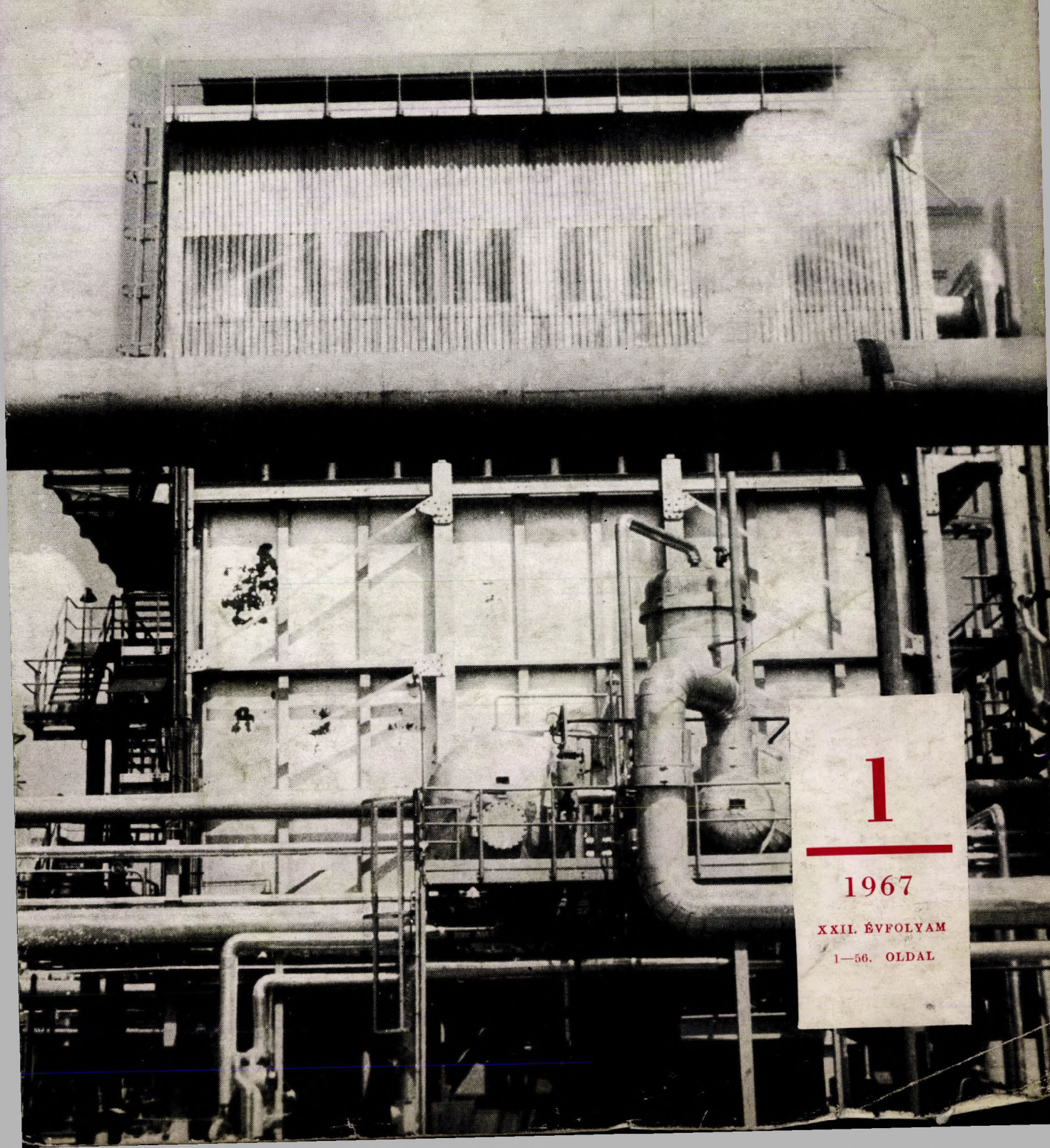
E-674

Magyar Kémikusok Lapja



1

1967

XXII. ÉVFOLYAM

1—56. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:

BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 1. - 3095 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 1. SZÁM 1967. JANUÁR



Címképünk:

A Borsodi Vegyi Kombinát új földgázbontó üzeme

A Borsodi Vegyi Kombinát üzembe lépéskor a szintézisgázt kokszból állították elő oxigénnel dúsított levegő és vízgőz elgázosító keverék alkalmazásával, atmoszferikus körülmények között.

A vállalat bővítésekor földgázbázisra tértek át és a drága import koksz helyett földgáz atmoszferikus, autotermikus bontásával, vízgőz és oxigénnel dúsított levegő felhasználásával termelték a szintézisgázt.

A vállalat bővítésének II. ütemében ismét korszerűsítették az ammonia szintézisgáz előállítási technológiáját. A földgáz-vízgőz keverékből külső fűtésű, ún. primer bontó berendezésben szén-monoxid-, szén-dioxid-, hidrogén és metántartalmú bontott gáz képződik. A reakciókörülmények: 750—800°C és 18—20 kp/cm^2. A primer bontóból kilépő gáz metántartalma elbomlik és a szükséges nitrogéntartalom is biztosítódik. Az új eljárás jelentős kompressziós munka-megtakarítást eredményez, a földgáz nyomási energiájának hasznosításából, és jobb a berendezés hőhasznosítása is.

E674

1967. XXII. ÉVFOLYAM

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

Főszerkesztő: SZEKERES GÁBOR

Szerkesztő bizottság:

BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS, HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY • SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRY IVÁN VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

Szerkesztők:

BAKOS MIKLÓS és KINDL ERVIN

Felelős kiadó: SALA SÁNDOR

MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE
MINT A MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI EGYESÜLETEK SZÖVETSÉGE TAGJÁNAK LAPJA

NÉVMUTATÓ

A oldal

ACHEMA: (Beszámoló az 1967. évi ACHEMA-ról) 630
Almássy Gyula: Nyomelemek hatása a szuperfoszfát ammonizálására ... 70
Almássy Gyula: Egyszerű és hármas ammonizált szuperfoszfát reverziója ... 621
Ambrus Dezső: Lásd Szekeres Gábor ... 371

B

Bácskai Gyula, Sárvári László: Radioaktív izotópok felhasználása a korróziós vizsgálatokban ... 505
Bácskai Gyula: Vegyipari atmoszféra szennyeződése és hatása a szerkezeti anyagok korróziójára ... 534
Bácskay György: Lásd Sámsoni Zoltán ... 493
Bakos Miklós: A kontakt-katalitikus reaktorok fejlődése ... 366
Bálint Sándor: A vegyipar 1966. évi eredményei és 1967. évi főbb feladatai ... 57
Barcánfalvi Ferenc, Szem István: Vastagfalú ammónia szeparátor töltésszint jelzése radioizotópos módszerrel ... 406
Báthory József: Normál-szénhidrogének és származékaik ... 424
Bene Tibor: Lásd Selyem János ... 540
Benedek Pál: A műszaki színvonal állapothatározói ... 566
Beszámoló a III. Dunántúli Analitikai Konferenciáról ... 670
A Biokémiai Szakosztály 10 éves működése ... 51
Boda Gábor, Kiss A. Sándor, Patkó Józsefné: Acetilén abszorpciója gázelegyből 1,2 diklór-etánban 133
Borha Zoltán: Lásd Pogány Gabriella ... 126

CS

Csajághy Gábor: A króm, az összes kén, a bárium és a nikkel meghatározása szilikátokban egy bemérésből ... 333
Csokán Pál: Keménykrómozott öntöttvas és AlSi-ötvözetek bevonatának korrózióállósága ... 514
Csuka Imre: Lásd Sámsoni Zoltán ... 493
Csürös Zoltán: A katalitikus eljárások helyzete és fejlődése ... 340
Czermann János, Rácz Győző: Adiabatikus abszorpció ... 600

D

Dán János: Szempontok laboratóriumaink belső berendezéseinek és azok elrendezésének tervezéséhez ... 250
Dobó János: A sugárkémia ipari perspektívái ... 293
Domsa Károly: Lásd Menyhárt Józsefné ... 18

E

Egyesületi hírek ... 53, 54, 335, 499, 556, 674
M. J. E. Eljasberg: Lásd J. A. M. Pauskin ... 122
Énekes Gyuláné: Lásd Töll László ... 328

F oldal

Farkas János: Lásd Szász Kálmán ... 617
Fazekas Lajosné: Lásd Hoffmann Istvánné ... 491
Fejes Pál: Kontakt — katalitikus folyamatok kinetikájának fogalma és fejlődési irányai ... 359
Fehérvári Antal: Lásd Vámos Endre ... 435
Feldler Gusztáv: Ideális szemcsehalmazok szabad kiömlésének törvényéről ... 76
Fényi Gyuláné: Lásd Mózes Gyula ... 480
Freund Mihály: Domokos Gyula (nekrológ) ... 217

G

Garzó Tamásné: A gázkromatográfiában használatos lángionizációs detektorról ... 463
Grőbler András: Titán-klorid fajlagos felületének meghatározása ... 461

H

Haas Árpádné: Marie Curie ... 591
Haidegger Ernő, Kincses Gyula, Kriza Dániel Szeiler Béla: A furfurol katalitikus hidrogénezésének újabb terméke: a metil-furán ... 605
Hegyaljai Kiss Géza: A Magyar Kémikusok Egyesületének 1967. évi munkaterve ... 219
Hoffmann Istvánné, Szamosközi Zoltán, Fazekas Lajosné: Elemi kén gyors térfogatos meghatározása ... 491
Horváth István: Lásd Varga Gábor ... 413
Horváth László: Az Országos Gumiipari Vállalat, a vegyipar nagyvállalata ... 265
J. Hrebacka: Lásd E. J. Mistrik ... 409
Otto Huber, Alfons Penzkofer: Vizes kaolin diszperziók és kaolintartalmú mázolópaszták reológiája ... 273

J

Jankovich Gábor: Lásd Juhász Ádám ... 89
Juhász Ádám, Jankovich Gábor: A légtáskás szűrőprés (AJKO-szűrő) működésének elméleti alapjai ... 89
Juhász Kálmán: A vinil-klorid polimerizációja kis hőmérsékleten ... 62
Jellen Sándor: Polietilén ... 473

K

Katona Emil: Lásd Lichtenbergerné, Bajza Edit ... 508
Károlyi József, Siposs Géza: 15 éves a Nagynyomású Kísérleti Intézet ... 48
Károlyi József: Lásd Vajta László ... 94
Keresztes Sándor: Egységes vegyipari keverőművek kialakítása ... 113
Keresztes Sándor: Lásd Varga Gábor ... 413
Kincses Gyula: Lásd Haidegger Ernő ... 605
Kirschke K., Rösener W., Zeplichal F.: Természetes és szintetikus kaucsuk, valamint keverékeik reológiai vizsgálata bikonikus nyírótárcsás plasztométerben ... 208

oldal

Kisgergely Lajos: A Péti Nitrogénművek bővítése 1967-ben ... 472
Kiss Béla: Műanyagok feszültségkorrózió ja ... 524
Kiss A. Sándor: Lásd Boda Gábor ... 133
L. Komora: Lásd E. J. Mistrik ... 409
Korondán Irén: Szarvas Pál ... 149
Kovács József: Vegyipari atmoszférán alkalmazott festékbevonatok tanulságai ... 520
Kováts Gábor, Költő László: Kis molekulasúlyú olefinek (etilén, propilén) gyártása és felhasználása ... 136
Kováts Ferenc, Vargha Zsolt: Áramlási jelenségek vibrált halmazban ... 456
Kovatsits Máté: Félmechanikus módszerek alkalmazása a kémiai-biológiai szakirodalom dokumentálására ... 307
Kőfalvy Zsolt, Varsányi Ottó: Hálótervezési módszer alkalmazása vegyipari üzemek karbantartási munkáinál ... 469
Költő László: Lásd Kováts Gábor ... 136
Könyvismertetés ... 334, 444, 500, 501, 558, 614, 615
Krivián Lajos: A katódos védelem elvi alapjairól 530
Kriza Dániel: Lásd Haidegger Ernő ... 605

L

Légrádi László: Kinetikai módszerek a szerves analitikában ... 488
Lengyel Béla: Proszt János akadémikus 75 éves .. 218
Lichtenbergerné, Bajza Edit, Katona Emil: Az alumínium és ötvözetei korrózióállóságának vizsgálata különböző vegyipari üzemekben ... 508
Lőrinc Imre: Szénhidrogénlángok vizsgálata ... 227
Lőrinc Imre: Beszámoló az „ILMAC 1966" kiállításról ... 301
Lőrinc Imre: Az üzemi elemző műszerek fejlődése 585

M

Marosné, Gréger Katalin: Önkioltó telítetlen poliészterek ... 260
Menyhárt Józsefné, Domsa Károly, Siklós Pál: Xilolizomerek szétválasztása klatrátképzéssel ... 18
E. J. Mistrik, T. Rendko, L. Komora, J. Hrebacka: Krakkbenzin hidroformilezésénél keletkező maradékolaj hidrokrakkolása és felhasználása flotálószerként ... 409
Mózes Gyula: Lásd Vámos Endre ... 435
Mózes Gyula, Zsida László, Fényi Gyuláné: Makro-, és mikrokristályos paraffinok reológiai tulajdonságai ... 480
Müller László: A tartózkodási idő vizsgálata folyamatos egyenáramú reaktorkaszkádokban ... 386
Műszaki-gazdasági szemle ... 27, 32, 224, 281, 501, 502, 557, 616

N

Nádor Károly: A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete I ... 231
Nádor Károly: A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete II ... 285
Nagy Ferenc: A víz hatása fémkatalizátoros kontaktkatalitikus hidrogénezésére ... 343
Nagypataki Gyula: Adalékolt motorolajok adaléktartalmának meghatározása ... 160
Németh Jenő: Korszerű oldószervisszanyerés ... 82

O

O. J. U. Omarov: Lásd J. A. M. Pauskin ... 122

P

Pályi Gyula: Felületaktív alkil-szulfátok, valamint alifás, aromás és alkil-aromás szulfonsavak aktívanyagtartalmának meghatározási módszerei ... 152

oldal

I. I. Patalah: Lásd J. A. M. Pauskin ... 122
Patkó Józsefné: Lásd Boda Gábor ... 133
Patthy Miklós: Eljárás lizin, meghatározására fehérje-hidrolizátumokban és fermentlevekben .. 163
J. A. M. Pauskin, L. Sz. Polak, O. JU. Omarov, I. I. Patalah, M. J. E. Eljasberg: Poli-fenilének és származékaik előállítása fenolokból ... 122
Alfons Penzkofer: Lásd Otto Huber ... 273
Petró József: A katalizátor-kiválasztás technológiai irányelvei ... 351
Pfliegel Tódor: Technológiai kísérletek tervezése és kiértékelése a matematikai szóráselemzés segítségével ... 449
Pines Herman: Lásd Steingaszner Pál ... 6
Poczók Imre: Korrózió vizsgálatok ammóniával szennyezett víz-gőzrendszerekben ... 545
Pogány Gabriella, Borha Zoltán: Metakrilát alapú fotopolimer klisék ... 126
L. Sz. Polak: Lásd J. A. M. Pauskin ... 122
Poros Tamás—Sere József: A Budapesti Vegyiművek ... 377

R

Rácz Győző: Lásd Czermann János ... 600
Raisz Iván: Lásd Szarvas Pál ... 149
T. Rendko: Lásd E. J. Mistrik ... 409
Rösener W.: Lásd Kirschke K. ... 208

S

Sámsoni Zoltán, Bácskay György, Csuka Imre: Automatikus exponáló fényrekesz spektrográfhoz . 493
Sámsoni Zoltán: Színképelemző laboratóriumi segédeszközök ... 495
Sárvári László: Lásd Bácskai Gyula ... 505
Seidl Gábor: Porózus vagy kolloid közegben kötött nedvesség kötési energiájának néhány kérdése 245
Selyem János, Bene Tibor: Alkalmazható-e az anódos védelem a vegyiparban? ... 540
Sere József: Lásd Poros Tamás ... 377
Siklós Pál: Lásd Menyhárt Józsefné ... 18
Lars Gunnar Sillén: A kémia és a világnyelvek 595
Somló György: Vegyiművek generálelrendezéséről I. Kémia-technológiai morfológia ... 169
Somló György: Vegyiművek generálelrendezéséről II. Vegyi ipartelepi morfológia ... 240
Spolarich János: Százéves a magyar gyógyszeripar 610
Steingaszner Pál, Pines Herman: Katalitikus nagynyomású impulzus-mikroreaktor ... 6

Sz

Szabadváry Ferenc, Szőkefalvi Nagy Zoltán: Wehrle Alajos levele Berzeliushoz Selmecbányáról 421
Szabó Zoltán: A hazai katalizistudomány jelenlegi helyzete ... 337
Szabocs József: Cholnoky László (nekrológ) ... 442
Szamosközi Zoltán: Lásd Hoffmann Istvánné ... 491
Szarvas Pál, Korondán Irén, Raisz Iván: Kupolósalakok Al(III)-, Ca(II)-, Fe(III)-, Mg(II)-, és Mn(II)- tartalmának gyors meghatározása Na_2-EDTE mérőoldat segítségével ... 149
Szász Kálmán, Takács István, Farkas János: Gyógynövények korszerű ellenáramú szilárd-folyadék extrakciója ... 617
Száva Nándor, Vámos Endre: A kenőanyaggyártás jelenlegi helyzete és várható fejlődése ... 33
Száva Nándor: Lásd Vajta László ... 94
Szeiler Béla: Lásd Haidegger Ernő ... 605
Székely Géza: Pigment-szuszpenziók reológiája ... 104
Szekér Gyula: A vegyipar fejlesztése a III. ötéves tervben ... 1
Szekér Gyula: A szovjet vegyipar 50 éve, szovjet—magyar vegyipari kapcsolatok ... 561
Szekeres Gábor, Ambrus Dezső: Kontakt katalizátorok hazai felhasználásának, előállításának jelenlegi helyzete és fejlesztése ... 371

oldal

Szekeres László: Újabb adatok foszfát- és arzenátionok meghatározásához csapadékos titrálással 326
Szem István: Lásd Barcánfalvi Ferenc 406
Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása I. A nulladik főtétel általánosítása 10
Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása II. Az első főtétel általánosítása 187
Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása III. Illusztráló példák az első főtételhez 314
Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása IV. A második főtétel általánosítása 398
Szőkefalvi-Nagy Zoltán: A hamuzsírfőzés régi „magyar módja" 22
Szőkefalvi Nagy Zoltán: Lásd Szabadváry Ferenc.. 421

T

Takács István: Lásd Szász Kálmán 617
Thurzó György: Új irányzatok a PVC és a vinilklorid alapú kopolimerek gyártástechnológiájában 200
Töll László, Énekes Gyuláné: A 34% N-tartalmú ammónium-nitrát műtrágya analitikai vizsgálatának tapasztalatai 328

U

oldal

Új gépek és készülékek 166

V

Vajta László, Károlyi József, Száva Nándor: Motorhajtóanyagok 94
Vámos Endre: Lásd Száva Nándor 33
Vámos Endre: Üzemi viszkozitásmérés 40
Vámos Endre: Bioreológia 319
Vámos Endre, Mózses Gyula, Fehérvári Antal: A gépzsirok reológiája 435
Varga Gábor, Horváth István, Keresztes Sándor: Karimatömítések méretezése 413
Vargha Zsolt: Lásd Kováts Ferenc 456
Varsányi Ottó: Lásd Kőfalvy Zsolt 469
Veres György: Saválló zománc alkalmazása a vegyiparban 20

Z

Zakar Pál: A propános bitumen felhasználása 194
Zeplichal F.: Lásd Kirschke K. 208
Zöllner Gyula: Technológiai analízis 2-metil-imidazol példáján 181
Zsida László: Lásd Mózes Gyula 480

Felelős kiadó: Lapkiadó Vállalat

6213 Révai Nyomda. Fv.: Povárny Jenő



TARTALOM

Dr. Szekér Gyula: A vegyipar fejlesztése a III. ötéves tervben 1

Steingaszner Pál—Pines Herman: Katalitikus nagynyomású impulzus-mikroreaktor 6

Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása. I. A nulladik főtétel általánosítása 10

Menyhárt Józsefné—Domsa Károly—Siklós Pál: Xilolizomerek szétválasztása klatrátképződéssel 18

Szőkefalvi-Nagy Zoltán: A hamuzsírfőzés régi „magyar módja" 22

Veres György: Saválló zománc alkalmazása a vegyiparban 28

Száva Nándor—Vámos Endre: A kenőanyaggyártás jelenlegi helyzete és várható fejlődése 33

Vámos Endre: Alkalmazott reológia. Üzemi viszkozitásmérés 40

Károlyi József—Siposs Géza: 15 éves a Nagynyomású Kísérleti Intézet 48

A Biokémiai Szakosztály 10 éves működése 51

A XXXVI. Nemzetközi Ipari Kémiai Kongresszus 53

Egyesületi hírek 53

СОДЕРЖАНИЕ

Дьюла Секер : Развитие химической промышленности ВНР в период III-го пятилетного плана 1

П. Штейнгаснер—Х. Пинеш : Импульсный микрореактор для изучения каталитических процессов под высоким давлением 6

П. Солчани : Динамизация термодинамики I. Обобщение нулевой аксиомы 10

М. Меньхарт—К. Домша—П. Шиклош : Разделение изомеров ксилола с образованием клората 18

З. Секефальви—Надь : Старый „венгерский способ" варения поташа 22

Д. Вереш : Применение кислотоупорной эмали в химической промышленности 28

Н. Сава—Э. Вамош : Нынешнее положение и ожидаемое развитие производства смазочных масел 33

Э. Вамош—Д. Мозеш : Прикладная реология 40

Й. Каройи—Г.Шипош: 15 лет Исследовательского института высокого давления Венгрии 48

CONTENTS

Dr. Gyula Szekér; The development of the Hungarian Chemical Industry in the third Five-Year Plan 1

P. Steingaszner—H. Pines: Catalytic Pressure-pulse Microreactor 6

P. Szolcsányi: Dynamism in Thermodynamics I. Generalization of the Zeroth Law 10

Mrs. J. Menyhárt—K. Domsa—P. Siklós: The Separation of Xylene Isomers by Clathrate Formation 18

Z. Szőkefalvi-Nagy: The old "Hungarian Process" of Potash Production 22

Gy. Veres: Use of Acid Resistant Enamel in the Chemical Industry 28

N. Száva—E. Vámos: Present State and Expected Development of Lubricant Manufacture 33

E. Vámos — Gy. Mózes: Viscosity Measuring in Works Practice 40

J. Károlyi, — G. Siposs: 15 Years High Pressure Research Institute 48

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Dr. Szekér Gyula: **A vegyipar fejlesztése a III. ötéves tervben.**

A magyar vegyipar a II. ötéves tervben többet fejlődött, mint az azt megelőző 15 évben. A beruházott 14,2 milliárd forint (az ipari beruházások 16%-a) eredményeképpen termelése közel megkétszereződött és részaránya az állami ipar termelésében 8,3%-ról 9,6%-ra emelkedett a tervidőszakban. A fejlesztés ellenére a magyar vegyipar csak $^2/_3$ részben képes ellátni a hazai igényeket.

A III. ötéves terv folytatása azoknak a törekvéseknek, amelyek alapjait az elmúlt 5 évben raktuk le. Így a fejlesztés fő célkitűzései változatlanul a műtrágya és mezőgazdasági vegyszerek, a műanyag- és vegyiszál termelés növelése. A tervidőszakban a vegyipar termelésének fejlesztése az ipari termelésnövekedés átlagának közel kétszerese lesz és részaránya 11%-ra emelkedik. Az előirányzott 21,5 milliárd forint beruházással az ipari beruházások 18%-át költjük vegyiparunk fejlesztésére. A kiemelt iparágak 1970. évi termelése: műtrágya hatóanyagban 600 ezer tonna, műanyagok: 100 ezer tonna, vegyiszálak: 12 ezer tonna.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 18 (1967)] 66.001.6(439)

Steingaszner Pál—Pines Herman: **Katalitikus nagynyomású impulzus-mikroreaktor**

A szerzők 100 atm nyomásig használható, gázkromatográffal kapcsolt egyszerű impulzus-mikroreaktort dolgoztak ki. Az analitikai problémákat alacsony hőmérsékletű kifagyasztási lépés közbeiktatásával oldották meg. Ez a fogás a gázkromatográfok kapacitását mintegy két nagyságrenddel megnöveli és ezért alkalmasnak bizonyult arra, hogy analitikai kromatográfokkal — akár mikroreaktorral összekapcsolva reakciótermékekből, akár enélkül — preparatív kísérleteket lehessen végrehajtani.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 10 (1967)] 542.23:543.544:25

Szolcsányi Pál: **A termodinamika dinamizálása. I. A nulladik főtétel általánosítása**

A szerző a Gibbs-féle állapotfelületből kiindulva bemutatja a termosztatikában az extenzív és az intenzív állapotjelzők mint termosztatikai koordináták szerepét. Megvilágítja ezek páronkénti kapcsolását és általánosítja rájuk az „erő × út" fogalmat. Bevezeti az időt és az idő szerint vett deriváltakra általánosítja az „áram" fogalmát. Az így kapott dinamikai egyenleteket értelmezi a kontakt kölcsönhatásokkal. Dinamikusan értelmezi az egyensúlyt a D'Alembert elv általánosításával, ezzel egyúttal általánosítja a termodinamika nulladik főtételét mint a kontakt egyensúly elvét.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 6 (1967)] 536.7

Menyhárt Józsefné—Domsa Károly—Siklós Pál: **Xilolizomerek szétválasztása klatrátképzéssel**

A szerzők ismertetik a xilolizomerek szétválasztására alkalmas Werner-komplexekkel kapott eredményeiket. Kísérletenk célja annak tisztázása volt, hogy menynyiben befolyásolja a Werner-komplex és a beépítendő szerves fázis érintkezésének intenzitása a szétválasztás hatásosságát, szelektivitását.

Méréseket végeztek szilárd Werner-komplexen, mint álló adszorbensen végrehajtott gőzfázisú klatrátképzésre. Vizsgálták a keveredés szerepét a Werner-komplex vizes és szerves oldószeres szuszpenziójából és a xilolelegyből kiindulva.

Tanulmányozták a Werner-komplexek klatrátképzését mint szilárd álló és mozgó fázist alkalmazva, folyékony xilolizomerekkel nedvesítve, a tartózkodási idő függvényében. Nagyon jó eredményeket értek el a γ-pikolinos komplexszel kis p-xilol tartalmú xilolizomerkeverék dúsításában.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 1 (1967)] 547.534.2—125+66.062.26

Szőkefalvi-Nagy Zoltán: **A hamuzsírfőzés régi „magyar módja"**

A XVIII. század közepétől a XIX. század közepéig Magyarországon igen nagy mennyiségű, amellett különlegesen jó minőségű hamuzsírt állítottak elő, úgyhogy a hamuzsírfőzés „magyar módja" távoli országokban is ismertté vált, s utánozni igyekezték azt. A magyarországi hamuzsír azért volt jó minőségű, mert a legtisztább hamuzsírt szolgáltató anyagból, lombos (főleg bükk) fa hamujából készült. A hamut pár hónapos tárolás után megnedvesítették, majd újabb 1—2 nap múlva kilúgozták. A kioldott hamuzsírt vasüstben szárazra párolták, majd kalcináló kemencében a benne maradt éghető anyagot kiégették, s víztartalmától teljesen megszabadították. A kész hamuzsírt légmentesen bükkfa hordókba vagy ládákba zárták, s így szállították a világ iparosodott országaiba.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 22 (1967)] 661.311.(439)(091)

Veres György: **Saválló zománc alkalmazása a vegyiparban**

A zománcozott vegyipari készülékeket elterjedten alkalmazzák a vegyipar számos területén; a felhasználók közé belépett a műanyagipar is. A közlemény e berendezések alkalmazási lehetőségét alapvetően megszabó zománcbevonat kémiai, fizikai tulajdonságaival és egyéb jellemzőivel foglalkozik. Kiemelhető részletek: a kémiai ellenállóképesség elméleti és gyakorlati alapjai, fizikai igénybevételek hatása a zománcbevonatra, a berendezések kezelése, a zománchibák javítási módszerei. Foglalkozik továbbá a közlemény a felhasználással összefüggő fontosabb vizsgálati módszerekkel is.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 28 (1967)] 666.293.54:66.023.6

Száva Nándor—Vámos Endre: **A kenőanyaggyártás jelenlegi helyzete és várható fejlődése**

A szerzők megvizsgálják a kenőanyaggyártás és -felhasználás jelenlegi helyzetét és jövendő fejlődését. Tárgyalják a kenőolajgyártás klasszikus sémáját és ismertetik a ma kialakult technológiai sor fejlesztésének lehetőségeit. Rámutatnak arra, hogy főleg a hidrogénező finomítás bevezetése irányában várható fejlődés. Taglalják a kenőolaj adalékolás kérdéseit és megállapítják, hogy a jövőben a KGST államokban az adalékolás gyorsütemű fejlesztése várható. Áttekintik a hűtő—kenőolajok és a gépzsírgyártás új eredményeit. Rámutatnak az ionmentes és kationaktív emulgátorok jelentőségére, a szintetikus kenőanyagok által nyújtott lehetőségekre és végezetül foglalkoznak a folytonos üzemű gépzsírgyártás kérdéseivel.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 33 (1967)] 621.892+665

Vámos Endre—Mózes Gyula: **Üzemi viszkozitásmérés**

A reológiai mérőmódszerek ma már alkalmasak üzemi regisztráló mérések elvégzésére és az üzemek szabályozására. Erre a célra megfelelően kiképzett kapilláris, rotációs, esősúlyos és vibrációs műszereket szerkesztettek. A rotációs viszkoziméterek közül üzemben főleg a *Searle* típusú, a vibrációsok közül az ultrahangos műszerek terjedtek el. A viszkozitás mérésén alapuló szabályozó műszerek igen jól alkalmazhatók a kőolajiparban, lakk- és festékiparban, műanyagiparban, a kozmetikai és háztartásvegyiparban és az élelmiszeriparban.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 40 (1967)] 532.13.08

Károlyi József—Siposs Klára: **15 éves a nagynyomású kísérleti intézet**

A szerzők áttekintik a NAKI működésének történetét az 1962—66-os időszakban, melyet a határozott kőolajipari kutatási profil kialakulása jellemez. Összefoglalják az elért főbb kutatási eredményeket, iparilag bevezetett eljárásokat. Beszámolnak a folyamatban levő munkákról, adatokat közölnek a publikációs tevékenységre és a szolgálati szabadalmakra vonatkozóan. Megállapítják a technikai felkészültségben beállt fejlődést. Megemlékeznek az Intézet kül- és belföldi szakmai kapcsolatairól, elhelyezési viszonyairól és jövő feladatairól.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 1, 48 (1967)] 061.6(091):66—987

Elektrolitek vizes oldatának hővezetési tényezője

Az F-040 számú nomogram segítségével meghatározható az ábra alatti táblázatban felsorolt elektrolitek vizes oldatának hővezetési tényezője 20°C-on, az oldatban levő elektrolit súlyszázalékának függvényében.

A nomogram csak a táblázat jobboldali oszlopaiban megadott súlyszázalék határok között alkalmazható.

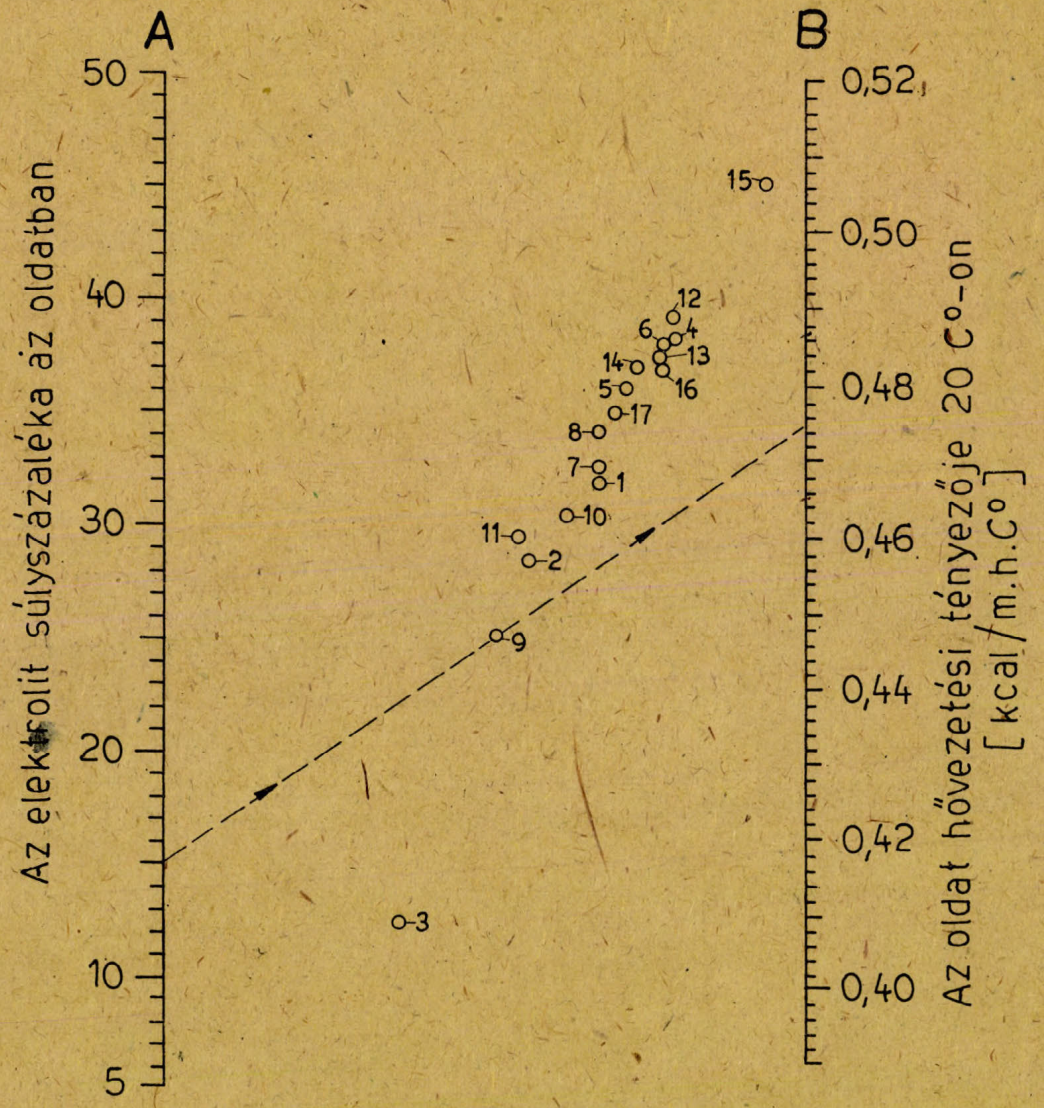
Példa: Mekkora a hővezetési tényezője nátrium-acetát 15%-os vizes oldatának 20°C-on?

Megoldás: A súlyszázalékok baloldali egyenesén (A) a 15% pontját, valamint a nátrium-acetát táblázatbeli sorszámának megfelelő 9-es iránypontot összekötő egyenes a hővezetési tényezők jobboldali skáláján (B) metszi a keresett értéket, amely a példa esetében 0,475 kcal/mh°C

Forrás: *Davis, D. S.*: Brit. Chem. Eng. *11*, 137 (1966).

E674

M.K.E. vegyipari gépészeti szakoszt	Elektrolitek vizes oldatának hővezetési tényezője.	F-040.



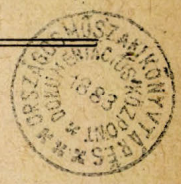
Irányponts száma	vegyület jele	Százalék határ
1	$Al_2(SO_4)_3$	5 – 12
2	– " –	12 – 25
3	NH_3	5 – 17
4	$Pb(NO_3)_2$	5 – 20
5	– " –	20 – 30
6	$MgSO_4$	5 – 25
7	KNO_3	5 – 20
8	$AgNO_3$	15 – 40
9	$NaC_2H_3O_2$	5 – 30

Irányponts száma	vegyület jele	Százalék határ
10	NaBr	5 – 22
11	– " –	22 – 40
12	$Na_2Cr_2O_7$	15 – 50
13	$NaNO_3$	5 – 20
14	– " –	20 – 40
15	Na_2SO_3	5 – 20
16	$ZnSO_4$	5 – 15
17	– " –	15 – 30

1967.	Átszerkesztette: Mátéffy Géza.	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 1. SZÁM



A vegyipar fejlesztése a III. ötéves tervben

dr. SZEKÉR GYULA, a nehézipari miniszter első helyettese

A II. ötéves terv teljesítése

Vegyiparunk sikeresen teljesítette II. ötéves tervét. Ez alatt az öt esztendő alatt többet építkeztünk, mint az azt megelőző 15 évben összesen. Örömünkre szolgál, hogy az állam részéről a vegyipar rendelkezésére bocsátott eszközökkel kielégítően gazdálkodtunk.

A vegyipar 1961—1965. évi beruházási tervét 106%-ra teljesítette. A túllépés miatti többlet keretfelhasználás 1—2% volt, ami az 5—6 évvel ezelőtt számított, vagy import adatok alapján elkészített II. ötéves terv-dokumentum mutatóihoz képest nem lépi túl a számítások hibahatárát. Az előirányzott beruházási keretösszeg nagyobbik része valóságos túltejesítést, nagyobb beruházás megvalósítását jelenti. A kitűzött célok megvalósítására 14,2 milliárd Ft-ot az ipari beruházások 16%-át ruháztuk be.

A szocialista ipar 5 év alatti 47%-os növekedésével szemben a vegyipar termelése majdnem megkétszereződött és részaránya az állami ipar termelésében az 1960. évi 8,3%-ról 9,6%-ra emelkedett.

A műtrágyaipar fejlesztésére a tervben előírtnál 1,2 milliárd Ft-tal többet fordítottunk. Ezt a mezőgazdaság szocialista átszervezése következtében jelentkező műtrágyaigény belföldi termelésből való kielégítése tette szükségessé a nagy műtrágyaimport csökkentése érdekében. Ilyenképpen lehetővé vált, hogy 1966-ra az eddig évi 10—15 millió dolláros terhet jelentő nitrogén műtrágyaimportot lényegében megszüntettük a mezőgazdaság középadagú (70 kg összes hatóanyag/ha) műtrágya felhasználása mellett.

Népi államunk a gyógyszeripar fejlesztésére nagy összegeket költött. Az utolsó 10 évben közel 3 milliárd Ft-ot fordítottunk gyógyszeripari beruházásokra és rekonstrukciókra.

Az egy főre eső gyógyszertermelésben elértük a legfejlettebb államokat, sőt a fajlagos exportban meg is előztük azokat. A belföldi teljes ellátás mellett gyógyszertermelésünk több mint $^2/_3$ részét exportáljuk.

Gyógyszeripari exportunk ma az országos export közel 6%-a. A Szovjetunió felé irányuló exportunknak pedig 8—10%-át teszi ki. Magyarország több gyógyszert exportál a Szovjetunióba, mint a többi államok együttvéve. Hazánk gyógyszerexportja a Szovjetunióba, — volumenét tekintve — a világon egyedülálló.

A 15 000 főt foglalkoztató gyógyszeripar annyi devizát termel, mint a kereken 100 000 főt foglalkoztató műszer és híradástechnikai ipar együttesen.

A vegyipar fejlesztésére rendelkezésre álló eszközök nem tették lehetővé, hogy olyan fontos iparág, mint a műanyagipar nagyobb mértékben fejlődjék. Jelenleg kb. 60 000 t műanyagot használunk fel az igényeket jelentősen visszaszorítva, ugyanakkor termelésünk csak 30 000 t.

Műanyagtermelésünk ilyen módon csak a felét fedezi az országos igénynek. A szükséges import nagy devizaterhet ró az országra. Ugyanakkor a műanyaggal mint hiánycikkel kell gazdálkodni. A műanyagipar fejlesztésére megindított beruházások csak a III. ötéves tervidőszak második felében hozzák meg gyümölcsüket. Jelenleg 4 milliárd Ft értékű műanyagalapanyag és feldolgozó kapacitás kiépítése van folyamatban.

Még kedvezőtlenebb a kép a vegyiszál gyártásában. Jelenlegi vegyiszáligényünk 40 000 t, termelésünk pedig csak ennek $^1/_5$-e: 8000 t. Textiliparunk majdnem teljesen import alapanyagból dolgozik.

Sajnos egész gumiiparunk ugyancsak import alapanyagból termel. Import a természetes és szintetikus kaucsuk, az abroncsok és egyéb gumiáruk felépítéséhez szükséges kord és korom is. A következő évek feladata, hogy hazai termeléssel fedezzük az ország műanyag, vegyiszál és gumiipari alapanyag szükségletét.

A Nehézipari Minisztérium felügyelete alá tartozó vállalatok költségszintjüket 5 év alatt 15%-kal csökkentették. Vegyiparunk egyre fokozódó mértékben járul hozzá a nemzeti jövedelem növeléséhez; 1960-ban 7,3%, 1965-ben 9,5%-át termelte a vegyipar.

A népgazdaság kemizálása és a vegyipar fejlődése megnövelte a vegyitermékek importját meghozzá közel a kétszeresére. A vegyitermék exportunk több mint kétszeresére nőtt. Sajnos a vegyiáruk külkereskedelmi forgalma deviza egyenlegének deficitje nőtt. Mégis hiba volna olyan következtetést levonni, hogy a vegyipar fejlesztése rontja a külkereskedelmi mérleget. Éppen ellenkezőleg! Ez a vegyipari fejlesztés nem volt elég ahhoz, hogy a vegyipari termékekben mutatkozó hiányokat kielégítsük.

A magyar népgazdaság vegyitermék szükséglete 1965-ben közel 30 milliárd Ft értékű volt. Ennek kereken $^1/_3$ részét importálni kellett. Vegyianyag importunk az országos import $^1/_6$ részét tette ki.

A II. ötéves terv idején megtettük az első lépéseket a petrolkémia kiépítése irányába. Már az eddig elért eredmények is bizonyítják, hogy az ország természeti adottságai mellett a földgáz és a kőolajtermékek vegyipari feldolgozására alapított fejlesztés igen gazdaságos út, amelyre a jövőben még fokozottabban kell támaszkodni.

A III. ötéves terv célkitűzései

Vegyiparunk III. ötéves terve folytatása azon törekvéseknek, amelyeknek alapjait az elmúlt 5 évben raktuk le.

Változatlanul szem előtt tartjuk a MSZMP Központi Bizottsága 1960. június 29-i, a vegyipar fejlesztéséről szóló határozatát. A határozat értelmében továbbra is elsődleges feladatunk:

— a műtrágya, a gyomirtó és növényvédőszerek gyártásának fokozása, a mezőgazdasági hozamok növelése érdekében,

— a műanyag-, és vegyiszál-termelés növelése ipari nyersanyagbázisunk kiszélesítésére,

— a gyógyszer- és gumi-, valamint szintetikus mosószer-, lakk- és festék-termelésünk korszerűsítése és fejlesztése.

A nemzetközi és hazai tapasztalatoknak megfelelően a hazai vegyipar alapvető területein a fejlesztést petrolkémiai bázison kell végrehajtani. Ezentúl is meglevő gyáraink továbbfejlesztését tartjuk célszerűnek. A III. ötéves tervünkben épülő üzemek közül nincsen egyetlen sem, amelynek építését teljesen új telephelyen kezdenénk el.

A leghaladottabb nemzetközi gyakorlatnak megfelelően a vegyipari berendezések jelentős részét épületen kívül fogjuk elhelyezni. Ebben a vonatkozásban erőfeszítéseink már a II. ötéves terv idején megfelelő eredményt hoztak. A korábbi években a vegyipari beruházások teljes költségének 35—40%-a volt az építési részarány. Ezzel szemben 1965-re ez az arány 29%-ra csökkent. A III. ötéves terv számítási anyagában az ipari beruházások építési hányada 40%. Ezzel szemben a vegyipari beruházások építési hányada 29%. Ilyen módon a vegyipari üzemek korszerű épületen kívüli telepítésével, illetőleg a korszerű ipari építészet vegyipari alkalmazásával öt éves keresztmetszetben milliárd Ft-os nagyságrendű építési költséget takarítunk meg.

A szocialista ipar termelésének 32—36%-os növelésével szemben a vegyipar termelése 55—60%-kal nő. A fontosabb vegyi termékek termelésének alakulását az 1. táblázat mutatja be.

