)] \qquad (1)$$

logikai függvény, ahol

$z_{i,j}$ — az i-edik elemből a j-edik elembe menő anyagáramra vonatkozó megengedés, lo-

* A szerzőnek a Veszprémi Vegyipari Egyetemen benyújtott műszaki doktori értekezése alapján

** MTA Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézet, Budapest

gikai változó. Értékre 1 (igaz), ha a feltételek fennállnak és 0 (hamis) ellenkező esetben. $z_{i,j} \equiv 0$, ha az i-edik elemből nem vezet áramút a j-edik elembe.

k_i — az i-edik elem elvételjelző logikai változója,

b_j — a j-edik elem betáplálásjelző logikai változója,

$x_i x_j$ — az i-edik és j-edik elem állapotváltozó vektora.

$i \in I, j \in I$ és $i \neq j$, ahol I az elemek halmaza.

Az anyagáramlásra vonatkozó feltételi egyenletek felhasználásával az elemek lokális működését az alábbi állapotegyenletek írják le:

$$x_j = f_2[x_j, u_j(z_{i,j})] \qquad (2)$$

ahol a bemenő változók u_j vektora:

$$u_j = \begin{cases} (u_j^{(1)} u_j^{(2)})^T; & \text{ha } z_{.i,j} = 1 \\ (0 u_j^{(2)})^T; & \text{ha } z_{.i,j} = 0 \end{cases}$$

$i \in B_j$, ahol B_j a j-edik elemhez bemeneten kapcsolódó elemek halmaza.

Az összefüggésben szereplő $u(_j{}^1)$a belépő anyagáramokkal kapcsolatos bemenő változók vektora, $u(_j{}^2)$ a technológiai paraméterek vektora.

$$y_j = f_3(x_j, z_{j,k}) \qquad (3)$$

ahol a kimenő változók y_j vektora:

$$y_j = \begin{cases} y_j, & \text{ha } z_{j,\,k} = 1 \\ 0, & \text{ha } z_{j,\,k} = 0 \end{cases}$$

$k_j \in K_j$, ahol K_j a j-edik elemhez kimeneten kapcsolódó elemek halmaza.

Természetesen valamennyi változó az időnek is függvénye.

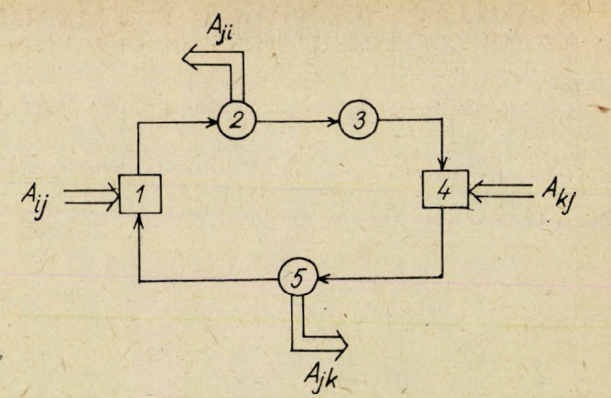
Az előbbiek értelmében a rendszer j-edik elemének formális matematikai modelljét a $B_j \cup K_j$ számosságának megfelelő számú (1) feltételi egyenlet és a (2) és (3) állapotegyenletek együttesen alkotják.

Vezérlésátadás az elemek modelljei között

A rendszermodell vezérlésének alapjául az (1) tipusú feltételi egyenletek szolgálnak. A vezérlésátadást lebonyolító vezérlőrendszer kétféleképpen is kialakítható. A rendszermodell egészére vonatkozó vezérlőrendszer a vizsgált rendszer struktúrájától függ, merev abban az értelemben, hogy bárminemű változtatás esetén érvényét veszti. Az előbbinél rugalmasabb megoldást jelent az egyes elemek modelljeihez rendelt, a kapcsolódó elemek közötti vezérlésátadást lebonyolító aktiválási mechanizmus kialakítása. Utóbbit az teszi lehetővé, hogy az adott elemhez tartozó (1) feltételi egyenletekben csak az adott elem és a hozzá kapcsolódó elemek állapotától függő változók szerepelnek.

Aktiválásnak nevezzük azt a folyamatot, amelynek eredményeként a vezérlés a rendszer valamely elemének modelljétől a hozzá kapcsolódó elemek modelljeinek egyikéhez kerül. Az aktiválások feltételi egyenletek szerinti lebonyolításának mechanizmusát egyszerű példa kapcsán mutatjuk be.

Az 1. ábrán egy-egy bemenetű és egy kimenetű ciklikus működésű szakaszos berendezés működésének elemi eseményeit vázoltuk. Az i-edik elemből meghatározott anyagmennyiséget táplálnak be a j-edik elembe, majd a lokális működést követően a k-adik elembe vezetnek el.