1. táblázat

A fontosabb vegyitermékek termelése

Termék	M. e.	1965	1970
Műtrágya összes hatóanyagban	et	263	600
Ebből			
nitrogénműtrágya, N-ben	et	146	400
foszforműtrágya, P_2O_5-ben	et	117	200
Műanyagok	t	30 000	100 000
Ebből			
PVC	t	6 350	32 000
polietilén		—	22 000
Vegyiszál összesen	t	6 500	12 100
Ebből			
természetes alapú	t	4 000	4 200
szintetikus	t	2 500	7 900
Feldolgozott kőolaj	et	3 830	5 710
Kenőolaj összesen	et	121	185
Propán-bután	et	35	120
Ammónia	et	210	560
Kénsav	et	380	450
Sósav	et	44	55
Marónátron		49	80
Acetilén	et	8	24
Etilén	et	—	12
Propilén	et	—	15
Benzol	et	5	20
Kaprolaktám	et	0,4	5
Fotopapír	em^2	3 200	6 200
Fotofilm	em^2	550	1 800
Szintetikus mosószer hatóanyagban	t	3 475	9 000
Lakk és festék (porfestékkel)	t	56 100	75 000
Növényvédőszer összes (hatóanyagban)	t	12 080	16 200
Ebből			
DDT hatóanyagban	t	1 600	2 000
HCH hatóanyagban	t	700	700
Dikonirt	t	1 500	3 000
Amino-klórtriazin	t	500	2 500
Szalicilsav	t	310	325
Nyersmorfin	kg	9 400	15 000
Klorocid	t	202	300
B_{12} vitamin	kg	185	250
Személygépkocsi abroncsköpeny	edb	200	300
Tehergépkocsi abroncsköpeny	edb	370	550

A vegyipar részaránya a szocialista iparban tovább nő és 1970-ben eléri a 11%-ot. Sajnos a fejlődés ellenére vegyiparunk részaránya az ipari termelésben csak mintegy felét teszi ki az iparilag fejlett államok hasonló adatának.

A III. ötéves terv idején a vegyipar fejlesztésére a népgazdasági beruházások 8,8%-át (a megelőző 5 évben 7,2%-át), az ipari beruházások 18%-át (a megelőző 5 évben 16%-át) fordítjuk. Ilyen módon a nyolc népgazdasági iparág között a vegyiparra fordítjuk a legtöbb beruházási költséget. A III. ötéves terv idején a 120 milliárd Ft-ot

kitevő ipari beruházásokból 21,5 milliárd Ft jut a vegyipar fejlesztésére (a kőolajfeldolgozó iparral együtt).

A III. ötéves terv fontos célkitűzése a műtrágyaellátás további javítása. A tervszakasz végére megteremtjük a nagyadagú műtrágyázás feltételeit. A káliműtrágyát leszámítva lényegében hazai műtrágyával látjuk el a mezőgazdaságot.

Korszerű műanyagipart építünk ki és nagy lépést teszünk a növekvő műanyagigények kielégítésére. Különféle műanyagokból azonban még a tervidőszak végén is importra szorulunk.

Megkezdjük a vegyiszál-igény teljes kielégítését szolgáló program végrehajtását. Lényegében befejezzük gyógyszeriparunk rekonstrukcióját Budapesten és nagyarányú fejlesztést kezdünk vidéken gyógyszer-alapanyagok és gyógyszer közbenső termékek termelésére.

Gumiiparunkban szintén befejezzük a budapesti telepek fejlesztését és két új működő telephelyen nagyarányú fejlesztést kezdünk el gumiabroncsok, műszaki és könnyű gumiipari cikkek termelésére.

Kőolaj és földgáziparunk jelentősen fejlődik a III. ötéves terv éveiben. Kőolajfeldolgozó kapacitásunkat 6 millió t/évre bővítjük és 3,5 milliárd m^3 földgázt fogunk a népgazdaságban felhasználni. A szénhidrogének részaránya az ország fűtőanyagmérlegében 1970-re megközelíti a 40%-ot.

A III. ötéves terv megvalósításával újabb nagy lépést teszünk népgazdaságunk vegyianyag szükséglete kielégítésére. Az igénykielégítés mértékére legjobban jellemző kemizálási mutatókból néhányat a 2. táblázatban tüntetünk fel.

2. táblázat

Kemizálási mutatók

Megnevezés	M. e.	1965	1970
Egy ha szántóföldre (inkl. szőlő, gyümölcsös, kert) eső			
a) műtrágyatermelés hatóanyagban összesen	kg/ha	49	109
Ebből:			
nitrogén	kg/ha	26	73
foszfor	kg/ha	23	36
b) műtrágyafelhasználás hatóanyagban összesen	kg/ha	61	136
Ebből:			
nitrogén	kg/ha	30	64
foszfor	kg/ha	22	44
káli	kg/ha	9	28
Műanyagtermelés	kg/fő	3	10
Műanyagfelhasználás	kg/fő	5	11
Vegyiszál-termelés	kg/fő	0,6	1,2
Vegyiszál-felhasználás	kg/fő	3,2	5,1

A fontosabb iparágak fejlesztése

Műtrágyaipar

Műtrágya-termelésünk az 1965. évi 263 000 tonnával szemben 1970-re 600 000 tonnára, azaz 2,3-szeresére nő. Az import káliműtrágyával együtt műtrágya felhasználásunk kereskedelmi súlyban 3,2—3,5 millió t lesz, ami holdanként több mint 3 q szántóföldi műtrágya felhasználást tesz lehetővé. Ez a mennyiség kereken 750 000 t műtrágya hatóanyagot jelent, ami 5,5 millió hektárral számolva 136 kg/hektár műtrágya felhasználást jelent. Ez megfelel a nagyadagú műtrágyázás feltételének.

Legfontosabb hatóanyag a nitrogén egy hektárra eső adagja 1970-ben lényegében egybeesik a legfejlettebb baráti országok felhasználásával.

Jelenleg mind a három nitrogénműtrágya gyárunk rekonstrukciója folyik. 1967-re befejezzük a Borsodi Vegyi Kombinát, 1968-ra pedig a Tiszai Vegyi Kombinát és a Péti Nitrogén Művek bővítését. Ezekkel a bővítésekkel mind a három nitrogén műtrágya gyárunk kapacitása 1970-re megközelíti a 200 000 t ammonia/év szintet.

1970. évi foszforműtrágya termelésünk hatóanyagban kifejezve 200 000 t lesz. A mennyiség 9/10 részét szuperfoszfátként, 1/10-ét kolafoszfát salétromsavas feltárásából származó kettős műtrágyaként állítjuk elő. A hazai termelés mellett a szükséges foszfor: nitrogén arány beállítása érdekében kész foszfortartalmú műtrágyát és foszforitlisztet is importálunk.

Műanyagipar

1970-re hazai termelésből 95—100 000 t műanyag gyártását irányozzuk elő. A népgazdaság műanyagigénye ennél is nagyobb, kb. 140—150 000 tonnát tesz ki. A hiány fedezésére a baráti országokkal 25 000 t műanyag importját egyeztettük. Emellett nem szocialista országokból származó importra is szükség van. Így pl. poli-sztirol szükségletünk jó részét, a poliuretán alapanyagát tőkés országokból kell importálni.

A már működő üzemek bővítéseként 1969-ben a Borsodi Vegyi Kombinátban helyezünk üzembe egy 24 000 t/év kapacitású PVC és a Tiszai Vegyi Kombinátban 24 000 t/év kapacitású poli-etilén üzemet. A két alapvető fontosságú műanyag mellett néhány kisebb volumenű műanyagból is belföldi termelésből biztosítjuk az ellátást epoxi-gyanta, poli-metilmetakrilát, karboximetil-cellulóz, üvegszállal erősített poliészter, különféle lakkgyanták). Egyes műanyagféleségekből exportot is tervezünk (PVC, aminoplaszt, préspor, ioncserélő gyanták).

Néhány nagyfontosságú műanyagból, mint pl. a poli-stirol, továbbra is importból kell fedezni szükségletünket. A műanyagipar fejlesztésével egyidejűleg megoldjuk a hőre lágyuló műanyagok korszerű feldolgozását is. Ez év végére elkészül egy 20 000 t/év kapacitású hőre lágyuló műanyagokat feldolgozó üzem első lépcsője Debrecenben.

A műanyagipar fejlesztése szükségessé teszi, hogy a lágyítók, ezek alapanyagai és a műanyagok gyártásához szükséges segédanyagok előállítására is üzemet létesítsünk.

Vegyiszálipar

A III. ötéves terv időszakában a textilipar összesen 220 000 t vegyiszálat dolgoz fel. A jelentős vegyiszál igény viszonylag kis részét tudjuk

csak a baráti szocialista országokból biztosítani. Textiliparunk import alapanyag igénye tőkés deviza-mérlegünk egyik legjelentősebb tétele.

A III. ötéves terv időszakában a tőkés anyag import értékének több mint $^1/_3$ részét a textilipari szálasanyagok importja, melynek kb. fele vegyiszál.

1966—1970. között tőkés országokból sok tízmillió dollár értékű vegyiszál importra van szükség. Textiliparunk szálasanyag szükséglete 1970-ben 140 000 t, amelyből a vegyiszálak részaránya 37%, azaz 52 000 t.

A III. ötéves tervtörvény vegyiszálakból 1970-re 11—12 000 t termelését írja elő. E szerint tehát 40 000 t vegyiszálat, szükségletünk 80%-át importálni kell. Ez a helyzet évek óta igen nagy devizaterhet ró népgazdaságunkra. Ma már úgy ítéljük meg, minden feltétel megérett arra, hogy vegyiszál igényünk nagyobbik részét hazai termelésből fedezzük. A Szovjetunió viszkózszál gyártására alkalmas cellulózt szállít részünkre. Sőt kérésünkre olyan minőség szállítására is hajlandó, amelyből viszkózkord, illetőleg magas nedves szakítószilárdságú ún. polinózikus szálat is gyárthatunk.

A poliamid szálak hazai fejlesztését ma már nem korlátozza nyersanyaghiány hazánkban. A Borsodi Vegyi Kombinátban 1966-ban sikeresen üzembe helyeztük a kaprolaktám üzemet. Ami a többi szintetikus szálak nyersanyagát illeti a helyzet szintén kedvező. Itt elsősorban a poliakrilnitril és a poliészter szálak alapanyagáról van szó. Mindkét alapanyag előállítására kedvező hazai adottsággal rendelkezünk és úgy ítéljük meg, hogy a negyedik ötéves tervben az akrilnitril és a dimetiltereftalát gyártását is meg kell valósítanunk. A III. ötéves tervben azonban a szükségletek alacsony volta, a kis kapacitások, de anyagi eszközök hiányában is ezen üzemek hazai megvalósítása még korai volna. Mindkét esetben keressük a nemzetközi együttműködés lehetőségét.

Vegyiszál iparunk további fejlesztésére a III. ötéves tervben újabb poliamid selyem üzemet építünk 2000 t/év, valamint polipropilén vágottszál üzemet 2500 t/év kapacitással. Ezen üzemeken kívül a tervperiódus alatt megkezdjük a poliakrilnitril, poli-észter, viszkózkord és polinózikus viszkóz vágottszál üzemek építését. E beruházások révén 1972—73-ra vegyiszál termelésünk eléri a 40 000 t/év szintet.

Gyógyszeripar

Gyógyszeriparunk a III. ötéves terv idején 50—55%-kal növeli termelését. 1970-re több mint 5 milliárd Ft értékű gyógyszert állítunk elő.

Gyógyszeriparunk feladatait a belföldi ellátás, a szovjet—magyar gyógyszer egyezmény, a baráti, valamint a tőkés országokba irányuló export feladatok szabják meg.

A belföldi gyógyszer-ellátás 35%-kal, a szocialista export 40%-kal és a tőkés export szállítás 60%-kal növekszik.

Tovább folytatjuk a budapesti gyógyszergyárak rekonstrukcióját, úgyhogy azok zöme be is fejeződjék és 1970 után már csak a Chinoin-gyár rekonstrukciójának befejezése marad hátra.

Igen fontos feladatunk a gyógyszeripar közbensőtermék gyártásának bővítése. Ennek elősegítésére új üzemeket építünk. Az Alkaloida Gyógyszerárugyárban a szintetikus gyógyszerek gyártását honosítjuk meg.

Gyógyszeriparunk igen fontos feladata a gyógynövény kutatás jobb megszervezése. Ez évtől kezdve a Gyógynövény Kutató Intézet a gyógyszeripar keretében működik tovább. A mezőgazdasággal a közös anyagi érdekeltségen nyugvó jó kapcsolatot kell kiépíteni a gyógyszeripar jobb gyógynövény ellátása érdekében.

Gyógyszeriparunk jelenlegi helyzete a farmakológiai és a klinikofarmakológiai kutatás még jobb megszervezését igényli.

Gumiipar

A gumiiparra a III. ötéves terv idején a korábbi évektől jelentősen eltérő nagy feladatok várnak. Az automobilizmus térhódításával a gumiabroncsok iránt, a gép- és járműipar fejlődésével, a műszaki gumicikkek iránt, a turizmus térhódítása következtében a camping-árukért igen nagy kereslet mutatkozik. E nagy igény-növekedés kielégítése a régi gyárakból már nem lehetséges. Szegeden és Nyíregyházán új könnyűgumi, műszaki gumiáru és gumiabroncs üzemek építéséhez fogunk hozzá.

Legfontosabb tennivalónk a növekvő abroncsigények kielégítése.

Ebben az évben pl. 700 000 db személy- és teherabroncsot gyártunk, ugyanakkor ehhez még 250 000 db-ot importálunk, nem is szólva a járművekkel együtt behozott abroncsokról.

1970. évi személy- és tehergépkocsiabroncs gyártásunk 850 000 db lesz. A lefutott abroncsok felújítása és a minőség tovább javítása révén kb. 1 millió darabos termelési fedezettel rendelkezünk. Ezzel szemben az igények 1,4 millió db-ra nőnek. A hiány felét tudjuk csak biztos importtal fedezni.

Az elmondott számokból is látható, hogy a következő években a gumiabroncs ellátás terén feszültség jelentkezik.

Az Országos Gumiipari Vállalat szegedi Emergé gyáregysége műszaki gumi termelését 30 000 t/évre növeljük. Ugyanitt 1969-ben elkezdjük egy 1,5 millió db/év kapacitású személy- és teherabroncs gyár építését. A teherköpeny gyár építése azonban a IV. ötéves terv időszakára húzódik át.

Két abroncs körfutózó üzemet, valamint hulladékgumi regeneráló üzemet építünk. Ezeken kívül befejezzük a budapesti üzemek rekonstrukcióját is.

Néhány vegyipari alapanyag

Műanyag felhasználásunk jelentős emelkedése szükségesé teszi egyes fontosabb lágyító komponensek gyártását. Így a III. ötéves terv idején 20 000 t/év kapacitású oktilalkohol üzemet építünk meg olefin tartalmú krakkbenzin alapon hazailag kidolgozott technológiával.

A Borsodi Vegyi Kombinátban részben a metán parciális oxidációjakor keletkező szintézisgáz felhasználásával 70 000 t/év teljesítményű metilalkohol üzem építését valósítjuk meg.

A növekvő kénsav-igény fedezésére baráti importból beszerezhető pirit nyersanyag felhasználásával új nagyteljesítményű kénsavgyárat létesítünk.

Első olefin üzemünk a Tiszai Vegyi Kombinátban 1969-ben lép üzembe. Az etilént polietilén gyártására, a propilént a későbbiekben valószínűleg izo-propilalkohol előállítására használjuk fel.

1968-ban üzembelépő második plattforming üzemünk lehetővé teszi, hogy petrolkémiai alapon megindítsuk az aromás vegyületek gyártását is. Így a tervszakasz végére benzol szükségletünk $^2/_3$ részét hazai termelésből tudjuk fedezni.

Bővítjük lakk- és festékiparunkat, porfestékekkel együtt mintegy 20 000 t/év kapacitással. szintetikus mosószerhatóanyag termelésünket közel háromszorosára növeljük.

Eredményeink és további célkitűzések

Népgazdaságunk nagy erőfeszítéseket tesz a mezőgazdaság kemizálásáért. Az 1950—70 közötti 20 évben a vegyipari beruházások $^1/_3$ része mintegy 12 milliárd Ft a mezőgazdság kemizálását szolgálja. 1970-re a mezőgazdaság termelési anyagköltségének kb. 25%-át a vegyitermékek teszik ki. A mezőgazdaság kemizálásának eredményeképpen a terméshozamok is jelentősen növekedtek. Az 1965—70 közötti 15 milliárd Ft-ot kitevő mezőgazdasági termés-növekedés mintegy $^2/_3$ részét a mezőgazdaság kemizálása révén érjük el.

1970-re műanyag szükségletünk mintegy $^3/_4$ részét hazai termelésből fedezzük. Az alapvető műanyagféleségekből önellátók leszünk, bár sok fontos műanyagot még importálni fogunk.

1970-re az előirányzott jelentős erőfeszítések ellenére is, vegyiszálakból tulajdonképpen ellátatlanok leszünk. Szükségleteinknek csak 23%-át tudjuk hazai termelésből kielégíteni. Textiliparunk vegyiszál igényét lényegében csak a következő 5 éves tervben tudjuk majd hazai termelésből biztosítani.

Megoldandó feladat gumiiparunk nyersanyag ellátása. Jelenleg gumiiparunk teljes import nyersanyaggal dolgozik. Import a természetes- és szintetikus kaucsuk, a kordfonal és a korom is. Gumiiparunk nyersanyagellátása a vegyiszálakhoz hasonlóan több tíz millió dolláros deviza terhet ró népgazdaságunkra a III. ötéves terv éveiben.

1970. évi kaucsuk igényünk 42 000, 1975. évi pedig 60—65 000 t lesz. Gumiipari kordfonal szükségletünk a jövőben évi 10 000 t nagyságú. Ezek az igények már biztosítják, hogy a körülményeink között gazdaságos méretű szintetikus kaucsuk és kord üzemet létesítsünk. A hazai eredményes szénhidrogénkutatás lehetővé teszi, hogy a szintetikus kaucsuk nyersanyagát földgázból biztosítsuk. Az eddig elvégzett előkészítő munka alapján úgy látjuk, hogy minden lehetőségünk megvan poliizoprén kaucsuk gyártásának hazai megvalósítására.

Tovább kell folytatni elképzeléseink kidolgozását a petrolkémiai ipar további kiépítésére. A gyorsan növekvő műanyag-, ecetsav-, etilénoxid-, etilénglikol-, diklóretán-, polietilén-, polipropilén-, akrilnitril- stb. igények indokolják új nagy méretű olefin üzem létesítését. Már most igen komolyan foglalkozni kell ilyen nagy üzem tervezésének előkészítésével és a következő években annak építéséhez is hozzá kell fogni.

SUMMARY

Hungary's chemical industry displays a greater expansion in the second Five-Year Plan than in the preceding fifteen years. As a result of the 14.2 thousand million forints investment 16 per cent of the whole industrial investment) its production nearly doubled and its participation in the production of state-owned industry rised from 8.3 per cent to 9.6 per cent during the plan period. In spite of this expension the Hungarian chemical industry cannot meet but two thirds of home demands.

The third Five-Year Plan is a continuation of our efforts, the foundations of which have been laid down in the past five years. Thus the main target of developement is invariably an increase of production of fertilizers and agricultural chemicals, plastics and synthetic fibres. The development of the production of the chemical industry in the plan period will come close to twice the average development of industrial production and its participation will rise to 11 per cent. By the investment of 21.5 thousand million forints appropriated we expend 18 per cent of industrial investments on the developement of our chemical industry. The 1970 production of the main branches of the chemical industry amounts to 600 thousand metric tons of fertilizers (agents); 100 thousand metric tons of plastics; 12 thousand metric tons of synthetic fibres.

РЕЗЮМЕ

В период II-й пятилетки венгерская химическая промышленность развилась больше чем в предыдущие 15 лет. В результате инвестированных 14,2 млрд. фор. (16% промышленных капиталовложений), производство химической промышленность увеличилось почти в два раза и доля ее в государственном промышленном производстве повысилась за эти годы с 8,3% до 9,6%. Несмотря на ее развитие, венгерская химическая промышленность в состоянии снабжать только 2/3 отечественной потребности.

Третяя пятилетка является продолжением тех стремлений, основы которых были положены в прошедшие 5 лет. Таким образом основными целями развития остается неизменно повышение производства минеральных удобрений и ядохимикатов, пластмасс и химических волокон. В плановый период развитие производства химической промышленности будет увеличено почти в два раза по сравнению со средним развитием промышленного производства в целом и доля его повысится до 11%. Предусмотренными капиталовложениями в сумме 21,5 миллиардов фор. будет затрачено 18% промышленных капиталовложений на развитие химической промышленности. Производство важнейших отраслей составит в 1970 году 600 тыс. тонн минеральных удобрений в пересчете на активное вещество, 100 тыс. тонн, пластических масс, и 12 тыс. тонн химических волокон.

Katalitikus nagynyomású impulzus-mikroreaktor*

STEINGASZNER PÁL** — PINES HERMAN***

Emmett és munkatársai [1, 2] dolgozták ki a katalitikus reakciók kis méretarányokban, néhány mikroliternyi anyagmennyiség felhasználásával történő vizsgálatára alkalmas mikroreaktoros impulzustechnikát. Kisméretű, néhány tized gramm katalizátor befogadására alkalmas mikroreaktoron átvezetett inert gázatmoszférába, amely egyúttal a reaktorhoz közvetlenül kapcsolt gázkromatográf vivőgázául szolgál, kapilláris mikrofecskendővel vagy szondával bejuttatott reaktáns a katalizátorrétegen áthaladva reagál, a reakciótermékeket a vivőgázáram a kromatográfba öblíti át, amely azután a reakciótermék összetételét rövid idővel a befecskendezés után a diagrampapíron mennyiségileg kiértékelhető csúcsok formájában ábrázolja.

Az eddig publikát mikroreaktor-leírásokból kitűnik, hogy ezeket a berendezéseket csak atmoszférikus nyomáson, esetleg néhány atmoszféra túlnyomáson végbemenő reakciók vizsgálatára lehet használni. A katalitikus reakciók igen jelentős hányada azonban olyan, hogy többféle párhuzamos reakció végbemenetelére van lehetőség és ezeket a nyomás különböző mértékben befolyásolhatja, ezért az ilyen típusú reakciók tanulmányozására a közel atmoszferikus nyomáson működtethető Emmett-féle mikroreaktor nem minden esetben alkalmas eszköz.

Közleményünkben olyan impulzus mikroraktort ismertetünk, amely 100 atm nyomásig használható.

Impulzusreaktoros kísérletek elvi nehézségei és kiküszöbölésük mélyhűtéses csapdázással

Kromatográffal összekötött nagynyomású impulzusmikroreaktorokkal kapcsolatban a technikai nehézségek (nyomásálló berendezés építése, a reaktánsoknak a nyomás alatt álló reaktorba való bevitele, a nyomás szabályozása stb.) mellett a legfőbb probléma analitikai jellegű: a reaktorba lökésszerűen injektált reaktánsból a katalizátoron keletkező reakciótermékek nem egyszerre, hanem fokozatosan távoznak, amit részben a folyékony reaktánsok fokozatosan végbemenő elpárolgása, részben a reakciótermékek axiális keveredése, részben pedig a katalizátorra szorbeálódott reaktánsok és reakciótermékek fokozatos deszorbeálódása okoz; mindezeket a hatásokat tovább rontja a nyomás. Ezek következtében a kromatográfba nem egyszerre érkeznek a reakciótermékek, hanem elnyújtott Gauss-görbe szerűen és ez a kromatográfiás elválasztást nagyon megnehezíti, sőt olykor lehetetlenné teszi. E kedvezőtlen hatást részben legalábbis ki lehetne küszöbölni, ha nagy hosszúság: átmérőarányú csőreaktort, pl. kapilláris reaktort alkalmaznánk, amelyben a reaktáns és a reakciótermékek dugattyúszerű áramlásra volnának kényszerítve. Eltekintve attól, hogy a cső (kapilláris) reaktor alkalmazása sem küszöbölné ki a katalizátoron végbemenő szorpció késleltető hatását, olyan esetekben amikor a vivőgáz is reakcióparnerként részt vesz a reakcióban (pl. hidrogénezési reakció esetében hidrogén vivőgázt alkalmazva) éppen arról kell gondoskodni, hogy a bevitt reaktáns gőzei alaposan összekeveredjenek a vivőgázárammal és így a hidrogén kellő parciális nyomással legyen jelen a katalizátorra érkező gőz-gáz elegyben.

Az egymásnak ellentmondó követelmények csak speciális analitikai technika kidolgozásával voltak kielégíthetők. Ez abból áll, hogy a reaktorból kilépő reakciótermékeket a kromatográfiás oszlop első, kb. 30 cm-es szakaszában cseppfolyós nitrogénnel kifagyasztjuk és amikor a reaktorból már valamennyi reakciótermék eltávozott, a mélyhűtést megszüntetve programozott hőmérsékletű kromatográfiás analízist hajtunk végre.

Az alacsony hőmérsékletű kifagysztás azon kívül, hogy analitikai szempontból lehetővé teszi az impulzustechnika nagyobb nyomáson történő alkalmazását, nagymértékben megjavítja az alacsony forráspontú szénhidrogén-gázok elválasztását. Ennek az a magyarázata, hogy a cseppfolyós nitrogén hőfokára lehűtött oszlopszakaszban lecsapódott komponensek a hűtés megszüntetésével, illetve az alatt az idő alatt, amíg ez az oszloprész szobahőmérsékletre melegszik, mintegy frakcionált lepárlási körülményeknek vannak kitéve, ami a kromatográfiás elválasztást jelentős mértékben fokozza.

A mélyhűtéses csapdázás további alkalmazási területei

A csapdás technikának több más érdekes alkalmazási lehetősége is van: így például segítségével vizsgálhatók a katalizátorok előkezelésénél és regenerálásánál végbemenő kémiai folyamatok. Egy másik érdekes alkalmazása preparatív: ismeretes, hogy a kromatográfokkal preparatív szétválasztást is lehet végezni úgy, hogy a kipreparálandó komponensnek megfelelő csúcs jelentkezésekor a kromatográfból távozó gázt mélyhűtött szedőbe vezetjük, ahol ez a komponens cseppfolyósodik. Analitikai kromatográfokat preparatív célra általában nem alkalmaznak, mert igen kicsi az egy menetben jó hatásfokkal szétválasztható anyag mennyisége és ezért, különösen, ha a kipreparálandó komponens csak néhány százalékát teszi ki

* A közlemény Steingartner Pálnak 1964—1965-ben a Northwestern University-n (Evanston, Illinois, USA) a Ford Alapítvány támogatásával végzett kutatómunkájának egyik részét ismerteti.

** Nagynyomású Kísérleti Intézet, Budapest.

*** Northwestern University, Evanston, Illinois, USA.

a teljes elegynek, igen fáradságos és hosszantartó dolog lenne, ha mérhető mennyiségű anyagot akarnánk összegyűjteni. Ugyanez a megállapítás érvényes természetesen arra az esetre is, ha a mikroreaktorral kapcsolt analitikai kromatográffal például több, egymás után következő kísérleti menet termékéből akarnánk egy komponenst kipreparálni. Munkánk során azonban azt tapasztaltuk, hogy mélyhűtéses csapdázással az analitikai kromatográf kapacitása 10—100-szorosra növelhető és így lehetségessé vált, hogy a mikroreaktorban keletkezett reakciótermékek bármelyik komponensét az analitikai kromatografáló oszloppal preparatíve is kiválaszthassuk.

A berendezés szerkezete

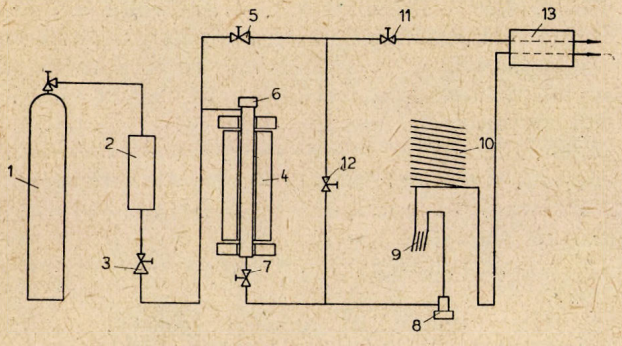
A berendezés elvi kapcsolása az 1. ábrán látható. A vivőgáz az *1* jelű palackból a *2* jelű gáztisztító berendezésen (pl. hidrogén esetén Deoxo-egységen és molekulaszita-töltetű szárítón) át a *3* jelű kézi állítású, rugóterhelésű nyomásszabályozóba áramlik. Itt állítjuk be a reaktor nyomását. A gáz innen részben a mikroreaktorba *(4)* részben egy második nyomásszabályozóba *(5)* áramlik. A mikroreaktoron átáramló gázba a reaktor tetején levő injekciós fejen át *(6)* lehet a reaktánsokat juttatni. A mikroreaktorban keletkezett termékeket a vivőgázzal együtt a mikroreaktor aljára szerelt precíziós szeleppel *(7)* expandáltatjuk a kromatográf eredeti injekciós fejébe *(8)*. Ezzel a szeleppel állítjuk be a reaktoron áthaladó vivőgáz mennyiségét. Az anyag ezután a kromatográfiás oszlop első szakaszából kialakított *9* jelű kifagyasztó részébe áramlik, innen a *10* jelű kromatográfiás oszlopba. A programozott fűtésű koromatografáló oszlopból távozó anyagáram a detektorcellába *(13)* áramlik.

Az *5* jelű nyomásszabályozó után a gázáram újra két ágra oszlik: egyik részét a *11* jelű szabályozó szelepen át a detektor cella referencia-ágába vezetjük. A másik részét a *12* jelű szelepen át a reaktor után, a kromatográf elé lehet vezetni. Ez a kapcsolás módot ad arra, hogy a reaktorban ugyanazzal a katalizátor-töltettel különböző kontaktidejű kísérleteket bonyolíthassunk le anélkül, hogy a kromatografálás körülményeit — elsősorban a vivőgázsebességet — meg kellene változtatnunk: ha u.i. a reaktoron átáramló gáz mennyiségét csökkentjük, azaz a reaktorban a gáz tartózkodási idejét növeljük, a csökkentett gázmennyiséget a *12* szeleppel a reaktorból kilépő anyaghoz hozzákevert vivőgázzal pótolni lehet.

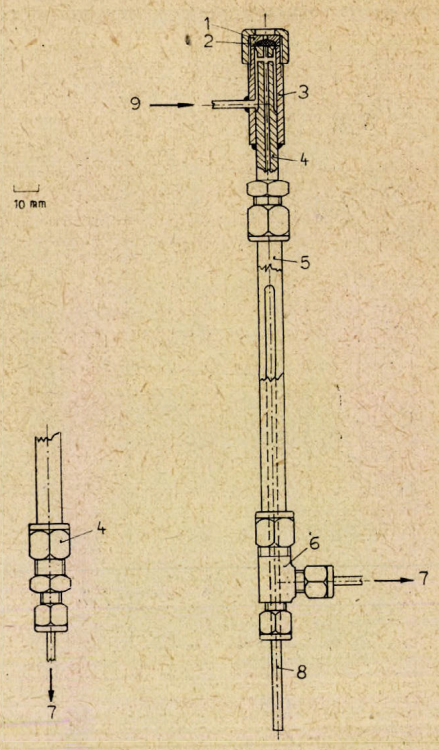
A gázkromatográfból kilépő gázáram sebességét szappanbuborékos gázmennyiségmérő segítségével lehet beállítani.

A berendezés részei

A *mikroreaktor* 150 mm hosszú saválló acélcsőből készült. Két különböző méretű reaktort építettünk: 3/8″ és 1/4″ névleges külső átmérővel, mindkettő 0,8 mm falvastagságú volt.



1. ábra. Impulzus-mikroreaktor rendszer kapcsolási vázlata



2. ábra Mikroreaktor

1. Szilikongumikorong foglalata. 2. Szilikongumikorong. 3. Hüvely. 4. Swagelok redukáló idomdarab. 5. Reaktor. 6. Swagelok „T" darab. 7. Nyomáscsökkentő precíziós szelep. 8. Termoelem védőcső. 9. Hidrogén-bevezetés

A bevezető csatlakozó idomot egy Swagelok-gyártmányú (Crawford Fitting Comp., Cleveland, Ohio, USA) csatlakozódarabból alakítottuk ki a 2. ábra szerint. A csatlakozó darab tetejére hegesztett menetes részre csavart hollandi anya szorítja le a szilikongumi korongot magába foglaló, 1 mm átmérőjű injekciós nyílással ellátott és belül enyhén kúposra kiképzett saválló acélból készült foglalatot. A kis nyílás megakadályozza, hogy a szilikongumi korongot a nyomás átszakítsa, a kúpos kialakítás pedig lehetővé teszi, hogy a gumilemezkét akár százszor is át lehessen szúrni a mikrofecskendő tűjével anélkül, hogy tömítetlenség lépne fel. A szilikongumi korong megolvadását komprimált levegősugárral való hűtéssel akadályozzuk meg.

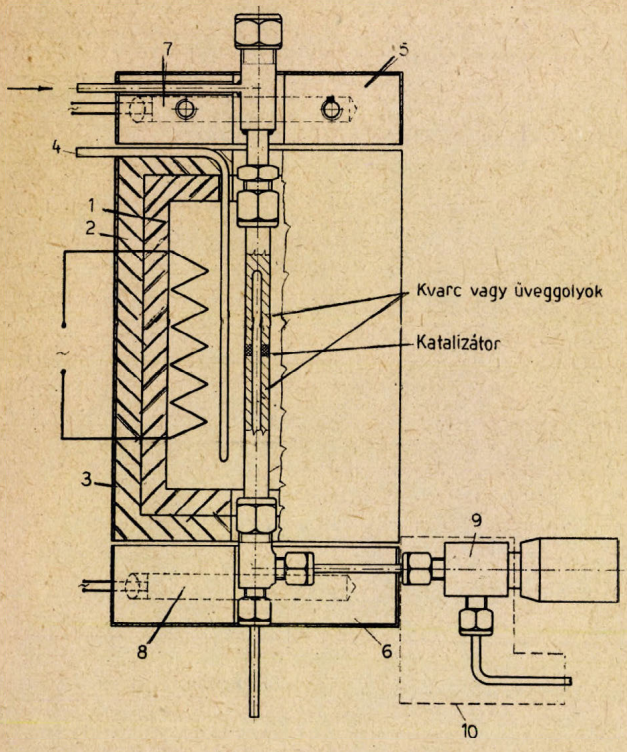
A reaktáns befecskendezésére Hamilton (Hamilton Company, Whittiers, Calif. USA) gyártmányú 1705N-jelű 50 mikroliter kapacitású, Teflon-végződésű dugatytyúval ellátott mikrofecskendőt használunk. Ezzel kézi erővel könnyűszerrel lehet akár 100 atm nyomás ellenében is a reaktánsokat veszteségmentesen a reaktorba fecskendezni.

A kivezető csatlakozó darab Swagelok gyártmányú standard redukáló idom; alsó 1/8″ névleges átmérőjű része 0,5 mm nyílású kézi állítású precíziós mikroszelepen át (Whitey Research Tool Comp., Oakland, California, USA) 1/8″ névleges átmérőjű saválló kapillárisvezetékkel csatlakozik a gázkromatográfhoz. A szelep tömszelencéjét levegősugárral hűtjük.

Mindkét reaktorhoz olyan kivezető csatlakozó T-darabot is készítettünk, amely a reaktor belsejébe nyúló termoelem védőcső alkalmazását is lehetővé teszi. A hőelem védőcső 1/8″ névleges átmérőjű vékonyfalú saválló acélcső, amelynek egyik vége be van hegesztve.

A reaktor hőmérsékletét a falra kívülről ráhegesztett 1/8″ átmérőjű védőcsőben elhelyezett termoelemmel is lehet mérni.

A reaktor hevítőkemencéje (3. ábra) két félkörös hevítőelemből *(1)* készült (50 000 Series, Lindberg Heavy-Duty, Watertown, Wisc., USA), azbesztcement hőszigetelésű *(2)*, kívülről saválló lemezburkolat *(3)* védi. A kemence két felét csuklós pántok kötik össze. Az



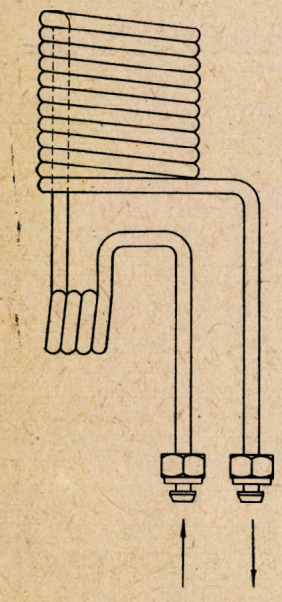
3. ábra. Mikroreaktor és hevítőkemence

egyik hevítőelem előtt 1/8″ átmérőjű saválló acélcső *(4)* van, amely a kemence hőmérsékletszabályozó műszerének érzékelő hőelemét tartalmazza.

A bevezető és kivezető idomdarabokat saválló acéltömbök *(5* és *6)* veszik körül, amelyeket 1—1 700 W-os fűtőpatron (Watlaw Firerod Heater, Kelburn Engineering Comp., Chicago, Ill., USA) *(7* és *8)* hevít.

A reaktor aljára szerelt precíziós szelepet *(9)* és az innen a kromatográfba vezető 1/8″ átmérőjű kapillárist rátekercselt fűtőszalag *(10)* hevíti.

A reaktor hőmérsékletét Honeywell Brown Pyrovane (Honeywell, Philadelphia, Pa., USA) ki-be kapcsolásos hőmérsékletszabályozóval, a bevezető és kivezető darabot, valamint a precíziós szelepet és a reaktorból a kromatográfba vezető 1/8″-os vezeték szalagfűtőtestet kézi állítású Variac autotranszformátorral (The Superior Electric Comp., Bristol, Connecticut, USA) szabályozzuk.



4. ábra. Hűtőcsapdával kombinált kromatográfiás oszlop

A hőmérsékletet vas-konstantán termoelemekkel, hordozható kézileolvasóval (Leeds and Northrup Co., Philadelphia, Pa., USA) mérjük.

A reaktorból távozó termékek elemzésére F&M gyártmányú „Model 300" típusú programozott fűtésű gázkromatográfot használunk (F&M Scientific Corporation, Avondale, Pa., USA).

A kromatográfiás oszlop első kb. 30 cm-es szakaszát 30 mm külső átmérőjű 3—4 menetes csőkígyóvá tekercseltük (4. ábra). A reaktánsnak a reaktorba való befecskendezése előtt ezt a kis csőkígyót cseppfolyós nitrogénnel töltött Dewar-edénybe merítjük; ilyen körülmények között e szakaszban valamennyi, a metánnál magasabb forráspontú vegyület teljes egészében, a metán pedig részlegesen kondenzálódik.

Impulzus-kísérlet végrehajtása

A reaktorba 10—200 mg katalizátort töltünk, és a reaktort összeszereljük, majd gáz nyomáspróbát végzünk (legegyszerűbben úgy, hogy a reaktort egy vödör vízbe mártjuk) ez után a reaktort a hevítőkemencébe szereljük. A katalizátor előkezelés elvégzése után a reaktorban és a kromatográfban a megfelelő nyomást, áramlási sebességet és hőmérsékletet beállítjuk, majd a körülmények állandósulása után a kromatográfiás oszlopot préslégárammal szobahőmérsékletre, az oszlop csapdának kialakított részét cseppfolyós nitrogénnel lehűtjük. A reaktorba 5—50 mikroliternyi anyagot injektálunk, majd 4—10 percig várunk, hogy a reaktorból valamennyi termék eltávozzon. A várakozás időtartamát kísérleti úton előre megállapítjuk. A cseppfolyós nitrogénes hűtést ezután megszüntetve a mélyhűtött csőrész néhány perc alatt felmelegszik a szobalevegő hőfokára. Eközben a C_1—C_4 szénhidrogéngázok igen jó elválasztással egymás után megjelennek. Ezután a kromatográfiás oszlop programozott fűtését bekapcsolva a magasabb hőmérsékleten forró anyagok jellegük, forráspontjuk és az alkalmazott kromatográfiás oszloptöltetnek megfelelő sorrendben csúcsok formájában jelennek meg.

Preparatív kísérletek esetében úgy járunk el, hogy a csapdaszakaszt cseppfolyós nitrogénnel lehűtve az említett reaktáns mennyiség 10—100-szorosát — több kisebb adagban — injektáljuk a reaktorba anélkül, hogy a hűtést megszüntetnénk. Az injektálások befejezése után már a leírt lépéseket hajtjuk végre (mélyhűtés megszüntetése stb.) és a megfelelő frakció megjelenésekor cseppfolyós nitrogénnel hűtött szedőedénybe ezt a komponenst felfogjuk. Így például egy ¼″ átmérőjű analitikai kromatográfiás oszlopban, amelybe 2—20 mikroliternyi anyagot lehet rendes körülmények között befecskendezni, sikerült a mikroreaktorban 500 mikroliter reaktáns átalakulása során keletkezett komponenseket igen nagy tisztaságban jó hatásfokkal olyan mennyiségben elkülöníteni, hogy a mintákból törésmutató, fajsúly-, NMR stb. vizsgálatokat el lehetett végezni. Természetesen ez a preparatív metodika nemcsak reaktorban keletkezett elegyek közvetlen feldolgozására, hanem mint önálló preparatív módszer, tetszés szerinti elegyek preparatív szétválasztására is értelemszerűen alkalmazható.

Ha preparálásra nincsen szükség, egy-egy reakcióparaméter kombinációnál keletkező termékek összetételének megállapítása 15—40 percet

vesz igénybe, amely időbe valamennyi művelet időszükséglete beleértendő. 0%- és közel 100%-os konverzió határok között végzett kísérletek reprodukálhatósága a komponenseknek a reaktánssal együtt befecskendezett, de a reakcióban részt nem vevő jelző (vonatkozási) komponens csúcsterületéhez viszonyított csúcsterületei alapján számítva általában $\pm 1{,}5\%$, vagy ennél is jobb.

IRODALOM

[1] *Kokes—Tobin—Emmett:* J. Am. Chem. Soc. *77*, 5860 (1955).
[2] *Hall—Emmett:* J. Am. Chem. Soc. *79*, 2091 (1957).

РЕЗЮМЕ

Разработан простой химический импульсный микрореактор, применяемый при давлении до 100 атм, к которому присоединен газовый хроматограф для анализа продуктов реакции. Трудности, связанные с анализом продуктов при помощи газового хроматографа' были преодолены после установления специального вымораживателя между микрореактором и хроматографом. Такой прием позволяет увеличить ёмкость и разделяющую способность газовых хроматографов в сотни раз, поэтому хроматографы с вымораживателем могут быть применены не только в системах с микрореактором, но и без последнего, как самостоятельный метод для испытаний.

SUMMARY

A catalytic pressure-pulse microreactor to withstand pressures up to 100 atm was developed. The microreactor was attached to a gas chromatograph. The analytical problems were solved by developing a low-temperature trapping procedure. This procedure, which also increased the capacity of gas chromatographs by a factor of about 100, made it possible to carry out microscale preparative separation of the individual components present in the reaction mixture emerging from the microreactor.

„HUNGÁRIA" MŰANYAGFELDOLGOZÓ VÁLLALAT

BUDAPEST, XXII., NAGYTÉTÉNYI ÚT 216. TELEFON: *469—910, — 457—928

Poli-(vinil-klorid) termékek:

Lágyítómentes csövek és kötőidomok ipari és építőipari célokra
Mezőgazdasági öntözőcsövek gyorskapcsolású fejekkel
Lágy csövek különböző műszaki felhasználásra
Építőipari profilszalagok, redőnylécek
Keménylemezek préselt és extrudált kivitelben
Hullámlemezek védőtetők céljára
Padlóburkoló lemezek egy- és kétrétegű kivitelben
Granulátumok továbbfeldolgozásra
Fóliák átlátszó és színezékkel fedett kivitelben
Lemezek és fóliák vákuumformázási célokra
Vákuumformázott csomagolóeszközök
Szellőzőkürtők az építőipar részére

Poli-etilén termékek:

Fóliák csomagolási és szigetelési célokra
Csövek ipari és mezőgazdasági felhasználásra
Fröccsöntött és fúvott ipari és háztartási cikkek, valamint csomagolóeszközök

Poli-sztirol termékek:

Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
„Hungarocell" hő- és hangszigetelő keményhab
Ütésálló lemezek vákuumformázási, ipari célokra

Poli-propilén termékek:

Fóliák szigetelési célokra
Csövek az ipar és mezőgazdaság részére
Fröccsöntött ipari és háztartási cikkek

Egyéb:

Vizes diszperziós alapú műanyag ragasztók

Felhasználásra vonatkozó szaktanácsadással a vállalat Műszaki Tanácsadó Szolgálata az érdeklődők rendelkezésére áll.

A termodinamika dinamizálása I.
A nulladik főtétel általánosítása

SZOLCSÁNYI PÁL*

Josiah Willard Gibbs a termosztatikai állapotfelület megalkotásával rendszerré tette ugyan a termodinamika akkor ismert anyagát, egyúttal azonban be is fagyasztotta a differenciálgeometriai apparátussal leírható sztatikai függvénykapcsolatok matematikájába.

Gibbs munkái közel egy évszázaddal ezelőtt láttak napvilágot és azt mondhatjuk, hogy ma is és ezután is az ő gondolata az, amire a termosztatikában építeni lehet. E mellett azonban kitűnt, hogy az idő, mely nem szerepel ebben a „termodinamikában", gyakorlati szempontból nézve is sokkal nagyobb szerepet játszik, mint gondoltuk volna, úgyhogy szerepét tovább már aligha hallgathatjuk el.

Ennek a gondolatnak a jegyében szeretnénk a figyelmet a termodinamika dinamikai értelmezése felé fordítani, remélvén, hogy ezzel különösen a gyakorlati gondolkodású szakemberek ilyen irányú igényeinek kielégítésén fáradoztunk.

Az úgynevezett állapotjelzők és összefüggéseik kétségtelenül gyakorlatilag csaknem áttekinthetetlen rendszert képeznek, mely a szakkönyvekben és az előadásokban is inkább csak a matematika nyelvén kerül közlésre. Nos, anélkül, hogy a matematika szerepét itt csökkenteni kívánnánk, meg szeretnénk mutatni a matematikai leírás alapját alkotó tapasztalati anyagot is. Ezt modellek segítségével fogjuk megtenni.

Egészen az alapvető ismeretek tárgyalásáig felesleges lemennünk, e tekintetben az olvasót a szakirodalom tanulmányozására kérjük. Fejtegetéseink megírásánál az [1, 2, 3] modern felfogásban megírt munkákat használtuk kézikönyvként.

Állapotjelzők

A szükséges alapismeretek rövid felelevenítéseképpen tekintsünk egy termodinamikai rendszert, *amely egyensúlyi állapotban van.* Az egyensúlyt a tulajdonságok *időbeli és térbeli* állandóságával jellemezzük. Rendszerünk legyen *elszigetelt*, azaz *önmagában* tekintsük, *tulajdonságainak kimérése után* (*sztatikus* rendszer). Az elszigetelt rendszer fala nem áteresztő semmilyen mennyiségre nézve sem.

Az ilyen rendszer *belső energiájáról* azt tudjuk, hogy bizonyos más tulajdonságok függvénye. Hogy milyen tulajdonságokról van szó, az attól függ, milyen szempontból vizsgáljuk. *Itt az elektromos tulajdonságokat figyelmen kívül hagyjuk.* Így azt találjuk, hogy rendszerünk *Gibbs* szerint a következő függvénnyel írható le:

$$U = U(V, S, N_i); \qquad i = 1, 2, \ldots, k \qquad (1)$$

ahol U a belső energia, V a térfogat, S az entrópia, N_i az i-ik kémiai komponens tömege. A változókból látszik az előbbieken kívül még az is, hogy a *térfogati munkán kívül más mechanikai munka nem szerepel.*

Állapotfelület

Az (1) szerinti k+2 független változós függvény *geometriailag* egy *állapotfelülettel* reprezentálható, mely a tapasztalat szerint *folytonos* és *mindenütt differenciálható.*

Az állapotfelület jellemzése egyszerű kifejezéssel *differenciális formában* történik:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial S} dS + \Sigma \frac{\partial U}{\partial N_i} dN_i \qquad (2)$$

A parciális deriváltaknak fontos *fizikai jelentései* vannak. Ezekkel írta fel *Gibbs* az ún. *fundamentális egyenletet*:

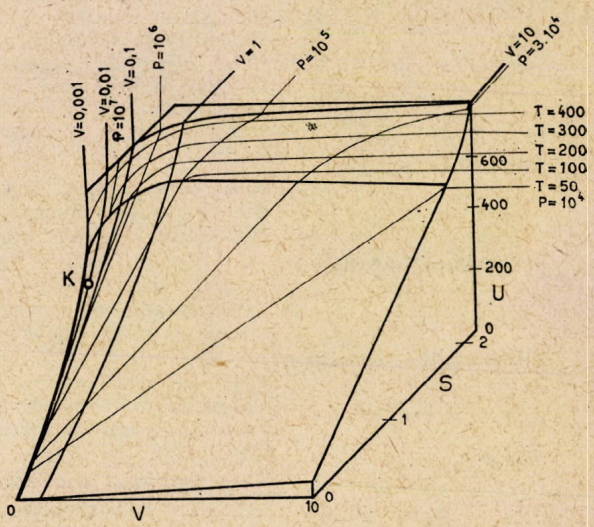
$$dU = -P dV + T dS + \Sigma \mu_i dN_i \qquad (3)$$

Ahol P a nyomás, T a hőmérséklet, μ_i az i-ik komponens kémiai potenciálja. Az egyenlet így egy *egyensúlyi állapotváltozást* reprezentál. Hogy milyen értelemben lehet *egyensúlyi állapotváltozásról* beszélni, azt a későbbiekben világítjuk meg. A változások értéke *független az úttól*, melyen a változás végbement, az állapotfelületből ugyanis nem lehet kilépni.

Szemléltetésül az 1. ábrán bemutatjuk a víz $U(V, S)$ állapotfelületét. Az N hiánya egyszerűen azt jelenti, hogy N=konst tömegű rendszerünk van.

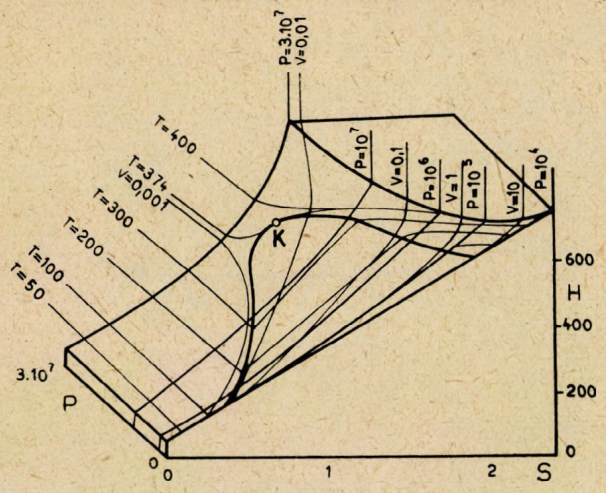
Ez a függvénykapcsolat az állapotjelzők között igen hasznos elméleti vizsgálatokra, de a mérnöki gyakorlatban kényelmetlen belső energiával számolni, ezért bevezették az *entalpiát* a következő *definicióval:*

$$H = U + PV \qquad (4)$$



1. ábra. Víz U (V, S) állapotfelülete

* Veszprémi Vegyipari Egyetem.



2. ábra. Víz H (P, S) állapotfelülete

Az entalpiafüggvénnyel felírva a (3) egyenletet, kapjuk

$$dH = V\,dP + T\,dS + \Sigma\mu_i\,dN_i \qquad (5)$$

Az egyenlet szintén a rendszer egyensúlyi állapotváltozását reprezentálja. Szemléltetésül a 2. ábrán bemutatjuk a víz $H(P, S)$ állapotfelületét, szintén $N = \text{konst}$ tömegre.

Az (5) egyenlet azonban már nemcsak úgy értelmezhető, mint a (3) egyenlet. Az (5) egyenlet úgy is felfogható, mint amely *közvetlenül* kifejezi egy áramló rendszer állapotváltozását, melynek mozgási energiáját elhanyagolhatónak vesszük. Ezt az állapotváltozást azonban már nem nevezhetjük az előbbi értelemben egyensúlyinak, noha a tulajdonságok időben változatlanok lehetnek. Az ilyen rendszert *állandósult állapotban* levőnek, másként *stacionárius* rendszernek nevezzük.

Az áramló, vagyis nyílt rendszer fala tömegre nézve áteresztő. E mellett egyéb tulajdonságára nézve nincs semmilyen megkötés.

Egy nyílt rendszer tömege azonban csak akkor maradhat állandó, ha a beáramló tömeg egyenlő a kiáramlóval. Így a rendszer tulajdonságai időben változatlanok maradhatnak ugyan, de az *áramok* megjelenése miatt az *időt* is be kell vonnunk a tárgyalásba, mely a (3) egyelethez még nem volt szükséges.

Dinamikai egyenletek

Minthogy azonban a (3) és az (5) egyenlet egyenértékű a rendszer leírása szempontjából, célszerűbb, ha mindkettőt egyformán tudjuk értelmezni az állapotváltozások időbeli lefutása tekintetében.

Évégből nem kell mást tennünk, mint a (3) és az (5) egyenlet mindkét oldalát *formálisan* az idő differenciáljával végigosztani. Az így kapott differenciálhányadosokat ponttal jelölve *áramoknak* nevezzük őket:

$$\dot{U} = -P\dot{V} + T\dot{S} + \Sigma\mu_i\dot{N}_i \qquad (6)$$

$$\dot{H} = V\dot{P} + T\dot{S} + \Sigma\mu_i\dot{N}_i \qquad (7)$$

Ezek az egyenletek most már nem sztatikai, hanem *dinamikai* egyenletek. Egyszerűség kedvéért a *koefficienseket* (P, illetve V és T, μ_i) *állandóknak tekintettük.*

A nyomással kapcsolatban felmerül a kérdés, miképpen szerepelhet áram kifejezésében, amikor az előbb a térfogatáram arányossági tényezője volt. Magyarázatként gondoljunk a newtoni mechanika 2. alaptételére, az erő definíciójára

$$F = \dot{I} \qquad (8)$$

amely szerint az nem más mint az impulzus időbeli változása, vagyis a jelenlegi szóhasználattal *impulzusáram*. A nyomás ezek szerint impulzusáram-sűrűség.

A dinamikai egyenletek értelmezéséhez olyan rendszerre van szükségünk, melynek fala *tetszőlegesen áteresztő*, aszerint, hogy milyen tulajdonságait kívánjuk vizsgálni.

A rendszert így állapotváltozás közben tanulmányozzuk. Az előbbiekben arról volt szó, hogy a sztatikus rendszert a mérés befejezése után tekintjük. A *dinamikus rendszer* vizsgálata ebben az értelemben *mérés közben* történik. Mintegy azt is mondhatjuk, hogy az állapotváltozást útközben vizsgáljuk.

Meg szeretnénk itt közben jegyezni, hogy egyenleteinkben nem szerepelnek helykoordináták: ez azt jelenti, hogy rendszerünk *uniform*. Tulajdonságai (az egyszerűsítést kedvéért) a térben mindenütt ugyanazok.

A (6) és a (7) dinamikai egyenlet az állapotváltozás sebességét írja le, de ezt csak *energetikailag* rögzíti. A folyamatok időbeli lefolyására ezek az egyenletek nem nyújtanak felvilágosítást.

Termosztatikai erők

A dinamikai értelmezésben tehát egyenlőre nem szerepelnek az erők. Ezek bevezetése a következőképp történhet. Formálisan összehasonlíthatjuk az egyenletet a mechanikai teljesítmény számítására szolgáló képletekkel. Azt találjuk, hogy az itteni és az ottani sebességek analógok, ezért is nevezzük őket egyformán, tehát a mellettük levő tényezőknek is analógoknak kell lenniök: ezek a *termosztatikai „erők" szerepét játszák ezekben az egyenletekben.* Itt a sztatikai jelzőt használjuk, mert — mint látni fogjuk — dinamikai jelenségeknél nem ezeket a mennyiségeket használjuk fel erőkként.

Mint előbb már szerepelt, az „erőket" állandónak tekintettük, természetesen valójában nem állandók, hanem függnek az összes többi változótól, ennek az összefüggésnek a tekintbevételére azonban csak konkrét feladatok megoldásánál van szükségünk, ezért általánosságban nem jelöljük a függvénykapcsolatot. Az állapot meghatározása tekintetében azonban állandók, ez jellegzetes a sztatikára.

A független változókat (V, illetve P és S, N) *termosztatikai koordinátáknak* nevezzük. A sztatikai jelzőt az előbbiekkel azonos értelemben használjuk. Ezek szerint végzett differenciálással nyerjük az előbb bevezetett erőket. Az állapotfelületen az ugyanakkora erők pontjainak sorozata görbéket ad, melyek szintén szerepelhetnek koordinátaként, mivel az előbbiekkel egyenértékű hálózatot alkotnak (P, illetve V és T, μ).

Az $U(V, S)$ felület (P, T) hálózatát bemutatjuk a 3. ábrán, a $H(P, S)$ felület (V, T) hálózatát pedig a 4. ábrán. A hálózat egy általános értelemben vett (görbevonalú) koordinátarendszert képez, melyet derékszögű alakba is hozhatunk. Az így leképezett állapotfelületeket mutatja az 5. és 6. ábra: $U(P, T)$ és $H(V, T)$ felületek. De dolgozhatunk végeredményben bármelyik energiafüggvény bármely két koordináta szerinti ábrázolásával. A műszaki gyakorlatban a $H(T, S)$ kombinációt szokás alkalmazni (Mollier-diagram).

Mivel mindezek a reprezentációk ugyanarra a felületre vonatkoznak, tökéletesen mindegy, hogy melyik két koordinátát választjuk független változónak és melyik harmadikat a függő változónak.

Következik ebből azonban az is, hogy a koordináták között összefüggések vannak, melyeket legcélszerűbben a *Gibbs—Duhem-egyenletben* foglalhatunk össze:

$$-V\mathrm{d}P+S\mathrm{d}T+\Sigma N_i\mathrm{d}\mu_i=0 \qquad (9)$$

Ezt az egyenletet is átírhatjuk idő szerint vett differenciálhányadosokkal

$$-V\dot{P}+S\dot{T}+\Sigma N_i\dot{\mu}_i=0 \qquad (10)$$

amit a dinamikai Gibbs—Duhem-egyenletnek foghatunk fel. A (6) és (10) egyenletet összeadva a belső energia idő szerint vett teljes differenciálhányadosát kapjuk, amely így két részből áll, az áramokból eredő és az erők változásából eredő részből.

A (10) egyenletben szereplő, állapotváltozás sebességét kifejező mennyiségeket nem szokás áramnak nevezni, noha matematikailag szimmetrikus módon jöttek létre. Ennek oka abban rejlik, hogy minden egyéb árammal közvetlen kapcsolatban levő energiaáramot tételezünk fel a (6) és (7) egyenletekben. Ez a felfogás alkotja különben a termodinamika dinamizálásának alapgondolatát, és mint később látni fogjuk, igen gyümölcsöző több tekintetben is.

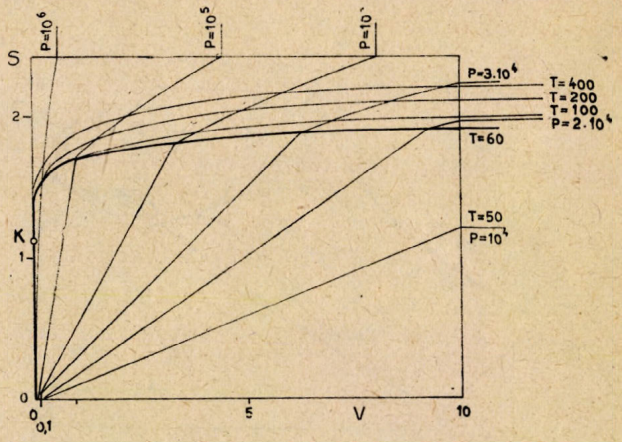
Termodinamikai áramok

Talán furcsán hangzik, hogy cserélgetjük a sztatika és a dinamika kifejezéseket. Nem tehetünk azonban mást. Az itt szereplő jelenségek egyensúlyiak, tehát sztatikaiak. Értelmezésükre azonban felhasználunk dinamikai fogalmakat is, az ide tartozó mennyiségeket tehát jogosan dinamikaiaknak nevezzük.

Nézzük a (6) egyenletet. Ebben a jobb oldalon térfogatáram, entrópiaáram és tömegáramok szerepelnek.

A tömegáramok, mint ilyenek jól értelmezhetők és közvetlen mérhetők is. Mellettük a kémiai potenciálok állanak tényezőként. A kettő szorzata adja a *tömegárammal kapcsolt energiaáramot*, mely a tömeggel a rendszerbe vitt energiát jelenti: ez a *kémiai energia* árama.

Kevésbé szemléletes, de közvetlen mérhető a térfogatáram. Ha azonban úgy gondoljuk el a dolgot, hogy a térfogathoz nyilván mindig tartozik egy tömeg, melynek a térfogata velejárója, akkor az előbbi mintájára mondhatjuk, hogy a tömeggel együtt a térfogat is bekerült a rendszerbe, tehát beáramlott, mert ez akkor már csak elnevezésbeli különbség ugyanarra a folyamatra.

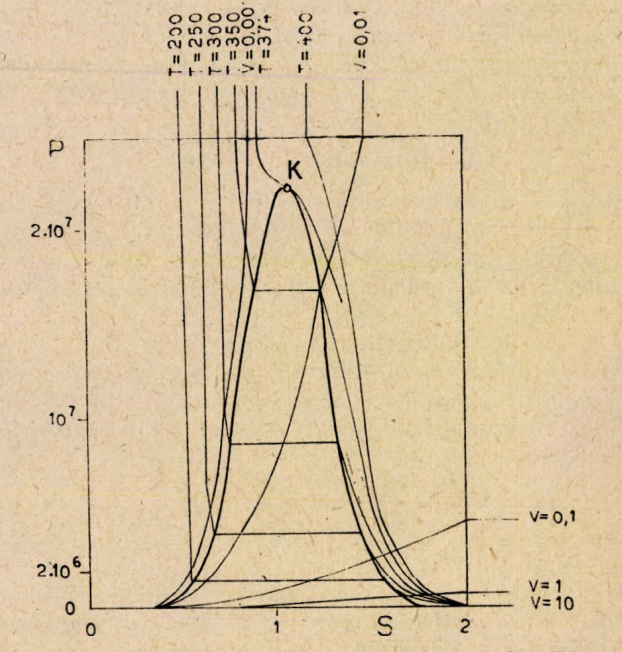


3. ábra. Víz U (V, S) állapotdiagramjának (P, T) hálózata

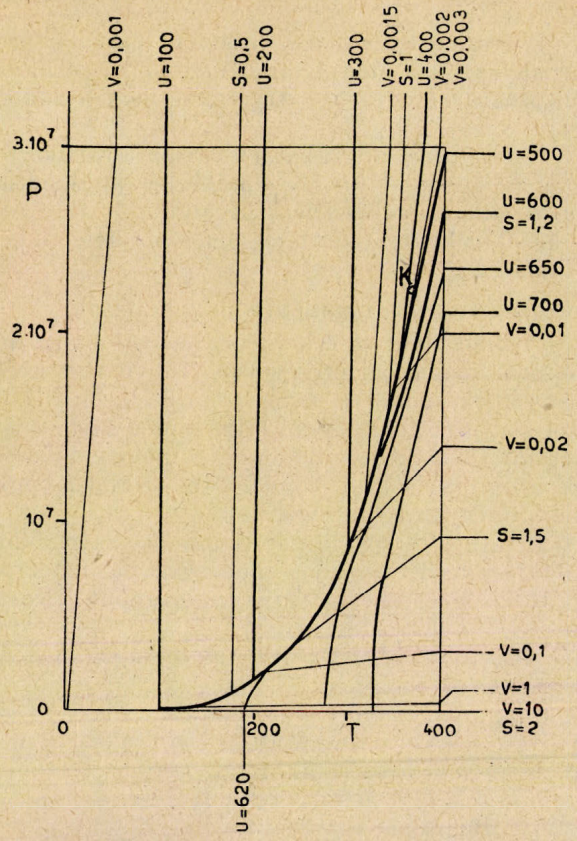
Ha valaki feltétlenül kézzelfogható fizikai valóságában is érzékelni kívánja a leírtakat, vegye úgy, hogy a *vizsgált* rendszer térfogata a *végső* térfogat: így a térfogatváltozás úgy fogható fel, mintha kompressziókor a megfelelő térfogatot belenyomtuk volna a rendszerbe.

A térfogatáram mellett a nyomás szerepel tényezőként, mellyel való szorzata a *térfogatárammal kapcsolt energiaáram*, amit egyébként *mechanikai*, illetve *térfogati munkának* nevezünk: ez a *mechanikai (térfogati) energia árama állandó nyomáson.*

A munka negatív előjele onnan származik, hogy a térfogat idő szerint vett differenciálhányadosát a rendszer térfogatváltozása sebességének *szokás* tekinteni, melynek ellenkező előjele van, mintha ugyanezt a mennyiséget térfogatáramnak tekintenénk. A rendszer térfogat*csökkenése* (negatív) változásként egyenértékű a rendszerbe irányuló (pozitív) *térfogatbeáramlással.*



4. ábra. Víz H (P, S) állapotdiagramjának (V, T) hálózata

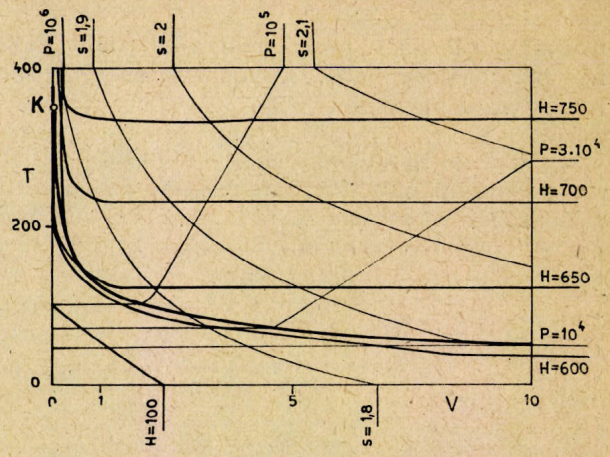


5. ábra. Víz U (P, T) állapotdiagramja

A nyomásváltozás értelmezéséről áramként az előbbiekben már beszéltünk:

$$\dot{P} = \ddot{i} \qquad (11)$$

ahol i az impulzusáram felületi sűrűsége. Itt tehát az *impulzusárammal kapcsolt energiaáramról* van szó, mely szintén a mechanikai munkák közé tartozik, de itt megkülönböztetésül a térfogati munkától *kompressziós munkának* nevezzük, és a *térfogati energiaáram állandó térfogaton vett részének* tekintjük.



6. ábra. Víz H (V, T) állapotdiagramja

Kérjük az olvasót, tekintsen el a szigorú matematikai fogalmazástól, itt nem kívánunk kitérni a skalár és vektor mennyiségek közötti különbségtételre. A (11) egyenletet a mennyiségek abszolút értékében felírt képletnek tekintse.

Végül nem szemléletes és közvetlen nem is mérhető az entrópiaáram. Jelenlétére csak következtetni tudunk más folyamatokból. Ismeretes a termikus entrópiafogalom, amely szerint redukált hőmennyiségként fogható fel. Így a *hőáramot* úgy tekintjük, mint az *entrópiaárammal kapcsolt energiaáramot:* ez a *termikus energia* árama. A kettő között a hőmérséklet az arányossági tényező.

A térfogat-, entrópia- és tömeg-áramokkal kapcsolt energiaáram eszerint *additív* jellegű. Az egyes hányadok nagyságára nézve összehasonlí-

1. táblázat

A belső energia és az entalpia változásának különböző hatásokból származó hányadai (N = konstans)

Állapotváltozás	Energiafajták	ΔU, ΔH kcal
1 m³ gáz előállítása 10^5 Nm^{-2} nyomáson 273°K-on 1 kcal °K^{-1} entrópiával	$P\,\Delta V =$ 10^5 Nm =	23,9
	$T\,\Delta S$ =	273
	ΔU =	249,1
	ΔH =	273
22,4 m³ gáz előállítása 10^5 Nm^{-2} nyomáson 273°K-on 1 kcal °K^{-1} entrópiával	$P\,\Delta V = 2{,}24 \cdot 10^6$ Nm =	535
	$T\,\Delta S$ =	273
	ΔU =	— 262
	ΔH =	273
22,4 m³ gáz előállítása 10^5 Nm^{-2} nyomáson 273°K-on 10 kcal °K^{-1} entrópiával	$P\,\Delta V = 2{,}24 \cdot 10^6$ Nm =	535,4
	$T\,\Delta S$ =	2730
	ΔU =	2194,6
	ΔH =	2730
1 m³ folyadék átáramlása fojtáson 10^5 Nm^{-2} nyomáscsökkenés 273°K-on közölt 2730 kcal hővel	$V\,\Delta P =$ -10^5 Nm =	— 23,9
	$T\,\Delta S$ =	2730
	ΔU =	2730
	ΔH =	2706,6
1 m³ folyadék átáramlása fojtáson 10^7 Nm^{-2} nyomáscsökkenés 273°K-on közölt 2730 kcal hővel	$V\,\Delta P =$ -10^7 Nm =	—2390
	$T\,\Delta S$ =	2730
	ΔU =	2730
	ΔH =	390

tást tehetünk az 1. táblázat alapján, ahol különféle paraméterek mellett kiszámított energiaviszonyokat tüntettünk fel.

Az „erő×út" fogalom általánosítása

Figyeljük meg, hogy a rendszer jellemző tulajdonságai, akár sztatikusan, akár dinamikusan nézzük, *páronként* vannak *definiálva* egymás mellett, különböző energiafajtákhoz:

Energia	„erő"	„út"
Mechanikai	P	és V
Termikus	T	és S
Kémiai	μ	és N

Az energia kiszámítását tekintve ezek *az „erő" és az „út" fogalom általánosításai.* Ezen kívül megfigyelhetjük még, hogy azok a jellemzők, melyek az általánosított „erő" osztályba tartoznak, az egyenletben arányossági tényezőkként szerepelnek két különböző dimenziójú, de egymással kapcsolt „út" jellegű mennyiség között (az energia is ide tartozik), melyek mindegyike a rendszer tömegének függvényében elsőrendű függvény. Így az arányossági tényezők nulladrendű függvények lesznek. Ezen az alapon a következő beosztást készítjük a *szokásos* elnevezésekre:

„út" → extenzív mennyiség → áram

„erő" → intenzív mennyiség → arányossági tényező.

Megemlítjük, hogy az áram mellett szokás az arányossági tényezőt egyszerűen erőnek is nevezni, bár később látni fogjuk, hogy a tulajdonképpeni termodinamikai erők (mint a változások okai) ezek *helyi különbségeiként* jönnek létre.

Az „áram"-fogalom általánosítása

Az áram fogalmának helyes kialakítása céljából különbséget kell tennünk az *időbeli változás* és a *térbeli elmozdulás* között. Mind a kettőt felfoghatjuk áramnak, de célszerűbb, ha szigorúan csak az utóbbit tekintjük annak, ami azután valami időbeli változást *hoz létre.* A két jelenség között ugyanis ok-okozat viszony van és az áramot tartjuk a változás okának.

Ez a viszony az úgynevezett mérlegekben kerül matematikailag megfogalmazásra, melyek lényege, hogy

$$\text{mennyiség időbeli változása} = \Sigma\ \text{mennyiségárama},$$

ami lényegében azt jelenti, hogy az *időbeli változással mérjük az áramot.*

Az itt szereplő „áram" megjelölést azonban nemcsak az extenzív mennyiségekre vonatkoztathatjuk, hanem az intenzívekre is. Gondoljuk meg, hogy itt arról van szó, hogy ha valami *térben* más helyre kerül, akkor ott *időben* megjelenik. Eképpen bármely mennyiség áramáról lehet szó, mely valahol időben megváltozik, amennyiben a változás okaként egy áramot tételezünk fel.

Az *áramló mennyiség helyzetváltozása nem szükségképpen geometriai.* Termodinamikai rendszerek (pl. kémiai reakciónál) lehetnek úgy egymás mellett termodinamikailag, hogy közben geometriailag egy helyen vannak (homogén reakciók). Erről részletesebben a forrás fogalmával kapcsolatban lesz szó. Mivel mindenképpen egy időbeli változás az eredmény, itt ezeket nem különböztetjük meg.

Az „áram" fogalmát ebben az általánosított értelemben kívánjuk használni. A matematikai megfogalmazásra itt nem kívánunk kitérni, erre a későbbiekben sokkal megfelelőbb helyen kerítünk sort.

A termodinamikai kölcsönhatások

Felmerülhet az a kérdés, hogy mi a tulajdonképpeni fizikai jelentősége az arányossági koefficienseknek, annál is inkább, mivel ezek hasonló szerepet játszanak ugyan mint a mérésnél a mérőszámok, de nem redukálhatók dimenziómentessé. Ez a tény arra utal, hogy fontos szerepet betöltő mennyiségekről van szó.

Tudjuk, hogy mint intenzív és a termodinamikai erőket létrehozó mennyiségeknek, az állapotváltozások előidézésében van szerepük. Nézzük meg ezt kissé részletesebben.

Az előbbiekben a termodinamika legfontosabb fogalmaival ismerkedtünk meg: az alapvető termodinamikai mennyiségek rendszerével és ezek összefüggésével kimért állapotban, illetve mérés közben. Nem beszéltünk arról, *hogyan* történik a termodinamikai mennyiségek mérése.

A dinamikai egyenlethez kinyitottuk a rendszert és a *környezetével forgalmazott* mennyiségeket mértük. Ezek a térfogat, a nyomás és a komponensek tömegei voltak.

A környezet itt felmerült fogalma igen fontos a termodinamikában. Környezet nélkül nem tudhatunk meg semmit a vizsgált rendszerünkről, mert nincs mivel kapcsolatba hozni mérés céljából. Jól jegyezzük meg, hogy a *környezetet magát is termodinamikai rendszerként kezeljük.* A vizsgált *teljes* rendszerünk ebben a felfogásban mindig legalább két rendszerre bomlik: a vizsgált rendszerre és a vele kapcsolatba hozott úgynevezett környezetre.

Az entrópiáról azt állítottuk, hogy közvetlenül nem lehet mérni, a hőmérsékletről, mint vele kapcsolt mennyiségről eszerint szintén nem sokat tudhatunk. *Itt kezdődik tulajdonképpen a termodinamika!*

Az olyan mennyiségeket, melyeket tisztán mechanikai és elektromos fogalmakkal nem tudunk leírni, a termodinamikába soroljuk. Ezek olyan hatások, melyek lényegükben, származásukban és megnyilvánulási formájukban is különböznek a mechanikai és elektromos hatásoktól.

Mindenekelőtt a *termodinamikában csak közelhatás van.* Hiányoznak belőle a távolbólható erők, amelyek pedig jellegzetesek a másik két területre. E miatt a testeket termodinamikai méréshez *kontaktusba* kell hozni, ezért *kölcsönhatásaikat kontakt-hatásoknak nevezzük.*

Ne tévesszen meg bennünket az, hogy sugárzási tereket és erőtereket is bevonunk a termodinamika tárgyalási körébe. Ezeket a tereket akkor termodinamikai rendszernek tekintjük, felruházzuk a megfelelő tulajdonságokkal és (gondolatban) kontaktusba hozzuk a vizsgált termodinamikai rendszerünkkel.

A különböző hatások megváltoztatják a rendszer tulajdonságait, e változások alapján végezzük a méréseket:

a térfogatáramot	a nyomásváltozásból,
az entrópiaáramot	a hőmérsékletváltozásból,
a tömegáramot	a koncetrációváltozásból,
az impulzusáramot	az áramlás megváltozásából

észleljük. Fel kell itt figyelnünk azokra a dolgokra, melyek nem illeszkednek bele eddigi képünkbe. Koncentrációváltozás áll a kémiai potenciál változása helyett, mert ez utóbbit közvetlen nem lehet mérni. Nem lehet beilleszteni az impulzust az energiák közé, mert különnemű mennyiség. Ezért saját területén, az áramlást leíró mennyiségekkel (sebesség stb.) kell kapcsolatba hozni.

Ezt a kettőséget különben a techanikában is tapasztaljuk. A mozgó testet ott is két mennyiséggel kell jellemeznünk: az energiával és az impulzussal. A kettő elválaszthatatlanul összefügg egymással és az arányossági tényező ott is fontos fizikai jelentéssel bír: a sebesség (fele). Képletben:

$$E_{\mathrm{kin}} = \frac{v}{2} mv = \frac{v}{2} I \qquad (12)$$

A D'Alembert-elv általánosítása

A változások méréséhez valamely vonatkoztatási alapra van szükségünk. Lehet abszolút és relatív mérést végezni. Mi itt az utóbbit részesítjük előnyben, mely előny a későbbiekben fog megnyilvánulni. A *vonatkoztatási alap az egyensúlyi állapot.*

Ez speciális termodinamikai eljárás, aminek lényegében az állapotfelület az alapja. Az állapotfelület ebben az értelemben olyan *rendszerpárokat* ábrázol, melyek *kontakt egyensúlyban* vannak egymással.

Most már csak az a kérdés, honnan tudjuk, hogy egyensúlyban vannak, azon kívül, hogy időben változatlanok? Erre a kérdésre az egyensúlytétel dinamikus értelmezésével tudunk válaszolni.

A mechanikát igyekszünk mindig alapul venni, mint minden más fizikai diszciplína mintaképét. Ott a *D'Alembert-elv* szolgál az egyensúly általános kifejezésére:

$$\Sigma F_{\mathrm{j}} \mathrm{d}r_{\mathrm{j}} = 0 \qquad (13)$$

Az egyenlet a virtuális munkával megfogalmazott egyensúlyi elvet rögzíti: az egyensúlyi helyzetből kitérített rendszer erői által végzett összes munkák összege zérus az *egyensúlyi helyzet közvetlen környezetében* (azaz kis kitéréseknél).

Ezt az elvet könnyen általánosíthatjuk az „erő" és „út" jellegű mennyiségek (formális) szorzatainak összegére [4]. Jelöljük az „erőket" X-szel és az „utakat" Y-nal:

$$\Sigma X_{\mathrm{j}} \mathrm{d}Y_{\mathrm{j}} = 0 \qquad (14)$$

Ebbe a képletbe beleférnek a termodinamikai egyensúlyok is. Ha az erőket mint az energiafüggvény deriváltjait tekintjük:

$$\frac{\partial U}{\partial Y_{\mathrm{j}}} \mathrm{d}Y_{\mathrm{j}} = 0 \qquad (15)$$

ami egybevág még a potenciálelmélet követelte energiaminimum elvvel is:

$$\delta U = 0 \qquad (16)$$

Így tehát a D'Alembert-elv általánosítását elvégezhetjük az összes termodinamikai mennyiségre.

Az egyensúly dinamikai értelmezése

A munka esetében nem kapunk semmi újat, mert ez a mechanikából ismeretes:

$$\Sigma P_{\mathrm{j}} \mathrm{d}V_{\mathrm{j}} = 0 \qquad (17)$$

Érdekes viszont, hogy ugyanúgy, mint ahogy a mechanikában a hatóerők egyenlősége, itt a *nyomások egyenlősége jellemzi a mechanikai egyensúlyt.*

A (17) képlet használatánál feltűnő, hogy a P_{j} nyomásoknak azonosaknak és állandóknak kell lenniök *két rendszer összehasonlításakor*, mivel ilyenkor a térfogatváltozások is ellentétes előjellel egyformák (a rendszerek egymás rovására térnek ki egyensúlyi helyzetükből).

Kettőnél több rendszer esetén *páronként* ugyanezt tapasztaljuk, amiből az *egyensúly tranzitív volta* következik: *minden rendszerben azonos* nyomásnak kell lennie a mechanikai egyensúlyban:

$$P_1 = P_2 = \ldots = P_{\mathrm{f}} = P \qquad (18)$$

A termikus energiával kapcsolatban van egy alapvető nehézség. Az energia entrópia szerint vett deriváltja — a *hőmérséklet — máig sem értelmezhető* mechanikai (értsd: *statisztikus mechanikai*) *alapon.* Ezért kénytelenek vagyunk *formális* eljárással egy olyan függvényt keresni, mely az energia teljes differenciáljával szembeállítható.

Legegyszerűbb eljárás a bővítés, tehát:

$$\mathrm{d}U = T \frac{\delta U_{\mathrm{t}}}{T} = T\,\mathrm{d}S \qquad (19)$$

ahol a t index a termikus energiára utal.

Ezt egyszerűen *hőnek* nevezzük és tudjuk róla, hogy *nem képezhető a teljes differenciálja*, mert nagysága az állapotváltozás útjától is függ. A T *integráló nevezővel* azonban segíthetünk ezen a nehézségen: Így áll elő a hőmérséklet—entrópia pár.

A $T\mathrm{d}S$ szorzat most már beilleszthető az egyensúlyi elvbe és így a *hőmérséklet egyenlősége jellemzi a termikus egyensúlyt* az előbbiekhez hasonló meggondolások alapján.

Az előbb azt mondtuk, hogy a hőmérséklettel kezdődik a termodinamika. A *termikus egyensúly tételét a termosztatika nulladik főtételének nevezzük.*

Az egyensúlyi helyzettől való eltérést itt az entrópia koordinátával kell mérni. Mivel ez nem minden további nélkül értelmezhető, röviden kitérünk a termikus entrópiafogalom alapján adható magyarázatra.

Közönségesen azt mondjuk a rendszerek közötti termikus energiacserére, hogy *hőátmenet* játszódik le. Legyenek rendszereink egyensúlyban, amit a hőmérsékleteik egyenlőségével jellemezhetünk:

$$T_1 = T_2 = \ldots = T_{\mathrm{f}} = T \qquad (20)$$

Írjuk fel az egyensúlyi feltételt:

$$T\,\Sigma \mathrm{d}S_{\mathrm{j}} = 0 \qquad (21)$$

avagy:

$$T\Sigma\left(\frac{\delta U_t}{T}\right)_j = 0 \qquad (22)$$

ami azzal az állítással egyértelmű, hogy:

$$\Sigma \mathrm{d}S_j = 0 \qquad (23)$$

tehát úgy fogható fel a dolog, hogy entrópia áramlott át egyik rendszerből a másikba, közben a teljes *entrópiakészlet nem változott*, mint ahogy nem is változhatott, mert a *rendszerek lényegében egyensúlyban maradtak az egyensúlyi állapotnak megfelelő entrópiakészlettel.*

Közben az entrópiaátmenettel kapcsolatban hőátmenet is lezajlott, amikor is a teljes energiakészlet szintén változatlan maradt:

$$\Sigma \mathrm{d}U_t = 0 \qquad (24)$$

A kémiai energiánál képleteinket közvetlen alkalmazhatjuk, csak az a baj, hogy a kémiai potenciál, mely az egyensúly jellemzésére szolgál, nem *szemléletes* mennyiség. Egyébként a:

$$\sum_j \sum_i \mu_{ij}\, \mathrm{d}N_{ij} = 0 \qquad (25)$$

egyensúlyi elv jól ismeretes, ahol $i = 1,2, \ldots, k$ a komponenseket, $j = 1,2, \ldots, f$ a fázisokat jelzi. Az ebből származó egyensúlyi feltétel a *fázisegyensúlyra:*

$$\mu_{i_1} = \mu_{i_2} = \ldots = \mu_{i_f} = \mu_i \qquad (26)$$

mivel a tömegre is hasonló meggondolással élünk mint a térfogatra és a hőre.

Kémiai reakciók esetében a kémiai komponensek tömegeinek változásai nem függetlenek egymástól, hanem a *sztöchiometriai koefficiensekkel* és a *reakciókoordinátával* a következő egyenletet írhatjuk fel *egy fázisra:*

$$\mathrm{d}N_i = \nu_i\, \mathrm{d}\xi \qquad (27)$$

amelyből a *reakcióegyensúlyi* feltétel

$$\Sigma \mu_i \nu_i = 0 \qquad (28)$$

A nulladik főtétel általánosítása

A három egyensúlyi tételt azonos meggondolások alapján nyertük a D'Alembert-elv általánosításával. Az eljárás ugyanaz volt, mint a termosztatika nulladik főtételénél alkamazott eljárás, csak itt az egyensúlyt dinamikailag értelmeztük. Ezek alapján a *nulladik főtételt általánosíthatjuk dinamikai értelmezésben.*

A termodinamikai egyensúly feltétele az energiafüggvény kiválasztott termodinamikai koordináta szerint vett parciális deriváltjának azonossága a vizsgált rendszerekben:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_2 = \ldots \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_f = \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_j = X_j \qquad (29)$$

ahol $j = 1,2, \ldots, f$ a kontakt egyensúlyban levő rendszereket (közönségesen fázisokat) jelzi.

A termodinamikai állapotfelület *egyértelműen* jellemzi a rendszert, ezért tulajdonképpen mindegy, melyik koordinátát választjuk: Y lehet extenzív és intenzív mennyiség egyaránt. Ennek taglalására azonban itt nem térünk ki. Szokásosan az extenzív mennyiségek közül választjuk, így a deriváltak lesznek az X intenzív mennyiségek.

A nulladik főtétel ilyen általánosítása lehetővé teszi magának az egyensúly fogalmának általánosítását. Az egyensúlyban a termodinamikai koordinátáknak sem időbeli, *sem térbeli* deriváltjai nem létezhetnek. Kevésbé szigorúbb feltételek esetén kapjuk a *gyakorlati életben igen fontos állandósult állapotú rendszereket*, melyekről később lesz szó.

Végül megemlítjük, hogy az egyensúly ilyetén való felfogására épül a *fluktuációk* elmélete. Tudjuk, hogy mikroszkópokusan a *termodinamikai rendszer tulajdonságainak értéke állandóan ingadozik az egyensúlyi érték körül.*

Tulajdonképpeni sztatikus egyensúly (mikroszkópikusan) nincs is! A dinamikus egyensúly azonban mindig fennáll igen kis méretben. Ez mikroszkópikus reverzibilitás néven a dinamikai megfontolásokban alapvető szerepet játszik.

A fluktuációk tulajdonképpen a mikroszkópikus dinamikai egyensúly kísérleti bizonyítéka. Mi csak makroszkópikus rendszerekkel foglalkozunk, ezért a fluktuációk nem tartoznak eszmefuttatásaink keretébe, mégis szeretnénk egy példával bemutatni a fellépő változásokat és főleg a forgalomba kerülő energiák nagyságát.

A termodinamikai tulajdonságok fluktuáció közbeni relatív átlagos eltérése az egyensúlyi értéktől az alábbi formulák szerint számítható ki a Maxwell—Boltzmann eloszlás esetében:

$$\frac{\Delta U}{U} \approx \frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\Delta S}{S} \approx n^{-1/2} \qquad (30)$$

ahol n a vizsgált rendszerben levő részecskék számát jelenti. Az n-nek olyan nagynak kell lennie, hogy az így kapott rendszerre a P nyomást és a T hőmérsékletet értelmezni lehessen.

Például 10^4 részecskére, melyek térfogatigénye normálállapotban levő ideális gázra körülbelül $4 \cdot 10^4$ Å^3, a relatív eltérés 10^{-2} nagyságrendben. van. Ez azt jelenti, hogy ekkora rendszer az energiakészletének kb. 1%-át cserélgeti a környezetével, legnagyobbrészt termikus energia (hő) formájában.

Tekintettel az eltérés kiegyenlítődésének rendkívül kicsiny idejére (*relaxációs idő:* 10^{-10} sec nagyságrendben), azt mondhatjuk, hogy az ilyen mikroszkópikus rendszerek gyakorlatilag mindig egyensúlyban vannak egymással. A hatások továterjedéséhez nagyságrendekkel több idő kell, tehát a *lokális egyensúlyt mindig bátran feltételezhetjük* (mikroszkópikus reverzibilitás).

Ez a tény adja a magyarázatát annak, hogy a dinamikai számításokban is használhatjuk a nyomás és a hőmérséklet (az előbbiek szerint mindig alapvetően egyensúlyi) paramétereket.

Jelölések

F a mechanikai erő,
H az entalpia,
i az impulzus-áramsűrűség,
I az impulzus,
m a mechanikai tömeg,
N a kémiai tömeg,
n a részecskeszám
P a nyomás
r a helykoordináta,

S az entrópia,
T az abszolút hőmérséklet,
U a belső energia,
v a lineáris sebesség,
V a térfogat,
X a termosztatikai erő,
Y a termosztatikai koordináta,
μ kémiai potenciál,
ν a sztöchiometriai koefficiens,
ξ a reakciókoordináta.

Indexek

i 1,2, ..., k, komponens,
j 1,2, ..., f, fázis,
kin mozgási,
t termikus

Mértékegységeket nem tüntettünk fel, mert az egyenleteket mértékfüggetlen alakban írtuk fel, mértékbeli homogenitásukról a numerikus helyettesítéskor kell gondoskodni.

Az ábrákat a nemzetközi mértékegységekben rajzoltuk meg:

hőmérséklet	°C
nyomás	$N\ m^{-2}$
térfogat	$m^3\ kg^{-1}$
entalpia	$kcal\ kg^{-1}$
belső energia	$kcal\ kg^{-1}$
entrópia	$kcal\ kg^{-1}\ °K^{-1}$

IRODALOM

[1] *Zemansky, M. W.:* Heat and Thermodynamics. (4. kiadás) McGraw-Hill, New York, 1957.

[2] *Basarow, I. P.:* Thermodynamik. VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1964. (Eredeti: oroszul, GIFML, Moszkva, 1961.)