1. ábra. A ciklikus működésű szakaszos elem aktiválási mechanizmusa

1 várakozás betáplálásra; *2* betáplálás; *3* lokális működés; *4* várakozás elvételre; *5* elvétel; A_{ij} aktiválás, a vezérlés átadása az i-edik elemtől a j-edik elemnek

Amennyiben a vezérlés a j-edik elemnél van, és a betáplálási feltételek fennállnak, a 2. ponton lebonyolítja a betáplálást, egyben újabb működésre szólítja fel az i-edik elemet (A_{qi} aktiválás). A meghatározott ideig tartó lokális működés befejeztével — amelyet az ábrán a 3. pont jelképez — az elvételi feltételek fennállása esetén lebonyolítja az elvételt, egyben működésre szólítja fel a k-adik elemet (A_{qk} aktiválás). Ha a betáplálási, illetve elvételi feltételek amiatt nem állnak fenn, mert az i-edik elem nem tudja rendelkezésre bocsátani, illetve a k-adik elem nem tudja fogadni az anyagáramot, a j-edik elemnek az 1., illetve 4. megszakítási ponton várakoznia kell.

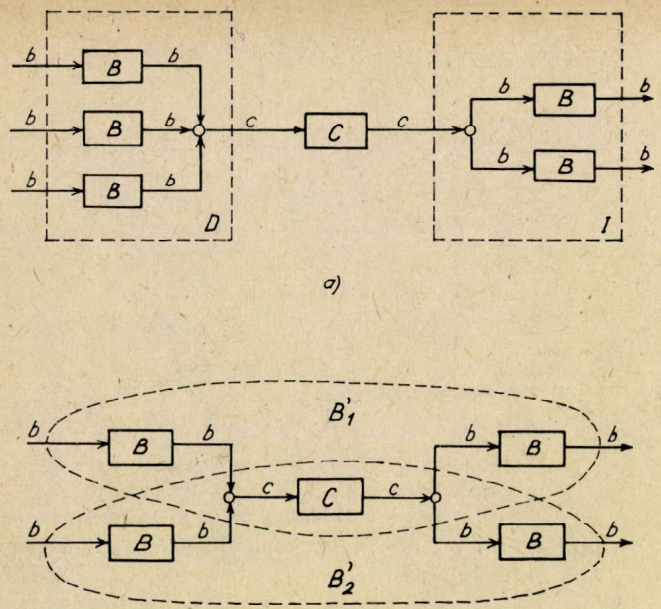
Ilyenkor a végrehajtás megszakad, a vezérlés elkerül a j-edik elemtől és csak a feltételek teljesülése esetén az A_{iq}, illetve A_{kq} aktiválások hatására kerül vissza. Ekkor az elem modelljének végrehajtása a megszakítási ponttól folytatódik.

A kapcsolódó elemek közötti vezérlésátadás kölcsönös és kétirányú. Így az elemek modelljeihez rendelt aktiválási mechanizmus az elemek közötti kapcsolatok láncolatán át biztosítja a rendszermodell vezérlését a működés folyamán kialakuló feltételeknek megfelelően.

Szakaszos működésű elemek közötti folyamatos működésű elemek modellezése

A vegyipar alapvetően szakaszos gyártásra berendezkedett ágazataiban (gyógyszer-, lakk-festék-, műanyagipar stb.) számos olyan technológiát ismerünk, amelyek a szakaszos elemek mellett folyamatos műveleti egységeket is tartalmaznak. A folyamatos működésű elem (vagy folyamatos elemekből álló alrendszer) szakaszos elemekhez illesztésének feltétele az, hogy az elem be-, illetve kimenetén biztosított legyen a folyamatos anyagáramlás [6]. Ez párhuzamosan kapcsolt szakaszos elemek megfelelő működtetésével elérhető *(2a. ábra)*.

Az illesztést a gyakorlatban általában úgy valósítják meg, hogy a folyamatos műveleti egység



2. ábra. Szakaszos elemek közötti folyamatos működésű elem

c folyamatos anyagáramlás; *b* szakaszos anyagáramlás; *B* szakaszos működésű elem; *C* folyamatos működésű elem; *D* szakaszos bemenetű, folyamatos kimenetű alrendszer; *I* folyamatos bemenetű, szakaszos kimenetű alrendszer; B'_1 B'_2 folyamatos elemet tartalmazó szakaszos működésű alrendszer

bemenetéhez, illetve kimenetéhez két vagy több adagoló-, illetve gyűjtőtartályt kapcsolnak, amelyeket felváltva működtetnek. Az egyik adagolótartályról a másikra történő átkapcsoláskor a folyamatos egységbe belépő összetétel ugrásszerűen változik meg, és — ha az adagolótartályban nem alakul ki koncentráció-gradiens — állandó értékű marad a következő átkapcsolásig, miközben a kilépő összetétel folytonos függvény szerint változik.

A transzportegyenletekből kiindulva elkészíthető a folyamatos működésű elem diszkrét modellje, amely az egyes adagolótartályokról történő betáplálások függvényében írja le az elem működését [7].

A folyamatos működésű elem az éppen működő adagoló- és gyűjtőtartállyal együtt szakaszos működésű alrendszert alkot *(2b. ábra)*. Ennek alapján a szakaszos elemek közötti folyamatos működésű elem modellje visszavezethető a ciklikus működésű szakaszos elem modelljére.

A rendszermodell moduláris felépítése

Az előbbiekből következik, hogy az elemek modelljei két részre, az input-output működést és a lokális működést leíró részmodellekre bonthatók. Az elemek modelljeihez rendelt aktiválási mechanizmus révén az input-output működési modellek hálózatfüggetlenek.