[3] Handbuch der Physik (herausgegeben von S. Flügge) Band III/2. Prinzipien der Thermodynamik und Statistik. Springer, Berlin, 1959. Seiten 1...47. *E. A. Guggenheim:* Thermodynamics. A. Fundamentals of classical thermodynamics. B. Applications of classical thermodynamics. Seiten 413...470. *J. Meixner, H. G. Reik:* Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. A. Einleitung. B. Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in kontinuierlichen Medien mit inneren Umwandlungen. C. Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse in fluiden Medien.

[4] *Benedek P.—László A.:* A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.

РЕЗЮМЕ

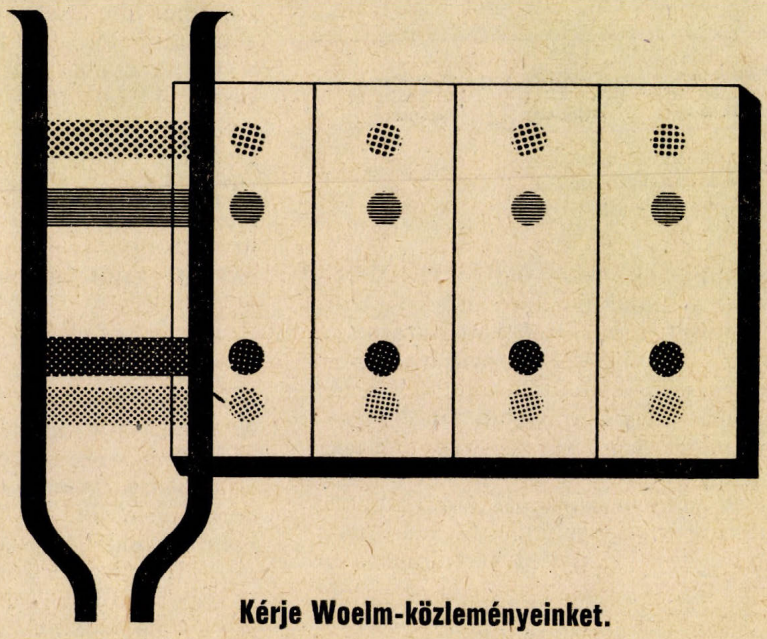
Исходя из поверхности состояния по Джибсу, автором показана роль экстенсивных и интенсивных показателей состояния в термостатике в качестве термостатических координат. В работе обсуждено сопряжение их по парам и обобщено понятие „сила—путь". Введено автором время, и для производных по времени обобщено им понятие „тока". Полученные таким способом динамические уравнения толкованы автором на основе контактных взаимодействий. Равновесие объяснено динамически путем обобщения принципа Даламбера, этим самым обобщена и нулевая аксиома термодинамики в виде принципа контактного равновесия.

SUMMARY

Starting from the Gibbs division surface, the role of extensive and of intensive parameters of state as thermostatic co-ordinates is presented. Their coupling to pairs is discussed and the concept "force times distance" is generalized. The dynamical equations are interpreted by reciprocal contact effects. Equilibrium is viewed dynamically by the generalization of d'Alembert's principle, through this the zeroth law of thermodynamics as the principle of contanct equilibrium is generalized.

WOELM

Adszorbensek oszlopos és vékonyrétegű kromatográfiához, valamint szerves oldószerek tisztításához



M. Woelm, 344 Eschwege
West Germany

Hungary
Medimpex
P.O.Box 34
Budapest 502

Kérje Woelm-közleményeinket.

Xilolizomerek szétválasztása klatrátképzéssel

MENYHÁRT JÓZSEFNÉ* — DOMSA KÁROLY* — SIKLÓS PÁL**

Az izomer szénhidrogének vagy szubsztituált származékaik szétválasztása hasonló fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt a szokásos módszerekkel sok nehézséget jelent. Az utóbbi évek kutatásai egy új, szelektív szétválasztás nagyipari alapjait vetették meg a Werner-komplexek alkalmazásával.

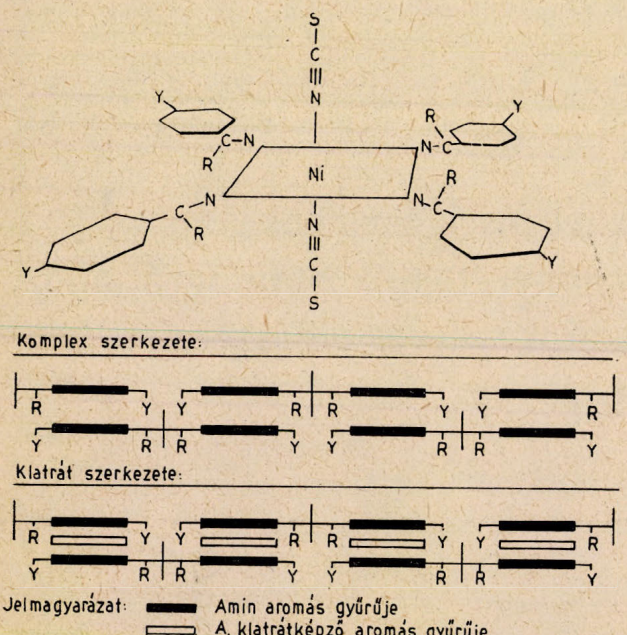
Az eljárás elvi alapjai

A szénhidrogének szétválasztására alkalmasnak talált Werner-komplexek alkotórészei (1. ábra):

a) azok a fémek, amelyek a periódusos rendszer VII., VIII. oszlopába tartoznak; rendszámuk 25—28.

b) A komplexképző só anionja célszerűen rodanid, cianid, de lehet cianát, izocianát stb. ion is.

c) A koordinatív kötésben szereplő nitrogénbázisok közül az irodalom leginkább a benzil-amin származékokat és a piridinhomológokat tárgyalja [1—4].



1. ábra. A Werner-komplex és a klatrát szerkezete

A Werner-komplexek vízben oldhatatlan kristályos vegyületek; a kialakuló komplex kristályszerkezetét a beépített amin szerkezete határozza meg. A kristályrács felépítésétől függően lehetőség van további szerves molekulák beépülésére. A komplexbe így másodlagosan beépült molekulakapcsolatot klatrátnak, vagy zárványvegyületnek nevezik.

A klatrát név *Powel*-től származik, [5] aki olyan molekuláknak adta ezt a nevet, amelyek másodlagos, úgynevezett *vendégmolekulákat* tartalmaznak. Ezek a másodlagos molekulák beleépülnek a befogadó molekula kristályrácsába. A vendégmolekula alakja és mérete nagyon kritikus. Amelyik molekula valódi mérete és alakja megfelel a kristályrács szerkezetének, az beépül, amelyiké eltér, az nem lép kapcsolatba. Ezért használható a klatráció szétválasztásra.

Klatrát *képezhető* a szilárd komplexből gőzadszorpcióval, másrészt úgy, hogy a szétválasztandó szerves fázis jelenlétében választják le a komplexet és eközben beépül a kristályrácsba a vendégmolekula. A harmadik változatban szilárd fázisú Werner-komplexet cseppfolyós klatrátképzővel hoznak össze közvetlenül, vagy oldószer jelenlétében. Míg a gőzfázisú szorpciós jellegű folyamat tanulmányozásával kapcsolatos eredmények alig ismeretesek, addig a másik két eljárástípus számos változata megtalálható a szakirodalomban [6, 7, 8].

A klatrátban megkötve tartott vendégmolekula kinyerése, a *bontás* többféleképpen történhet. Így pl. 6 *n* HCl a klarátot elbontja, majd az elkülönülő szerves fázis a vizes oldattól elválasztható. Külföldi szabadalmak foglalkoznak a klarátok vákum-, vízgőzös-, öblítőgázas lepárlásával, szerves oldószerekkel történő klatrátbontással. Az eljárások mindegyike a Werner-komplexet alkotó bázis nagymértékű veszteségét vonja maga után.

Az említett Werner-komplexek ilymódon gyakorlatilag azonos forráspontú aromás izomerek, pl. a mono- és poliszubsztituált benzol- és naftalinszármazékok szétválasztására alkalmasak.

A klatrát szelektivitása változik a komplexképző amin szubsztituenseinek változtatásával, ill. a szubsztituensek helyének változásával. Így pl. az *o*-*m*-*p*-xilol elegyéből Werner-komplex segítségével a *p*-xilol elválasztható, ha a komplexképző amin γ-pikolin; β-pikolin alkalmazásakor a komplex az *o*-xilolt köti meg. Ha propil-benzilamin a komplexképző, klatrációval *p*-xilolt tudunk az elegyből megkötni, butil-benzilamin alkalmazásakor pedig a komplex *o*-xilolra válik szelektívvé.

A klarátban megkötött anyagmennyiség a befogadó anyagnak 10—30%-a lehet, ami összehasonlítva az adszorpciós megkötési módszerekkel, azoknál feltétlenül nagyobb érték.

Az eljárás ipari megvalósítása

Oldatos eljárással dolgozik Texas-ban a Petroleum Corp's, ahol 5000 t/év kapacitású berendezés üzemel *m*-xilol kinyerésre [6]. A γ-pikolinos Werner-komplexet vizes etil-aminban oldják fel, ami feleslegben tartalmaz etil-ammónium-tiocianátot. A komplex oldata nem elegyedik a xilolokkal. A komplex oldhatósága a hőmérséklet hatására erősen változik, így kisebb hőfokon a komplex kikristályosodik és eközben megköti a *p*-xilolt, míg a *m*-xilol a másik fázisban feldúsul.

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet.
** BME Kémiai Technológiai Tanszék.

Ipari eljárások xilolizomerek szétválasztására 1. táblázat

Reagens		Alkalmazó cég	Gyártási méret
Szubsztituált trifenil-metán		Union Oil of Calif. (Schaeffer, Dorsey)	Laboratórium (1956)
Piromellitsav-dianhidrid		California Research Corp. (Toland)	Laboratórium (1959)
Wernerkomplex,	piridin	Union Oil Co. (Schaeffer, Dorsey)	Laboratórium (1952). Techn. Anlage für m-Xylol der Cosden Petroleum in Big Spring (Texas) (1961) 2300 t/év
ahol a bázis	benzilamin	Laborfina S. A. (Radzitzky und Hanotier)	Laboratórium és félüzemi technológia (1962)

A benzil-aminos Werner-komplex alkalmazásával végeznek kísérletet a Labofina-Petrofina-nál *o*-xilol kinyerésére ipari méretekben [7]. A szilárd komplexekhez juttatják a regenerálóból visszakerülő klatrátképzőket, kristályosítanak, mossák, majd eluálással bontják a klatrátot. Az eluátum szeparálás után visszakerül a körfolyamatba, a szilárd komplexet ismét felhasználják. Az 1. táblázatban foglaltuk össze azokat az eljárásokat, amelyeket az iparban xilol-izomerek szétválasztására alkalmaznak [8].

Kísérleti rész, saját vizsgálatok

Vizsgálataink során azt a kérdést kívántuk tisztázni, hogy mennyiben befolyásolja a klatrátképzést a komplex és a klatrátképző szerves fázis érintkezésének intenzitása.

Munkánk során külön kellett vizsgálnunk a klatrátképződést és a bontási folyamatot. Sósavban a klatrát feloldódik és a megkötött xilol elválasztható a vizes oldattól, majd törésmutató alapján összetétele megállapítható. A klatrát megbontásának egyéb módszerét ezeknél a kísérleteknél nem vizsgáltuk.

Mint ismeretes, a pikolinokkal képzett komplexek stabilabbak és könnyebben kezelhetők, mint a benzilaminos komplexek, ezért vizsgálatainkat γ- és β-pikolin száraz komplexével végeztük.

Kísérleteinkhez az alábbi *anyagokat* használtuk:

50 tf.% *o*-xilol és 50 tf.% *p*-xilol elegyét 20°C-on üveglombikban intenzíven kevertük

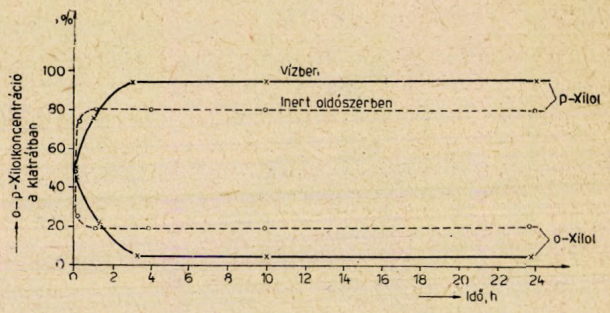
a) a komplex *vizes szuszpenziójába*,

b) a komplex *n-heptános szuszpenziójába*.

A 2. ábra szemlélteti, hogy a képződő klatrátokba beépült *o*- és *p*-xilol aránya hogyan változik az idő függvényében. Az ábra függőleges tengelyén a klatrát megbontása után nyert xililelegy súlyszázalékos összetétele van feltüntetve.

A 2. ábrán látható, hogy a klatrátba beépült *p*-xilol mennyisége a vizes szuszpenzióban nagyobb, de csak 3 órás keverés után érhető el a telítési maximum. Az inert oldószerben gyors elválasztás érhető el, azonban a klatrátba zárt *p*-xilol tisztasága kisebb. A komplex mintegy 10 súly% xilolt képes megkötni.

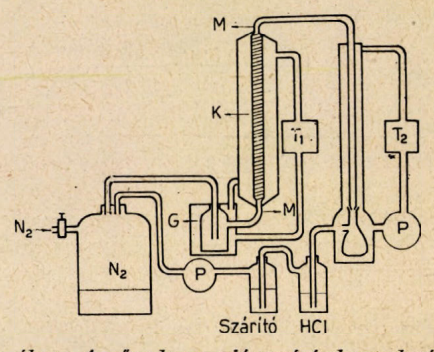
Ezekután a közvetítő oldószer kiküszöbölését kíséreltük meg, *gőzadszorpcióban* elérhető eredményeket vizsgálva. Összeállítottuk a 3. ábrán se-



2. ábra. γ-pikolinos Werner-komplex klarátképzése o-p-xililelegyből

matikusan feltüntetett kísérleti berendezést. A *P* keringető szivattyú segítségével nitrogéngázt buborékoltattunk át a *G* temperált telítőedényben levő xilolon. A xilolok gőzével telítődött vivőgáz átáramlott az ugyancsak temperált *K* oszlopon, mely a szilárd komplexet tartalmazta. Az oszlop előtt és után a gázból mintát vettünk (*M*). Az oszlopról távozó gáz hűtőbe és kifagyasztóba jutott, majd a nitrogén ismét a keringető szivattyúba került. Az *o-p*-xilol keverékkel megtöltött telítő hőmérséklete 60°C, az adszorbensoszlopé 40°C volt, a gáz áramlási sebessége 60 l/h. A folyamatos gázkromatográfiás mérésekből megállapítható, hogy a telítés rendkívül lassú és úgy játszódik le, hogy a komplex előbb az adszorpciós kapacitásának többszörösét kitevő xilolmennyiséget vesz fel, nedvesítődik és csak azután köti meg szelektíven a *p*-xilolt, klatrátot képezve.

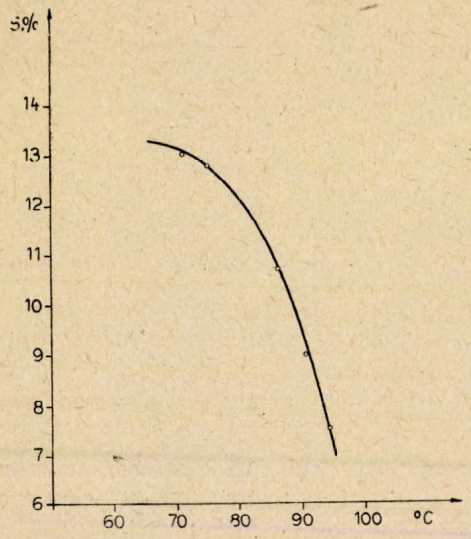
Mintegy 12 órás telítés után, elérhető egy olyan állapot, amikor a komplex 9%-os mennyiségben 99%-os tisztaságú *p*-xilolt tartalmazott. Ez a folyamat azonban igen lassú, és több mellékjelen-



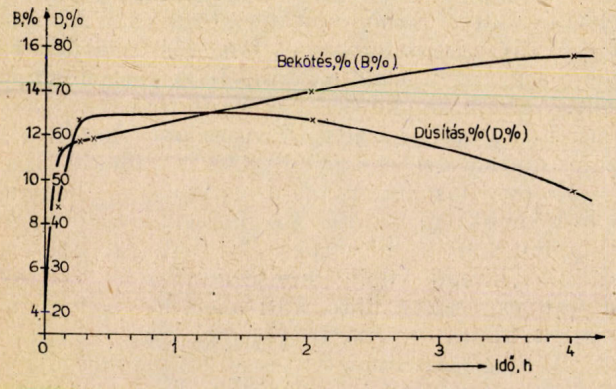
3. ábra. A gőzadszorpciós mérés berendezése

ség is kíséri, így pl. a komplex az eluáló gáz hatására elveszíti γ-pikolin-tartalmának egy részét.

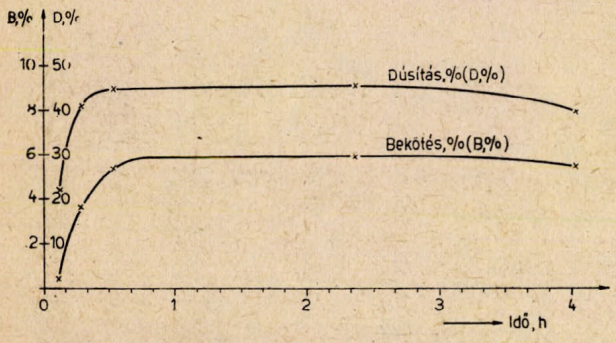
A gőzadszorpciós vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy a klatrátképzést jelentős nedvesítés előzi meg. Ezért a további méréseket úgy végeztük, hogy Werner-komplexszel töltött oszlopot nedvesítettünk 25°C-on *cseppfolyós xilol*keverékkel, majd az oszlopot *vákuumban* melegítve űztük el a xilolfelesleget. A megkötött xilol mennyiségét a klatrát sósavas bontásával vizsgáltuk. 5 perc tartózkodási idő után a kiindulási elegy eredetileg 52%-os *o*-xilol-tartalma 23%-ra csökkent,



4. ábra. A Werner-komplex bekötőképessége a hőfok függvényében



5. ábra. γ-pikolinos Werner-komplex klatrátképzése o-p-xililelegyből



6. ábra. β-pikolinos Werner-komplex klatrátképzése o-m-xililelegyből

míg a *p*-xilol-tartalma 48%-ról 77%-ra növekedett, 13,1%-os adszorpciós kapacitás mellett. A komplex adszorpciós kapacitását erősen befolyásolja a kimelegítés hőmérséklete. A 4. ábrán a klatrátban megkötve maradt *p*-xilol mennyiségét tüntettük fel a kimelegítési hőmérséklet függvényében.

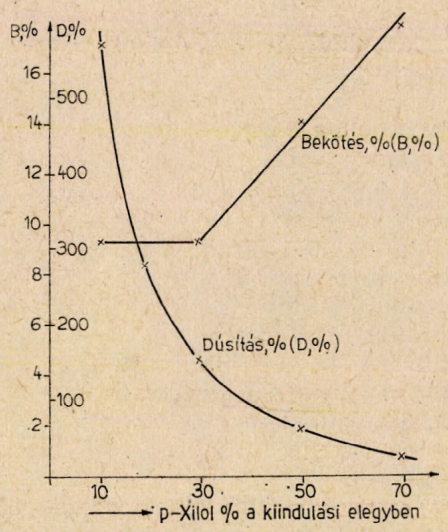
Látható, hogy a komplex teljesen elveszíti adszorpciós készségét, ha a kimelegítés hőmérséklete 75°C-ról 90°C-ra változik, aminek az a magyarázata, hogy 75°C felett a klatrát elveszíti stabilitását.

A szilárdfázisú, álló adszorbensen elérhető szétválasztást ezek után úgy vizsgáltuk, hogy a *folyadékfázisú xilolizomerek* tartózkodási idejét változtattuk. A komplex felületét nedvesítő xilolfelesleget szobahőmérsékleten, *légáramban* történő szárítással űztük el.

Az 5., 6. ábrán γ-, ill. β-pikolinos komplexszel elérhető bekötési kapacitást és a dúsítást tüntettük fel *o-p*-, ill. *o-m*-keverékből kiindulva. A bekötési kapacitás a megkötött xilol mennyisége, a klatrát súlyára vonatkoztatva, a dúsítás pedig a *p*-, ill. *o*-xilol-tartalom növekedése az eredeti *p*-, ill. *o*-xilol mennyiségére vonatkoztatva és százalékban kifejezve.

Az ábrákból látható, hogy a γ-pikolinos klatrátképzés gyorsabb, a bekötési kapacitása is nagyobb, mint a β-pikolinos komplexé. A klatrátképzés az érintkezési idő függvényében növekszik ugyan, ez azonban a dúsítás mértékének csökkenéséhez vezet.

Ugyanilyen metodikával tanulmányoztuk növekvő *p*-xiloltartalmú *o-p*-xilolkeverékből kiindulva a bekötés és dúsítás mértékét. A 7. ábrán látható, hogy nagy *p*-xilol-tartalmú keverékből mintegy 18%-os bekötési kapacitású klatrátot kaptunk. A bekötés fokozatosan csökken a kiindulási elegy *p*-xilol-tartalmának csökkentésével, míg 30% *p*-xilol-tartalom alatt közel állandóvá válik. Ezzel ellentétesen, és nagyon figyelemreméltóan fut a dúsítási görbe. Nagy *p*-xilol-tartalomnál csak néhány százalék a dúsítás, a kis *p*-xilol tartalmú elegyek *p*-xiloltartalma azonban 70—80% *p*-xilol-



7. ábra. γ-pikolinos Werner-komplexszel kis p-xiloltartalmú elegyek dúsítása

tartalomra emelhető. Tehát rendkívül jól alkalmazható a γ-pikolinos-komplex akkor, ha a megkötendő komponens kis százalékban van a kiindulási elegyben jelen.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a szilárd Werner-komplexet folyadékfázisú xilol-elegygyel összehozva jobb szétválasztási eredményeket érhetünk el, mint gőzfázisban történő klatrátképzéssel. A fázisok keverésének nincs jelentős szerepe, mivel az álló komplex oszlopon átfolyatva a xilolkeveréket már néhány perces érintkezési idő után megtörténik az optimálisnak mondható klatrátképződés; és ez az idő nem csökken a fázisok keverésével sem.

A szilárd komplex felületét nedvesítő xilolt melegítéssel, veszteség nélkül nem lehet eltávolítani; a szobahőmérsékleten történő légáramos szárítás pedig hosszadalmas. Nagyon jó eredményeket érhetünk el a γ-pikolinos komplexek kis p-xiloltartalmú izomerkeverék dúsításában.

IRODALOM

[1] *Radzitzky, P.—Hanotier, J.:* Ind Eng. Chem. No. 1. 10—14. (1962).
[2] *Schäffer, W.:* Advan. Petrol Chem. Refining. *6* 119—167. (1963).
[3] *Radzitzky, P.—Hanotier, J.:* Ind. Chim. Belg. *27* 125—136 (1962).
[4] *Schäffer, W.:* U. Oil Co. Ger. P. 1. 102.742.
[5] *Powel, H. M.:* Nature, *163* 566. (1949).
[6] Chem. Engineering *69* 102. (1962).
[7] *Radzitzky, P.:* Petrolkémiai Kongresszus, Frankfurt, 1963.
[8] *Hanthal, H. G.—Moll, K. K.:* Chem. Tech. *16* 402. (1964).

Lezárva 1965. július.

РЕЗЮМЕ

Авторами изложены результаты, полученные применением „комплексов Вернера", подходящих для разделения изомеров ксилола. Целью опытов было выяснение того, в какой мере влияет интенсивность соприкосновения „комплекса Вернера" с застраиваемой органической фазой на эффективность и селективность разделения.

По твердым комплексам Вернера проводились измерения для парофазного образования клатрата на неподвижном адсорбенте.

Исходя из суспенсии комплекса Вернера в воде и в органическом растворителе и из смеси ксилолов, исследовалась роль смешивания.

В зависимости от времени пребывания изучалось образование клатрата комплексами Вернера, применяя твердую неподвижную или движущую фазу при смачивании их жидкими изомерами ксилола. Весьма хорошие результаты были получены при обогащении смеси изомеров ксилола с небольшим содержанием *п*-ксилола при помощи комплекса с γ-пиколином.

SUMMARY

The results obtained with Werner-complexes suitable to separate xylene-isomers are discribed. The purpose of experiments was to establish in what degree the intensity of contact between the Werner-complex and the organic phase to be built in influences the effectiveness and the selectivity of the separation.

Measurements were made relating the wapour-phase clathrate formation on a solid Werner-complex as the fixed adsorbent. Starting from the mixture of suspensions in water and in organic solvents of the Werner-complex and xylene, the role of mixing was examined.

The clathrate formation of Werner-complexes used as solid, fixed and moving phases wetted with xylene isomers has been studied as a function of residence time.

Very good results have been obtained in the enrichment, by γ-picoline complexes, of xylene isomer mixtures containing small quantities of p-xylene.



A hamuzsírfőzés régi „magyar módja"

SZŐKEFALVI-NAGY ZOLTÁN*

A hazai hamuzsír-huták keletkezése

Az a hatalmas ipari fellendülés, amely nyugaton a XVII. század végén, s a következő század folyamán bekövetkezett, nálunk sokféle tényező összejátszása folytán csak jóval később jelentkezett. A nyugat-európai országok termelésének nagyfokú fejlődése azonban bizonyos vonatkozásokban így is éreztette hatását. A felfokozott termeléshez szükséges nyersanyag biztosításába egyre inkább bekapcsolódott Magyarország is.

A nyugati nyersanyag szükséglet teremtette meg Magyarországon a XVIII. század derekán a hamuzsír-hutákat, az első olyan hazai vegyipari üzemeket, amelyek terméküket exportálták is. Hamuzsírfőzés primitív eszközökkel azelőtt is folyt nálunk. Az üveggyárak saját készítésű hamuzsírt használtak fel, ehhez a hamut az üvegolvasztó kemence szolgáltatta. A nyugat-európai textilipar gyors felfejlődése azonban ezt, az akkor legkönnyebben hozzáférhető alkáliát hirtelen igen keresett cikké tette. A másik természetes eredetű alkália, az „ásványi lúgsó", a szóda akkor még igen drága volt, az drágította meg, hogy messziről kellett szállítani (Egyiptomból, Perzsiából, Indiából.) Még a spanyolországi szóda volt a legolcsóbb, azt a tengeri növények hamujából a hamuzsírhoz hasonló módon állították elő. (Érdemes itt megjegyeznünk, hogy a magyarországi sziksóra akkor, amikor az alkáliák a legkeresetebbek voltak, nem figyeltek fel, bár olyan kiváló tudósok, mint *Torkos J. János, Hatvani István, Pázmándi Gábor* bizonygatták, hogy ez az akkor nagyon értékes nyersanyag nálunk is „megterem". A szikső kitermelésére 1782-ben alakult először szódagyár-részvénytársaság.)

A nyugat-európai országok lugszükségletét nem fedezte a saját erdőik fáinak hamuja, emiatt a gyárak ügynökei, élelmes kereskedők a keleti országokba látogattak el, hogy elfogadható áron juthassanak hozzá a kellő mennyiségű hamuzsírhoz.

Svédország, Lengyelország után a XVIII. század első felében Magyarország felé fordult az érdeklődés, ahol a kellően nem hasznosított erdők hatalmas fel nem tárt nyersanyagbázist jelentettek. Még 1856-ban is azt olvassuk a Falusi Gazda c. lapban, hogy „vannak erdeink, mellyekbe ha mélyebben betekintünk, ámulattal látjuk a képzeletet felülhaladó famennyiséget, 8—10 ölre magasodó s majd egy öles vastagságú bükk és cserfákat, imitt-amott kiaszott ledült, vagy valamely balsors által törzsén szenvedő óriási szálfákat, melyeknek naponta szaporodó tömege... szinte megközelíthetetlenné tenné rengetegeink kellemes belvilágát" [1].

Eckhart szerint [2] a nagyobb arányú hamuzsírfőzést egy svájci bevándorló honosította meg 1730 körül, s már a negyvenes években tetemes mennyiség került kiszállításra. Egyetlen évben, 1764-ben 36 865 mázsa hamuzsírt exportáltunk részben Ausztriába, részben pedig a Keleti Tengeren keresztül a nyugat-európai országok szinte mindegyikébe.

A hamuzsír nagy kereslete igen jövedelmezővé tette ezt az iparágat. Az eddig szinte teljesen értéktelen fából viszonylag gyorsan vagyont lehetett szerezni. Külföldi kereskedők gyakran egész erdőket vásároltak meg, hogy pár hónap alatt befektetett összegük másfélszeresen térüljön vissza. A hazai földesurak közül is többen rájöttek arra, hogy a hamuzsírfőzés kincsesbánya, melynek segítségével családjuk egykori jólétét visszavarázsolhatják. Általánossá vált az a meggyőződés, amit *Gergelyffi András*, az első magyarnyelvű technológia szerzője így fogalmazott meg: „Ki nem mondhatni, melly nagy haszonnal lehetne hammu sót főzni, némely félre való, rengeteg erdeinkben; melylyek minden haszon vétel nélkül, gyalázatunkra elsenyvednek" [3].

Rendkívül tanulságosak azok az adatok, amelyeket *Jakó Zsigmond* kolozsvári történész tárt fel a *Bánffy*-család birtokán alapított hamuzsír-huták történetéből [4]. A Bánffyak több tízezer holdnyi szilágysági erdői 1800 körül alig néhány száz forint hasznot hajtottak, még a tulajdonhatárokat sem volt érdemes tisztázni. A hamuzsírfőzésre való áttérés egyszeriben értékké tette a fát, az erdőt, s egy csapásra kapitalista vonásokat hozott az addig feudális körülmények között élő falvak életében.

Ekkor pedig már jóval kevesebbet lehetett keresni a hamuzsíron. A gyors meggazdagodási lehetőség túlságosan sokakat vonzott, s a túltermelés miatt kínálatfelesleg mutatkozott, ami a kezdeti árakat felére, harmadára nyomta le. Közrejátszott ebben az is, hogy a bécsi kormány a kivitelt akadályozó rendeleteket bocsátott ki. Hatalmas erdeink így végül minimális hasznot hajtva pusztultak ki. *Glaser* adatai szerint [5] száz év alatt (1750—1850) kb. négy millió hold erdőterületet égettek fel hamutermelés érdekében.

A magyarországi haumzsírtermelés nem csökkent akkor sem, amikor 1791-ben *Leblanc* megoldotta a hamuzsír vetélytársának, a szódának szintézisét. A szükséglet ugyanis nagyobb mértékben növekedett, mint amennyit az első szódagyárak termeltek. Akkor pedig, amikor a XIX. század negyvenes éveiben a hazai iparosodás ugrásszerű fejlődésnek indult, a hamuzsírtermelés ismét igen gazdaságossá vált. *Wesselényi Miklós* 1845-ben több ezer mázsás tételek leszállítására kötött megállapodást a Magyar Kereskedelmi Tárasággal [4]. *Pataki Dénes* szerint 1856-ban is az a helyzet, hogy „sokszor évekre terjedős készítményeinket előleges egyezmény által biztosítják" [1].

A hamuzsírfőzés hazánkban csak akkor vált gazdaságtalanná, amikor *Solvay* a szódagyártás olcsóbb, új módszerét találta fel (1863). Ezek után

* Tanárképző Főiskola, Eger.

már csak ott volt érdemes hamuzsírt termelni, ahol a fát szállítási nehézségek miatt másként nem értékesíthették. A múlt század végén Magyarországon csak „az ősbükkösökben gazdag Ung, Bereg és Máramaros vármegyékben, valamint Erdélyben a volt határőrvidékeken" termeltek hamuzsírt [66]. Ma már a Kárpát-medencében sehol sem él az az egykor annyira virágzó iparág, emlékét csak a levéltárak feljegyzései, s egyben földrajzi nevek (pl. a Bükkben a *Szalajka*-völgy) őrzik (szalaj, vagy szalajka = sal alcalicum v. alcale). Visszaszorult a hamuzsírfőzés a világnak azokba a zugaiba (Kanada, Szibéria) ahol a végtelen erdők hasznosítása még ma sem oldható meg másképpen.

A hamuzsírfőzés régi „magyar módjának" kialakulása

A magyarországi hamuzsírnak a maga idejében rendkívül jó neve volt. A XVIII. század második felében az itt gyártott terméket minden más fajtánál többre becsülték. Általános volt az a vélemény, hogy az angol üvegek azért szebbek, mint más országok termékei, mert a legtisztább nyersanyaggal, a magyarországi hamuzsírral készültek. A kereskedelemben a különböző országokból származó hamuzsírok ára lényegesen különbözött egymástól.

Olyan híres és megbecsült volt ebben az időben a magyarországú hamuzsír, hogy Lengyel- és Oroszországban több olyan üzem is működött, amely a magyarországi termék utánzását tűzte ki céljául. Messzi országokból is eljöttek hozzánk, hogy eltanulják a minőségi hamuzsírgyártás titkát.

Lukjanov szovjet tudománytörténész nemrég egy kétszáz évvel ezelőtti „ipari kémkedés" érdekes dokumentumát is feltárta [7, 8]. Megtalálta ugyanis *Dimitrij Lodigin* cári udvari tanácsosnak *Vjaszemski* herceg szálláscsináló tábornokhoz intézett igen részletes jelentését arról, hogy milyen hasznosítható tapasztalatokat szerzett akkor, amikor 1765-ben saját jószándékából és kíváncsiságból" a magyarországi hamuzsírfőzőket meglátogatta.

Hogy a *Lodgin* által annyira magasztalt „*magyar eljárás*" milyen is volt, ebből a jelentésből jól megismerhetjük. Mondanivalóját rajzokkal is alátámasztotta. Ezek a leírások mindenben összevágnak azokkal az ismertetésekkel, amelyeket a kortársaktól kapunk. Az viszont nagyon érdekes, hogy a hamuzsír különleges „magyar" eljárásáról a XIX. század elején már nincsen szó, de nem esik szó a különleges minőségű magyar hamuzsírról sem. Ennek a jelenségnek több oka van. Egyrészt a „magyar" eljárás csak a keleti és északi országok számára volt egészen újszerű, a német és francia hamuzsírfőzés nem nagyon tért el a miénktől (hiszen azokból fejlődött ki, az első hamuzsírfőzőmesterek is onnan kerültek el hozzánk), másrészt addigra néhány ország kivételével mindenhol (az ún. magyar eljárásnak megfelelő) legfejlettebb technikát vezették be.

Nem utolsó sorban szerepet játszott ebben a vonatkozásban az is, hogy a magyar hamuzsír a bécsiek rendelkezése miatt csak Ausztrián keresztül mehetett ki a legelső évek eltelte után, a gyorsan fejlődő osztrák, cseh, később pedig már a magyar ipar is maga fogyasztotta el a Magyarország területén készített hamuzsír jelentős részét. Vitathatatlan azonban, hogy a vegyiparnak ez az egykor igen jelentős ága végső gyártástechnológiájának kialakításában a magyarországi hamuzsírüzemek igen sokat tettek.

A hamuzsírfőzés hazai technológiája

A különböző leírások alapján az egykori magyarországi hamuzsírfőzés technológiáját a következőképpen rekonstruálhatjuk:

A hamu nyersanyaga

A kálium, tudjuk, minden növénynek minden részében előfordul, s az elégetés alkalmával kálium-karbonáttá alakulhat. Eszerint minden növényi hamu tartalmaz több-kevesebb hamuzsírt, kivételt képeznek a közvetlenül a tenger mellett élő növények, amelyekben a nátrium mennyisége meghaladja a káliumét.

A gyakorlat megtanította az embereket azonban arra, hogy „bár semmiféle növényi faj nem használhatatlan erre a célra, jobb mégis a fák anyaga", ahogyan *Mitterpacher* Lajos a pesti egyetem első technológiai-professzora is megállapította [9]. Valóban, elsősorban a fák hamuját használták fel azok az üzemek, amelyek hamuzsírkészítésre rendezkedtek be. Ezek közül is elsősorban a bükkfa hamuját becsülték sokra, mert az „hófehér zsírt ád, mely utóbbinak becse mindnyájuk felett túlsúllyal bír" [1].

Lodigin a magyar eljárásról értekezve kiemelete azonban, hogy Magyarországon elsősorban nem a jó fát égették el erre a célra, hanem a hulladékfát, gallyakat, korhadt fákat. A jó fát már ekkor igyekeztek jobban hasznot adóan alkalmazni, másrészt pedig a korhadó fák hamutartalma sokkal nagyobb, hiszen a korhadás alkalmával csak a szerves anyagok mennek tönkre, a hamuanyag viszonylagos mennyisége az eredetinek tízszeresére is emelkedhet. Ilyen hulladékfának a mennyisége a hamuzsírfőzés maximuma idején nem volt elegendő, ezért bizony tömegével irtották az egészséges fákat is, vagy — erről is olvasunk — a hamuégetők az egészséges fák kérgének megsértésével elszáradásra kényszerítették a fákat, hogy a megállapodás szerint azt is kivághassák.

A hamu mennyisége is irányadó volt, milyen növényt vagy növényi részt használjanak fel a hamuzsírkészítésre. Általában a fák törzsében a legkisebb a hamutartalma, már a háncsréteg, az ágak, s még inkább a levelek hamutartalma viszonylagosan sokkal nagyobb. A cserjék, s különösen a nem fás szárú növények még ennél is magasabb hamutartalmúak, elérheti sőt meg is haladhatja a növény száraz súlyának 10%-át is. A fák közül a lombos fák hamutartalma magasabb (tölgy: 0,3%, bükk: 0,6% körül), mint a tűlevelűeké (jegenyefenyő: 0,3%). Hogy mégis a fák felé fordult a hamukészítők figyelme, azt azzal lehet

magyarázni, hogy annak elégetése viszonylag a legkönnyebb, s ebből lehet a legkönnyebben több mázsás darabokhoz is hozzájutni.

A hamutermelés

A hamuzsírtermelés szempontjából nagyon lényeges volt, hogy milyen eljárással készült a feldolgozandó hamu. Ha ugyanis az égés nagyon lassú, az égés nem lesz tökéletes, nagyon sok kálium marad az elszenesedett, de el nem égett növényi részekbe bezárva. Ha viszont az égés túlságosan magas hőmérsékleten megy végbe, a hamu anyagai összeolvadnak, s ez a későbbi kioldást megnehezíti, részben lehetetlené is teszi. Ilyenkor ugyanis nem kálium-karbonát keletkezik, hanem a növényben levő szilícium, s még inkább a hamuhoz óhatatlanul hozzákeveredő föld szilikáttartalmának hatására különböző kálium-szilikát-üveg.

A legésszerűbb volt felhasználni a *fűtés hamuját*. A kályhák melléktermékeként keletkezett hamu konzisztenciáját tekintve is igen megfelelő volt. Érdekes, hogy a hamu termelésének ezt a módszerét *Lodigin* ugyancsak követendő példakét említette, s javasolta, hogy épüljenek olyan hamuzsírüzemek, amelyek a fűtési hamu feldolgozására rendezkedtek volna be. Valószínűnek kell tekinteni azt, hogy a végtelen orosz erdők birodalmában a fűtési hamu összegyűjtését addig nagyobb tehernek érezték, mint azt, hogy az erdőkben külön „hamugyárat" rendeznek be.

Az erdei hamukészítésnek is több, különböző fejlettségű módja volt. A legkezdetlegesebb eljárás az volt, amikor a korhadásnak indult fákat *lábon állva* gyújtották meg. Minthogy a korhadt fának szállítása nehézkes, ez a módszer maradt meg a legtovább. *Pataki Dénes* szerint „műértőleg s okosan munkálkodó iparos egy általában csak is más célokra alkalmatlan nedves inkább törzsön álló, de kidűlt fákat vesz munkálata alá" [1]. A korhadt fák lassan égtek, olykor 2—3 napig is senyvedtek, míg hamuvá váltak. Előnye volt ennek az eljárásnak, hogy ez után csak a viszonylag elenyésző súlyú hamut kellett tovavinni. Hátrányként jelentkezett azonban, hogy az ilyen tűz gyakran okozott nehezen szabályozható erdőtüzet. Másrészt pedig a közben megeredő eső az egész hamut elmoshatta, vagy legalább a legértékesebb összetevőjét, a hamuzsírt kilúgozhatta.

Fejlettebb fokot képviselt az a módszer, amely szerint a farönköket, hulladékfákat stb. egy *verem fölött*, vagy pedig magában a *veremben* égették el. Itt már gyorsan történt az elégetés, s a hamu egy helyen, a verem aljában gyűlt össze. A tüzet szabályozni is lehetett. Ha túl nagy lánggal égett a tűz, s ezáltal részben a környező erdőt veszélyeztette, s egyben a nagy láng a pernye értékes hamuját szétszórhatta volna, lapos kövekkel fojtották le, vagy pedig locsolással hűtötték le a tüzet. A veremben égetett fa hamuja sok el nem égett részt tartalmazott, emellett sokszor föld is keveredett hozzája.

A legfejlettebb eljárás szerint, ahogyan a magyarországi üzemek többségükben dolgoztak a XVIII. század második felében, a hamut külön erre a célra készített kemencékben, hutákban állították elő, rendszerint egyes völgyekben, ahova a fát könnyen le tudták szállítani. *Eckhart* szerint 1756-ban egyedül Somogy megyében 90 hamugyártó kemence működött. Ehhez még azt kell tudnunk, hogy egyetlen kemence folyamatos táplálásra 8—10 ezer hold erdőre volt szükség.

Gergelyffi szerint „A' kementze sokkal alkalmatosabb, mint hogy akármely időben és mindenféle növevényeket meg égethetni benne, 's azonkívül több és jobb féle hamvat is ád minden kár nélkül" [3].

Az egykorú leírások szerint többféle kemencét alkalmaztak, a leginkább a kenyérsütő kemencéhez hasonló vált be.

A hamu tárolása

A hamuban lejátszodó kémiai folyamatokat nem ismerték, azonban a tapasztalat azt bizonyította be, hogy az állott hamuból több hamuzsírt lehet kioldani, mint a frissből. Ezért az összegyűjtött hamut nem dolgozták azonnal fel, hanem tető alatt ugyan, de szabad levegőn hónapokig tárolták. Ilyenkor, ma már tudjuk, kétféle mállás játszódik le, egyrészt a levegő víztartalma megindítja a kálium-szilikátok hidrolízisét, másrészt pedig a levegő szén-dioxidjának hatására karbonátosodás indul meg.

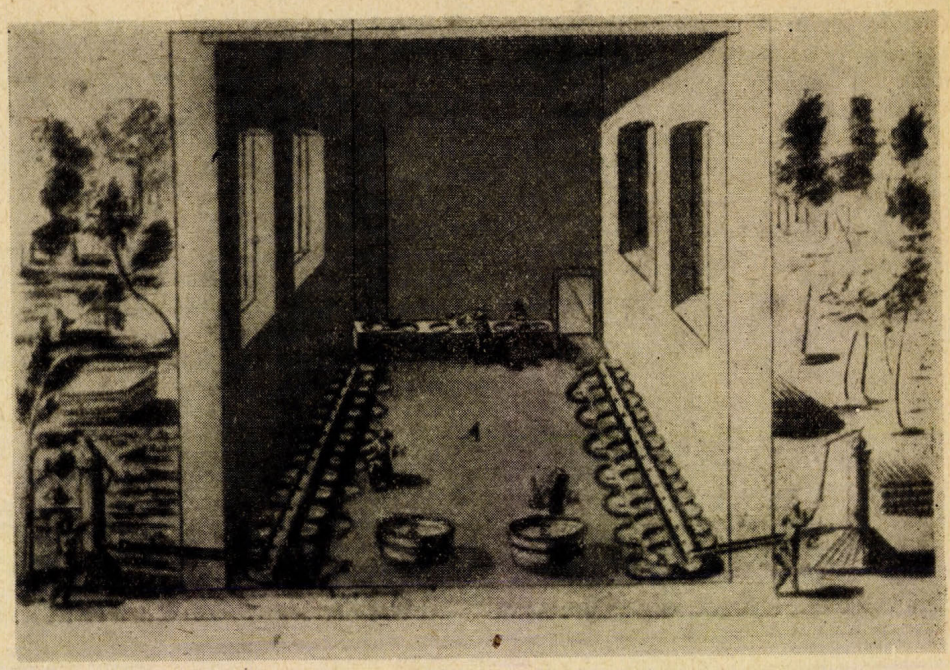
A nagyobb tárolóterülettel rendelkező üzemek a már egyszer kilúgozott, s már semmi hamuzsírtartalmat nem mutató hamut is eltették, s pár hónapi tárolás után újra kioldották belőle a további mállás közben keletkezett kálium-karbonátot. Amikor nálunk a fának, s ezzel együtt a hamunak igen kis értéke volt, a már egyszer kimosott hamut nem tartották továbbá meg, később azonban, amikor a fa értéke emelkedett, a hamuzsíré pedig csökkent, az ismételt kioldást rendszeresen alkalmazták.