Az egyes részmodellek moduláris megfogalmazása nagymértékben leegyszerűsíti a modell-építkezést. A felhasználó számára lehetővé teszi, hogy a modulok birtokában különösebb programozási ismeretek nélkül, de az építkezés szabályait ismerve, hozza létre a vizsgálni kívánt rendszer modelljét.

A moduláris építkezés elvén alapuló szimulációs módszer gépi megfogalmazásához a SIMULA 67 általános célú szimulációs programnyelvet [8] választottuk. A SIMULA 67 rendszerszemléletű nyelv, amelynek számos előnyös tulajdonsága közül kettőt, a párhuzamos folyamatok kváziparallel szimulációját biztosító időlista kezelését, valamint a moduláris építkezést nagymértékben megkönnyítő osztályszerkezetét használtuk ki.

A részmodellek funkcióinak megfelelően két alapmodult definiáltunk:

Az input-output működési modul az elem saját működésének szervezését, a kapcsolódó elemek modelljeinek aktiválását, a betáplálásokkal és elvételekkel kapcsolatos akciók lebonyolítását és a lokális működési modul megfelelő időpontban történő behívását végző algoritmusokat tartalmazza.

A lokális működési modul az elem belsejében lejátszódó folyamat modelljének algoritmusát tartalmazza.

Az egyes részmodellek az általános tulajdonságok mellett speciális tulajdonságaikban különböznek egymástól. A speciális tulajdonságok további modulokban fogalmazhatók meg. Például az egyes elemek input-output működése az anyagáramok betáplálási, illetve elvételi sorrendjét illetően eltérő. Ez a modellben a feltételi egyenletek megoldási algoritmusainak különbözőségét vonja maga után. A különbségeknek megfelelően újabb részmodulok hozhatók létre.

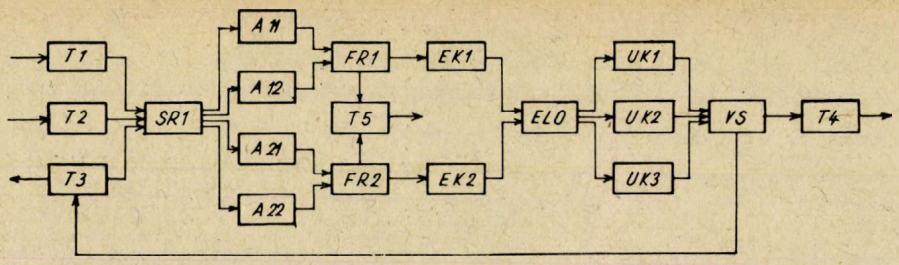
Az egyes modulokat a nyelv osztályaiban, illetve részosztályaiban írtuk le. Mivel a részosztályok „öröklik" az osztály tulajdonságait, a modulok fa struktúrájú hierarchia-rendszert alkotnak. Ennek birtokában a vizsgálni kívánt rendszer modelljének létrehozása és működtetése az alábbiak szerint történik:

1. A kívánt tulajdonsággal rendelkező elemek modelljeinek megfelelő, önálló memóriaterülettel rendelkező objektumok generálása a modulok felhasználásával.
2. A rendszer modelljének létrehozása az elemek hálózatának leírásával, azaz a kapcsolódó elemeknek és anyagáramoknak megfelelő objektumok kölcsönös megfeleltetésével.
3. A szimuláció indítása a kezdeti feltételek beállításával, és a megfelelő objektumok időlistára helyezésével. Ezután a program vezérlése a működés során kialakuló feltételeknek megfelelően automatikusan történik.

A moduláris építkezés előnyei közül elsősorban a rendszermodell rugalmas bővíthetőségének, valamint a lokális működési modellek — akár végrehajtás közbeni — cserélhetőségének lehetőségét kell kiemelnünk.

A módszer alkalmazása

Az általunk kidolgozott módszer tervezési, folyamatfejlesztési és irányítási célú, rendszeranalízis jellegű szimulációs vizsgálatok elvégzésére alkalmas, olyan esetekben, amikor a rendszer bonyolultsága meghaladja az emberi áttekintőképességet.



3. ábra. A vizsgált technológiai folyamat egyszerűsített elvi folyamatábrája

T1 alapanyag tartály; *T2* oldószer tartály; *T3* anyalúg tárolótartály; *T4* terméktartály; *T5* kondenzátor; *SR1* oldatkészítő egység; *A11*, *A12*, *A21*, *A22* adagoló tartály; *FR1*, *FR2* folyamatos reaktor; *EK1*, *EK2* előkristályosító; *ELO* elosztó; *UK1*, *UK2*, *UK3* utókristályosító *VS* vákuumszűrő

A jelenlegi igényeket és lehetőségeket figyelembe véve a folyamatfejlesztés az a terület, ahol a módszer alkalmazásával nyert eredmények a leggyorsabban realizálhatók. Példaként néhány alkalmazási lehetőséget említünk:

a) Szimulációs vizsgálatokkal feltárhatók a rendszer szűk keresztmetszetei. A lehetséges bővítési változatoknak megfelelően a rendszer modellje rugalmasan megváltoztatható, és az alternatív modellekkel végzett vizsgálatok összehasonlításával meghatározható a rendszer bővítésének legcélszerűbb módja.