A hamu kémiai összetétele eredetének megfelelően változó lehet. A fák hamujában 8—17% kálium, 0,3—1,5% nátrium, 1—7% kalcium, 6—9% magnézium, 0,1—0,7% vas, 1,2—1,8% kén, 5—13% foszfát szerepel [10]. Ezen kívül még a mangán és szilícium jelenléte lehet számottevő. A hamut alkotó vegyületek: karbonátok, szulfátok, kloridok, fém-oxidok. A legnagyobb mennyiségben mindig a kálium-karbonát van a hamuban. A hamuzsírgyártás további menete folyamán ezt, az összes közül a legjobban oldódó vegyületet igyekeznek a többitől elválasztani.

Nedvesítés

A hamut a kioldás előtt hideg vízzel jól megnedvesítették. Erre a célra rendszerint nagy ládát használtak. A száraz hamut beleszitálták ebbe a ládába, majd a finom hamut egyenletesen benedvesítették.

A nedvesítésnek többféle szerepe volt. Egyrészt ez megakadályozta, hogy az ezt követő kioldás során a hamuban buborékok zárják el a ki oldó víz útját, másrészt pedig a mállási folyamatokat gyorsították ezzel. További kezelésre csak 1—2 nap elteltével vették elő a hamut.



1. ábra. D. Lodigin rajza 1765-ből a „magyar módszerrel" dolgozó hamuzsírfőző üzemről [7, 8]

Kioldás

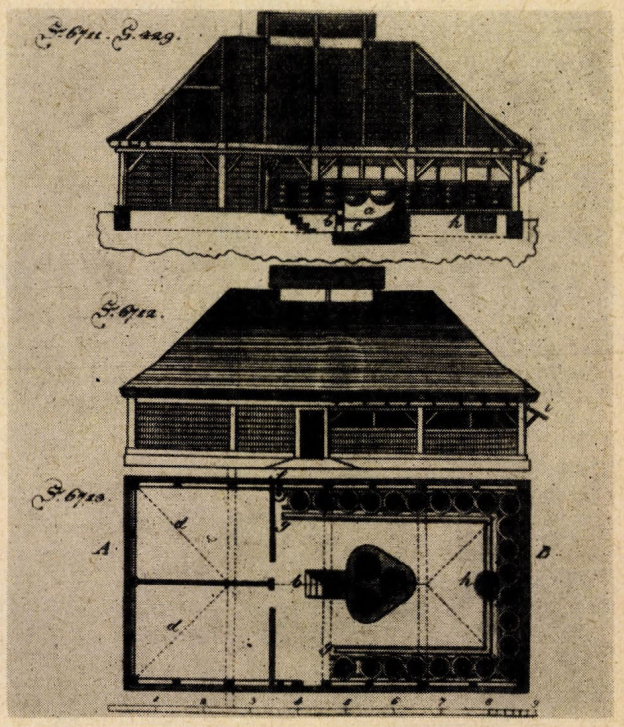
Lodigin legrészletesebben a kioldás műveletével foglalkozott. Azt állapította meg ugyanis, hogy a magyar „módszer" kiválóságát éppen a technológiának ez a mozzanata adja meg. Lerajzolta a magyar hamuzsír-kioldó üzemek általános rajzát (1. ábra), s összehasonlításul az Oroszországban szokásos üzemek képét is mellékelte. Kiemelte, mennyivel helyesebb, hogy Magyarországon az üzem céljára külön épület szolgált, amelyben mindenféle időjárás közben folyhat a munka, míg őnáluk „minden tető nélkül", tehát a szabadban folyt a hamuzsír kioldása.

A kioldást kettős fenekű kioldó hordókban végezték. A felső — az alsótól kb. fél araszra levő — fenékdeszkán lyukakat képeztek ki. Erre a deszkára vastag szalmaréteget helyeztek szűrő rétegként. Ezután kis adagokban belemerték a hamut, s azt mindig jól összenyomkodták, ledöngölték. Nem tették egészen tele a hordót hamuval, hogy legyen helye majd a kioldó víznek is.

Ezután végezték a hordó vízzel történő feltöntését. Nagyon sok függött attól, hogy milyen hőmérsékletű vízzel dolgoztak. Megfigyelték, hogy ha a kioldást forró vízzel végzik, a hamuzsír tökéletesebben oldódik ki a hamuból, ugyanakkor viszont a hamu egyéb oldható anyagai közül az egyébként kevésbé oldódó kálium-szulfát is jobban oldódik, így végül a szulfát viszonylagos mennyisége a végtermékben nagyobb lesz.

A kioldó hordókat, mint *Lodigin* rajzából (1. ábra) s mint a XIX. századi technológiákban, így *Krünitz* 1810-es könyvében is láthatjuk (2. ábra) [11], egy vagy két sorba helyezték, egy-egy sorba 10—20 hordót (kádat). Ötletesen oldották meg kúttal vagy vízgyűjtővel a friss víznek vályúval a hordók felé való vezetését. Az erdélyi Kalinban 16—16 hordó volt egy sorban [4].

Egy-két órai állás után a hordó alján levő csapon keresztül a kapott lúgot leeresztették. Egy kioldás alkalmával a hamuzsír teljes mennyiségét nem lehetett kioldani, ugyanakkor pedig az először kapott híg oldatot nem lett volna érdemes bepárolni. Ezért már akkor alkalmazták az ellenáram elvét. A friss hamut mindig olyan vízzel mosták át először, amelyet már felhasználtak egy másik hordó kioldásához, a továbbiakban pedig egyre hígabb oldattal öblítették, végül tiszta vízzel mosták át a hamut. A hordók alatt vályúk voltak, s ezek vezették a lúgot az ún. „csapalja kádakba". Innen került az oldat vagy vissza egy másik kádba, vagy pedig végül a besűrítő edénybe.



2. ábra. J. G. Krünitz vázlata 1810-ből egy cseh hamuzsírfőző üzemről [11]

a kemence; *b* lejárat a kemencéhez; *d* hamutároló kamra; *e* lúgozó kádak; *f* vízszivattyú; *g* lefolyó; *h* lúggyűjtő kád

Bepárlásra megfelelőnek azt a lét tartották, amelynek hamuzsírtartalma elérte a 20—25%-ot. Ezt rendszerint úgy állapították meg, hogy az ilyen oldatban a tojás már nem merült el (ez megfelel kb. 1,2 fajsúlynak).

Bepárlás

A kívánt sűrűséget elért levet vas üstbe öntötték s ebben párolták szárazra. Az üst felett egy másik tartályt helyeztek el, amelyből a „lúg botsátó" csapon keresztül az elpárologtatott víz mennyiségének megfelelő mennyiségű lúgot pótolták. Legcélszerűbb az volt, ha ez a felső tartály is fémből készült, akkor a felszálló gőz előmelegíthette a pótló folyadékot.

Amikor az üstben már nagyon betöményedett a lé, a pótlást abbahagyták, s szárazra párolták. Eközben a tüzelést fokozták. Végül a száraz anyag az üst oldalára rakódott, ahonnan a „nyers", a sok szenes anyagtól „fekete" hamuzsírt vas eszközökkel levakarták. A mechanikai igénybevétel miatt az üstöt vastagra kellett méretezni, ha öntöttvasból készült, „terhes hivatása ellenében 3—4 czolos vastagsága által van óva" [1].

Régebben ez a „nyers hamuzsír" került a piacra, a magyar hamuzsír hírnevét azonban éppen azzal alapozta meg, hogy további finomításnak is alávetették eladás előtt.

Kalcinálás

A nyers hamuzsírt, amely a szennyezésektől barna vagy szinte fekete színű volt, kiégetéssel, kalcinálással szabadították meg az éghető részektől. Ennek a kalcinálásnak különböző módszerei voltak még a XIX. században is.

Angliában nem párolták egészen szárazra a lúgot, hanem a jól betöményített forró hamuzsíroldatot szalmával vagy forgáccsal itatták fel. Lehűlve a hamuzsír rászáradt ezeknek az anyagoknak nagy felületére.

Ezután a szalmát, illetve forgácsot meggyújtották, a hirtelen láng kiszárította, egyben többékevésbé ki is égette a nyers hamuzsírt. Ez az eljárás annyiban volt jó, hogy kiküszöbölte a szárazra párolás és a kalcinálás hosszadalmas műveletét, azonban nem végzett tökéletes munkát. Azonkívül pedig a termékben benne maradt a szalma vagy forgács hamuja, s ez szennyezte a hamuzsírt.

Svédországban is hasonlóképpen jártak el, ott azonban fenyőgally képezte a kalcináló anyagot. *Gergelyffi* szavaival: „a' megnedvesített hamzat száraz fenyő fára mázolják... és kiszárítván meggyujtyák, 's az öszve olvadt sót eladgyák" [3].

Lengyelországban és Oroszországban pedig az a módszer volt elterjedve, amely szerint a jól besűrített lúgot, egy alulról melegített vaslapra csepegtették. A forró vaslapon a hamuzsír hirtelen szárazra párolódott, s eközben az éghető rész is kiégett belőle. Hátránya volt ennek az eljárásnak, hogy a hőmérsékletet szabályozni nem lehetett, túlhevülés esetén pedig a hamuzsírban levő káliumkarbonát a szilícium- és alumínium-tartalmú szennyezésekkel üvegszerű anyaggá olvadhatott össze.

A „magyar eljárás" szerint a kalcinálást külön erre a célra készített kemencében végezték. Kalcináló kemence sokféle épült. Voltak négyszögletes (kb. 3×3 m) és hosszúkás (kb. 2×4 m) kemencék. A tüzelés is különbözőképpen történt, a négyszögletesekben két oldalt, a hosszúkásokban az egyik végén volt a tűz helye. A kalcinálandó hamuzsír számára mindig külön hely szolgált, s terelő falakkal a tűznek a füstjét is úgy irányították, hogy az a hamuzsírt ne szennyezhesse.

Először a kemencét 8—10 órai szakadatlan tüzeléssel úgy felhevítették, hogy a kemence fala egyenletesen áttüzesedett. Csak ezután tették be (rendszerint más ajtón keresztül) a nyers hamuzsírt a kemencébe. Egyszerre kb. másfél-két mázsa került be. A berakás módjára is ügyeltek, „szamárhát" alakú kupacot képeztek a kemence közepén úgy, hogy áttüzesedett fallal ne érintkezhessék (könnyen reakcióba léphettek volna).

A kemencében 2—3 óra hosszat maradt a nyers hamuzsír, közben már csak kevéssé tüzeltek. Időközben a hamuzsírt vasgereblyékkel átkeverték, hogy minden részletéből kiégjen a szén. A kemencéből kivett és lehűlt kalcinált hamuzsír „érettségének bizonyítéka a szép fehér csillogó szín mindenféle fekete folt nélkül" [9].

A kalcinálás során a nyers hamuzsírhoz viszonyítva 10, esetleg 20% súlycsökkenés állott be. *Bánffy* Ádám elszámolási utasítása szerint — mint *Jakó* idézi — „a Calcinírozás által egy Mása fekete hamuzsírból 15 fontnál több apadás fel nem vétettetik" [4].

A kalcinált hamuzsírt kihűlés után rövid időn belül csomagolni kellett, mert a higroszkópos kálium-karbonáttól rövidesen az egész termék szétfolyt volna. „Ha a kész hamuzsír jól készített hordókba légellenesen behelyezve van, bár meddig is biztosan tartható" [1], „vagy kevesebb költséggel, négy szegletű, megszurkozott deszka ládákba verik hogy a' levegő hozzá ne férhessen" [3].

A kalcinált hamuzsír értékét a benne levő lúgtartalom, s negatív értelemben a szennyezések szabták meg. A XVIII. században a kereskedők elsősorban a színt nézték, legtöbbre értékelték a magyarországi bükkfából készült hófehér hamuzsírt, került azonban a piacra barnás, sárgás, „s rosz kezelés által gazos is, s ez a kereskedelmi értéket szerfölött csökkenti" [1].

A jó termékben számottevő mennyiségű oldhatatlan maradéknak nem volt szabad maradnia. A XVIII. században nem volt azonban módszer, amely megmutatta volna, hogy az oldható anyag hányad része hamuzsír, s mennyit tesz ki a különböző sók (kálium-szulfát, nátrium-klorid stb.). A legtisztább, legnagyobb szakértelemmel kezelt hamuzsírban is kb. 15% volt a kísérőanyag. Még a nem hamisítottban is elérhette azonban ennek mennyisége a 30%-ot is.

A hamuzsír lúgtartalmának meghatározására fejlődött ki az acidi-alkalimetria. *Descroisilles* alkaliméterje, a mai büretta őse is erre a célra készült 1806-ban [12].

Tisztítás

A hamuzsírhuták a kalcinált terméket tovább nem tisztították, ha azonban pl. gyógyszertári

célra vegytiszta kálium-karbonátra volt szükség, a tiszításnak többféle módszere is kifejlődött. A tiszítási eljárás mindig azt használta fel, hogy a kálium-karbonát jobban oldódik, mint a kísérő anyagok bármelyike.

Az egyik eljárás szerint a humuzsírt súlyával egyenlő mennyiségű hideg vízzel rázták össze, amikor a kálium-karbonát mind kioldódott belőle, a többi anyag nem. A másik módszer szerint az egészet felodották, megszűrték, s a szüredéket lassan párolni kezdték. Először a kísérő anyagok, elsősorban a kálium-szulfát kristályosodott ki jellegzetes kristályokban. Ha a kiválás befejeződött, az anyalúgot leöntötték, majd egy másik edényben szárazra párolták.

A XIX. század elején az egész világon általánossá vált az a módszer, amely nálunk már a XVIII. század közepén általánosan alkalmazást nyert. A világ hamar elfelejtette, hogy ez, az abban az időben igen jelentős vegyipari eljárás mit köszönhetett a magyarországi hamuzsírfőző mestereknek e módszer tökéletesítése és elterjesztése terén. A magyar vegyipar történetében azonban helyet kell biztosítanunk számukra akkor is, ha ma már — a változott körülmények között — nem alkalmazzuk, s az egész világon is csak nagyon-nagyon kevés hamuzsírfőző huta emlékeztet erre a 150—200 évvel ezelőtt annyira virágzó kémiai iparágra.

IRODALOM

[1] *Pataki Dénes:* Falusi Gazda *1*, 187—188 (1856).
[2] *Eckhart Ferenc:* A bécsi udvar gazdasági politikája Magyarországon Mária Terézia korában. Budapest, Budavári Tud. Társ. 1922.
[3] *Gergelyffi András:* Technológia vagyis a' mesterségek és némelly alkotmányok rövid leírása, Pozsony, Wéber. 1809.
[4] *Jakó Zsigmond:* A magyarpataki és a kalini hamuzsír-huta története. Bukarest, Tud. Könyvkiadó. 1956.
[5] *Glaser Lajos:* Földrajzi Közl. *53*, 304 (1935).
[6] Pallas Nagy Lexikona. Budapest, 1894. VIII. 623.
[7] *Lukjanov, P. M.:* Isztoria Himicseszkih promiszlov i himicseszkoj promislennosztv. Moszkva—Leningrád, Izd. Akad. Nauk SZSZSZR. 1949.
[8] Centralnaja Goszudarsztvennaja Archiva Drevnyih Aktov No. 3666. 1765.
[9] *Mitterpacher, Ludovicus:* Elemanta rei rusticae. Buda, Univ. 1794. III.
[10] *Doby Géza:* Növényi biokémia. Budapest, Akad. Kiadó. 1959. 42.
[11] *Krünitz, Johann Georg:* Ökonomisch-technologische Encyklopädie.
[12] *Szabadváry Ferenc:* Geschichte der analytischen Chemie, Budapest, Akadémiai Kiadó. 1966. 226.

РЕЗЮМЕ

Начиная с середины XVIII-ого до середины XIX-ого века было получено в Венгрии весьма большое количество поташа особенно хорошего качества, вследствие чего „венгерский способ" варенья поташа стал известным и в дальных странах, и старали ся его освоить. Венгерский поташ обладал хорошим качеством потому, что он был получен из золы лиственных деревьев (главным образом бука), т. е. материала, дающего самый чистый поташ. Зола после несколькомесячного хранения была увлажнена, и после 1—2 дней была выщелочена. Растворившийся поташ упаривался в железном котле досуха, оставшийся в нем сгораемый материал был обожжен и продукт полностью освобожден от содержания воды. Готовый поташ герметично упаковывался в буковые бочки или ящики и развозился в индустриализующиеся страны мира.

SUMMARY

From the middle of the 18th century up to the middle of the 19th century great quantities of especially fine potash were produced in Hungary so that the "Hungarian process" of its manufacture became known in foreign countries, and even its imitation was attempted. The fine quality of potassium carbonate made in Hungary was due to the fact that wood of deciduous trees, chiefly of beech, was used as the prime substance. The ash was moistened after a few months of its storage, and was lixiviated a few days after moistening. The extract was evaporated to dryness in iron pans, the residue was calcinated in kilns to remove any combustible component, thus also its water content was completely removed. The finished product was packed in air-tight beech wood barrels or crates, and shipped to industrial countries all over the world.

Szivárgásmérő halogénekhez

Az új szivárgásmérő fűtött platinafelülettel dolgozik és évi 0,5 g halogénszivárgást is mér. Azt a hatást használják ki, hogy a levegő halogéntartalmától megnő a pozitív ionok mennyisége a platina felületén. A platinalemezt 800°C-ra fűtik fel és a levegőt kis ventillátorral elfújják előtte. Ha a levegő nem tartalmaz halogént, akkor az eszköz alacsonyabb frekvenciájú hangot és egy ennek megfelelő fényjelet ad. Ha a levegőben halogén van, megnő a hangfrekvencia és a fényjel is erősebb lesz. Ezenkívül mérőeszköz mutatja a halogéntartalmat is.

Az eszköz alkalmazható a szivárgás mérésére minden olyan berendezésnél és vezetéknél, amelyek halogént tartalmaznak, vagy a szivárgás mérése céljából halogénnel töltöttek meg.
[Chem. Zeit. *90*, 326, (1966)]

Új aminkatalizátor poliuretánhab előállítására

A Daltogen DEA, az ICI-nál kifejlesztett új folyékony aminkatalizátor, önmagában vagy fémkatalizátorral együtt alkalmazva egyaránt alkalmas lágy és kemény poliuretánhabok előállítására. Lágy hab előállítására 0,125—0,175 súlyrész alkalmazását javasolják 100 súlyrész poliol-ra vonatkoztatva, kemény habanyag előállításánál pedig 2 súlyrészt. Az új katalizátor előnye, hogy különösen a lágy hab előállításánál a katalizátor mennyiségét és ezzel a reakció sebességét széles körben lehet variálni anélkül, hogy a késztermék minősége lényegesen változna. Így a habosítási folyamatot könnyebben lehet vezérelni.
[Chemische Rundschau, *19*, 367. (1966)]

Elektrosztatikus hatáson alapuló anyagelválasztás

A szétválasztandó keveréket nemvezető anyagból készült vibrációs csatornán vezetik át, ahol a 4—15 szemcsényi rétegvastagságban folyó anyag erősen feltöltődik. Ezután az anyag elektród előtt halad át és a dielektromos állandónak megfelelően szétválik. Kis különbség is elegendő a szétválasztáshoz, melyet még a szemcseméret is befolyásol. Pl. ilyen berendezésben kvarc és kálciumkarbonát keverékét 1500 kg/h áthaladási sebesség mellett két menetben szét lehet választani.
[Chem. Zeit. *90*, 268, (1966)]

Saválló zománc alkalmazása a vegyiparban

VERES GYÖRGY*

A zománcozott acéllemez, mint vegyipari szerkezeti anyag jelentősége a kétségtelen jelentős „konkurrencia" ellenére is egyre növekvő mértékű. Előnyös tulajdonságai: kiváló kémiai ellenállóképessége, hőállósága, keménysége, szilárdsága sokoldalú alkalmazási lehetőséget biztosítanak számára. A legjelentősebb, hagyományos felhasználási területen, a gyógyszeriparon túlmenően — a zománcozott berendezések betörtek egyéb vegyipari ágakba is. Így pl. újabban a műanyagipari polimerizációs reaktorok nagy része zománcozott kivitelben készül. Érdekes, hogy ezeknél a berendezéseknél nem a zománc kémiai ellenállóképessége, hanem üvegszerű felületi sajátossága dominál. Lemérhető a fejlődés a zománcozott készülékek űrtartalmában is. Ma már előállítanak 40 m^3-es keverős autóklávokat és 100 m^3-es tároló edényeket is zománcozott kivitelben. Végül, részben a távlati fejlesztésre utalva, részben azonban, mint megvalósult kutatási eredmény megemlíthető a *nucerite zománc* [1]. Ez a bevonat porcelánhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezik. Előállítása az üvegzománc hőkezeléssel megvalósított részleges átkristályosodásán alapszik (kristályos üveg). A nucerite különleges sajátosságai közül a magas hőállóság (kazánlemeznél 400°C, ötvözött acélnál 700°C), tökéletes ütés-szilárdság, a közönséges zománcokat messze meghaladó kopásállóság emelhető ki. Ezek a tulajdonságok a zománcozott készülékek jelenlegi alkalmazási körét jelentősen bővítő, újabb területeket nyithatnak meg.

A zománcbevonat kémiai tulajdonságai

A vegyipari készülékeknél alkalmazott zománc jelentőségét elsősorban savakkal szembeni ellenállóképessége szabja meg. Ugyanakkor a sokoldalú alkalmazás feltételeként a savállóságon túlmenően, bizonyos lúgállósági követelményeket is kell támasztani a zománccal szemben. Szerves, vízmentes oldószereknek a zománc szinte korlátlanul ellenáll, így e kérdéssel nem szükséges foglalkozni.

A korróziós folyamat mechanizmusa

A zománc felületi rétegének szilikátjai víztartalmú közegek hatására hidrolizálnak. Az alkáli-szilikátok bomlásából alkáli-hidroxidok, ill. kovasav gél képződik. (Az alkáli-földfémek szilikátjainak hidrolízisénél részben más a helyzet, itt a rosszabbul oldódó hidroxidok mellett hidro-szilikátok keletkeznek).

Savas közegek hatására a képződött lúg oldatba megy, a rosszul oldódó kovasav azonban gél formájában visszamarad a felületen. A kialakult védőhártya lelassítja a további bomlási folyamatot, melynek sebességét a hártyán keresztül történő diffúzió sebessége szabja meg. Minél sűrűbb a hártya (ez a kémiai összetétel függvénye) és minél vastagabb — annál lassúbb a diffúzió, illetve a bomlás. Az elmondottakból következik, hogy savas behatás esetén helyesen nem beszélhetünk oldásról, hanem kilúgzásról.

Lúgos közegben a felületi szilikátok hidrolízise hasonlóan megy végbe, mint savas közegben, kovasav védőhártya azonban nem alakul ki, mivel *lúgos* közegben a kovasav nagy része oldatba megy:

$$SiO_2 + 2\,NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Lúgok esetében fentiek szerint tényleges oldásról beszélhetünk. Az oldási folyamat lényegében időarányosan megy végbe, ami azt eredményezi, hogy a savállósághoz viszonyítva a zománcok lúgállósága sokkal rosszabb.

A következőkben a korróziós közeg jellemzőinek függvényében vizsgáljuk meg a saválló zománc kémiai ellenállóképességét.

Savakkal szembeni ellenállóképesség

Első közelítésben a különböző savakkal szembeni ellenállóképesség a savak erősségének, pontosabban az oldat hidrogénion-koncentrációjának függvénye (természetesen a folysav kivételével). Ásványi savak támadnak a legerősebben, a szerves savak hatása jelentősen kisebb [2].

Fenti közelítés magasabb hőmérsékletek mellett jelentősen módosul, sőt teljes ellentmondással is találkozhatunk. 150°C közelében egyre inkább uralkodó a vízgőz korróziós szerepe [3]. A kovasav védőhártya töményebb savaknak jobban áll ellen, mint a hígaknak! Kénsav, salétromsav esetében a 20%-os oldat jóval korrózívabb, mint a 70%-os oldat [4]. A Pfaudler 61. sz. zománc 230°C hőmérsékletig áll ellen a tömény kénsavnak, míg a nagyobb víztartalmú sósav esetén csak kb. 170°C-ig beszélhetünk ellenállóképességről. Az ásványi savak közül legerősebb a tömény foszforsav korróziója. Igénybevételi határa kb. 150°C. Ez esetben különleges, a szilikát-vázat érintő hatással állunk szemben, melyet gyakran még fokoz a technikai foszforsav folysav-szennyezettsége.

A különböző zománctípusok kémiai ellenállóképességére vonatkozó adatokat a gyártó művek katalógusaikban teszik közzé. A Lampart „Univer 80", ill. a „Pfaudler 61" sz. zománcokról közelebbi tájékoztatást az irodalom tartalmaz [3, 4].

A zománcok lúgállósága

A saválló zománc szobahőmérsékleten tökéletesen ellenáll bármilyen töménységű lúgnak. A hőmérséklet növekedésével az ellenállóképesség rohamosan csökken. pH = 12 érték mellett a zománc 100°C hőmérsékletig korlátlanul alkalmazható, de időlegesen ennél nagyobb igénybevétel is megengedhető.

* Zománcipari Művek.

Rendkívül érdekes és figyelemre méltó a zománcok viselkedése vízzel, illetve főleg vízgőzzel szemben. A víz primer kilúgzó hatása folytán a határfelületen alkálikus film alakul ki, mely megakadályozza a kovasav védőhártya képződését. Ezért a víz korróziós hatása bizonyos mértékig a gyenge lúgokéhoz hasonlít, sőt lúgos hatást figyelhetünk meg még híg savas közegek gőz kondenzátumánál is, így pl. sósav esetén 0,1% töménységig [5].

A hőmérséklet és nyomás szerepe

Az eddigiekből is kitűnt a hőmérséklet döntő szerepe a korróziós folyamatban. A hőmérséklet növelése nem csupán az oldhatósági viszonyok megváltozásán keresztül, hanem a kémiai folyamatok reakciósebességének növelésében is érvényesül. A hőmérséklet mellett a nyomás szerepe elhanyagolható. Sokszor a magasabb hőmérséklettel párhuzamosan járó magasabb nyomásértékkel hozzák — tévesen — összefüggésbe a bekövetkezett erősebb korróziót.

A kémiai ellenállóképesség vizsgálata

A zománcbevonat kémiai ellenállóképességének vizsgálati módszereivel szemben támasztott fő követelmény, hogy gyorsított, elsősorban laboratóriumi vizsgálatok alapján a tényleges alkalmazási lehetőségre vonatkozó megbízható támpontot nyújtsanak. E követelmény kiemelése azért szükséges, mivel a zománc kémiai ellenállóképessége a zománcfelviteli technológiának is függvénye (pl. beégetési körülmények, hűlési sebesség). Ezért egyes különleges esetektől eltekintve nem indokolt a zománcot a hordozó fémtől függetlenül önmagában vizsgálni.

A korróziós hatás okozta változások kiértékelésére leggyakrabban a következő módszereket alkalmazzák:

maródás okozta fényességcsökkenés mérése;

korróziós folyadék bepárlási maradékának mérése;

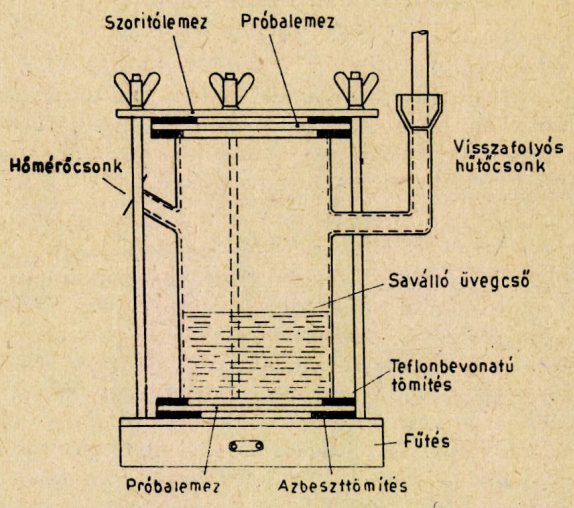
próbatestek súlyveszteség mérése.

A különböző módszerekkel kapott eredmények gyakran ellentmondóak. Ennek oka többek közt a határrétegben végbemenő ioncsere, vagy felületi adszorpció lehet. A számszerű kiértékelhetőség szempontjából legkedvezőbbnek a próbatestek súlyveszteség-mérése tekinthető. Legmegbízhatóbb értékelést ez az eljárás szolgáltat, továbbá előnye az is, hogy nem illékony hatóanyagok esetében is alkalmazható. A súlycsökkenés-mérésen alapuló vizsgálatok a legkorszerűbb változatban a gőzfázis és folyadékfázis külön értékelésére alkalmas készülék segítségével végezhetők (1. ábra).

A következőkben a technikai részletek mellőzésével a vizsgálatokkal összefüggő néhány problémára hívom fel a figyelmet.

a) A savas kilúgozás fentiekből vázolt mechanizmusából következik a gyakorlati kivitelt érintő következtetés:

Rövidebb ideig tartó vizsgálat nem tükrözi a zománc tényleges ellenállóképességét. Az első órára eső súlyveszteségből, ill. a saválló zománc vastagságából kiindulva teljesen tévesen ítélhetnénk meg a bevonat várható élettartamát. Ezért nagyobb jelentőségű vizsgálatoknál célszerű az időtartamot megnyújtani több száz óráig, vagy még helyesebb a vizsgálatot ugyanazon a próbatesten megismételni (ciklusos vizsgálat, kilúgzási görbe felvétele).



1. ábra. Savállóság-vizsgáló berendezés

b) A savas vizsgálatoknál érdekes jelenséget tapasztalhatunk; a sav passziválódását. Több órás vizsgálati időtartam után a sav támadó hatása erősen csökken, de ezt nem koncentrációcsökkenés idézi elő, hanem valószínűleg a savnak a zománc kis mértékben oldható alkatrészeivel való telítődése.

c) Rendkívül nehéz megbízható eredményt kapni lúgállósági vizsgálatnál. Ezt a zománcfelületre tapadó, a vizsgáló közegben rosszul oldódó csapadékok (hidroxidok, karbonátok) okozzák. Lényegében — ez is passzíváló hatás. E probléma egyébként kielégítően megoldható a vizsgáló oldat keverésével; a súlyveszteség ily módon többszörösére növekedhet.

A saválló zománcok kémiai összetétele

A saválló zománcok kémiai felépítésénél csak korlátozottan használhatók fel a saválló üvegekre vonatkozó ismeretek. A különbség a zománc fémen való alkalmazásából adódik, amely miatt a zománc fizikai tulajdonságainak bizonyos elsőbbsége érvényesül — a kémiai összetétel kialakításában.

Erre vonatkozólag egyetlen példát említek: A zománc kémiai ellenállóképességét, az alkálitartalom csökkentése jelentősen javítja, de egyidejűleg károsan növeli a beégetési hőmérsékletet és jelentősen csökkenti a hőtágulási együtthatót. Ez esetben megoldást jelent az alkáliák egyrészének lítiumoxid formában történő bevitele. A lítiumion legkisebb az alkáli ionok között, emiatt lényegesen kisebb árnyékoló hatást fejt ki az üvegváz szilícium — oxigén kötéseire, mint a nagyobb méretű nátrium vagy kálium ion. Az üvegszerkezet ily módon megvalósított „zsugorítása" a zománc kémiai ellenállóképessége szempontjából döntő jelentőségű.

A zománcbevonat fizikai tulajdonságai és egyéb jellemzői

A zománcozott vegyipari berendezések működését, élettartamát a zománc kémiai tulajdonságain túlmenően jelentősen befolyásolják egyéb tényezők, sőt szerepük tapasztalataink szerint még döntőbb, mint a kémiai tulajdonságoké.

A zománcbevonat homogenitása

Maróhatású közeggel érintkező zománcozott berendezéseknél nemcsak a zománc kémiai ellenállóképességével szemben szükséges követelményeket felállítani, hanem nyilvánvalóan előírás az is, hogy a zománcbevonat folytonossági hiánytól, repedéstől mentes legyen. Egyetlen hibahely értékes vegyipari berendezés tönkremenetelét eredményezheti. Ennek megfelelően a zománcozott vegyipari készülékeknél különleges jelentősége van a pórusok, folytonossági hiányok kimutatásának. A porozitás vizsgálatok általában a zománc elektromos szigetelő-képességén alapulnak. Az elektromos vizsgálatoknak főleg két változatát alkalmazzák:

a) ellenállásmérés,
b) nagyfeszültségű szigetelésvizsgálat.

Ellenállásmérés: Hazánkban e vizsgálatot Isoleka típusú, kézi meghajtású 500 V feszültségű induktoros készülékkel végzik. Az ellenállásnak nem szabad, 1,5 MΩ alatt lennie.

Nagyfeszültségű szigetelésvizsgálat: E módszer szabad szemmel nem észlelhető, legkisebb pórusok feltárására is alkalmas. Alkalmazása erős korróziós igénybevétel esetén indokolt. A vizsgáló feszültség általában 10 000—30 000 V között változik. A hibahelyen a felületi vezetéssel összefüggő kékes szikrafolyam helyett fehér szikrafolyam észlelhető. A milliamper nagyságrendű áramerősség korszerű műszereknél fény, ill. hangjelzést is működtet. A vizsgáló készülékek általában váltóáramúak, bár az újabb továbbszigorító irányzat — az egyenáram.

A zománc hirtelen hőmérséklet-változással szembeni ellenállóképessége

A zománcbevonat fizikai jellemzői között kiemelt szerepe van a hirtelen hőmérséklet-változással (hőlökés) szembeni ellenállóképességnek. Ennek mértéke a zománc meghibásodását még nem eredményező maximális hirtelen hőmérsékletváltozás (Δt,°C). Elméletileg természetesen figyelembe kellene venni az időtényezőt is, a hőmérsékletváltozás sebességét — erre azonban a gyakorlati vizsgálati technikában nincs mód. E folyamat megértéséhez a zománc hőtágulási és szilárdsági jellemzőinek ismerete szükséges:

A zománc magas nyomó és rendkívül alacsony szakító-szilárdsággal rendelkezik. Ez indokolja azt a követelményt, hogy a húzó igénybevételt feltétlen kerülni kell. E cél elérését elősegítő védelmi szerepet tölt be a zománc ún. nyomó-előfeszültsége. A beégetést követő lehűlés során a zománc a vashoz viszonyított alacsonyabb hőtágulási együtthatója miatt rugalmasan „összenyomódik". (Túl alacsony tágulási együttható következménye a zománc kis görbületi sugarakon bekövetkező pattogása.)

A gyakorlatban előforduló hirtelen hőmérsékletváltozási igénybevételek közül legkritikusabb az erősen felfűtött készülékbe hideg folyadék töltése. Ekkor a zománc hirtelen — a vastól átmenetileg függetlenül — lehűl. Ha a hőmérséklet-különbség elég nagy, nemcsak a nyomóelőfeszültség épül le, hanem meghibásodást okozó húzófeszültség is felléphet.

A hőlökés-állósággal kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy azt az elmondottakon kívül egyéb tényezők is befolyásolják, így pl. a zománcvastagság csökkenése — kedvező irányba.

A hőlökési-ellenállás vizsgálatoknak nagyon sok változata ismert. Újabban erősebben tért hódít az ún. ciklusos vizsgálat. Ennek az a lényege, hogy a vizsgálandó próbatestet fokozatosan magasabb hőmérsékletre hevítve, minden egyes hőmérsékleti lépcsőfokon nagyszámú, ismételt hűtési igénybevételnek vetjük alá. A hűtőközeg szobahőmérsékletű víz, amely közvetlenül csak a zománcot éri.

Különböző felépítésű zománcokkal végzett kísérletek azt mutatják, hogy az elérhető maximum — próbalemezekkel — kb. 200°C. A készülékeknél az összetett feszültségi viszonyokat figyelembe véve, a megengedhető igénybevétel ennél jelentősen kevesebb, kb. 120°C.

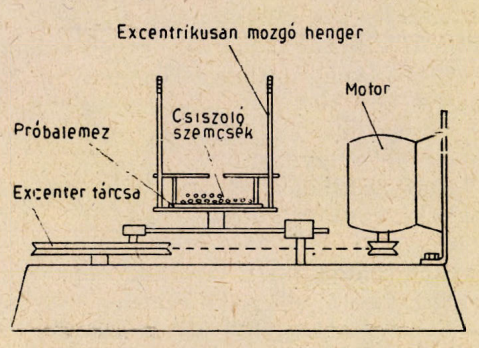
A zománc kopásállósága

A zománc Mohs skála szerinti keménysége megközelítheti a 7-et, a keménységgel pedig szoros (bár nem kizárólagos) összefüggésben van a kopásállóság.

A zománc egyéb vasbevonatokhoz viszonyított kiváló kopásállósága számos esetben biztosít elsőbbséget számára. Ennek ellenére zománcozott vegyipari készülékeknél sokszor nagyobb veszélyt jelent az eróziós igénybevétel, mint maga a korrózió. Gyakran válik szükségessé erősen koptató, szilárd fázist tartalmazó anyagok keverése, sőt tiszta folyadékfázis esetén is mutatkozhat jelentős erózió, pl. centrifugál szivattyúknál.

A zománc viszonylag jó, de mégis véges kopásállógása az üzemeltetésnél feltétlen figyelembe veendő.

A zománc kopásállóság meghatározására, gyakorlati jelentősége ellenére, nincs egységes eljárás. Legelterjedtebben a 2. ábrán látható készüléket alkalmazzák, amely az ismert Rosetti-malmokhoz hasonlóan működik. A koptató hatás az excentrikusan mozgatott próbalemez fölé helyezett csiszoló-



2. ábra. Kopásállóság-vizsgáló berendezés

szemcsékkel (acélsörét + földpátiszap) valósítható meg. A koptató igénybevétel előtt és után mérik a próbalemez fényességét. A kopási indexet a vizsgálat utáni és az eredeti fényesség hányadosa adja.

Rejtett hibák

Mint minden zománcozott terméknél, a vegyipari készülékeknél is fennáll olyan rejtett hibák veszélye, melyek csak a gyártási folyamat befejezését követően, bizonyos idő elteltével mutatkoznak észlelhető formában (pl. zománcleválás). Előidéző okainak (szerkezeti anyag inhomogenitás, belső feszültség stb.) elemzésére e cikk keretében nincs mód.

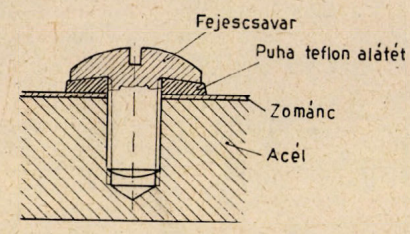
A rejtett hibák a készülékek szakszerű vizsgálatán túlmenően az alapanyagok (vas és zománc) és a gyártási technológia szigorú ellenőrzésével, ill. betartásával minimumra csökkenthetők. Ehhez kapcsolódik pl. az az előírás is, hogy a készülék csak meghatározott állásidő (10 nap) elteltével hagyhatja el a gyártó művet, mely idő alatt maximális valószínűséggel mutatkozni kell a rejtett hibáknak.

Hibajavítási módok

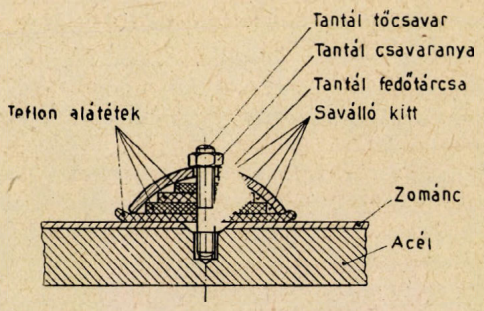
A vizsgálatok során feltárt hibák minőségi átvételi feltételekben rögzített korlátozott számban (újrazománcozás nélkül) javíthatók. (Teljes hibamentesség nagyméretű, nagyfelületű munkadarabok esetén rendkívül nehezen és költségesen valósítható csak meg.) Az alkalmazott hibajavítási eljárásokat két csoportra oszthatjuk. Elsőbe tartoznak az általában univerzálisnak tekinthető (a gyakorlatban előforduló igénybevételek döntő részében kielégítő védelmet nyújtó) javítások, az aranytömés és a tantálcsavarozás. A gyártó művek csak ilyen javítást végezhetnek. Másik csoportba azok a hibajavítások (különböző kittek) sorolhatók, melyeket az igénybevétel ismeretében maguk a felhasználók végezhetnek el.

A készülékeknél villamos szigetelés vizsgálattal megállapított pórusok, kisebb lyukak javítására alkalmazott, legelterjedtebb módszer az aranytömés. Az aranytömést a fogászathoz hasonló módon, elektrolitikus úton előállított aranyfóliával végzik. A tömés lehetőségét az arany hideghegeszthetősége biztosítja; nyomás hatására az arany összetömörödik. Az üreget úgy kell kiképezni (fúróval), hogy az alul kiszélesedő legyen.

Az arany nem áll ellen többek között a szabad klórt tartalmazó közegeknek, vas(III)-kloridnak stb. Hőtágulási együtthatója jelentősen eltér a vasétól, ill. a zománcétól, ennek következtében na-



3. ábra. Egyrészes tantálcsavar



4. ábra. Háromrészes tantálcsavar

gyobb hőingadozás hatására az aranytömés fellazulhat.

A jelenleg ismert, legnagyobb biztonságot nyújtó módszer a tantál-teflon kombináció segítségével történő hibajavítás. A tantál kémiai ellenállóképessége jobb, mint bármely más számításba jövő fémé. A forró királyvíz is alig támadja meg, egyedül a füstölgő kénsav esetében mutatkozik jelentősebb korrózió. Ezenkívül a nascens hidrogén, a tantál ridegedését idézi elő (törésveszély).

A tantállal végzett javításhoz csavarokat használnak. A tantál az arannyal ellentétben nem kalapálható, ezért aranytöméshez hasonló tantáltömés nem valósítható meg. A tantál csavarozásnak két elterjedtebb változata van, egy, illetve három-részes megoldás (3., 4. ábra). A javítható hiba nagysága általában 40 mm átmérőig terjedhet, ennél nagyobb kiterjedésű hiba esetén az újrazománcozás gazdaságosabb. A meglehetősen drága tantálcsavar helyett egyéb fémből, vagy ötvözetekből készített csavar is alkalmazható (saválló acél stb.). Kén-trioxid esetén platina—arany-ötvözet jöhet számításba. A zománcjavítások gyakorlati kivitelezéséről bővebbet az irodalom tartalmaz [6, 7].

A vegyipari üzemek az igénybevétel ismeretében maguk is alkalmazhatnak különböző javítási módokat. Legismertebbek ezek közül a szilikátkittek és a szintetikus kittek (műgyanták). A szilikátkittek lényegében finomra őrölt kvarcból és vízüvegből tevődnek össze. Kitűnően kötnek a zománchoz. Erős savakkal szembeni ellenállóképességük, hőállóságuk kifogástalan. Ugyanakkor a lúgos, sőt semleges vizes oldatok is megtámadják.

Utóbbi időben növekvő jelentőségre tettek szert a javítástechnikában a szintetikus kittek. Előnyös kémiai tulajdonságuknál fogva elsősorban a furánszármazékok alkalmazása terjedt el. A furánkittek ellenállnak a legtöbb szerves és szervetlen savnak, sőt semleges és lúgos közegeknek is. Nem használhatók azonban 175°C felett, illetve erősen oxidálódó tulajdonságú savak esetén. A szintetikus kittek a zománchoz és vashoz egyaránt gyengén kötnek; — alkalmazásuknál ez okozza a legnagyobb problémát. Áthidaló megoldás az az eljárás, melynél a vashoz és a zománchoz jól kötő alapkittet visznek fel, amelyhez a védőkitt is jól tapad. Ismert szintetikus kitt a Hoechst-féle Asplit CN. Hazai vonatkozásban példaként említhető az Egyesült Gyógyszergyárban eredményesen alkalmazott FFV_1 jelzésű (Kőbányai Műanyaggyár terméke), szálas töltőanyaggal erősített, módosított furángyanta.

A zománcozott berendezések kezelése

A zománcozott készülékek egyéb vegyipari berendezéseknél — a zománc üvegsajátosságainak megfelelően — gondosabb és körültekintőbb kezelést igényelnek.

A nyilvánvaló durva hibák mellett, mint pl. csavar beejtése a készülékbe, a hibalehetőségek rejtettebb formái is fennállnak, melyeket feltétlenül ismerni kell.

Néhány hiba, amelyekkel gyakran találkozhatunk a vegyiparban a következőkben sorolható fel:

1. töltőcsonknyílások megsértése szilárd anyaggal, ill. lapáttal;
2. Az elhasználódott, megkeményedett tömítések cseréjének elmulasztása, ami a csavarok meghúzásakor zománcpattogzást eredményez;
3. A kötőcsavarok egyenlőtlen meghúzása esetén a peremben ébredő feszültség szintén zománcpattogzást eredményezhet;
4. A tömítések mellett kiszivárgó sav a zománc kívülről kiinduló alámaródását idézheti elő;
5. A felhegesztett gőzköpeny belső tisztítását sósavval végezve a képződő hidrogén a vasba diffundál és zománcleválást eredményezhet. (A tisztítás céljára 1—2%-os nátrium-hipoklorit-oldatot célszerű alkalmazni.)

Feltétlen szükséges követelmény a zománcréteg hibamentességének rendszeres ellenőrzése, ennek elmulasztása a készülék átmaródásához, súlyos üzemzavarhoz vezethet.

Ismertetőmben a zománcozott vegyipari berendezések jellegét megszabó zománcbevonat kémiai, fizikai és egyéb sajátosságaival foglalkoztam. Ki kell hangsúlyozni, hogy azok az adatok, amelyek a mai szintet jelentik a gyors fejlődés következtében máról holnapra elavulhatnak. A kutatómunkában, a fejlesztésben a világszínvonallal együtt halad hazai zománcozott készülékgyártásunk is.

Nem térhettem ki e cikk keretében a zománcozással közvetve összefüggő kérdésekre; a berendezések konstrukciós kivitele, típusai, működési és üzemeltetési sajátosságai — önálló tárgyalást igényelnek.

IRODALOM

[1] *Scharbach, H.:* Werkstoffe und Korrosion. *16,* (1965).
[2] *Petzold, A.:* Email. Berlin, VEB Verlag (1955) 292. o.
[3] Korrosionbeständigkeit von Pfaudler-Email. Pfaudler-Handbuch, Druckschrift 004—2.
[4] Veszprémi Vegyipari Egyetem Szilikátkémiai Tanszék: Új összetételű vegyipari zománc mechanizmusának tanulmányozása. (1965).
[5] *Proest, D. K.:* Am. Cer. Soc. Bulletin. *39,* 567 (1960).
[6] *Veres Gy.:* Saválló zománcok. Budapest, Mérnöki Továbbképző Intézet (1966).
[7] Emailreparatur. Pfaudler-Handbuch, Druckschrift 030—2.

РЕЗЮМЕ

Эмалированные аппараты химической промышленности широко применяются в многочисленных областях химической промышленности; к потребителям присоединилась также и пластмассовая промышленность. Работа занимается химическими, физическими свойствами и прочими показателями эмалевого покрытия, основоположительно определяющего возможности применения упомянутых установок. Важные части публикации: теоретические и практические основы химической устойчивости, действие физических загрузок на эмалевое покрытие, обслуживание установок, методы поправки дефектов эмали. Далее автором обсуждаются еще и важнейшие методы испытания, связанные с применением.

Производство эмалированных аппаратов химической промышленности в Венгрии соответствует во всех отношениях общему развитию.

SUMMARY

Enamelled apparatus is extensively used in many branches of the chemical industry, plastics industry included. The chemical and physical properties and other characteristics that determine the field of application of the enamels are discussed with especial emphasis upon the theoretical and practical aspects of chemical resistance, effects of mechanical stress, maintenance of enamelled apparatus, and methods of the repairing of damaged enamels. Also the most important methods of application tests are dealt with. Hungarian manufacture of enamelled apparatus seems to keep even pace in every respect with progress in this field.

A cseppfolyósított földgáz szállítására szolgáló tankhajók

A szaharai földgázt Franciaországba szállító tankhajók egyikébe, a „Jules Verne"-ben 7 folyadéktartály van, 1126 m³ térfogattal. A szállítás —160°-on megy végbe, a cseppfolyós metán fajsúlya 0,44 g/cm³. A tartályokat 9%-os nikkelacélból készítik, a falvastagság 8—15 mm. A tartályok magassága 18,62 m, átmérője 18,35 méter. A tartály közepén egy 3 m átmérőjű cső fut, ebben vannak a kábelek, a csővezetékek és 2 szivattyú a kiürítéshez. A kiürítés 10 óra alatt történik. Megtöltés előtt a tartályt nitrogénnel átöblítik és folyékony metán bepermetezésével lehűtik. A tartályt habosított PVC-vel szigetelik a tartály és a hajótörzs közét perlitporral töltik ki.

[Chem. Ing. Techn. *38*, A621. (1966)]

Eltömődött csövek tisztítása

Eltömődött és elszennyeződött csövek tisztítására a Schiemer and Co. darmstadti cégnél új készüléket használnak. Ez préslevegővel működő pisztoly, melyet kézi szivattyúval 11 at-ra lehet feltölteni. A pisztolyt vízsugárral kötik össze; a pisztoly elsütésekor az erős lökések szétroncsolják az eltömődést, a fellazított szennyet a vízsugár tovább mossa. A hullámok csak tengelyirányban haladnak tovább, energiájuk 98%-a tengelyirányban hat s így a cső fala lényeges nyomásnak nincs kitéve. Az eszközzel a befolyó nyílástól 30 m-re fekvő eltömődéseket el lehet távolítani.

[Chem. Zeit. *90*, 222. (1966)]

Új oxigénelemző készülék

A Beckman Instruments GmbH 778 típusú oxigén-elemző készülékét egy kiegészítő berendezés segítségével úgy módosították, hogy alkalmas oxigén meghatározására füstgázokban is. Szűrés és a kondenzátum leválasztása után a gáz mosón és gázindikátoron keresztül áramlik be a gázanalizátorba. A gázmosóban eltávolítják az O_2-analizátor mérőcelláit károsító gázokat, a kén-trioxidot és kén-hidrogént. Ezenkívül nedvesítik a mérendő gázt, hogy az analizátorcella Teflon-membránjainak kiszáradását megakadályozzák. A gázindikátor színátcsapással jelzi, ha a gázmosó-oldat kimerült és cserélni kell.

[Chem. Ing. Techn. *38*., 481. (196 6)]

VILÁGHELYZET, VILÁGSZÍNVONAL

A kenőanyaggyártás jelenlegi helyzete és várható fejlődése

SZÁVA NÁNDOR* — VÁMOS ENDRE**

1878-ban a párizsi világkiállításon mutatták be először a kőolajból gyártott kenőolajokat. Az azóta eltelt időben a kőolajalapú kenőolajgyártás fejlődése igen nagy volt. A ma használatos technológiák nagyrészt 1930. és 1935. között alakultak ki. Az azt követő időszakban e technológiák alapelvei nagyjából változatlanok maradtak és a fejlődés túlnyomórészt részletkérdések tekintetében következett be. Jelen összefoglalóban a fejlődés ismertetésének mellőzésével a kenőanyaggyártás helyzetét és a jövendőbeli fejlődését tesszük vizsgálat tárgyává.

A kenőolajgyártás és felhasználás

A kenőolajgyártás mennyiségi adatait vizsgálva megállapítható, hogy a tőkés államok kenőolajfogyasztása 1950-ben 9,5 millió tonna, 1960-ban 12,8 millió tonna volt, a növekedés tehát 35% [1]. Ezzel szemben ebben az időszakban az összes kőolajtermék-felhasználás kereken a kétszeresére nőtt meg. Ez a tendencia a legutóbbi öt évben sem változott meg. A kőolajipar termelési arányainak fenti eltolódását az alábbi tényezők hatásának tudhatjuk be:

a) Az elmúlt 15 évben nagy mértékben tértek át a szilárd tüzelőanyagokról a folyékony és gáznemű tüzelőanyagokra és a fűtőolaj felhasználás a szén rovására jelentősen megnőtt.

b) A motorhajtóanyagra számított fajlagos motorkenőolaj fogyasztás csökken, az adalékolt kenőolajok élettartamának növekedése és a motoralkatrészek pontosabb megmunkálása, jobb illeszkedése miatt.

c) Az ipari kenőanyagok területén is nő a nagy élettartamú adalékolt olajok felhasználása és ezzel az olajcsere időtartama.

Példaként az 1. táblázatban közöljük az NSZK vonatkozó adatait.

* Országos Kőolaj- és Gázipari Trösztt.
** Nehézipari Minisztérium.

1. táblázat

Egyes kőolajtermékek felhasználásának alakulása az NSZK-ban [15]

Termék	Felhasználás, millió t/év		
	1956	1960	1964
Összes kőolajtermék ...	15,3	32,1	66,9
Motorbenzin	3,0	5,4	9,3
Gázolaj	3,1	4,6	6,9
Kenőanyag	0,55	0,65	0,80

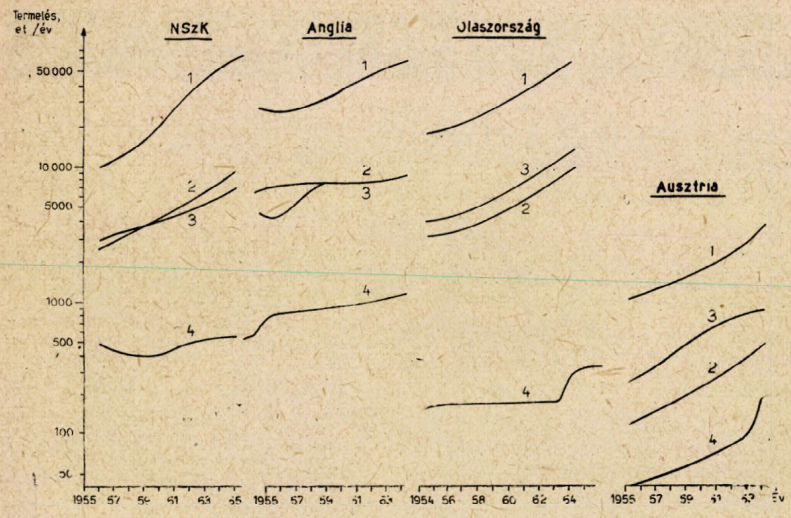
Megállapítható tehát, hogy a kenőolajgyártás volumenének abszolút értéke ugyan nő, de súlya a teljes kőolajfeldolgozó ipar termelésére vonatkoztatva az utóbbi időben csökken. Ausztriában 1964-ben az összes felhasznált kőolajtermék 3%-a volt kenőolaj.

A kenőolajfogyasztás a KGST országokban még jóval nagyobb arányú. A Szovjetunióban 1965-re előirányzott kenőolaj-fogyasztás a kőolajfelhasználásra vonatkoztatva 3,8%. Az elmúlt 7 éves tervben az összes kőolajtermék-felhasználás 1,9-szeresére és a kenőolajfogyasztás 1,7-szeresére növekedett. Magyarország kenőolajfogyasztásának aránya szintén meglehetősen magas: 1965-ben 3,5%.

Az iparilag és közlekedés szempontjából fejlett országokban, különösen az Egyesült Államokban és Nyugat-Európában a legújabban létesített finomítók a kőolaj energetikai térhódítása miatt általában nem tartalmaznak kenőolajblokkot, hanem ún. motorhajtóanyag-főtűolaj típusúak. Az Egyesült Államokban építés és tervezés alatt levő új kőolaj- és petrolkémiai üzemek száma 1965-ben 365 volt, amiből csak 4 rendezkedett be kenőolajgyártásra is, míg Európában 286 közül 11 [2].

Az egyes országok termelési fejlődésének analízise érdekes felvilágosítást nyújt a kenőolajgyártó üzemek létesítésével kapcsolatban. Az 1. ábrán bemutatjuk az NSZK, Anglia, Olaszország és Ausztria termelésének növekedését összes kőolajtermékre és ezen belül benzinre, gázolaj és kenőolajra vonatkoztatva. Feltűnő, hogy az NSZK kivételével mindegyik ország kenőolajtermelési görbéiben egy adott évben hirtelen ugrás lép fel, éspedig Angliában 1954—55 körül, Olaszországban 1962—63, Ausztriában 1962—64 körül. Megállapítható, hogy minden állam elsődlegesen a motorhajtóanyag és energetikai ellátásra rendezkedik be és az ipari fejlődés bizonyos fokán kerül abba a helyzetbe, hogy szükségessé válik a kenőanyag önellátás biztosítása. A környező országokban is hasonló jelenséget tapasztalunk, mert Csehszlovákiában analóg ugrás állapítható meg 1963. és 1966. között, Magyarországon várhatóan 1966—67. között a DKV olaj-blokkjainak megindulásával és Lengyelországban 1967—69. között a plocki finomító olajblokkjainak megindulásával. Nagyjából arra a következtetésre lehet jutni, hogy a korszerű, nagyvolumenű kenőolajgyártásra való átállás indikálja valamely ország ipari fejlődésének bizonyos szintjét [14].

Mivel 20—30 évvel ezelőtt a kőolaj energetikai és petrokémiai felhasználása fejletlen volt, a verti-



1. ábra. Egyes nyugat-európai országok kőolajtermék eloszlásának kifejlődése
1 kőolajfeldolgozás összesen; *2* benzintermelés; *3* gázolajtermelés; *4* kenőolajgyártás

kális finomító lényegében azt jelentette, hogy az üzem primer lepárló üzemen kívül kenőolajgyártó berendezéssel is rendelkezett. 1943—44-ben Magyarország valamennyi finomítója rendelkezett kenőolajgyártó üzemmel vagy tervezte azt. Ezek az üzemek azonban ma már elavultak és kapacitásuk többnyire kicsi, ezért csak bizonyos célra hasznosítják őket, míg a nagy volumenű kenőolajgyártásra belföldön és külföldön az újabban kialakult technológiák felhasználásával új üzemek építésével rendezkednek be. Az ilyen típusú olajblokk létesítésének időpontja, mint fentebb említettük, lényegében az egyes országok műszaki fejlettségével függ össze.

A korszerű kenőolajgyártó üzemekben a nyersanyag minősége a késztermékek minőségére elvben nincs döntő hatással. A kenőolajgyártás gazdaságosságában azonban jelentős tényező a pakurára számítva elérhető hozam. Ezért általában arra törekszenek, hogy kenőolajgyártásra a legkedvezőbb hozamokat biztosító nyersolajokat válasszák ki. Ebből a szempontból azelőtt nagy jelentősége volt a paraffinmentes pakurát tartalmazó olajoknak és a kenőolaj igény tetemes részét ilyen nyersolajok feldolgozásával fedezték (Baku, Emba, Kalifornia, Venezuela, Románia stb.). Jelenleg a nafténes olajok az összes gyártott kenőolajok mennyiségében már csak jelentéktelen szerepet játszanak és inkább csak különleges, mélydermedéspontú olajoknál használják fel azokat. A kenőolajgyártás legtöbbet használt nyersanyagai a nagy pakurahozamú, többé-kevésbé paraffinos és lehetőleg kénmentes nyersolajok.

Földrajzi és gazdasági adottságok miatt, főleg a nyersolajat importáló országok, egyes esetekben kedvezőtlen hozamokat adó nyersanyagokat is felhasználnak. A Barátság kőolajvezetéken érkező kőolaj pl. a kenőolajgyártás gazdaságossága szempontjából meglehetősen kedvezőtlen nyersanyag, mégis Lengyelország, NDK, Csehszlovákia és Magyarország jórészt ebből a nyersanyagból biztosítják kenőolaj ellátásukat. Többé-kevésbé kénes nyersanyagból dolgoznak pl. a Szovjetunióban és Olaszországban is.

A Szovjetunióban termelt kéntartalmú kőolajok feldolgozására és ezekből nagyobb igényeket kielégítő transzformátor-, turbina- és motorolajok gyártására az 1950-es évek óta jelentős kutató munka folyt. E munka eredményeképpen megállapították, hogy motorolajoknál oldószeres finomítással és nagymértékű adalékolással, turbina- és transzformátor-olajoknál igen erős finomítással és adalékolással a korszerű igényeknek megfelelő termékeket elő lehet állítani. Kétségtelen azonban, hogy a kis hozamok és nagymértékű adalékolás az ilyen jellegű gyártás gazdaságosságát rontja.

A kenőolajgyártás és -felhasználás legutóbbi 20 esztendejének egyik egyértelműen kimutatható irányvonala a kenőolajok viszkozitási szintjének csökkenése. A gőzhengerolaj felhasználás a vasút villamosítása és dieselesítése miatt nagymértékben csökkent. A transzmissziós olajoknál az igényeket kisebb viszkozitású adalékolt olajokkal elégítik ki, a nagy viszkozitású olajat igénylő dugattyús repülőgép motorok jelentősége pedig a turbina és sugármeghajtású gépekkel szemben csökken. Csökken az autó- és traktorolajok viszkozitási szintje is. Nyugat-Európában az SAE-20-nak, Amerikában az SAE-30/10W típusú olajoknak van a legnagyobb perspektívája. A hazai motorolajok 1965. évre vonatkoztatott viszkozitás megoszlását a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

A magyar gyártmányú motorkenőolajok megoszlása viszkozitási fok szerint

SAE jelzés	Viszkozitás, cSt/100°C	Részesedés az 1965. évi termelésben, %
SAE/20	6	14,8
SAE/30	9,5	54,1
SAE/40	12	31,1

A Szovjetunióban az automotorolajok átlagos viszkozitása 9,5—10 cSt, Dieselolajokra 11 cSt/100°C. A Szovjetunió gépkocsiiparának jövendő fejlődését ismerve ezen a területen is várható a viszkozitás jelentős csökkenése.

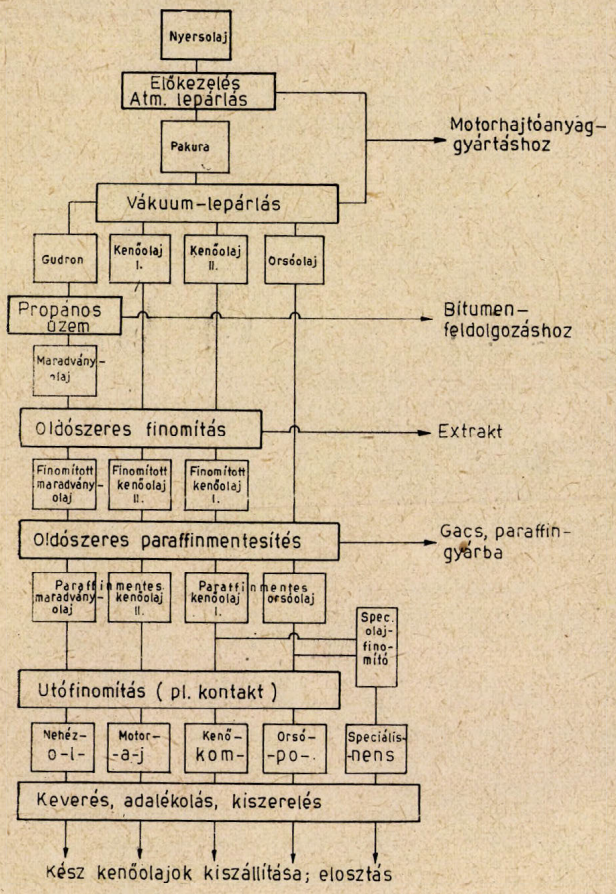
A kenőolajgyártás technológiájának helyzete

1930 és 1935 között kialakult a kenőolajgyártásnak az a technológiája, melyet alapjában véve minden működő kenőolajblokk ez idő szerint

is alkalmaz. Ez a feldolgozási folyamat a következő műveletekből áll: vákuumdesztilláció, propános bitumenmentesítés, oldószeres finomítás fenollal vagy furfurollal, oldószeres paraffinmentesítés keton-benzolos módszerrel és befejező finomítás, mely többnyire derítésből, igen ritkán kénsavas utófinomításból és derítésből áll [5, 7]. A fenti műveletek sorbakapcsolási módját a 2. ábra mutatja. Az ezen az ábrán látható sémát tekinthetjük lényegében ma az ún. klasszikus kenőolajblokknak.

A *vákuumdesztilláció* elválasztóképességének jelentősége a kenőolajgyártás alapanyagainak előállítása szempontjából rendkívül megnövekedett. A mai korszerű finomítókban mindenképpen arra törekednek, hogy a hozamok növelése érdekében minél szűkebb párlatokat dolgozzanak fel és ezért a vákuumlepárlásban esetleg az ábrán bemutatottnál több oldalpárlatot szednek, vagy a gyártási folyamatba másutt redesztillációs egységeket illesztenek be. Az új szovjet primer lepárló üzemek két sorbakapcsolt vákuumtoronnyal rendelkeznek a jobb alapanyagok előállítása érdekében. Nyugaton növelik a vákuumtornyok tányérszámát és tányérhatásfokát.

A nagy viszkozitású olajok gyártása továbbra is a maradékolajok feldolgozásával történik. Erre bevált technológia a *propános bitumenmentesítés*. Az Egyesült Államok propános bitumenmentesítő kapacitása 3,4 millió t. A szovjet kenőolajblokknak és KGST országok a jövőben létesítendő más finomítóinak — Lengyelország kivételével — szer-



2. ábra. Kenőolajfinomító-blokk egyik gyakran alkalmazott kapcsolódási vázlata

ves része a propános bitumenmentesítő. A viszkozitási szint csökkenésével a jövőben a propános üzemek viszonylagos kapacitása az olajblokkhoz képest valószínűleg csökkenni fog, mindazonáltal számos olaj előállítása belátható ideig meg fogja követelni a maradékolajok felhasználását. A propános bitumenmentesítés igen nagy anyagforgalma és energiaigénye miatt különös jelentősége van a nyersanyag kiválasztásának. Célszerű olyan olajok feldolgozása, melyeknek propános finomítvány tartalma eléri az 50%-ot [6]. Amennyiben e rendszerben kedvezőtlen nyersanyagot kell feldolgozni, célszerű lehet a technológia módosítása.

Nagyobb hozamok és élesebb elválasztás céljából az utóbbi időben bevezették a nagyobb fejhőfok és nyomás, továbbá reflux alkalmazását, valamint a forgatótárcsás kolonnákat. A Szovjetunióban foglalkoznak a kétlépcsős propános bitumenmentesítés üzemi bevezetésével, szintén elsősorban a kedvezőtlen nyersanyag jobb kihasználása céljából.

Az *oldószeres finomítás* terén ma már általánosan elterjedt a furfurolos és fenolos finomítás. Az egyéb oldószeres eljárásokat (Duo-Sol, Chlorex, nitrobenzol, Edeleanu eljárás) csak annyiban alkalmazzák, amennyiben régebben működő üzemeket tovább is fenntartanak. Bizonyos jelentősége van ma még az Egyesült Államokban, Angliában, NSZK-ban és Olaszországban működő kén-dioxidos finomítóknak, amelyek az oldószer kis forráspontja miatt alkalmasak kisvolumenű, kis forráspontú, hőérzékeny, speciális olajok gyártására.

Az oldószeres extrakció területén a fejlődés a méretek növelése és a gépi berendezés modernizálása irányába halad.

Sok figyelmet fordítanak az extrakciós kolonna hatásfokának növelésére. A jelentősebb eredmények közül megemlíthető a forgótárcsás tornyok alkalmazásának bevezetése. Különösen az ún. RDC eljárás tört előre [3]. Az újonnan létesülő furfurolos finomítók (SLOVNAFT, Bratislava) nagyrészt ilyen kolonnát használnak, melynek fő előnye az élesebb elválasztás mellett a kisebb méret.

Fenolos finomítókban ez az eljárás a fázisok emulgeálási hajlama miatt nem oldható meg. Ezzel szemben itt a meglevő kolonnák hatásfokának javítása vált lehetővé az ún. pulzáló működtetés bevezetésével [7].

Mind a furfurolos, mind a fenolos finomítókban az oldószerveszteség és korrózió csökkentése területén értek el jelentős eredményeket.

A *paraffinmentesítés* területén ma már gyakorlatilag csak a benzol-ketonos üzemek építésével számolhatunk. A legtöbb működő üzem is ilyen. A régi szűrőpréses paraffinmentesítők egy része még működik. Ezen kívül üzemben tartanak néhány propános paraffinmentesítőt és Bary-Sol üzemet, ezek együttes kapacitása azonban a paraffinmentesítő kapacitás 10%-át sem teszi ki. Az épülő új üzemek kizárólag benzol-ketonos szűrődobos üzemek. Amerikában és Nyugat-Európában metil-etil-ketont, a Szovjetunióban és a többi KGST államban nyersanyagellátási okok miatt acetont használnak. A gyártási folyamat alapjai-

ban azonban jelentős technológiai fejlődés az elmúlt években nagyüzemben nem mutatható ki.

A kenőolajok *befejező finomítására* a legáltalánosabb technológia a legutóbbi időkig a derítőföldes kezelés volt. Ennek három variánsát alkalmazzák:

1. kishőmérsékletű derítés,
2. forrókontakt eljárás,
3. perkolációs derítés.

Míg a Magyarországon alkalmazott kishőmérsékletű derítés jelentősége csökken, addig Európában a legutóbbi időkig a forrókontakt eljárás nagymértékben tartotta magát többek közt azért, mert a derítéssel egyidejűleg az oldószernyomok eltávolítása és a lobbanáspont beállítása is lehetséges ezen az úton.

A perkoláció területén az utóbbi 10 évben jelentős fejlődés állt be. A régebben alkalmazott szakaszosüzemű eljárás helyébe a folytonosüzemű mozgóágyas adszorpciós eljárás (Thermofor Continuous Percolation=TCP) lépett [5, 8]. 1952—1962. között 28 ilyen üzemet létesítettek, főleg Amerikában és Angliában, ami az összes perkoláló kapacitásnak 1963-ban kb. a fele volt.

1960-tól kezdve előretört a katalitikus *hidrogénező utófinomítás*. Az ilyen jellegű üzemek kapacitása ma már az Egyesült Államokban eléri 10 millió tonnás összes kenőolajgyártó kapacitás mellett a 4,7 millió tonnát. Nyugat-Európában is működik már néhány hidrogénező utófinomító és az újonnan épülő üzemek általában ezt a befejező technológiát alkalmazzák.

Hasonló törekvés nyilvánul meg a KGST országok 1966. utáni kenőolajtechnológiai fejlesztésében. Nagy kapacitású üzemek esetén ugyanis a hidrogénezés — amennyiben kellő hidrogénforrás rendelkezésre áll — gazdaságosabb, hulladékmentesen működik és a gyártott termék minősége kielégítő.

Kénsavas finomító már általában nem épül, de a meglevő üzemek nagyrésze működik. Az Egyesült Államokban is 9 kenőolajgyár rendelkezik savas finomító üzemmel [3]. A kénsavas finomítás teljes leállítása hosszú ideig nem várható, mivel nafténes olajok és kénmentes olajból készült speciális kenőolajok előállítása területén felhasználása előnyös. A nagy volumenű motorolajok gyártásában azonban ezzel az eljárással már nem számolnak.

A fentiekből látható, hogy 1935-től 1960-ig a kenőolajfinomítás technológiája lényegében stagnált. Az utóbbi időben azonban újra megindult a fejlődés. Az új eljárások közül számítani kell a *hidrogénező finomítás* bevezetésére nemcsak utófinomításra, hanem a szelektív finomítást helyettesítő vagy kiegészítő eljárásként. Elvben a hidrogénező finomítás három helyen illeszthető be a klasszikus gyártási sémába:

1. Az oldószeres finomítás előtt a finomítás hozamának növelése céljából.
2. Az oldószeres finomítás helyett a klasszikus művelet teljes kiiktatásával.
3. Az oldószeres finomítás után a derítéses utókezelés helyettesítésére.

Ezen felül bizonyos lehetőségek mutatkoznak a hidrogénező kenőolajgyártás elterjedésére, ha a viszkozitási igények csökkennek és a finomítást a hidrokrakkolással lehet kombinálni. Szovjet kutatók már 1963-ban beszámoltak olyan sikeres vizsgálatokról, melyet a kétlépcsős középnyomású kenőolajfinomítás terén végeztek [4] üzemek építésére azonban mind ez ideig nem került sor.

A nagynyomású hidrogénezés alkalmazása motorhajtóanyagok előállítására ma már túlhaladott technológia, főleg a jelentős beruházási költségek miatt. Azok az országok, amelyek ilyen üzemekkel rendelkeznek (Szovjetunió, Csehszlovákia, NDK) ezeket kenőolajfinomítási célokra veszik igénybe, az amortizált berendezések kihasználása céljából. E technológiai módosítás kivitelezhetősége ma már bizonyított tény.

A hidrogénező technológia iránti fokozott érdeklődés egyik okát abban láthatjuk, hogy újabban egyre nagyobb mértékben használnak kénes pakurát kenőolajgyártásra. A hidrogénező technológia pedig kénmentesebb terméket szolgáltat, mint az extrakció.

Az *adszorpciós finomítást* 5—6 évvel ezelőtt úgy kezelték, mint a szelektív oldószeres finomítás komoly vetélytársát, mivel az adszorbens sokkal szelektívebb, mint az oldószer. A nagyüzemi megvalósításról azonban a méretnövelés nehézségei miatt alig kapunk értesítést. A jelek szerint az eljárást különleges minőségi igények teljesítésére fogják fenntartani, kisvolumenű termékekkel kapcsolatban [16].

A paraffintalanításban a kenőolaj frakciók feldolgozására a *karbamidos* eljárást előreláthatólag nem fogják alkalmazni. A *molekulaszitával* végzett kísérletek is főképpen kisebb viszkozitású párlatok feldolgozását célozzák. Egyedül Lengyelország készül az elkövetkező években üzemi berendezést építeni transzformátorolaj alapanyag karbamidos paraffinmentesítéssel történő előállítására. Ezzel szemben az oldószeres paraffinmentesítés kutatása területén bizonyos fejlődés észlelhető. A tendencia a nagyobb molekulasúlyú ketonok (pl. metil-izobutil-keton stb.) felhasználása irányába mutat. Ennek előnye a nagyobb szelektivitás mellett abban rejlik, hogy elkerülhető a keverékoldószerek (A-B-T, MEK-B-T) alkalmazása és így a regeneráló rendszer egyszerűsödik.

Az adalékolás fejlődése

Az utóbbi 10—15 év alatt a gyártott kenőolajok, különösen a motorolajok minősége lényegesen változott. A tendencia a viszkozitás csökkenésén kívül a finomítási fok növelésében jelentkezik. Ez a V. I.-el fejezhető ki: 1950—1965-ig az Egyesült Államokban az alapolaj V. I.-e 80-ról 100-ra emelkedett. Ennél sokkal lényegesebb az a változás ami az adalékolás elterjedésének és fejlődésének tudható be.

Mint ismeretes az Egyesült Államokban már a második világháború előtt megkezdődött a motorolajok értékelése előírt fékpadi vizsgálatokkal és a detergens és inhibitor adalékok felhasználásával. A gyorsjáratú Diesel-motorok elterjedése volt

a fő oka az adalékolás fejlődésének, továbbá a kéntartalmú gázolaj felhasználás és általában a motorikus igénybevétel növekedése [13].

1950-ben még az Egyesült Államokban is tekintélyes mennyiségű adalékolatlan motorolaj került forgalomba, Európában pedig az adalékolatlan motorolaj volt az általános. A teljes motorolaj termelésből Amerikában 27% volt adalékolatlan, 22% csak inhibitort tartalmazott és 47% volt inhibitorral és detergenssel adalékolva. 1950-ben a tervállamok közül egyedül a Szovjetunió gyártott ipari méretekben inhibitort és detergens adalékot és adalékolt Diesel-motorolajat.

Azóta az adalékolási igények fokozódtak. Bevezették a nagyobb kéntartalmú gázolajakra a Supplement I. és a feltöltött Diesel-motoroknál a Series II. és Series III. kategóriát.

A karburátoros motoroknál új probléma merült fel, elsősorban az Egyesült Államokban, ahol a személyautók motorjai nagy teljesítmény-feleslegge rendelkeznek és különösen városi forgalomban általában hidegen üzemelnek, ezért a hidegiszap probléma jelentkezik. Ennek a nehézségnek elhárítására szintén adalékolást alkalmaznak és itt is előírták a megfelelő gépkísérletet.

Az 1950-es évek elején kezdtek forgalomba kerülni az ún. multigrade olajok, amelyek alacsony viszkozitású olaj és viszkozitási indexet növelő adalékanyag keverésével készülnek. Ezek az olajok rendkívül kedvező viszkozitás-hőfoktulajdonságuk miatt egész éves felhasználást tesznek lehetővé. Az eltelt idő bebizonyította, hogy ezeket a multigrade olajokat elsősorban viszkozitási tulajdonságaik miatt lehet célszerűen felhasználni, ezért a Diesel-motorokban felhasználásuk nem terjedt el. Viszont Amerikában és Nyugat-Európában a benzinüzemű gépkocsik kenőolaj felhasználásának több mint a fele erre a típusra esik.

A személygépkocsiknál felhasznált autóolajok Amerikában és Nyugat-Európában átlagban 3—4% detergenst és inhibitort tartalmaznak. A Diesel-motorolajok a MIL 2104 és Supplement kategóriában 4—6%, a Series-2 kategóriában 7—10%, a Series-3 kategóriában 12—16% detergens és inhibitor adalékanyagot tartalmaznak. A multigrade olajok polimer adalékanyag igénye 4—10%.

A KGST országokban az adalékanyag-felhasználás kisebb, de évről-évre növekszik. Ma már a MIL 2104 szintre való adalékolás gyakorlatilag a teljes Diesel-motorolaj választéknál megvan. Az átlag adalékanyag felhasználás 3—5%. Az autóolajok nagy része azonban csak inhibitorral adalékolt vagy adalékolatlan.

A belsőégésű motorok olajainak adalékolása mellett nagymértékben növekszik a hajtóműolaj, transzmissziós-olaj, hidraulikaolaj, turbinaolaj és általában a legtöbb ipari olaj adalékolása. A felhasználók igényei mindinkább specializálódnak és az olajoktól mind hosszabb élettartamot követelnek meg. Ezeket a követelményeket kőolaj alapú olajok esetén a jól finomított alapolaj adalékolásával tudják csak biztosítani. Ezeknek az olajoknak az adalékolása a KGST országokban is egyre inkább terjed, ma már igen sok olajféleségnél használják az oxidációgátló, szintetikusan előállított kopáscsökkentő vagy nagynyomást-álló (extreme pressure) adalékokat, viszkozitás-index javítókat stb. Várható, hogy ezekben az országokban nemcsak az adalékolás, hanem az adalékanyagok gyártása is erős fejlődésnek fog indulni.

Az adalékolt olajok különleges típusai *a hűtőkenőfolyadékok* [11, 12], amelyeket a fémfeldolgozásban használnak.

A fémmegmunkáló olajok területén új problémák kerültek felszínre azért, mert nehezen megmunkálható fémek, ötvözetek megmunkálására van szükség, továbbá olyan gépeket vezettek be, melyek egy lépésben nagy méretcsökkenést hoznak létre, igen szigorú tűrési előírások mellett. E két probléma, az igen nagy terhelések miatt különleges kenőanyagokat igényel. Ehhez járul az, hogy a megmunkálási folyamatok szakadatlan egymásutánja új nehézségeket hoz magával. Nem előnyös ugyanis, ha az egyik technológiai folyamatban alkalmazott kenőanyag a következő lépésben is rajtamarad a munkadarabon. Ezért előnyösnek bizonyulnak a vízben oldható, egyik művelettől a másikig vizes öblítéssel lemosható kenőanyagok.

A nagy igénybevétel részben megoldható nagyfokú adalékolással. Alumínium hideghengerlésére *n*-dodekanollal adalékolt aromásmentes petróleumot alkalmaznak. Acél és réz megmunkálásához nagymértékben zsírozott olajokat használnak jellegzetes nagynyomástálló adalékokkal kombinálva. Húzóolajokban még ma is a klasszikus adalékokat alkalmazzák, tehát klórparaffint, ként és szappanokat, de olyan nagy koncentrációban, hogy a szénhidrogénolaj már csak komponense az elegynek.

A vízzel való lemoshatóság követelményét úgy oldják meg, hogy nemionos emulgeátorokat pl. poli-etilénglikol típusú adalékokat adnak a fémmegmunkáló olajokhoz. Az így előállított kompozíciókat nagynyomástálló adalékokkal keverik.

Különlegességet alkotnak a vízzel lemosható edzőolajok. Ezen a területen ugyanis a legutóbbi időkig kielégítőnek találták a tiszta szénhidrogénolajok alkalmazását.

Az emulziós fémmegmunkáló olajok területén újtípusú kombinált adalékokat is bevezettek, ezek oxidációgátló, korrózsiógátló és baktericid hatásúak és főleg az aminok csoportjába tartoznak. Megjegyzendő, hogy az utóbbi időben az alifás aminok (zsíraminok) és általában a kationaktív felületaktív adalékok előretörése észlelhető a nemionos típus mellett. Az anionaktív emulgátorok kiszorulnak.

Gépzsírgyártás

A gépzsírtechnológia területén a fejlődés legújabb irányzatai közül megemlítendő a fokozatos áttérés az ún. univerzális termékekre. Különösen a lítiumbázisú gépzsírok térhódítása észlelhető. Míg Közép-Európában 10—15 év előtt a lítiumbázisú zsírok termelési aránya 3—8% között volt, addig Nyugat-Európában ma már a 40%-ot is meghaladja. Az 1963—64. évi adatokat a 3. táblázat mutatja [9]. Kelet-Európában lítium hiányában főleg a komplex gépzsírok terjednek el. Az átalakulások

3. táblázat

A gépzsírtermelés minőség szerinti százalékos megoszlása a nyugat-európai államokban

Megnevezés	1963	1964
Li-bázisú zsírok	37,5	40,0
Ca-bázisú zsírok	39,0	38,0
Na-bázisú zsírok	9,0	9,5
Al-bázisú zsírok	5,0	6,5
Egyéb bázisú zsírok	9,5	6,0

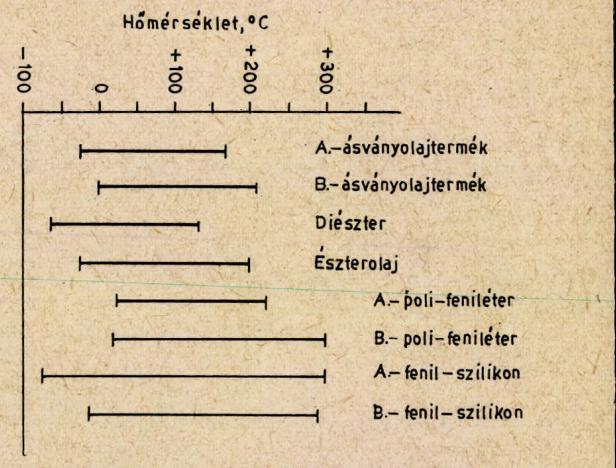
okát a minőségi igények növekedése mellett abban kereshetjük, hogy a Li-bázisú zsírok a kisebb elszappanosítható rész-tartalom miatt olcsóbbak, gyártásuk egyszerűbb, könnyebben vihető át folytonos üzemű eljárásba és végül abban, hogy alkalmazástechnikai szempontból is kedvezőbbek. Ez abban nyilvánul meg, hogy univerzális jellegüknél fogva a téves kenés lehetősége csökken és több különféle kenési igénybevételű hely látható el azonos kenőanyaggal.

A gépzsírtechnológiában mint láttuk először a szappanalkotórészt módosították, később azután az ásványolaj-alkotórészt is. Ennek a folyamatnak okozója szintén a gépészeti igények fejlődése volt. Különösen a gépek üzemelésének hőfoktartománya szélesedett az utóbbi időben. A nagy terheléssel, meleg környezetben futó gépek száma megnövekedett (pl. a textiliparban) és ezek mellé felsorakoztak, egyre nagyobb tömegben az igen hideg környezetben működő berendezések, pl. a magas légköri repülőgépek, sőt az űrhajók. Szerényebb, de az eddigi kenőanyagokhoz képest még mindig fokozott igénnyel jelentkezik a nagymértékben fejlődő hűtőipar. A hőfokhatárok kiszélesedésén kívül ezen a területen jelentkezik a sugárzási igénybevétel, valamint a nagyvákuum.

Néhány évvel ezelőtt a kenési hőfokhatárok —25-től +150°C-ig terjedtek. Ma már nagyobb mértékben kell számolni —60-tól +220°C-ig terjedő hőfoktartománnyal, sőt nem ritka a 300°C-on működő gépek alkalmazása sem. Az ilyen igények kielégítésére felhasználható kenőanyagok a következők: különböző típusú ásványolaj eredetű szénhidrogénolajok, szintetikus észterek, poli-feniléterek és szilikonok.

A 3. ábrán bemutatjuk a fent felsorolt olajokból gyártott gépzsírok alkalmazhatóságának hőfokhatárait. Mint látható az ásványolajtermékekkel készült zsírok alkalmazási hőfokköre meglehetősen szűk. A szintetikus olajokkal készült gépzsírok egy része alacsony, másrésze magas hőfokon állja meg helyét, csupán a fenil-szilikonok egy része alkalmazható kellően széles hőfoktartományban. Ezek azonban kenési szempontból nem alkalmasak minden feladat elvégzésére.

Az alkalmazhatóság alsó határának azt a hőfokot kell tekinteni, melynél a kenőanyag olajkomponensének viszkozitása eléri az 500 poiset. Az alkalmazhatóság felső határa szempontjából a viszkozitás nem játszik szerepet, mert a szappankomponens mindig biztosít elegendő viszkozitást ahhoz, hogy a gépzsír kenési célra még használható legyen. A felső hőfokhatárt tehát a zsír gélstabilitása, oxidációs stabilitása és a párolgási veszteség szabja meg.



3. ábra. Különböző olajkomponenssel gyártott gépzsírok alkalmazhatósági hőfokhatárai

Újabban előtérbe kerültek kenőanyagkomponensként a teljesen aromásmentes ásványolajtermékek, szintetikus szénhidrogének, fluorozott termékek, pl. tetra-fluoretilén, valamint egyes szilánok. Ezekkel a termékekkel még kellő mennyiségű tapasztalat nem áll rendelkezésre, felhasználásukkal azonban a jövőben számolni lehet.

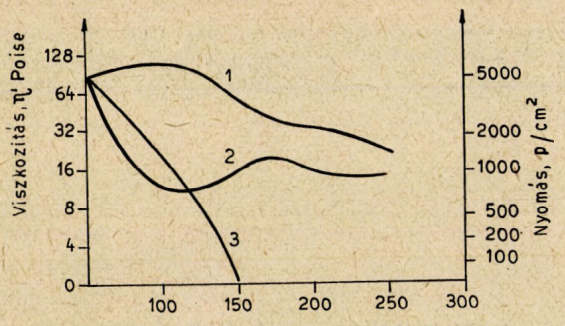
A gélképzők tekintetében újdonságnak tekinthetők a kalcium-acetátos komplexzsírok, melyeknek kifejlesztése területén jelentős hazai tapasztalatok is állnak már rendelkezésre. Nagy hőfokot álló gélképzők az aril-karbamidok, valamint egyes színezékek és pigmentek. Ezeknek előnye még, hogy szilikonzsírokba is könnyen beépíthetők, mert egyebekben a szilikonzsírok gyártása a szappanok és szilikonok inkompatibilitása miatt nagy nehézségekbe ütközik.

Hidegálló és különösen sugárzástálló zsírok gyártására főleg a szilikagélek, valamint bentonitok (beleértve az organofil bentonitokat) jöhetnek tekintetbe. Ez utóbbiaknak nagy hátrányuk, hogy a gélképződést közvetítő adalék üzem közben elpusztul és így e zsírok élettartama rövid.

A szintetikus gépzsírok különös előnye, hogy viszkozitás-hőfokgörbéjük sokkal kevésbé meredek, mint a klasszikus gépzsíroké (4. ábra).

Meg kell továbbá említeni, hogy a gépzsírok területén is bevezették, főleg oxidációgátlók alkalmazásával, az adalékolást. Az adalékok a motorolajok adalékaival általában azonosak.

A receptúrán túlmenően megindult a gépzsírgyártás műveletének átalakulása is. A legfontosabb fejlődési irány a folytonosüzemű technológiára való fokozatos áttérés. Az ilyen jellegű eljárások közül megemlíthető az *ESSO* félfolytonos technológiája, melynek lényege, hogy az alapszappan készítése szakaszosan három vagy több párhuzamosan kapcsolt autoklávban történik. Ezek működését periodikusan úgy szabályozzák, hogy a szappanalapelvétel már folytonosüzemű lehessen. Az olaj bekeverésére Lancaster-típusú folytonosüzemű homogenizálót használnak és e művelettől kezdve az eljárás (hűtés, homogenizálás, kiszerelés) végig folytonosüzemű.



4. ábra. Gépzsírok viszkozitás—hőfok görbéi
1 pigmens—szilikonzsír; *2* pigmens—poli-feniléter zsír; *3* lítium—kalcium-sztearát—ásványolajzsír

Baker és *Joyner*, a *Girdler Corp.* és a *VNII—NP* eljárásai ún. votatorok alkalmazásával teljesen folytonosüzeművé tehetők. A votator kaparós horizontális vékony rétegű reaktor, melyben szuszpenziók és gélek is továbbíthatók. Alkalmazásuk akkor legelőnyösebb, ha előregyártott (pl. Li vagy Al) szappanból indulnak ki, de VNII—NP eljárásában még a komplexszappanképzést is megoldották votator segítségével. Az ismertetett eljárásoktól eltér az NDK Lützkendorfi Kutatóintézetének módszere. Itt a komponenseket keverőszirénában érintkeztetik és a zsírképződés tányéros kolonnareaktorban megy végbe [10].