b) Az egyes részfolyamatok intenzifikálása eredményeként általában megváltozik a rendszer időbeli működése. A szimulációs vizsgálattal meghatározhatók a változás következtében szükségessé váló technológiai módosítások.

c) A szakaszos technológiai folyamatok esetében is gyakoriak az alap- és segédanyagok hatékony felhasználása érdekében alkalmazott recirkulációk. Természetükben azonban különböznek a folyamatos technológiáknál alkalmazottaktól. A szimulációs vizsgálat alapján összehasonlíthatók az egymással konkurráló recirkulációs stratégiák és üzemmódok a vizsgált rendszer működésének megzavarása nélkül.

A módszer alkalmazásának és az alkalmazásában rejlő lehetőségek illusztrálásaként bemutatjuk egy szakaszos és folyamatos műveleti egységeket egyaránt tartalmazó gyógyszeripari technológia szimulációs vizsgálatát.

A vizsgált technológiai folyamat és modellje

A vizsgált technológiai folyamat egyszerűsített elvi folyamatábrája a 3. ábrán látható. A gyártás lényege abban áll, hogy az indifferens hőközlő oldószerben feloldott alapanyagot egy termikus gyűrűzárási reakcióval termékké alakítják, ezt kristályosítják, majd elválasztják az oldószert nagy mennyiségben tartalmazó anyalúgtól, amelyet újrafelhasználás céljából visszavezetnek a folyamat elejére. Az oldatkészítés és a kristályosítás szakaszos művelet, a kémiai átalakítás a folyamatos működésű tartályreaktorokban megy végbe, a vákuumszűrés szakaszonként folyamatos. Az előkristályosítókban két adagolótartályból származó reakcióelegyet gyűjtenek össze, majd négy előkristályosítónyi reakcióelegyet együttesen utókristályosítanak.

A rendszer közös berendezéseket tartalmazó párhuzamos egységsorokból épül fel, több azonos vagy hasonló elemet tartalmaz. Az azonos input-output működésű elemek típusait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Azonos input-output működésű elemek

Az elem jele	Input-output működés típusa	Input-output működés sajátossága
T1, T2, T3, T4, T5	BUFFER	Több bemenetű—több kimenetű nem ciklikus működésű szakaszos elem
SR1	BATCH	Több bemenetű—több kimenetű ciklikus működésű szakaszos elem
FR1, FR2	CONTRE-ACT	Két bemenetű—két kimenetű folyamatos működésű elem
VS	SEPAR	Több bemenetű—több kimenetű szakaszonként folyamatos működésű elem
A11, A12, A21, A22, EK1, EK2, UK1, UK2, UK3	CBTANK	Egy bemenetű—egy kimenetű illesztő elem (adagoló- vagy gyűjtőtartály)
ELO	SWITCH	Áramút kijelölő segédelem

Az egyes elemek be- és kilépő anyagáramai közötti kapcsolatokat leíró lokális működési modelleknek egy-egy transzformációs mátrix felel meg.

A rendszer elemeinek input-output és lokális működési moduljait tartalmazó SIMULA osztályok hierarchikus struktúráját a 4. ábra mutatja.

A technológiai folyamat időbeli működését szimuláló SIMPLA nevű programot a CDC-3300 számítógépre készítettük el. A program által elfoglalt memóriaterület 80 core (1 core = 256 szó), futási ideje — 100 órás üzemmenet vizsgálata esetén — 29—34 sec.

A rendszer két különböző anyalúg felhasználási stratégia szerinti működésének összehasonlítása

Az anyalúg visszavezetés következtében nő ugyan a kihozatal, viszont a berendezések, főleg a reaktorok erősen szennyeződnek. A szennyeződést feltehetőleg a kémiai átalakítás során keletkező, majd az anyalúggal a reaktorokba visszakerülő melléktermék okozza.

```
process  class UNIT (LOCAL);                    class CLOP;
         ref (CLOP);                            begin
         begin
           .                                      .
           .                                      .
           .                                      .
         inner:  UNIT class BUFFER;               .
           .                                inner:  CLOP   class TÁROLÁS;
           .     UNIT class BATCH;                  CLOP   class OLDÁS;
         end:    UNIT class CONTREACT;    end:
                                                   OLDÁS class A STRATÉGIA;
                 UNIT class CBTANK;                OLDÁS class B STRATÉGIA;
                 UNIT class SWITCH;          CLOP   class ADAGOLÁS;
                                             CLOP   class KÉMIAI ÁTALAKÍTÁS;
                                             CLOP   class KRISTÁLYOSÍTÁS;
                                             CLOP   class SZŰRÉS;
                                             CLOP   class IRÁNY;
```

4. ábra. Az input-output és a lokális működési modulokat tartalmazó SIMULA osztályok

A rendszer működését két különböző anyalúg felhasználási stratégia esetén vizsgáltuk:

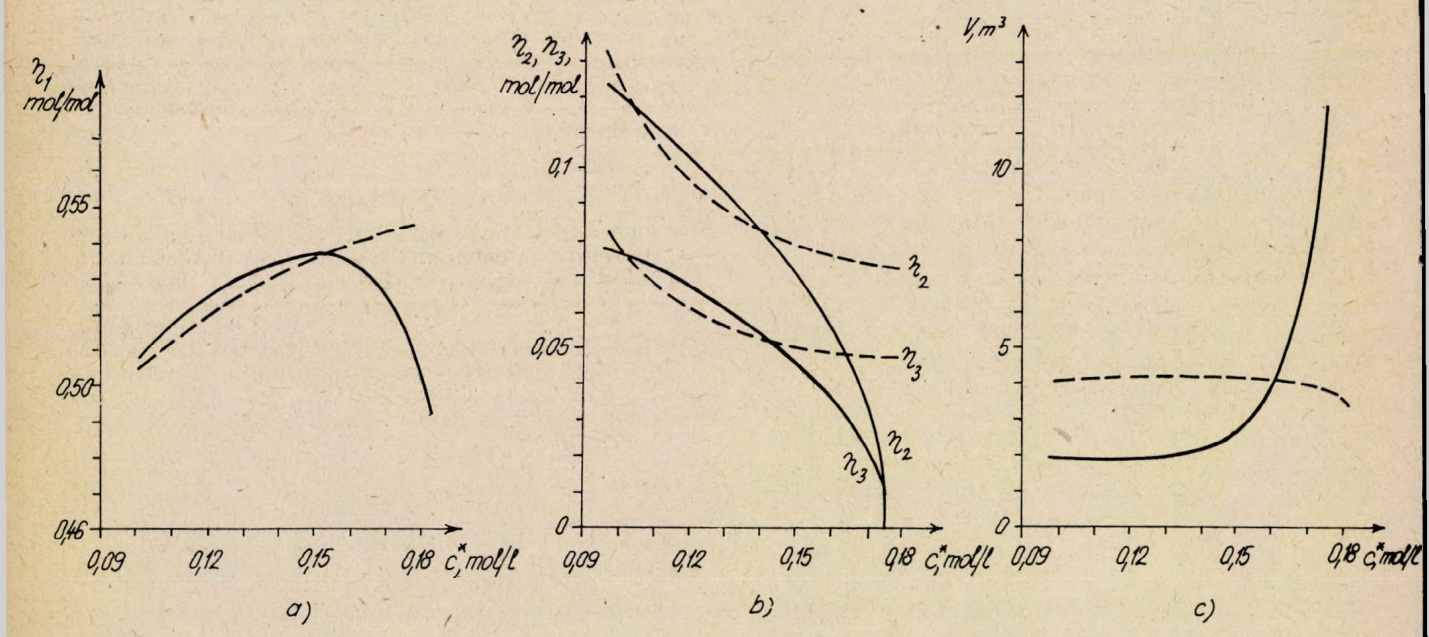
A stratégia: Az előírt mennyiségű alapanyagot előírt mennyiségű oldószerben és/vagy anyalúgban oldják. Anyalúgot csak abban az esetben használnak, ha a T3 tartályban kellő mennyiség van jelen. Ilyenkor oldószerrel csak a vákuumszűrésnél fellépő veszteségeket pótolják. Ha az anyalúg melléktermék koncentrációja nagyobb a megengedettnél, oldatkészítéshez nem használják fel, elvezetik a rendszerből.

B stratégia: Az előírt térfogatú és alapanyagkoncentrációjú oldat készítésénél az előírás megfelel az A stratégia anyalúg felhasználás nélküli esetének. Az oldat melléktermék koncentrációjára vonatkozó korlátozó feltétel azonban előírja, hogy a melléktermék-koncentráció nem lehet nagyobb a 0,10 mol/l kritikus koncentrációnál. (Ennél nagyobb koncentráció esetén a reaktorokban újabb mellékreakciók indulnak be.)

A vizsgálatokat az üzem indításától számított 100 órás üzemmenetre végeztük el. (Összehasonlításul a leghosszabb művelet, a kristályosítás átlagos időtartama 6 óra.) A kísérletek során az oldatkészítéshez felhasználható anyalúg c^* megengedett maximális melléktermék-koncentrációját a [0,10; 0,175] mol/l tartományban változtattuk. A vizsgálatok néhány érdekes eredményét közöljük.

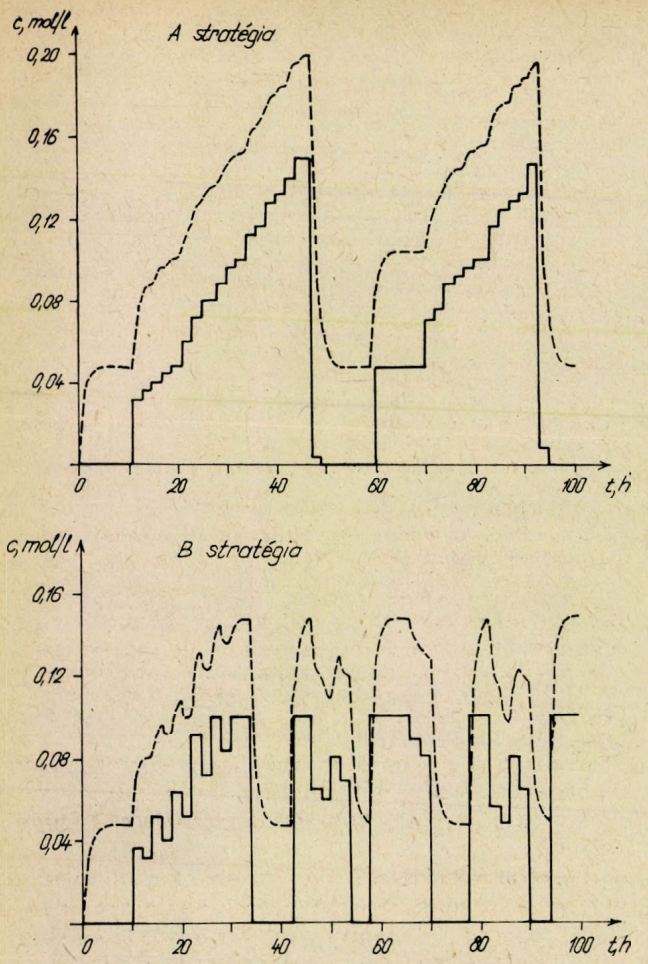
Az 5a. ábra a kihozatal, azaz az egységnyi mennyiségű alapanyagból keletkezett kristályos termék mennyiségének változását mutatja c^* függvényében.

Az oldatkészítéshez nem használható anyalúg elvezetése a rendszerből veszteségekkel jár. A fajlagos (egységnyi mennyiségű termékre vonatkoztatott) alapanyag- és termékveszteség görbéi az 5b. ábrán láthatók. A B stratégia alkalmazása esetén a $c^* > 0{,}140$ mol/l tartományban a veszteségek kisebbek, és a $c^* = 0{,}175$ mol/l koncentrációnál



5. ábra. A kihozatal, a fajlagos veszteségek és a maximális anyalúg térfogat változása c^* függvényében

η_1 kihozatal; η_2 fajlagos alapanyag veszteség; η_3 fajlagos termékveszteség; V maximális anyalúg térfogat; c^* az oldatkészítéshez felhasználható anyalúg maximális melléktermék koncentrációja;
—— A stratégia; —— B stratégia



6. ábra. Az FR1 jelű reaktor be- és kilépő melléktermék koncentrációjának változása $c^* = 0{,}155$ mol/l esetén
—— belépő; ····· kilépő

zérushoz tartanak. Utóbbit az okozza, hogy a T3 tartályban lévő anyalúg melléktermék koncentrációja az üzemelés folyamán mindíg kisebb c^*-nál, és így nem kerül sor anyalúg elvételre a rendszerből. Ugyanakkor az anyalúg melléktermék koncentráció növekedésének következtében az egymást követő oldatkészítésekhez egyre kevesebb anyalúgot használhatnak fel. Emiatt a tartályban lévő anyalúg maximális térfogata jelentősen megnövekszik, mint ahogy azt az 5c. ábra mutatja.

A reaktorok szennyeződésének mértéke összefügg a reaktorokban mért melléktermék-koncentrációval. A szimulációs vizsgálatok szerint a B stratégia alkalmazása esetén a reaktorokból kilépő melléktermék koncentráció mindig kisebb volt, mint az A stratégiánál. A különbséget illusztrálja a 6. ábra, amely az FR1 jelű reaktor be- és kilépő melléktermék koncentráció változását mutatja az idő függvényében.

A vizsgálatok eredményeit összehasonlítva megállapítható volt, hogy a B stratégia alkalmazásával — a felhasználható anyalúg $c^* = 0{,}155$ mol/l megengedett maximális melléktermék koncentrációja esetén — az A stratégiáéval azonos kihozatal mellett lényegesen csökkenthető a melléktermék rendszeren belüli feldúsulása.

A kézirat beérkezett: 1979. márc. 26.

IRODALOM

[1] *Bakos M.:* Műszaki Kémiai Rendszerek '78 Konferencia, Keszthely, 1978. Plenáris előadás.
[2] *Hlavácek, V.:* Computers and Chemical Engineering, *1*, 75—100 (1977).
[3] *Benedek P.* és szerzőtársai: Bonyolult műveleti egységek matematikai szimulációja. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973.
[4] *Kafarov, V. V.—Perov, V. L.—Mesalkin, V. P.:* Vegyipari rendszerek matematikai modellezése. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.
[5] *László A.—Benedek P.:* A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.
[6] *Veress G.—Czulek A.:* Hungarian Journal of Industrial Chemistry, *4*, Suppl. 1—2. 149—154 (1976).
[7] *Almásy G.—Czulek A.—Pallai I.—Veress G.:* 7th European Symposium Computer Application in Process Development. Erlagen, Preprints, 122—129, (1974).
[8] *Nygard, K.:* SIMULA 67 Common Base Language. Norwegian Computing Centre, Oslo, 1968.

РЕЗЮМЕ

В сообщении описывается моделирование химико-технологических систем содержащих непрерывные и периодические установки. Моделирование системы проводится имитационным методом, пригодным к данной цели, и основанным на блочно-модульном принципе, который не зависит от конкретной топологии химико-технологической системы. Применение метода иллюстрируется на примере исследования фармацевтического технологического процесса.