Magyarországon a fémmegmunkáló olajok és gépzsírok gyártásfejlesztésének és gyártmányfejlesztésének kérdését célszerűen úgy lehet megoldani, hogy ezeket a kenőanyagokat más, viszonylag kis volumenben termelt különleges kenőanyagokkal együtt speciális kenőanyaggyárban állítjuk elő. A távlati tervek szerint e kérdés megoldására a Komáromi Kőolajipari Vállalat jöhet tekintetbe, míg a nagyvolumenű kenőolajgyártás jelenlegi elképzelések szerint a Dunai Kőolajipari Vállalat profiljába fog tartozni.

IRODALOM

[1] Petroleum Press Service *28*, 470 (1961).
[2] Hydrocarbon Processing *44*, 69 (1965)
[3] *Nelson, W. L.:* Oil and Gas Journal International *6*, 70
[4] *Agafonov, A. V.* és *mtsai:* A VI. Petróleum Világkongresszus Közl. III. Szekc. 23. sz. (1963).
[5] *Prinzler, H.:* Einführung in die Technologie des Erdöls, Leipzig, 1961.
[6] *Vámos—Keil:* Chem. Techn. *16*, 9, 53 (1964) és 539 (1964).
[7] *Vámos E.:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *22*, 234 (1964).
[8] Petrol. Processing *5*, 139 (1957).
[9] *Labofina, S. A.:* Grease Manufacture, Bruxelles 1965.
[10] *Vámos E.:* Folytonosüzemű gépzsírgyártás. MAFKI 293. kiadv. (1963).
[11] *Rost, R.:* A VI. Petróleum Világkongresszus Közleményei. VI. Szekc. 5. sz. (1963).
[12] *Buehler—Cox—Butcosk—Armstrong—Zakin:* A VI. Petróleum Világkongresszus Közl. VI. Szekc. 16. sz. (1963).
[13] *Száva N.:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *22*, 221 (1964).
[14] *Simon—Péceli:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *22*, 211 (1964).
[15] Erdöl & Kohle 1955—1965. évfolyamainak 1—12. számai.
[16] *Vámos E.:* Ipari adszorpciós kromatográfia. Műsz. Könyvkiadó, Budapest, 1964.
[17] *Roth—Mai:* Einführung in die Technologie der Schmierölgewinnung aus Erdöl, Leipzig 1962.

РЕЗЮМЕ

Авторами обсуждено нынешнее положение и будущее развитие производства и использования смазочных масел. Изложена классическая схема производства смазочных масел и описаны возможности усовершенствования образовавшейся ныне технологической линии. Авторы указывают на то, что развитие можно ожидать главным образом в сторону введения рафинирования с гидрогенизацией. Обсуждены ими вопросы присаживания к смазочному маслу, и при этом установлено, что в будущем можно ожидать развитие присаживания в странах-членах СЭВ. Пересмотрены новые достижения в области производства охладительных-смазочных масел и тавота. Авторы указывают на значение деионизированных и катионо-активных эмульгаторов, на возможности, которые представляют синтетические смазочные вещества, и наконец они занимаются вопросами производства тавота в непрерывном режиме.

SUMMARY

The present state of production and application of lubricating oils is reviewed, and aspects of development are given. Reasonings in this respect are based on the classical scheme of oil refining, and possible improvements are discussed. It is pointed out that a rapid development may be expected espacially in the field of hydrogenation. Problems of lubricating oil additives are discussed, and the rapid development in the socialist countries in this respect is mentioned. A short survey of development work achieved in the field of cutting fluids and lubricating greases is given. The importance of ion-free and cationic detergents is emphasized as well as the use of synthetic lubricating fluids. Finally, a short survey of continuous grease manufacture is given.

ALKALMAZOTT REOLÓGIA

Szerkesztők: VÁMOS ENDRE és MÓZES GYULA

A Magyar Kémikusok Lapjában 1965-ben jelent meg a „Bevezetés a reológiába" sorozat. Ebben a sorozatban a reológia tárgykörét, célkitűzéseit [31], általános alapelveit [32, 33, 34, 35] és a reometria módszereit ismertettük [36, 37, 38].

E bevezető sorozat után célszerűnek látszik a reológia alkalmazási lehetőségeinek ismertetése. Ezért elhatároztuk, hogy az 1965. évi sorozat folytatásaként alkalmazott reológiai sorozatot indítunk. A reológia alkalmazási területe azonban rendkívül széleskörű, és így az összes lehetőségek részletes tárgyalása jóval meghaladná a Magyar Kémikusok Lapja által belátható időn belül rendelkezésre bocsátható terjedelmet. Ezért úgy döntöttünk, hogy a reológia alkalmazási lehetőségeinek illusztrálására egyes ipari, illetve tudományos területeket választunk ki és ezeken belül is azokat a részletkérdéseket, amelyek a vegyész olvasóközönséget közelebbről érintik vagy érdeklik. Le kellett tehát mondanunk, gyakorlati okoknál fova, a teljességről, és a sorozatot inkább „Válogatott fejezetek a reológia alkalmazási területeiről" cím illethetné meg.

A sorozat alkalmazott kémiai jellegénél fogva egyes esetekben le kellett mondanunk arról az egzakt tárgyalásmódról is, mely elméleti sorozatunkat jellemezte. Az alkalmazott reológiában ui. a vizsgált rendszerek bonyolultsága de részben a gyors adatszolgáltatás igénye miatt gyakran megelégszenek empirikus mérőmódszerekkel, mérőszámokkal, melyek elvileg nem teljesen helyesek ugyan, de gyakorlati szempontból hasznosak. Ezeket az alkalmazott reológiai kérdések tárgyalásakor nem lehet figyelmen kívül hagyni.

Már 1966-ban e munka keretében közzétettük Csűrös akadémikus és munkatársainak összefoglalóját a műanyagok reológiájáról [39]. Elképzeléseink szerint a következőkben az ipari méréstechnika és szabályozás reológiai lehetőségeiről, a gumi-, szilikát-, festék- és a kőolajipar, valamint a bioreológia egyes területeiről kívánunk képet adni. A közlemények részben hazai, részben külföldi szerzők e sorozat számára írott összefoglalói. Reméljük, hogy a sorozat felkelti a reológia alkalmazási lehetőségei iránt az érdeklődést, és tájékoztatást nyújt arra vonatkozóan, hogy a reológiát milyen módon lehet gyakorlati szempontból a vegyipar területén alkalmazni.

Üzemi viszkozitásmérés

VÁMOS ENDRE*

A reológiai adatok, mindenekelőtt a viszkozitás és látszólagos viszkozitás mérése számos iparágnak hosszú idő óta fontos üzemellenőrzési eljárása. Általában azonban legtöbb helyütt még ma is úgy járnak el, hogy a terméket gyártás közben vagy utána mintázzák és laboratóriumban vizsgálják meg [1, 2, 3].

Annál figyelemre méltóbb, hogy a legutóbbi évtizedben számos műszert szerkesztettek, melyek folyadékok és képlékeny anyagok üzemi, gyártás közbeni, helyszíni közvetlen gyors ellenőrzésére vagy a viszkozitás, ill. látszólagos viszkozitás regisztrálására, sőt egyes esetekben az adatok alapján üzemegységek szabályozására is alkalmasak.

Az üzemi viszkoziméterek, regisztráló és szabályozó műszerek mérési alapelvei lényegében ugyanazok, mint a laboratóriumi elvek [36, 37, 38], tehát az alábbi 4 típusba sorolhatók:

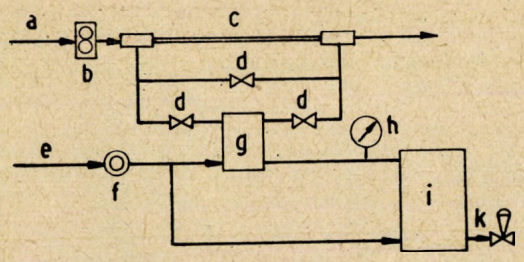
1. Üzemi kapilláris viszkoziméterek,
2. Üzemi rotációs viszkoziméterek,
3. Üzemi esősúlyos viszkoziméterek,
4. Üzemi vibrációs viszkoziméterek.

* Nehézipari Minisztérium, Budapest.

A kivitelezés módját tekintve azonban magában a mérőelemben is lényeges eltérések mutatkoznak a laboratóriumi műszerektől.

Üzemi kapilláris viszkoziméterek

A folytonos üzemű kapilláris viszkoziméterek a laboratóriumi kapilláris viszkoziméterekhez hasonlóak [36]. Mérési elvük, hogy a vizsgálandó folyadékot állandó sebességgel táplálják be a kapillárisba és mérik az ennek eléréséhez szükséges nyomást vagy a nyomásesést a kapilláris eleje és vége között. A műszer elrendezése az 1. ábrán látható. Ebben a műszertípusban a folyadék állandó sebességgel áramlik a kapillárison keresztül. A sebességet és a kapillárist úgy kell megválasztani, hogy az áramlás lamináris legyen. A kapilláris két végén észlelt nyomást pneumatikus típusú differenciális nyomástávadóval (transzmitterrel) közlik, amely a folyadéknyomás-különbözetet levegőnyomássá változtatja. Eszerint a segédlevegő nyomása a viszkozitással egyenesen arányos. Ezt a légnyomást viszkozitásra kalibrált, tetszés szerinti rendszerű manométer érzékeli, mely tehát a



1. ábra. Trigg-rendszerű üzemi kapilláris viszkoziméter elve
a mérendő folyadék; *b* adagolószivattyú; *c* kapilláris mérőcső; *d* szelepek; *e* nyomólevegő; *f* redukálószelep; *g* pneumatikus nyomáskülönbség-átadás; *h* viszkozitás-leolvasás; *i* viszkozitásregisztráló; *k* szabályozószelep

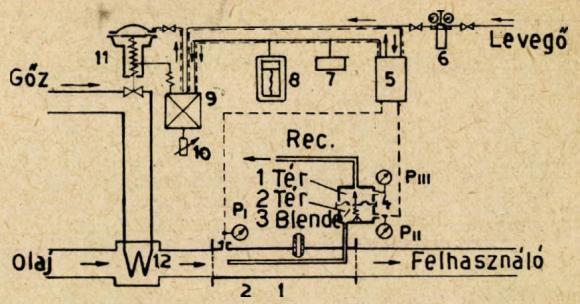
viszkozitást mutatja. Ha azonban szabályozásra van szükség, akkor a légnyomás segítségével szabályozó szelepet vagy szivattyút lehet működtetni. Az ilyen műszerek 3000 cP-ig és kb. 110°C-ig kielégítően mutatják, illetve szabályozzák a viszkozitást. Ha párhuzamosan kapcsolunk két különböző hőfokon működő viszkozimétert, akkor a folyadék viszkozitás-hőmérséklet érzékenységét, pl. a viszkozitási indexet is folyamatosan mérhetjük és szabályozhatjuk. Ilyen módon pl. kenőolaj-finomító oldószeres extrakciós berendezések szabályozása is megoldható.

Ezek a szabályozó berendezések olcsók és egyszerűek, jelentős hátrányuk azonban, hogy szennyezésekre igen érzékenyek, mivel a mérőkapilláris átmérője 2,5—5 mm között szokott lenni. Emellett az áramlás jellegéből kifolyólag a kapillárison a folyadékot csak lassan vezethetjük át, ezért a műszer csak méllékáramlatban kapcsolható. Nem bizonyos tehát, hogy a mellékáramban és fővezetékben levő folyadék azonos minőségű-e. Ennek ellenére ezt a műszert alkalmazzák a már említett üzemeken kívül elektromos huzalok zománcozásánál a bevonóanyag viszkozitásának ellenőrzésére stb.

Az első ilyen típusú viszkozimétert *Trigg* szerkesztette [4]. Ezután számos, a kapilláris elven alapuló regisztráló viszkozimétert dolgoztak ki, melyek közül megemlíthető a *Schultz—Grunow—Weyman* [5], a *Thomas*-féle ún. *Shell—Hallikainen* viszkoziméter [6, 7] és a *Rhodes—Seghers*-féle viszkoziméter [8]. E viszkoziméterek szerkesztésében az egyik legproblematikusabb pont a betápláló szivattyú egyenletes működésének biztosítása. Kisebb viszkozitású anyagok esetén különleges fogaskerékszivattyúk [9], igen nagyviszkozitású anyagok számára dugattyús továbbítók előnyösek [7]. Kissé eltérő elvű az ún. *permanens viszkoziméter* [12].

Ugyancsak kapilláris elven alapszik az *Askania—Viskosimat* műszer is [10, 11]. Ebben nem adagolószivattyút, hanem átfolyásszabályozót alkalmaznak. Az átfolyó folyadék statikus nyomás alatt áll, ezért csak akkor mérhető, ha nem kompresszibilis (nincs benne szilárd vagy gáznemű szuszpendált alkatrész). További korlátozás, hogy a műszer csak *Newton-i* folyadékok mérésére alkalmas és ezért főleg a kőolajiparban terjedt el. A berendezés vázlatát a 2. ábrán mutatjuk be.

Az ábrából látható, hogy a *2* mérőkapilláris közvetlenül a továbbító csőben foglal helyet. Kb. 0,5 l/min.



2. ábra. Askania-Viskosimat mérési elve
1 mérőcső; 2 kapilláris; 3 hőmérő; 4 átfolyásszabályozó; 5 nyomáskülönbség-transzmitter; 6 nyomáscsökkentő; 7 viszkozitásleolvasó; 8 viszkozitás-regisztráló; 9 szabályozóberendezés; 10 előirányzott érték beállítása; 11 szabályozószelep; 12 hőcserélő

folyadék halad itt át a *4* átfolyásszabályozó felé. A szállítóvezetékben uralkodó nyomást a P_I, a mérőkapilláris utáni állandó, egyenletes áramláshoz tartozó egyensúlyi nyomást a P_{II} manométer méri. Az *5* nyomáskülönbség-átalakító a P_{II}—P_I nyomáskülönbséget a segédlevegő *(6)* arányos nyomásváltozásává alakítja. A *9*, *10*, *11* pneumatikus szabályozóelem és a *7* viszkozitásregisztráló műszer ehhez az átalakítóhoz csatlakozik. A *6* reduktoron keresztül érkező segédlevegő nyomása 1,5 att, mennyisége 4—8 *n*-l/min. Az ábra szerinti alkalmazási esetben a viszkozitást a *11* szabályozó szelepen át *12* gőz melegítéssel szabályozzák és ilyenkor egyidejűleg a hőfok is regisztrálható a *9* műszeren.

A *Viskosimat* keverési folyamatok szabályozására is alkalmas, ilyenkor természetesen a hőmérsékletnek állandónak és a folyadék viszkozitás-hőfokfüggvényének ismertnek kell lennie.

Üzemi rotációs viszkoziméterek

A rotációs viszkoziméterek alkalmazása is elterjedt a folytonosüzemű mérésben és szabályozásban. Célszerűen az üzemi méréstechnikának két fő típusát kell megkülönböztetni:

1. Szakaszosüzemű reaktorokban végzett helyszíni, üzemellenőrző mérések,

2. Folytonosüzemű berendezések átfolyásos típusú mérőműszerei, többnyire távindikációval.

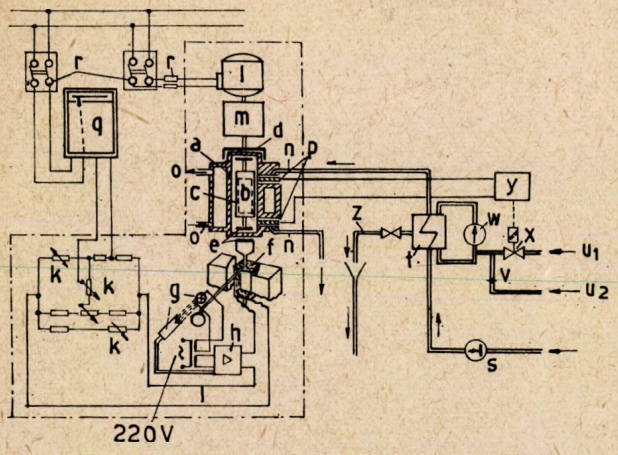
A mérőelem mindkét esetben lehet *Couette* — vagy *Searle* — típusú [37]. Az üzemi gyakorlatban sokkal gyakrabban alkalmazzák a belső henger forgásán alapuló *Searle*-rendszerű mérőelemet. A *Couette*-rendszerű forgó külső hengeres műszerek alkalmazása ritkább és különleges esetek megoldására szolgál.

A következőkben néhány üzemi rotációs viszkoziméter kivitelezési elvét ismertetjük vázlatosan. Meg kell jegyezni, hogy számos ilyen műszer bonyolult szerkezete miatt részletkérdésektől el kell tekinteni, mert a rendelkezésre álló terjedelmet ez meghaladná.

Couette-típusú műszerek

A *Hartmann* és *Braun* cég *Couette*-típusú üzemi viszkozmétert szerkesztett Newton-i folyadékok folytonos üzemű ellenőrzésére. A viszkoziméter kapcsolási rajza a 3. ábrán látható [13].

A viszkozimétert a felső öntvényházban levő *b*, mágneses fékezéssel ellátott szinkronmotor, az *m* többfokozatú hajtómű közvetítésével működteti, tehát az anyag viszkozitásának megfelelően a forgási sebesség változtatható. Ez alatt foglal helyet a forgatónyomaték kompenzátor *(f)* és az *i* áramforrással és a hőfokkorrekciót szolgáló Wheatstone-híddal. Az *a* mérőkamrát hen-



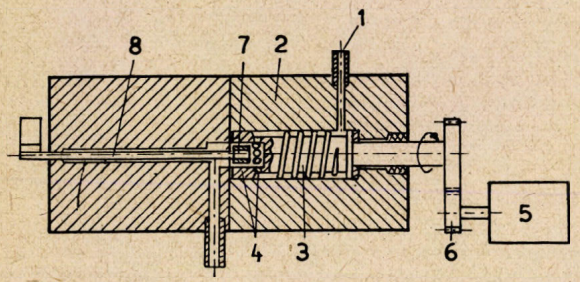
3. ábra. Hartmann & Braun viszkoziméter
a mérőkamra; *b* belsőhenger; *c* rotor; *d* tengelykapcsoló mágnes (meghajtás); *e* tengelykapcsoló mágnes (kompenzátor oldal); *f* érzékelő; *g* fotodióda; *h* erősítő; *i* hálózati rész; *k* hőfokkorrigáló és potenciométer; *l* szinkronmotor; *m* hajtómű és sebességváltó; *n* mérendő folyadék be- és kilépése; *o* temperálófolyadék; *p* ellenálláshőmérő; *q* kompenzációs regisztráló műszer; *r* hálózati kapcsoló és biztosítékok; *s* mérendő anyag, szivattyú és vezeték; *t* hőcserélő u_1, u_2 víz- és gőzbevezetés; *v* gőzfúvóka; *w* keringetőszivattyú; *x* szabályozószelep és elektromos visszacsatolás; *y* elektronikus szabályzó; *z* csatorna

geres ház veszi körül és így megfelelő beállítás esetén a berendezés 10 att-ig nyomásálló. A mérési határ kb. 100°C. *c* az álló belsőhenger, *b* a forgóhenger. Abból a célból, hogy a tömítéseket elkerüljék, a mérőhengerek mágneses tengelykapcsolóval *(d* és *e)* csatlakoznak a berendezés egyéb részeihez. A *b* hengert az *l* szinkronmotor forgatja a már említett segédberendezéseken keresztül. A mérőkamrát temperáló köpeny veszi körül. A mérőkamrán négy csőcsatlakozás van, ezek közül kettő a mérendő folyadék be- és kilépésére szolgál *(n)*, míg az *o* és *a* csonkok a temperáló folyadék átvezetői. Ezenkívül a *p* csonkon ellenálláshőmérő vezethető be. A konstans sebességgel forgó külső henger és a mérendő folyadék közvetítésével a belső hengerre kifejtett forgatónyomatékot az *e* mágneses tengelykapcsoló segítségével az *f* forgótekercsre viszik át. A kitérést a *g* fotodióda és kétlépcsős tranzisztoros erősítő segítségével a *q* centipoise-ra kalibrált kompenzációs regisztráló műszerre viszik fel.

A berendezés korrózióálló acélból készült és robbanásbiztos. Ha a mérendő folyadék lebegő alkatrészeket tartalmaz, a folyadékot a viszkoziméterbe táplálás előtt szűrni kell. A viszkoziméter mérési határai: 30—7000 cP.

A *Couette*-típusú rotációs viszkoziméterek kivételes esetekben előnyösen alkalmazhatók. A *BASF* által előállított *Couette*-típusú rotációs viszkoziméter lehetővé teszi műanyagolvadékok vizsgálatát termelőüzemben 300°C-ig. A viszkoziméter vázlata a 4. ábrán látható.

A viszkozimétert a *2* hőkiegyenlítő blokk veszi körül, melynek furatában az *5* szinkronmotorral meghajtott és a *6* sebességváltóval szabályozható tengely foglal helyet. E tengely furatában a *4* helyen található a *8* torziós elem által tartott *7* belső henger, mely a *Couette*-féle viszkoziméter álló hengerének felel meg. A forgótengely



4. ábra. BASF gyártmányú műanyagviszkoziméter
1 bevezetés; *2* hőcserélő; *3* továbbítócsiga; *4* külső henger; *5* szinkronmotor; *6* hajtómű; *7* belső henger; *8* torziós érzékelő

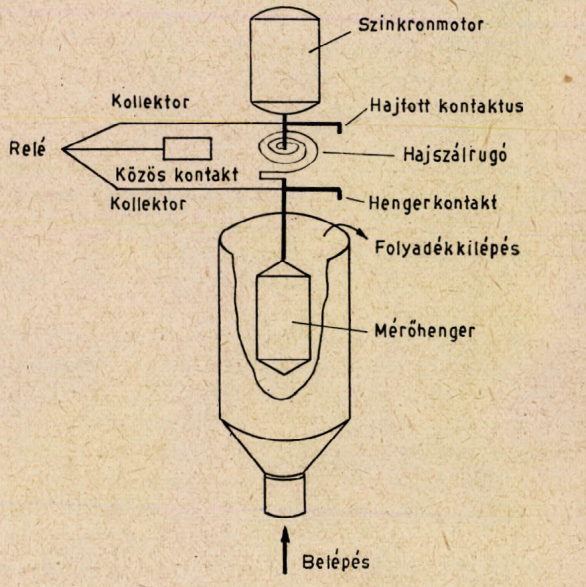
középső része az olvadék továbbítása céljából csigaszerűen van kiképezve. A forgó tengely végének furata, mely az állóhengert körülveszi, felel meg a *Couette*-féle viszkoziméter forgó csészéjének. Az álló henger elfordulását megfelelő berendezéssel regisztrálják, viszkozitásra kalibrált skálán. A viszkozimétert kishőmérsékletű mérések esetén gőzzel, nagy hőmérsékletek esetén ellenállásfűtéssel fűtik. Felső mérési határa 10^6 P (300°C-ig).

A *Couette*-típusú rotációs viszkoziméterek alkalmazása üzemi mérésben általában nehézkes. Ezért a fentebb leírton kívül talán még csak a *Ferranti* Ltd. cég hordozható *Couette*-típusú üzemi viszkoziméterét említjük meg, melyet üstökben, hordókban, tartályokban elhelyezett folyadékok viszkozitásának mérésére lehet alkalmazni. E műszer mérési határai a mérőelemek kicserélésével nagymértékben változtathatók [1].

Searle-típusú műszerek

Sokkal nagyobb mértékben terjedtek el a *Searle*-típusú üzemi rotációs viszkoziméterek. Az ilyen típusú üzemi viszkozimétereknél a forgó henger tengelyét sok esetben kalibrált berilliumréz hajszálrugóval csatlakoztatják egy szinkronmotorhoz, melynek fordulatszáma kb. 500 ford/min. A mérés alapját a kalibrált rugó alakváltozása adja, melyet változtatható kapacitású kondenzátorral észlelnek. A forgó henger megfelelő torló, illetve mintaátvezető rendszerbe merül, mint az az 5. ábrán látható. Az egész berendezés a gyártandó anyagot tartalmazó üstbe merül, ahol a keverő az alsó nyíláson hajtja át a folyadékot és az túlfolyással távozik a viszkozitást mérő térből. Teljesen hasonló zárt rendszer azonban csővezetékbe is beépíthető. Ilyenkor mindenesetre problémát képez a kivezetés.

Ezek a viszkoziméterek rendkívül flexibilisek, igen tág viszkozitáshatárok között mérnek és alkalmasak Newton-i vagy anomális folyadékok viszkozitásának mérésére. Változó üzemkörülmények esetén a forgótest cserélhető, illetve helyettesíthető forgó lemezzel, keverővel vagy csészével



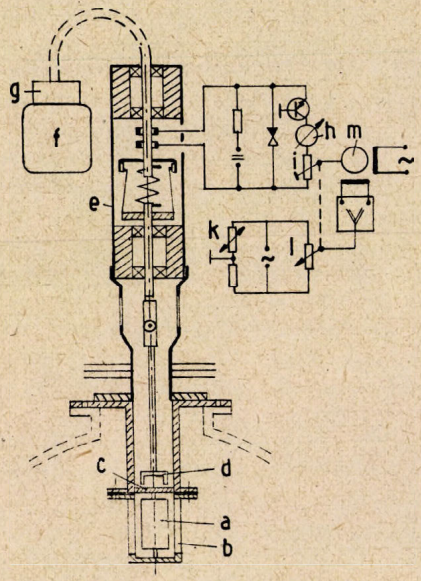
5. ábra. Merülő üzemi Searle-típusú rotációs viszkoziméter elve

(lásd később). A belső és külső henger méretének aránya is módosítható. Egyazon vezetéken vagy egyazon üstben alkalmazott két vagy több különböző forgási sebességű rotációs viszkoziméterrel a viszkozitás anomalitásának mértéke, tehát a folyásgörbe egy része is folyamatosan regisztrálható. Az ilyen rotációs viszkozimétereket főleg nem Newton-i folyadékok vizsgálatára alkalmazzák, pl. keményítőhöz, festékhez, lakkokhoz, gépzsírokhoz stb. Általában olyankor alkalmazhatók különösen előnyösen, ha kisebb méretű rendszerről van szó, ahol a technológiai művelet közben végbemenő viszkozitás- változások időbeli lefolyását kell szakaszos művelet közben ellenőrizni (pl. polimerizációs folyamatok, krémek gyártása stb.). A nehézség ez esetben az, hogy a nem homogén paszták, krémek és zsíradékok, műanyagolvadékok lassan öblítődnek ki a mérőtérből, és így egyes esetekben a műszer az anyagok természetéből származó nehézségek miatt késve indikál. Ha ugyanazon műszerben a szakaszos gyártás következtében egymásután többféle anyagot kell vizsgálni, akkor gondoskodni kell a gyártási szünetben a készülék tisztításáról.

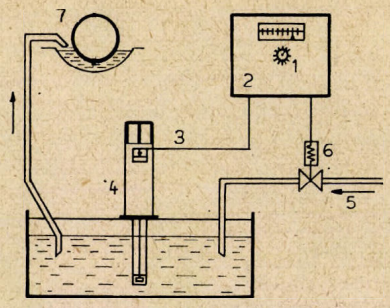
Ha a villamosáram frekvenciájában nagy az ingadozás, akkor nem Newton-i folyadékok esetén jelentős mérési hibák lépnek fel, mivel ezek látszólagos viszkozitása a nyírófeszültséggel változik, és ez a henger forgási sebességének függvénye.

Az alábbiakban néhány fenti alapelvekhez hasonlóan működő *Searle*-típusú rotációs üzemi viszkozimétert ismertetünk.

Számos cég a laboratóriumi rotációs viszkoziméterek ismertetése során már említett műszerét üzemi mérésekre is kiképezte. A berendezés a laboratóriumi készüléktől tulajdonképpen csak abban különbözik, hogy megfelelő csatlakozással ellátva szakaszosüzemű reaktorba beépíthető. Lényeges módosítás, hogy a forgató és érzékelő berendezés a belső forgóhengerhez mágneses tengelykapcsolóval csatlakozik, továbbá, hogy ilyen körülmények között a külső hengert elhagyják, ill. kosárral helyettesítik, tehát lényegében a végtelen folyadékmennyiségben forgó henger végzi a viszkozitásmérést. A műszer beépítését szakaszosüzemű reaktorba a 6. ábra mutatja.



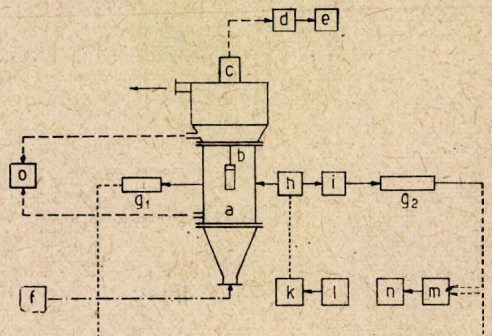
6. ábra. Gebr. Haake rotációs viszkoziméter beépítése szakaszos-üzemű reaktorba
a rotor; *b* sztátor; *c* membrán; *d* mágneses tengelykapcsoló; *e* torziós dinamométer; *f* elektromotor; *g* sebességváltó; *h* leolvasás vagy regisztrálás; *i* ellenállás; *k* ellenálláshőmérő; *l* potenciométer; *m* motor



7. ábra. Contraves A. G. rotációs viszkoziméter beépítése koncentráció szabályozására
1 előirányzott érték; *2* viszkosztát; *3* tényleges érték; *4* viszkoziméter *5* oldószerbeáramlás; *6* szabályozószelep; *7* felhasználás

Ilyen szakaszosüzemű reaktorba beépíthető rotációs viszkozimétert épített a *Contraves A. G.* és a *H. J. Zimmer* cég. Ezek *Epprecht*-típusú rotációs viszkoziméterek, melyek az előzőekben már leírt analóg laboratóriumi műszerektől lényeges vonásaiban nem különböznek. A műszerek érdekes módon közvetlen leolvasásúak ugyan, de többnyire nem regisztráló kivitelezésűek. Ezzel szemben a *Contraves A. G.* Viscostat-ja üzemi szabályozási feladatok megoldására is alkalmas. A készüléket nyílt tartályokban, autoklávokban (nyomás alatt), átfolyásos rendszerekben és magas hőmérsékleten egyaránt alkalmazni lehet, 300°C-ig és 110 att nyomásig [23, 24, 26, 27]. E műszer koncentráció szabályozásra való alkalmazását a 7. ábra mutatja.

Hasonló típusú viszkozimétereket szerkesztett és hoz forgalomba a *Brookfield Engineering Laboratories Inc.* és a *Gebrüder Haake GmbH.* (Karlsruhe) cég. Rá kell mutatni arra, hogy mindezen viszkoziméterekben úgy teszik lehetővé a nagy méréshatárok elérését, hogy a forgóhengert cserélik. Tekintetbe véve, hogy a mérőrés nagysága ilyen módon nem definiált, mi több, egyes esetekben a külső henger hiányzik is, kétségbe vonható, hogy ezek a műszerek egzakt értelemben vett viszkozitást, illetve látszólagos viszkozitást indikálnak-e.



8. ábra. Lebegtetett ágy reológiai jellemzőinek mérése
a lebegtetett ágy; *b* rotációs henger; *c* mérőfej; *d* viszkoziméterkapcsoló; *e* viszkozitásregisztráló; *f* gyűrűs mennyiségmérő; g_1 g_2 szcintillációs számoló; *h* röntgencső; *i* szűrő; *k* nagyfeszültség előállító berendezés; *l* röntgen kapcsolóberendezés; *m* különbségmérő; *n* írószerkezet; *o* nyomásesés mérése

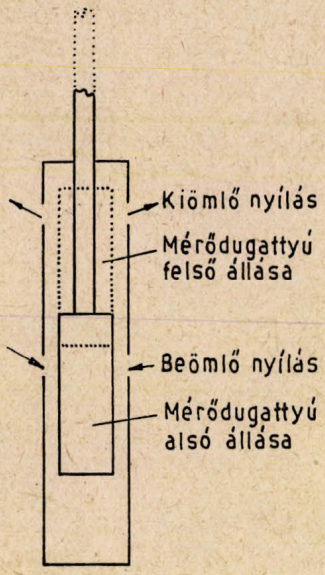
Ez annál is inkább kétséges, mert több műszerben igen nagy viszkozitások esetén nem hengereket, hanem keverőket alkalmaznak és így tulajdonképpen empirikus jellegű méréseket végeznek. Nyilvánvaló azonban, hogy nem túlságosan változó anyagok és üzemi körülmények esetén az eredmények reprodukálhatóak és az üzem működésére vonatkozóan a műszer alapján következtetéseket lehet levonni. Így alkalmazható pl. a *Brabender*-féle plasztográf is [28].

Hasonló típusú viszkoziméterek közül megemlíthető *Ivanov* [14], *Sakamoto* és munkatársai, valamint a *Penny* és munkatársai által kidolgozott üzemi rotációs viszkoziméter [15, 16].

Meg kell még említeni, hogy további és igen nehezen ellenőrizhető, valamint nehezen korrigálható hibaforrások származnak abból, ha rotációs viszkozimétereket üzemben közvetlenül alkalmazunk. Már említettük, hogy átfolyásos típusú viszkozimétereknél, különösen nagyviszkozitású anyagoknál kétséges, hogy a mellékáramban milyen késéssel lép fel ugyanaz a viszkozitás, mint a fővezetékben. Szakaszos üzemű reaktorokban végzett mérésekkor nem ellenőrizhető a viszkozitás térbeli megoszlása és tapasztalatok szerint a reaktor különböző pontjain a viszkozitás igen eltérő lehet.

A rés definiálatlansága miatt az áramlási típus (lamináris, *Taylor*-féle és turbulens), változása és a mérésre alkalmas Reynolds-szám köz nehezen határozható meg [17, 18, 19, 20].

A viszkozitásmérés egyik különleges feladata az áramlóágyas reaktorok reológiai viszonyainak tanulmányozására szolgáló műszer kidolgozása. Erre a célra lényegében a *Haake*-féle *Rotovisko* módosított változatai alkalmasak. A készülék regisztráló kivitelben készül. Anélkül, hogy a készülék részleteire kitérnénk, a 8. ábrán ismertetjük beépítésének módját annak illusztrálására, hogy adott körülmények között milyen méréstechnikai kérdéseket kell megoldani. Hasonló célú és szerkezetű műszert a Szovjetunióban is kidolgoztak [21, 22].



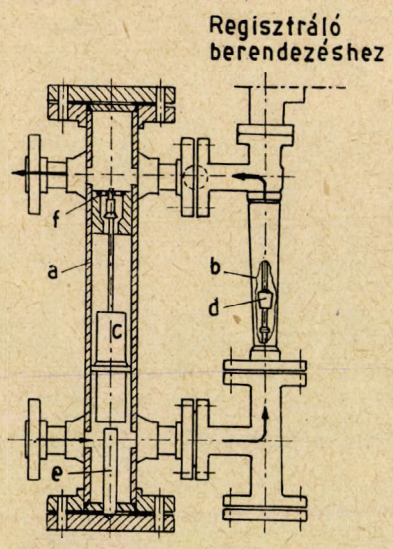
9. ábra. Üzemi szakaszos működésű dugattyús viszkoziméter

Esősúlyos és analóg jellegű viszkoziméterek

Érdekes típus az ún. *dugattyús viszkoziméter*, amely bizonyos mértékig az esősúlyos viszkozimétérekkel analóg. A viszkoziméter nyílt rendszerben használatos. A 9. ábrán látható módon: a dugattyút a motor lassan felemeli, majd a holtpont után leesik. A dugattyú felemelkedésekor a készülék a kiömlő nyíláson keresztül nyomja ki az előző ütemben a beömlő nyíláson beszívott folyadékot. A dugattyú leeséséhez szükséges időtartamot automatikusan mérjük, vagy úgy is eljárhatunk, hogy a dugattyút azonos időközönként emeljük fel és így az esésre rendelkezésre álló idő állandó. Ez esetben az esés mélységét indikálhatjuk. A jeleket forgódobra vive a viszkozitással fordítva arányos hosszúságú vonalakból álló diagramot kapunk. Mint látható, a műszer valójában nem folyamatos, hanem periodikusan mér úgy, hogy egy-egy mérés 0,5—3 sec alatt ismétlődik. A jeleket pont- vagy vonalíró műszerre viszik át és ilyen értelemben a berendezés a folyamatoshoz hasonló mérőgörbéket szolgáltat. Ezt a műszert szakaszos és folytonos üzemű berendezésekben alkalmazzák. Az alkalmazási kör kiterjed impregnáló-anyagokra, polimerizálás folyamatában résztvevő műanyagokra, továbbá keverés alatt álló folyadékokra stb. Különösen alkalmasnak bizonyult ez a viszkoziméter a poliamid-fonal gyártásánál a kiinduló anyag viszkozitásának szabályozásában, mérésében és regisztrálásában, ami $\pm 1\%$ pontossággal sikerül. A műszert úgy lehet szabályozni és méretezni, hogy 0,2—200 000 cP viszkozitás-tartományban legyen használható.

Fentiekkel ellentétben az alábbiakban leírt esőtestes viszkoziméterek alkalmasabbak zárt rendszerben. Ezek tulajdonképpen nem szorosan az esősúlyos módszer alapján működnek, hanem annak egyik változata, az egyensúlyi lebegtetés elvén mérnek. Ezek szerint a rotaméterekhez hasonlóak, és beépítésük is úgy történik, hogy a folyadékot vezető csőben függőlegesen helyezik el. A mérősúly a táguló mérőcsőben lebeg. A folyadék alulról felfelé áramlik a mérőcsőbe és lebegésbe hozza a mérősúlyt. Természetesen, mivel a műszer rotaméter típusú, konstans viszkozitású anyag átvezetése esetén az áramlási sebességet indikálná. Konstans áramlási sebesség esetén, amennyiben a fajsúly-változás elhanyagolható, a mérőtest lebegési magassága a viszkozitás függvénye. A konstans áramlási sebesség megfelelő típusú, szinkronmotorral hajtott szivattyú segítségével biztosítható, de szerkesztettek a viszkoziméterbe beépített áramlásszabályozókat is. Az áramlásszabályozóval egybekapcsolt mérőműszer a 10. ábrán látható.

Ezeket a viszkozimétereket gázok, folyadékok és szuszpenziók viszkozitásának mérésére alkalmazták. Ilyenek a cementszuszpenziók, a keményítő-, élelmiszeripari termékek, kőolajipari termékek stb. Magas olvadáspontú anyagok mérésére a mérőelemet fűtőköpennyel veszik körül, mely esetben az úszó erős mágnes, hogy helyzete észlelhető legyen. Mi több, a mágnesesség regisztráló vagy ellenőrző műszerhez, esetleges pneumatikus táv-



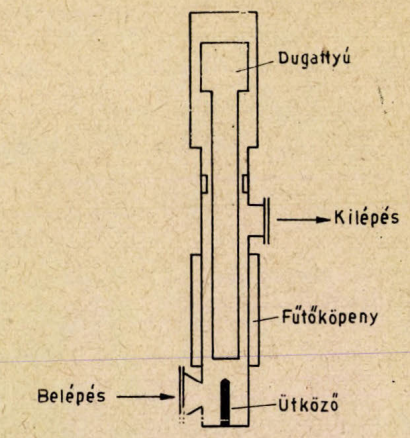
10. ábra. Fischer & Porter GmbH. rotaméteres viszkoziméter
a átáramlásszabályozó; b viszkozitásmérő; c úszósúly; d viszkozitásmérő lebegő úszó; e alsó ütköző; f felső ütköző

adóhoz csatlakoztathatja a műszert, mely esetben lehetővé válik technológiai folyamatok paramétereinek regisztrálása és szabályozása is.

Az úszótest viszkozimétereknek más többékevésbé eltérő típusai is lehetnek. Ilyen pl. egy olyan viszkoziméter, mely átmenetet alkot az esősúlyos és a koncentrikus hengerek közötti eltolódáson alapuló módszer között. A folyadék a 11. ábrán látható módon alulról lép be a mérőcsőbe, mely azonban ebben az esetben hengeres. A hengeres mérőcsőben ugyancsak hengeres, aránylag szorosan illeszkedő, nyomósúllyal ellátott dugattyú áll, mely mellett a folyadéknak el kell áramlania, hogy a kilépő csövön át távozhassék. Állandó áramlási sebesség esetén a dugattyú állása, magassága fordítva arányos a viszkozitással. Ezek a viszkoziméterek különösen nagy viszkozitású, 400 cP-on felüli folyadék számára használatosak. A műszer leolvasása történhet közvetlen megfigyeléssel vagy mechanikai kivezetés segítségével, forgódobra való írással, de legcélszerűbben mágneses kivezetéssel.

Üzemi vibrációs viszkoziméterek

Üzemi célra újabban átütő sikerrel alkalmazzák a vibrációs viszkozimétereket. Ezek lényeges alkotó része ötvözött acélból készült szonda, melyben rendkívül nagy frekvenciájú rezgést léteítenek rövid elektromos impulzussal. Ez a szondát körülvevő anyagban longitudinális ultrahang rezgéseket kelt. A rezgő készülékhez kapcsolt elektronikus számológép az azonos erősségű és időtartamú rezgések keltéséhez szükséges energiát viszkozitási adatokká számítja át és regisztrálja. Mivel a viszkozitásmérés időtartama millsec. nagyságrendű, a leolvasás gyakorlatilag folyamatos. A berendezés 0—50 000 cP mérési határok között használható Newton-i folyadékok esetén. Számos nagyviszkozitású, nem Newton-i folyadéknak látszólagos viszkozitása az adott igen nagy nyíróerők mellett az adott tartományba esik és így közvetve ezek is ellenőrizhetők. A rezgőpálcás ultrahangos viszkozi-



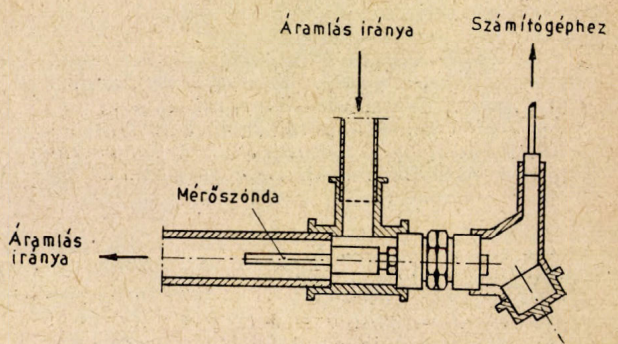
11. ábra. Lebegő dugattyús viszkoziméter elve

méter minimális mérőtere 4 ml, tehát igen szűk csővezetékekben is elhelyezhető (12. ábra) [1, 25].

Ezek a berendezések vákuumban, nagy nyomáson igen széles hőfoktartományban működnek. Kis méretüknél fogva szériában helyezhetők el a vizsgálati térben és így alkalmasak pl. keverőtartályokban a folyadék keveredése, az eloszlatás egyenletességének mérésére, tehát olyan kérdések megoldására, amelyeket a rotációs viszkoziméterek alkalmazása esetén különösen bonyolultaknak találnak [29].

A javasolt alkalmazási területek között igen nagy mértékben szerepelnek a kőolajipari felhasználások. Ilyen főképpen az atmoszferikus desztilláció szabályozása a pakura viszkozitásának mérése alapján, kenőolajak keverésének ellenőrzése, vákuumlepárló oszlopok működésének szabályozása az olajpárlatok és vákuummaradvány viszkozitásmérése alapján.