SUMMARY

The article deals with the modelling of chemical systems having batch and continuous operational units. A simulation method, that makes possible to investigate batch technological processes including also continuous units is described. The method is based on the principle of network independence and modularity. The application of the method is illustrated by the investigation of a pharmaceutical technology.

(Folytatás a 793. oldalról)

G. D. Parfitt (GB) a pigment diszpergálás elvi és gyakorlati kérdéseivel foglalkozott. Az előadás célja az volt, hogy megvilágítsa azokat az összefüggéseket, amelyek a diszpergálás folyamata, hatékonysága és a festék reológiai, alkalmazástechnikai tulajdonságai között fennállnak.
Új direkt vizsgálati módszert ismertetett, mellyel vizsgálni lehet a diszpergálás hatékonyságát festékben és száraz filmben egyaránt.

K. Hamann (D) előadásában különféle pigmentek (titán-dioxid, vas-oxid, króm-oxid, cink-oxid, szilíciumdioxid) felületének kémiai modifikálásával végzett kísérleteiről számolt be. Különböző monomereket (sztirol, metil-metakrilát) és különböző funkciós csoportokat tartalmazó polimereket (sziláncsoport) reagáltatott és vizsgálta, ojtás, ill. kovalens kötés létrejöttét, valamint az így modifikált pigment diszperzió stabilitását szerves közegekben.

A. Poluzzi (I) a vízzel hígítható diszperziós festékek múltjáról és jelenéről értekezett. Elmondta, hogy ma már olyan vízzel hígítható festékbevonatok állíthatók elő, amelyek külső megjelenésükben teljes mértékben azonosak az oldószert tartalmazó festékekkel, ill. az ezekből készült bevonatokkal. Növekedett a választékuk, és ma már csak az a kérdés, hogy kötőanyag vonatkozásában az akril, vagy az alkid lesz-e a domináns.

J. Hortenzius (NL) az ipari, vízzel hígítható festékekről tartott rendkívül érdekes előadást. Megállapította, hogy a vizes festékek részaránya világszerte egyre nő. Az USA-ban ez már elérte a 75 %-ot. Ennek 10 %-a a vízzel hígítható ipari festék. A tisztán vizes diszperziós festékek lassú száradásuk és kedvezőtlen reológiai tulajdonságaik miatt ipari célra kevésbé alkalmasak, mivel a 40 %-os víztartalom gyorsan lecsökken 20 %-ra; rossz a festék terülése is. Ezért vízoldható oldószerekkel kell csökkenteni a párolgás sebességét. Azok viszont részben visszamaradnak, és így sokáig vízérzékeny marad a festék. Beégetve vagy savra keményedő rendszereket alkalmazva a víz- és vegyszerállóság növelhető. Véleménye szerint a jövő a vizes diszperziós és a vízzel hígítható rendszerek kombinációjáé. Ilyeneket használnak a coil-coating bevonatokra (hidroxil-akrilát, metilált melamingyanta) meglevő felhordó és szárító berendezésekben. A bútoriparban savrakeményedő lakkot használnak (hidroxil-akrilátmetilált karbamidgyanta). A vízoldható karbamidgyanta nagyszerűen nedvesíti a fát és így kombinálva kiváló tulajdonságú bevonat készíthető.

P. E. Pierce (USA) az elektroforetikus festék mechanizmusáról és a filmkialakulás kinetikájáról beszélt. Galvanosztatikus és potenciosztatikus vizsgálati módszereket alkalmazott. A potenciosztatikusan mért adatokból kapott egyenletet matematikai úton ezt megoldva jó egyezésre jutott a gyakorlati értékekkel.

Ch. M. Hansen (DK) a festékipari oldószerek technológiai jelentőségével foglalkozott. Rámutatott, hogy környezetvédelmi okok miatt csökkenteni kell felhasználásukat. Nem közömbös oldóképességük, párolgási, reológiai hatásuk. Különösen fontos a vízzel hígítható rendszerekben a társoldószerek szerepe.

E. V. Schmid (CH) a festékbevonatok időjárásállósági tulajdonságaival kapcsolatban kialakult hiedelmekről és a tényleges eredményekről beszélt. Véleménye szerint külön kell választani az esztétikai és a korrózióvédelmi igényt. Jelenleg az elsőre öt év, a másodikra 10 év a követelmény. A tönkremenetel okát négy fő behatásnak lehet tulajdonítani. Ezek a globális sugárzás, a nedvesség, a hőmérséklet-változás és az agresszív gázok behatása. Az igénybevételtől és a kötőanyag minőségétől függően a festék bevonatok élettartama egytől 20 évig terjedhet (egy év: nitrocellulóz — 20 év: fluórpolimerek). Tapasztalatai szerint kiemelkedően jók a vizes akrilátdiszperziók és a szilikonmodifikált poliészterek. Korróziógátló pigmentekben a következő jósági sorrendet találta: cinkpor, ólommínium, ólom-szilikokromát, cink-kromát.

Az ismertetett előadásokból is kiderült, hogy a kongresszus elméleti kérdésektől a mindennapi gyakorlati tapasztalatokig az ismeretek széles palettáját fogta át. Az értékelésnél — mint egyetlen hiányosságot — épp ezt rótták fel a rendezőknek. Ezzel a megállapítással egyet kell értenünk.

A FATIPEC kongresszusok történeti áttekintése a résztvevők és az előadások számának állandó növekedését mutatja. Montreux-ban (1970) 99, Firenzében (1972) 81, Garmisch-Partenkirchenben (1974) 88, Antibes-juan-les-Pins-ben (1976) 99, míg Budapesten (1978) 111 előadást tartottak. A kongresszusok kezdetben csak egy-egy szűk témára korlátozódtak.
Párizsban 1951-ben, az első kongresszuson „Festékek a tűzvédelemben", Nordwijk-ban, 1953-ban „Festékbevonatok vizsgálatai és azok összefüggése a gyakorlati tapasztalatokkal", Spában, (B), 1955-ben „Esztétikus színrendszerek", Winterthurban (CH) 1957-ben „Szintetikus kötőanyagok kémiája és technológiája" volt a téma, stb. Gyakorlatilag az 1959-es milánói kongresszus óta bővült 3—4 szekcióra a témák köre, és azóta mindinkább átfogja a tudomány és a hozzá kapcsolódó ipar teljes keresztmetszetét. Nem indokolt e széles tárgykör, mivel a kongresszusok gyakoriak: két évenként kerülnek megrendezésre.

Végül szeretném hangsúlyozni, hogy a FATIPEC kongresszusról szóló beszámolók egytől-egyig kiemelik, hogy mind a tudományos programok bonyolítása, mind pedig az ilyenkor szokásos kultúrprogramok, kirándulások, zökkenőmentesek voltak, és a résztvevők a vártnál jóval többet kaptak. Úgy érzem hazánknak, tudományos életünknek jó propagandája volt a FATIPEC kongresszus megrendezése és a kivívott nemzetközi elismerés a jövőben is kötelez.

A FATIPEC elnökségi ülés úgy döntött, hogy a következő kongresszust Amszterdamban (NL) tartják. A döntés után 24 órával már megérkezett Budapestre az Amszterdami Kongresszusi Centrum igazgatója és a záróülésen színes filmet vetített le a városról, a kongresszusi centrumról és meghívta a jelenlévőket. A hallgatóság igen nagyra értékelte a hollandok rugalmasságát, a szép filmet, és vastapssal jutalmazta a kedves meghívást. Elmondhatjuk, hogy rendkívül jó hangulatban zárult a kongresszus.

dr. Váradi József

СОДЕРЖАНИЕ

Я. Добо: Промышленное применение мощных источников излучений высоких энергий 747

А. Хусар—Л. Киш: Работает полипропиленовый завод Тисайского Химического Комбината 754

Г. Грун—В. Найман—Х. Хэйниг: Анализ надежности технологических установок на основе процесса по Маркову 763

Новые результаты органической химии

Т. Балаж—Я. Баноци—М. Парты—Й. Топар: Исследование условий высушивания и усадки разных бумаг 768

Ф. Калочаи—Л. Парраг: Математическая модель выпарной установки глиноземного завода 775

Дь. Деак: Новые достижения в облаты использования кислот Льюиса в органических синтезах 781

Сообщения по системотехнике

А. Цулек: Моделирование сложной системы состоящей из элементов непрерывного и периодического действия 764

CONTENTS

J Dobo: The Use of Large Radiation Sources in the Indrustry 774

A. Huszár—L. Kiss: Tiszai Vegyi Kombinát's Polypropylene Plant on Stream 754

G. Gruhn—V. Neumann—H. Heinig: Confidence Analysis of Technological Equipments According to Markov Model 763

Newest Results of the Organic Chemistry

F. Kalocsai—L. Parragh: Mathematical Model for an Evaporation Equipment of Alumina Factory 768

T. Balázs—J. Bánóczy: Drying and Shrinkage Conditions of Various Papers 775

Gy. Deák: Some New Results With Lewis Acid Catalysts in Organic Chemical Synthesis 781

Reports on System Engineering

A. Czulek: Modelling of the Complex System Haring Batch and Contiuous Elements 794

1980 APR 15

A szerkesztésért felel:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztőség: 1061 Budapest, Anker köz 1. Telefon: 427-343
Felelős kiadó: SIKLÓSI NORBERT
Kiadja: a LAPKIADÓ VÁLLALAT, 1959 Budapest, Lenin körút 9—11.
Levélcím: 1606 Postafiók 223. Telefon: 221-293.
Révai, Eger. F. v.: Vilcsek János. 79 2893
Terjeszti: a Magyar Posta. Előfizethető bármely postahivatalnál, a kézbesítőknél, a Posta hírlap-üzleteiben és a Posta Központi Hírlap Irodánál (KHI, 1900 Budapest, József nádor tér 1.) közvetlenül, vagy postautalványon, valamint átutalással a KHI 215—96 162 pénzforgalmi jelzőszámára.
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra" P. O. B. 149, 1376 Budapest 62.
Előfizetési ára: Egy évre 240,— Ft, egyes szám ára: 20,— Ft.

Index: 25 541