Más iparágakban is egyre nagyobb teret hódít a vibrációs viszkoziméter. Alkalmazható műanyagok gyártásában a polimerizáció folyamatának ellenőrzésére, továbbá a késztermék minőségének folyamatos vizsgálatára. Használható a szappangyártásban, valamint más zsiradékipari termékek, pl. margarin vizsgálatánál. Ragasztóanyagok és zselatin gyártásához is alkalmazták. A gyártáson kívül a felhasználók üzemellenőrzésében is szerepet játszhat, főleg fűtőolajok viszkozitásának és ezzel kapcsolatban az előmelegítés mértékének a viszkozitás alapján való szabályozásában. A keményítő gyártásban megfelelő viszkozitás elérésekor a visz-



12. ábra. Ultrahangos viszkoziméter elhelyezése csőrendszerben

Jellegzetes ipari anyagok áramlási tulajdonságai *1. táblázat*

Normális	Pszeudo-plasztikus	Plasztikus	Tixotróp	Reopexiás	Dilatanciás
Víz	Nyomdafesték	Rágógumi	Szilikagél	Bentonit szólok	Cukorka és cukrászipari termékek
Ásványolaj	Papírpulp	Szurok	Festékek	Vizes gipsz szuszpenziók	Kókusz- és kakaóvaj
Benzin	Élelmiszeripari termékek (mártások)	Olajos azbeszt-szuszpenziók	Enyv	Vanádium-oxid szuszpenziók	Keményítő
Petróleum		Fogkrém	Melasz		Homok
Kenőolajok	Paradicsompüré		Zsír	Szappan-szuszpenzió	Olajfesték
Vizes sóoldatok		Gépzsírok	Gyümölcs		
Festékoldatok és szuszpenziók		Élelmiszer paszták	Gyümölcslé-koncentrátum		
Cukoroldatok			Csokoládé		
			Bitumenek és aszfaltok		
			Agyagszuszpenziók		
			Joghurt		

Tájékoztatás a viszkoziméter kiválasztására *2. táblázat*

Mérési elv	Mérési határok	Alkalmazás és megjegyzés
Kapilláris viszkoziméterek Méri a nyomásesést a kapilláris két vége között, pneumatikus mérleg típusú differenciális nyomástranszmitterrel, abszolút viszkozitásban kifejezve. A folyadékot állandó sebességgel kell szivattyúzni	3000 cP-ig	Sokféle ipari folyadék számára, nagytávolságú regisztrálásra és szabályozásra. Igen egyszerű, tökéletesen biztonságos. Alkalmazható nagy sztatikus nyomásnál. Alkalmas viszkozitásszabályozásra melegítés és hígítás révén
Esősúlyos viszkoziméterek (két típus) Az *esődugattyús rendszerű* viszkoziméterekben dugattyú mozog hengerben. A dugattyút motor emeli, saját súlya alatt esik a nyílásokat tartalmazó mérőhengerbe. Az esési időt automatikusan regisztrálja abszolút viszkozitásként	0—200 000 cP	Alkalmas regisztrálásra és szabályozásra festék-, olaj-, szappan-, műanyagiparban. Túl nagy, vagy túl kicsiny viszkozitás esetén riaszt
A *rotaméter elvű* viszkoziméterek; megfelelő úszótesttel és állandó áramlási sebesség esetén viszkozitásra kalibrálhatók. Áramlásszabályozóra vagy szivattyúkra van szükség	400 cP	Vizuális és regisztráló leolvasás lehetséges. Newton-i folyadékok mérésére megfelelő
Rotációs viszkoziméterek (két típus) A *külső csésze* forgásával működő rotációs viszkoziméterben álló érzékelő henger van elhelyezve. A forgatónyomatékot vagy a rugóval csökkentett elfordulás mértékét közvetlenül észleli. Henger helyett más forgótest is alkalmas. A forgatás állandó sebességgel történik, a fékezés rugóval. A mutató skálája viszkozitásra van kalibrálva	Igen tág, normális és anomális folyadékokra	Gyakran temperáló köpeny szükséges. Anomális folyadékok és pszeudoplasztikus anyagok vizsgálatára alkalmas
A *belső henger* forgásával működő viszkozimétert szinkronmotor hajtja. A mérőtest többféle alakú lehet. A mérőtest lemaradásának szögét a motorhoz képest kalibrált rugón keresztül mérik. Ez arányos a viszkozitással. Az ellenőrző műszer periodikus elektromos kontaktussal érzékeli a lemaradást	0—320 000 cP	Igen flexibilis, normális és anomális folyadékok mérésére. Plasztikus anyagok vizsgálatára igen alkalmas. Igen előnyös szakaszosüzemű reaktorok ellenőrzésére. Egyes kiviteli formái átfolyásos rendszerben is használhatók. Alkalmas viszkozitásszabályozásra melegítés vagy hígítás révén
Vibrációs viszkoziméterek Ultrahanggal vibrált próbatest merül a folyadéktartóba vagy vezetékbe, és méri a próbatest vibrációjának fenntartásához szükséges energiát. Az elektronikus számolóberendezéssel átalakítva viszkozitásként olvasható le	50 000 cP × g/cc	Aránylag új, kevés a tapasztalat. Feltehetőleg igen flexibilis, nagy távolságra regisztrál. Anomális folyadékok vizsgálatára alkalmatlan. Szabályozó rendszerekben fenti korlátozással igen előnyös

koziméter, mint szabályozó berendezés éles gőzt bocsát a rendszerre és hatástalanítja az enzimeket.

Bár ezzel a viszkoziméter típussal még aránylag kevés tapasztalat áll rendelkezésre, úgy látszik, hogy az előzőekben felsorolt viszkozimétereket, a Newton-i folyadékok üzemi mérése terén idővel ki fogja szorítani.

Természetesen az anomális folyadékok területén ettől a műszertől egyelőre nem sok eredmény várható.

Üzemi regisztráló és szabályozó viszkoziméterek alkalmazása

Az alábbiakban áramlási tulajdonságok szerint csoportosítva az 1. táblázatban foglaltunk össze néhány olyan anyagot, melyek üzemközben viszkozitásméréssel ellenőrízhetők, s melyeknek gyártása ilyen módon szabályozható.

Az üzemi viszkoziméterek kiválasztásakor az alábbi szempontokat kell figyelembe venni:

1. Megengedhető-e nyílt rendszer vagy az anyag gyulékonysága miatt szükség van-e zárt rendszerre?
2. Megfelelően működik-e a mérőműszer a maximális üzemi hőfokon és nyomáson?
3. Robbanásbiztosnak kell-e lennie a rendszernek?
4. Van-e a rendszerben erősen korrozív folyadék vagy eróziós áramlás?
5. Ki van-e téve a műszer vibrációnak vagy más mechanikai zavarnak?
6. Melyek a szükséges mérési határok?
7. Tartalmaz-e a rendszer szuszpendált szilárd anyagokat, melyek a mozgó alkatrészeken lerakódnak?
8. Polimerizál-e a mért anyag a mozgó alkatrészeken?
9. Melyek a mért anyag reológiai tulajdonságai (normális vagy anomális-e)?

A viszkoziméter típusának kiválasztására néhány tájékoztató adatot a 2. táblázatban közlünk.

Ezekkel a mérési és szabályozó eljárásokkal főként a selejtből, tárolásból és a hulladékból származó költségek csökkenthetők. Ezenkívül a laboratóriumok terhelése is csökken és az üzemek ellenőrzése gyorsabb és biztonságosabb. Fentieket tekintetbe véve, annak ellenére, hogy az üzemi folyamatos üzemű viszkoziméterek elterjedése nálunk e pillanatban csekély, bevezetésükre számítani kell és a bevezetés szorgalmazása az ipar fejlesztésének fontos része.

IRODALOM

[1] *Hengstenberg, J., Sturm, B., Winkler, O.:* Messen und Regeln in der Chemischen Technik. Berlin 1964.
[2] *Considine K.:* Technical Instruments and Controls Handbook. N. Y. 1957.
[3] *Vámos E.:* Üzemi viszkozimérés. MÁFKI 284. kiadv. (1962).
[4] *Trigg, W. M.:* Chem. Eng. *57*, 156 (1950).
[5] *Schultz-Grunow, F., Weymann, H.:* Kolloid Z. *131*, 61 (1953).
[6] *Thomas, B. W.:* Ind. Eng. Chem. *47*, 83. a. (1955).
[7] Hallikainen Instruments Ltd. HA 1006 (1961).
[8] *Rhodes, J. C.* és *Seghers, J. P.:* USA Szab. 2,834.200.
[9] *Reichenbacher, H.:* Die Technik *6*, 420 (1951).
[10] *Rauch, F. W.:* Motor Techn. Z. *17*, 11 (1956).
[11] Askania-Viskosimat prospektus (1959).
[12] *Leib, O.:* Koll. Z. *145*, 126 (1956).
[13] *Hartmann, M.:* Erdöl & Kohle *15*, 199 (1962).
[14] *Иванов П. А.:* Пат. СССР 98082 (1958).
[15] *Sakamoto R., Ito K., Takeda T.:* J. Japan Soc. Test. Matls. *9*, 313 (1960).
[16] *Penny, F. D., Ackroyd, G. C.:* Petroleum *21*, 196 (1968).
[17] *Dipsima, R. C.:* J. Fluid Mech. *9*, H. 4, 621 (1960).
[18] *Chandrasekhar, R. S.:* Proc. Roy. Soc. 265 A, 188 (1962).
[19] *Synder, H. A.:* Proc. Roy. Soc. *265 A*, 198 (1962).
[20] *Kanval, R. P.:* J. Fluid. Mechan. *10*, 17 (1961).
[21] *Schügerl, K., Merz, M., Fetting, F.:* Chem. Eng. Sci. *15*, 1 és 75 (1961).
[22] *Грек, Ф. З., Киселников В. Н.:* Журн. Прикл. Хим. *35*, 2235 (1962).
[23] *Hediger, M.:* Contraves A. G. Bulletin 6704—642 (1965).
[24] Contraves Industrie-Erzeugnisse. Seibold cég prospektusa (1965).
[25] Officine Toscane Elettromeccaniche prospektusai: Viscometro Ultrasonoro R-600-a (1961).
[26] Epprecht Rheomat 15: Contraves AG. Zürich, prospektusa (1965).
[27] Viskometer und Viscostaten für den industriellen Bedarf: Contraves AG. Bulletin 6702—6210 d (1966).
[28] *Meskat, W.:* C. I. T. *30*, 773 (1958).
[29] *Rcth, W., Rich, S. R.:* J. Appl. Phys. *24*, 940 (1953).
[30] Brabender Viskograph prospektusai (1964).
[31] *Vámos E., Mózes Gy.:* MKL *20*, 37 (1965).
[32] *Mózes Gy.:* MKL *20*, 37 (1965).
[33] *Mózes Gy.:* MKL *20*, 141 (1965).
[34] *Mózes Gy., Vámos E.:* MKL *20*, 266 (1965).
[35] *Mózes Gy., Vámos E.:* MKL *20*, 304 (1965).
[36] *Vámos E., Mózes Gy.:* MKL *20*, 484 (1965).
[37] *Vámos E., Mózes Gy.:* MKL *20*, 557 (1965).
[38] *Vámos E., Mózes Gy.:* MKL *20*, 602 (1965).
[39] *Csűrös Z., Zincz B., Bozzay J.:* MKL *20*, 621, (1965).

РЕЗЮМЕ

Методы реологии сегодня уже являются пригодными к выполнению производственных измерений с регистрацией и к регулировке заводов. Для такой цели были сконструированы приборы с капиллярной, ротационной, вибрационной системами, или по принципу падающего веса. Из ротационных вискозиметров на заводах распространены главным образом приборы типа *Серл*, а из вибрационных — ультразвуковые приборы. Регулирующие приборы, работающие на основе измерения вязкости, могут быть отлично применены в нефтепромышленности, в лако- красочной, пластмассовой, косметической промышленностях, в химико-бытовой промышленности и пищевой промышленности.

SUMMARY

Today, methods of measurement and recording of rheological properties are already utilized in process control. For this purpose instruments that respond to capillary, rotational, fallingweight, and vibrational effects are available. In works practice, among torque viscosimeters the Searle-type instruments, among the vibrational ones those using ultrasonic frequencies, have found wide acceptance. Petroleum processing, varnish and paint manufacture, the plastics industry, commercial production of food, cosmetics, and household chemicals represent the field where control instruments that respond to changes of viscosity can be applied to good effect.

15 éves a Nagynyomású Kísérleti Intézet

KÁROLYI JÓZSEF*—SIPOSS GÉZA*

Dr. Varga József kétszeres Kossuth-díjas akadémikus, műegyetemi tanár halálának tizedik évfordulója — amelyről a Magyar Kémikusok Lapja korábbi számában már megemlékezett [1] — egybeesik az általa alapított és 5 éven át vezetett Nagynyomású Kísérleti Intézet (NAKI) fennállásának tizenötödik esztendejével.

Ez alkalommal visszapillantunk az Intézet működésének utolsó fél évtizedére, minthogy a megelőző időszak történetét, eredményeit egy nagyobb lélegzetű publikáció már összefoglalta [2].

Az 1962—66-os évek legfőbb jellemvonásaként az Intézet határozott *kőolajipari kutatási profiljának* kialakulása állapítható meg. A profil-tisztázást szervezeti intézkedések is alátámasztották: 1963. július 1. óta a NAKI az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt (OKGT) egyetlen feldolgozóipari kutatóintézete, míg a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet (MÁFKI) — súllyal petrolkémiai feladatokkal — a Vegyipari Tröszt irányítása alá került.

Jelentősebb kutatási eredmények, iparilag megvalósított eljárások

A beszámolási időszak elsősorban említésreméltó eredménye a benzinek oktánszám javítását célzó *reformálási téma* lezárása, és a Komáromi Kőolajipari Vállalat (KKV) évi 150 000 t kapacitású, platinakatalizátoros benzinreformáló üzemének megindulása (1964. IV. negyedév). Az Intézet kutatómunkája e területen számos részletkérdést tisztázott (kén- és nitrogéntartalmú szennyezések szerepe, vízgőz hatása a reakciókra és a katalizátorra), a technológiában a kísérleti munkák során járatossá vált és alapos irodalmi tájékozottsággal rendelkező mérnökök szaktanácsadásra voltak képesek a beruházás előkészítése, a megvásárlásra kerülő üzem kiválasztása terén. Ezt követően az Intézet tanította be az üzem analitikai személyzetét és a próbaüzemeltetés, a garanciális átadás-átvétel során állandó műszaki segítséget nyújtott a beruházó KKV-nak. A Dunai Kőolajipari Vállalat (DKV) bővítése során két további, a fentinél nagyobb kapacitású reformáló üzem létesül.

1963 nyarán zárójelentést adtunk a *motorhajtóanyagok hidrogénező finomításával* kapcsolatos témánkról is. A hidrogénező finomítás célja — mint ismeretes — a kőolajpárlatokban előforduló heteroatomok eltávolítása, ezzel a termékek korrozivitásának lényeges csökkentése. A benzinreformálásnak katalilikus szempontból is előfeltétele a kénmentesítés. Kiterjedt laboratóriumi és félüzemi kísérleteink eredményei, továbbá szakkádereink az ipariránytás rendelkezésére állnak a már elhatározott és elsőként — 1968-ban — ugyancsak a KKV-nál megvalósítandó gázolajkéntelenítő üzem beruházásához. E létesítményt ugyancsak követni fogják a DKV hasonló egységei.

1965-ben zártuk le sikeresen a *kenőolajok befejező hidrogénező finomítására* irányuló kutatásokat. Javaslatunkra a DKV-nál beruházandó kenőolaj-blokkokat a kénsavas-derítőföldes befejezés helyett a korszerűbb és gazdaságosabb hidrogénezésre tervezik.

Hazai, természetes alapú, saválló *molekulaszita típusok* kifejlesztése terén elért eredményeinket a Reanal Finomvegyszergyár üzemesítette (KLINOSORB-készítmények).

Technológiai kísérleteink viteléhez elengedhetetlen *analitikai-módszer, katalizátor-minősítő és -előállító*, továbbá *gépészeti* (kísérleti készülékeket kialakító) *kutatásaink* — jellegüknél fogva — elsősorban Intézetünk saját céljait szolgálják, de egyes részlet-eredmények szélesebb körben is érdeklődésre tarthatnak számot.

Alábbi nagynyomású, hidrogénező, katalitikus *vegyipari eljárásaink* tudományos-kísérleti kidolgozása még a beszámolási időszakot megelőző évekre esik, de ipari megvalósításukra — Intézetünk szabadalmai alapján — az utóbbi 5 évben került sor:

zsíralkoholok előállítása trigliceridekből [3],
szorbit előállítása glükózból [4, 5],
furfurol hidrogénezése furfurilalkohollá [6].

Ez eljárásainkat a Péti Nitrogénművek üzemesítette, Intézetünk technológiai tervei szerint és nökeink próbaüzemeltetési közreműködése mellett.

A kőolajmaradékok, kátrányok és palaolajok középnyomású hidrogénező krakkolására kifejlesztett *Varga-eljárás* ipari használhatósága az 1960-ban Böhlenben végrehajtott második nagyüzemi kísérlettel teljes igazolást nyert [7]. Azóta e területen újabb, különféle eredetű nyersanyagminták kipróbálása folyt, továbbá az Intézet szakembereinek közreműködésével az NDK-ban sikerült megoldani a forróolaj-leválasztó szilárdanyag tartalmú maradékának feldolgozását (Pyrofluid-eljárás).

Folyamatban levő fontosabb kutatások

Tanulmányozzuk a *benzol, toluol és xilolok kinyerésének* módozatait aromatizált benzinpárlatok oldószeres extrakciója útján. Vizsgáltuk különféle műveleti feltételek, a nyersanyag és oldószer-összetétel hatását. A DKV-nál beruházandó aromás-előállító üzem tervfeladati előkészítésében együttműködtünk, a megvalósítására kerülő technológia részletes felülvizsgálatával.

A *kenőolajok hidrogénező előállítása* terén — a már említett befejező hidrogénezésen túlmenően — biztató eredményeink vannak az oldószeres finomítást is kiküszöbölő kétlépcsős hidrogénezés, a gyanta hidrogénezése, speciális termékek előállítása, illetve finomítása (transzformátor- és turbina-

* Nagynyomású Kísérleti Intézet, Budapest.

olajok, paraffinok), végül fáradtolajok hidrogénező regenerálása területén.

A közelmúltban kezdtük meg *városi gáz előállítását* célzó kísérleteinket, különféle kőolajpárlatokból, elsősorban benzinek vízgőzös reformálása útján. A kutatás azért szükséges, mert néhány vidéki gázgyárunk (Sopron, Győr, Szombathely, Pécs, Baja) kapacitás-bővítése a közeli jövőben még nem lesz földgáz-alapon lehetséges, devizaszempontok pedig nem teszik lehetővé kész külföldi eljárások megvételét. Munkánk célja olyan katalizátorok kifejlesztése, amelyekkel folyamatos üzemperiódusok valósíthatók meg, amellett kívánatos, hogy a pillanatnyi igényeknek megfelelően, változó fűtőértékű gáz legyen előállítható. E téren együttműködünk az OKGT Gázfőosztályával és a Kőolaj- és Gázipari Tervező Vállalattal (OLAJTERV).

A benzinreformáló üzemek és az aromás-extrakció megvalósítása esetén várható népgazdasági szintű *toluolfelesleg* (és előreláthatólag egyidejű benzolhiány) *kiegyenlítésére* irányulnak *dezalkilező* és *oxidációs* kísérleteink, benzol, illetve fenol előállítása céljából.

A *pirolízisbenzin hidrogénező feldolgozásának* célja a Tiszai Vegyi Kombinát évi 100 000 t kapacitású, leendő etilén-üzemében keletkező cseppfolyós melléktermék hasznosítási lehetőségének vizsgálata, aromás szénhidrogén-termelés alapanyagaként, illetve motorhajtóanyag-komponensként. Az utóbbi területen munkánkat a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékével együttműködésben végezzük.

A *molekulaszitás vízmentesítés* technológiáját — konkrét feladatok kapcsán — gázok szárítására is kiterjeszteni kívánjuk. Kölcsönhatásban álló molekulaszita- és katalizátor-kutatásaink elvileg új, szinte univerzális felhasználhatóságú katalizátor-, illetve hordozó típus kifejlesztéséhez vezettek, amelynek alkalmazhatóságát, és a céloknak megfelelő módosítását tanulmányozzuk.

Gépészeti kutatásaink többek között — a már kialakított ikerreaktor-rendszer, precíziós adagoló és keringető szivattyúk szerkesztése során szerzett tapsztalatok felhasználásával — katalizátorok gyors sorozatvizsgálatára alkalmas, automatizált *mikro-reaktorok* kifejlesztését célozzák.

Tudományos és technikai felkészültség

Míg 1961 végén az összlétszámnak alig 11%-a volt tudományos kutató, ez az arány 5 év alatt csaknem 19%-ra emelkedett, s eközben a kutatók abszolút száma megkétszereződött. Az eltolódást nemcsak a céltudatos káderpolitika, hanem a kísérleti méretarányok csökkentése, a berendezések bizonyos fokú automatizálása és néhány korszerű műszer beállítása együttesen tette lehetővé.

Az Intézet dolgozóinak hosszabb lélegzetű tudományos munkáit, irodalmi tanulmányait a „Nagynyomású Kísérleti Intézet Közleményei" c. sorozatban publikálja. Az eddigi mintegy 60 kiadványnak csaknem kétharmada jelent meg az 1962—66-os években. Ezalatt napvilágot látott további 49 folyóiratcikk, dolgozat, könyvrészlet és az Intézet dolgozói 37 előadást tartottak.

Az Intézet 18 különféle tárgykörben összesen 44 bel- és külföldi, megadott szolgálati találmány tulajdonosa és ezek témája és száma, függő és újabb bejelentések révén, egyre nő.

A NAKI a középnyomású hidrogénező kísérletek végrehajtásához szükséges saját kialakítású, különféle méretarányú reaktor-rendszerekkel kielégítően fel van szerelve. A beszámolási időszakban az Intézet műszerbeszerzésre mintegy 9,7 millió Ft-ot fordított. Jelentősebb egyedi értékű műszerként említhetők: derivatográf, röntgendiffrakciós készülék, infravörös spektrométer, Sartorius-mikromérleg, gázkromatográfok.

A szellemi és műszaki felkészültségről összefoglalóan megállapítható, hogy a viszonylag fiatal kutatógárda jól összekovácsolódott, az Intézet speciális tudományterületén kellő tapasztalata van. Rendelkezésre állnak a nagynyomású berendezések konstruálásában és üzemeltetésében jártas szakemberek, ilyen kísérleti készülékek előállítására és javítására képes műhelyek. Javulás mutatkozik a jelentősebb értékű import műszerekkel való ellátottságban.

Tudományos kapcsolatok

Az Intézet szerteágazó tevékenysége megköveteli az állandó érintkezést az illetékes hatóságokkal, társintézményekkel, vállalatokkal. Különösen szoros és gyümölcsöző volt az együttműködés a középirányító szerv, az OKGT Kőolajfeldolgozási Főosztályával, valamint a vezetése alatt álló kőolajipari vállalatokkal. Így a KKV-tal elsősorban a benzinreformálás, a gázolaj-kéntelenítés és a hidrogén hasznosítás, a DKV-tal a benzinreformálás, a gázolaj-kéntelenítés, az aromás-kinyerés és a kenőolaj-finomítás témáiban kooperálunk. Az ipari megvalósítások előkészítése megköveteli az állandó érintkezést a Kőolaj- és Gázipari Tervező Vállalattal is. Más tudományos intézményeket illetően említhető kapcsolatunk a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékével (pirolízisbenzin-hasznosítás, oktatási célokat szolgáló nagynyomású reaktorrendszerek szállítása), a Veszprémi Vegyipari Egyetem Ásványolaj- és Szén-technológiai Tanszékével (hidrogén oldhatósága kőolaj-termékekben, hidrogénezett kenőolajok adalékolhatósága metakrilátokkal), valamint a MÁFKI val (motorkísérletek). A vegyipari vállalatok közül a szomszédos Péti Nitogénművek biztosítja részben várpalotai telepünk energia- és gázellátását, továbbá megvalósította fentebb hivatkozott eljárásainkat. A legutóbbi időben a Nitrokémia Ipartelepek számára végeztünk nagyobb volumenű kísérleti munkát, metanilsav előállítása céljából.

A KGST Kőolajipari Állandó Bizottságának koordináló tevékenysége a NAKI tématerületein is megerősödött az elmúlt időszakban. Az illetékes munkabizottságok ajánlásai alapján Intézetünk a kenőolajok hidrogénező finomítása, a hidrokrakkolás és katalizátorkutatás, továbbá a molekulaszináták szintézise, vizsgálata és alkalmazása terén

kapcsolódott be a nemzetközi munkamegosztásba.

Kétoldalú kapcsolatok állnak fenn a NAKI és az NDK-beli Kombinat „Otto Grotewohl" (Böhlen), a Leuna-Werke „Walter Ulbricht" és az EVW Schwedt hidrogénező üzemei, illetve kutatórészlegei között; hasonlóképpen a CSSZSZK-beli SLOVNAFT-finomító és VURUP-Intézet (Bratislava), illetve a Most-i üzem és a VUCHVU-Intézet vonatkozásában.

Az Intézet elhelyezése, jövő feladatai

Az Intézet budapesti és péti széttagolt elhelyezésén az elmúlt években sem sikerült változtatni. A III. ötéves terv második felében azonban a munka hatékonyságát rontó és végeredményben a kutatás költségességét növelő szétszórtság előreláthatóan megszüntethető lesz. A DKV bővítése kapcsán mód nyílik arra, hogy Százhalombattán, egy korszerű kőolajfeldolgozó üzem szomszédságában, erre a célra tervezett és felszerelt létesítményben egységes otthont kapjon az Intézet.

A NAKI feladatai a kőolajipar feldolgozási volumenének és vertikalitásának fejlődésével egyre nőnek. Már a jelenlegi tervperiódusban is egymás után lépnek be a DKV és a KKV keretében az Intézet kutatási témáinak realizálását jelentő üzemek. A gazdaságirányítás mechanizmusának reformja által megkövetelt költségszint-csökkentés és világpiaci versenyképesség pedig egyre újabb és intenzívebb, modern feldolgozási technológiák bevezetését kívánja meg az ipar részéről. Az új eljárások megkeresése, kifejlesztése a hazai viszonyokra és megvalósításuk előkészítése, továbbá a fokozódó követelményeknek megfelelő szélesebb iparági termékválaszték kialakítására a javaslattétel — természetesen a termelőüzemekkel szoros kapcsolatban — mind kutatóintézeti feladat lesz a jövőben is.

IRODALOM

[1] Magyar Kémikusok Lapja *21*, 549 (1966).
[2] Nagynyomású Kísérleti Intézet Kiadványa I. Közzéteszi: *Dr. Károlyi József*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1963. 160 oldal.
[3] *Haidegger—Hodossy—Károlyi—Metzing:* Magyar Kémikusok Lapja *17*, 247 (1962).
[4] *Gémes—Haidegger—Monostory—Péter—Szeilerné:* Kolorisztikai Értesítő *1964/2.*, 71.
[5] *Haidegger—Kisgergely—Kincses—Péter:* Magyar Kémikusok Lapja *21*, 178 (1966).
[6] *Hodossy—Péter—Haidegger:* Magyar Kémikusok Lapja *19*, 196 (1964).
[7] *Károlyi—Zalai—Birthler—Spitzner:* Magyar Kémikusok Lapja *18*, 212 (1963).

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваетсч работа названного института в период 1962—1966 г. г. На этот период характерным является образование профиля исследований по процессам нефтепереработки. Приводятся данные о результатах исследований, в том числе о разработанных институтом процессах, внедренных в промышленность. Указыдаются дальнейщее направление исследований, публикации работ, число и наименование служебных патентов. Приводится краткое изложение развития технической оснощеннойти средствами исследований, связей с венгерскими и иностранными исследовательскими организациями, а также условий размещения института а будущих его заданий.

SUMMARY

The activity of the High Pressure Research Institute is surveyed for the period 1962—1966 characterized by the emphasis on the development of petroleum processing research. The most important scientific-technical re:ults and the technologies realized are summarized. Report is given on the works in progress, together with data concerning publications and patents. Progress in technical installations is decsribed. Scientific and industrial relations in the country and abroad, further the accomodation problems and future tasks of the Institute are mentioned.

A Biokémiai Szakosztály 10 éves működése

A kémia fejlődése és szakosodása során a biokémia már évtizedekkel ezelőtt önálló tudományággá vált. A biokémiai kutatásokba egyre több neves tudós kapcsolódott be, akik között számos Nobel-díjas nevét is találjuk. E kutatómunka eredményeképpen az élő világról alkotott felfogásunk nagymértékben átalakult, és a részletismereteket egészen a szubmolekuláris szintig sikerült kiterjesztenünk.

E mélyreható kutatások nem csak elméleti szempontból jelentősek, hanem sok esetben gyakorlati alkalmazást is nyertek, s ma már számos nagyipari ágazatnak alapját képezik. A biokémiának ez a világszerte megindult fejlődése tette szükségessé, hogy hazánkban is a biokémia művelői, szakemberei olyan szervezetbe tömörüljenek, melyben problémáikat megvitathatják és eredményeiket bemutathatják.

A MKE Biokémiai Szakosztályának megalakulása

A Magyar Kémikusok Egyesülete örömmel vette, amikor 10 évvel ezelőtt a magyar biokémikus társadalom köréből kezdeményezés indult el az erők összefogására és biokémikus társadalmi fórum létrehozására. Így alakult meg 10 évvel ezelőtt a Magyar Kémikusok Egyesülete keretében a Biokémiai Szakosztály.

Az újonnan alakult szakosztály vezetőségi tagjai *Bagdy Dániel, Bálint Péter, Balóné, Banga Ilona, Farkas Gábor, Gerendás Mihály, Hegyely Endre, Jámbor Béla, Jendrassyk Loránd, Kuthy Sándor, Nowotny Alajos, Straub F. Bruno, Székessyné, Hermann Vilma, Szőke József, Tankó Béla és Vas Károly* voltak.

A szakosztály működésének első nagyobb megnyilvánulása a balatonfüredi Biokémikus Vándorgyűlés volt, melyet a szakosztály akkori titkára, *Nowotny Alajos* szervezett meg. A vándorgyűlés felmérő jellegű volt, s a résztvevők hatalmas száma igazolta, hogy a megalakított szervezet célkitűzéseit tekintve hiányt pótol és régóta nélkülözött szerepkört tölt be.

A szakosztály titkári teendőit 1957-től *Szőke József* vette át. A vezetőség munkájára mindvégig jellemző volt, hogy az egyes célfeladatok megoldását operatív munkabizottságok végezték el. A vezetőség időközben folyamatosn átalakult, s számos fiatal biokémikus: *Balogh Eszter, Böszörményi Zoltán, Deák Tibor, Ferenczy Edith, Forgách Tibor, Gaál Dezső, Kremmer Tibor, Novák Ervin, Perényi Tibor, Rosdy Béla, Tyihák Ernő és Zgyerka Sándor* vált a szakosztály vezetőségének aktív tagjává.

A jubiláló szakosztály 10 éves fennállása alatt a gyakorlat területén dolgozó biokémikusok nélkülözhetetlen tudományos központjává vált. Széles körű és sokoldalú tevékenységet fejt ki, mellyel az alkalmazott biokémiai tudomány fejlődését szolgálja, de ugyanakkor céltudatosan gondoskodik arról is, hogy az ehhez szükséges elméleti bázist is megfelelően kiépítse, és állandóan lépést tartson a tudományág nemzetközi fejlődésével.

A Biokémiai Szakosztály sokoldalú tevékenysége abban nyilvánul meg, hogy vándorgyűléseket, ankétokat, szimpozionokat, munkabeszámolókat, tanfolyamokat szervez, a céltudatosság pedig abban jut kifejezésre, hogy e rendezvényeket mindég aktuális témakörökből tartják meg. Elismerésre méltó munkája a szakosztálynak a hézagpótló biokémiai szakirodalom kiadásával kapcsolatos tevékenysége is.

Vándorgyűlések

A szakosztály által rendezett vándorgyűlések jellemzője, hogy azok a biokémia területének minden ágazatára kiterjednek. Így jelentős szerepet kap a vándorgyűlések tematikájában a gyógyszerkémia, a klinikai kémia, a növénybiokémia, talajbiokémia, fehérjekémia, és a biokémiai analitika is. Az eddig megtartott vándorgyűlések az alábbiak voltak:

I. Balatonfüred. 1956. 60 előadás, 400 résztvevő.
II. Budapest, 1957. 45 előadás, 120 résztvevő.
III. Debrecen, 1959. 65 előadás, 200 résztvevő.
IV. Keszthely, 1960. 77 előadás, 180 résztvevő.
V. Siófok, 1963. 61 előadás, 250 résztvevő.
IV. Tihany, 1964. 46 előadás, 300 résztvevő.
VII. Vegyészkonferencia a Biokémiai Szakosztály rendezésében. Debrecen, 1966. 55 előadás, 200 résztvevő.

Műszer-vegyszerbemutatók és kozultációk

A szakosztály igen fontosnak tartotta a biokémia fejlődése szempontjából a műszer- és vegyszerellátás hatékony fokozását. Ezért a rendezvényeken számos esetben műszer- és vegyszerkiállítást, valamint műszer- és vegyszerankétokat rendeztek. Ilyen műszerbemutatóval egybekötött anket kísérte az 1957. évi budapesti, az 1959. évi debreceni és az 1963. évi siófoki vándorgyűlést. Az 1964. évben Tihanyban és az 1966. évben Debrecenben megtartott rendezvény mellett pedig műszer- és vegyszerbemutatót szerveztek. A kiállítások jó keresztmetszetet nyújtottak a hazánkban gyártott fontosabb biokémiai vonatkozású műszerekről és vegyszerekről, sőt a legutóbbi debreceni rendezvényen külföldi kiállítók is résztvettek. A kiállítások és ankétok ezenkívül lehetővé tették a gyártók és felhasználók közötti kapcsolat kialakulását, a konzultációk pedig elősegítették a problémák megoldását.

Tematikus ankétok

A szakosztály által rendezett ankétok egy-egy jól definiált témakört öleltek fel, illetve a vándorgyűlést voltak hivatva helyettesíteni azokban az években, amikor a rendszeres vándorgyűlés megtartása akadályba ütközött. Ilyen rendezvények voltak az alábbiak:

Fehérje-szerkezeti Ankét. Budapest, 1956. 19 előadás, 80 résztvevő.

Nukleinsav Ankét, Budapest, 1957. 3 referátum és 8 előadás Résztvevők száma 150.

I. Liofilező Ankét. Budapest, 1957. Referátumok és hozzászólások. 30 résztvevő.

Élesztőankét, Budapest, 1958. 13 előadás, 150 résztvevő.

Vegyészkonferencia Szekció ülése. Debrecen, 1961. 50 előadás, 80 résztvevő.

Alkalmazott Biokémiai Ankét. Budapest, 1962. 46 előadás, 150 résztvevő.

Ipari és Mezőgazdasági Mykológiai Ankét. Budapest, 1962.

Fermentációs-technológiai munkaértekezlet. Jósvafő, 1963.

Rétegkromatográfiás Ankét. Budapest, 1964. 4 referátum, 100 résztvevő.

II. Liofilező Ankét, Referátumok és hozzászólások. Budapest 1964. Résztvevők száma 40.

Élesztőfiziológiai Munkaértekezlet. Pécs. 1965. Résztvevők száma 40.

III. Liofilező Ankét. Budapest, 1966. 10 előadás, 80 résztvevő.

Biológiai anyagok elektroforézise. Budapest, 1966. 22 referátum, 12 előadás, 150 résztvevő.

Az ankétok iránt megnyilvánuló fokozódó érdeklődés jól igazolta ennek a rendezvénytípusnak a vándorgyűlések melletti létjogosultságát. Különösen a jól kiválasztott aktuális témák váltottak ki nagy látogatottságot.

Tanfolyamok, előadások

A szakosztály vezetősége már korábban felismerte, hogy a biokémia néhány területének műveléséhez speciális ismeretek szükségesek. Ezen ismeretek megszerzésére a legalkalmasabbaknak a tanfolyamok bizonyultak.

Az említett meggondolások értelmében indította meg a szakosztály 1961-ben az „Elméleti biokémia" c. sorozatát, majd 1962-ben „A spektroszkópia alkalmazása a finomszerkezet kutatásában" címmel indult előadássorozat. Ennek első része az elektronszínképek (ultraibolya spektroszkópia), második része pedig a rezgési és rotációs színképek (mikrohullámú, Raman-, infravörös-spektroszkópia) vizsgálatával foglalkozott.

A „Korszerű elválasztástechnikai tanfolyam"-ot 1965. őszén rendezte meg a szakosztály. A tanfolyam 7 témakörben tárgyalta a biokémiában ma használatos elválasztástechnikai eljárásokat. A tanfolyam iránt a vártnál lényegesen nagyobb érdeklődés nyilvánult meg, s mintegy 300 résztvevő jelenlétében zajlott le.

Munkabeszámolók

A szakosztály lehetővé kívánta tenni, hogy egyes kutatók vagy munkacsoportok tudományos vagy gyakorlati eredményeikről összefoglaló előadást tartsanak. Eddig hét munkabeszámoló megtartására került sor.

A munkabeszámolók általában több éves eredményekről és a kutatás perspektívájáról adtak képet. A jelentős kezdeményezés iránt élénk érdeklődés nyilvánult meg, s a beszámolókat mintegy 30—60 érdeklődő szakember hallgatta végig.

Kiadványok

A szakosztály rendszeresen kiadta a nagyrendezvények előadásainak anyagát. Kezdetben ez az előadások 1 oldalas kivonatára szorítkozott, később áttértek az előadás teljes szövegének közleményszerű formában való közrebocsátására. A VI. Vándorgyűlés (Tihany) előadásainak teljes angolnyelvű szövege is elkészült, és ebből a szerzők különlenyomatot kaptak. Ezzel a szakosztály célja az volt, hogy a vándorgyűlések anyaga maradandóbb, illetve a külföldi biokémikusok számára is hozzáférhető alakban kerüljön közlésre.

Hasonlóképpen tervbevette a szakosztály a továbbképző tanfolyamok anyagának kiadását. Eddig két sorozat indult meg. Az „Elméleti biokémia" sorozatban megjelent: *Ladik János:* Bevezetés a kvantumbiokémiába c. munka, a „Biokémia modern módszerei" sorozatban pedig *Tyihák Ernő—Szabó Zoltánné—Vágujfalvi Dezső:* Rétegkromatográfia, valamint *Tyihák Ernő:* A rétegkromatográfia új eredményei c. kötetek jelentek meg.

A Biokémiai Szakosztály perspektívái

A szakosztály működésének helyes irányvonalát tagjainak viszonylag nagy, mintegy 800 főt kitevő száma, a rendezvények nagy látogatottsága és a résztvevők aktivitása is igazolja. A biokémia különböző területein dolgozó biokémikusok mellett nagy számban vesznek részt a szakosztály munkájában a határterületek művelői is: orvosok, gyógyszerészek, mikrobiológusok, agrokémikusok, élelmiszerkémikusok és még sokan mások.

A szakosztály működésének tudománypolitikai jelentősége abban jelölhető meg, hogy a hazai biokémiai kutatások és az ipari eredmények számára előadási és vitafórumot biztosít, ezenkívül pedig a tanfolyamok és előadássorozatok formájában hathatós segítséget nyújt a biokémikusok továbbképzéséhez.

Remélhető, hogy az elkövetkező időszakban a Biokémiai Szakosztály az eddigiekhez hasonló intenzitással és eredménnyel működik tudományágának továbbfejlesztésére, kiépítésére.

A XXXVI. Nemzetközi Ipari Kémiai Kongresszus

Brüsszel, 1966. szeptember 11—21.

A párizsi Société de Chimie Industrielle által kezdeményezett ipari kémiai kongresszusok célja, hogy azokon a vegyipar alkalmazását érintő mindennemű tudományos, műszaki és gazdasági kérdést tanulmányozzanak és megvitassanak. Ez évben a XXXVI. Nemzetközi Ipari Kémiai Kongresszust a Federation des Industries Chimiques de Belgique, a Société de Chimie Industrielle belga tagozatával együtt Brüsszelben, szeptember 11. és 21. között rendezte meg.

A Kongresszus központi vonala a „A kémia és a civilizáció" volt. Ez lehetővé tette, hogy a 35 különböző országból származó 1800 résztvevő a legkülönbözőbb tudományos vagy ipari szempontból aktuális témát tárgyaljon meg. De a legkülönbözőbb témájú előadások is azt mutatták be, mint állították a kémiát az ember szolgálatába, mint nő a vegyipar jelentősége a szükségletek kielégítésében.

A Kongresszus keretében a brüsszeli Université Libre helyiségeiben csaknem 600 előadás hangzott el. Ezeket az alábbi csoportokba osztották:

1. Kutatásszervezés
2. A vegyipar általános műszaki problémái
3. Tüzelőanyagok
4. Magtudományok
5. Kohászat
6. Ásványi anyagok vegyipari feldolgozása
7. Szilikátipar
8. Petrolkémia és szénkémia
9. Foto-, gyógyszer- és színezékipar
10. Különböző szerves iparágak
11. Élelmiszer- és mezőgazdasági iparok
12. Ipari és szociális szervezés

A 12 csoport összesen 30 szektorban végezte munkáját. Egy-egy csoportban egy vagy néhány szűkebb témáról külön konferenciát is tartottak. Ezeken tárgyalták meg többek között az alábbi kérdéseket:

Vegyészek, fizikusok és mérnökök, együttműködésük az ipari kutatásban.

Gigantizmus a vegyiparban az ammóniagyárak tervezési irányzatában.

Homogén telített szénhidrogének krakkolásának kémiai és fizikai-kémiai aspektusai.

Újabb fejlődés a kőolajfrakciók fermentációjában.

Operációkutatás és rentabilitás-számítás a vegyiparban stb.

Kiemelt szerepe volt a kongresszuson a 7 plenáris előadásnak. Az ünnepélyes megnyitó középpontjában *M. J. Reynek*, az Európai Gazdasági Közösség bizottsági tagjának, a Közös Piacot dicsőítő „Új irányzatok a világ gazdasági szervezetében" c. előadása volt. Az egyik plenáris előadást *Vojevodszkij* szovjet akadémikus tartotta a szerves fotokémiai reakciókról. A záróülésen hangzott el *M. W Baumgartner*nek, a francia Rhone—Poulenc Társaság elnökének „Európa és az ipari civilizáció" c. előadása. Ebben az európai és USA-beli ipari civilizáció különböző irányait elemezte és hasonlította össze. Állásfoglalása szerint a liberális és központosított szocialista gazdaság közötti középutat kell választani. Érdekes, hogy több előadásban is burkoltan érezhető volt az USA expanziójától és a fejlődő államoktól való félelem. Ennek ellenpontjaként ismételten visszatért az „öregedő" Európa megfiatalodásának és az Egyesült Európa létrehozásának szükségessége.

A Kongresszus rendezői lehetővé tették, hogy a résztvevők belga gyárakat, kutatóintézeteket is meglátogathassanak, és a belga vegyiparról és kutatásokról szerzett személyes élményekkel térhessenek haza. A szervezés igen jó volt, és kellemes benyomást keltett a rendező ország vendégszeretete.

A Kongresszuson szépszámú delegációval képviseltette magát a Szovjetunió, és sokan jöttek a szocialista tábor más államaiból is, így Magyarországról több mint 30 fő. Különösen nagyszámú előadással szerepeltek a népi demokratikus államok közül a románok, csehek, lengyelek, valamint a jugoszlávok. Több jól sikerült előadást tartottak a magyar szakemberek, kutatók is. Gyógyszeriparunk azonban (pl. a RNK-hoz viszonyítva) nem volt kellő súllyal képviselve.

Balassa János

EGYESÜLETI HÍREK

Az 1966. évi Vegyészkonferenciát szeptember 5—7. között Debrecenben rendezte Egyesületünk. A Konferencia tárgyköre a biokémia volt, ezzel is hangsúlyozva Biokémiai Szakosztályunk eredményes működésének 10 éves fennállását, melyről lapunk más helyén részletesen megemlékeztünk. A Konferencia programja felölelte a biokémia egész területét, előtérbe helyezve az alkalmazott biokémia eredményeit. A Konferenciának mintegy 200 résztvevője volt, akik között a biokémia különböző szakterületein dolgozó kémikusok mellett nagy számban voltak orvosok, gyógyszerészek, mikrobiológusok, agrokémikusok, élelmiszerkémikusok. Ezt a sokrétűséget tükrözte a Konferencia tematikája is. A rendezvényen 52 előadás és 3 referátum hangzott el. Az előadások kiterjedtek a biokémia minden ágára, különös tekintettel a természetes anyagok biokémiájára, a kémiai szerkezet és a biológiai hatás közötti összefüggésekre, valamint a biokémia ipari és mezőgazdasági alkalmazására.

A mikrobiológiai biokémia tárgykörében elhangzott előadások a baktériumok és sugárgombák aminosav bioszintézisével, az élesztő és penészgombák oligo- és poliszacharida anyagcseréjével, a bakteriofágok DNS tartalmának vizsgálatával, valamint különböző anyagok mikrobás átalakításával foglalkoztak. A növénybiokémia köréből a növények aminosav és szekunder metabolit anyagcseréje, a talajbiokémia köréből pedig a humuszképződés került tárgyalásra. Az élelmiszer- és tápszerbiokémián belül vitamin és fehérje problémákat tárgyaltak. A klinikai kémia keretében a lipoid, a magnézium és a rodánanyagcsere kérdései kerültek előadásra és megvitatásra. A biokémiai analitikai előadások közül a neutronaktivációs analízis és a modern elválasztástechnikai eljárások ismertetése emelhető ki. A fehérjebiokémia keretében az izom-, a vér-, a vázfehérjék, valamint az immunoproteinek csoportjában hangzottak el előadások.

Mindhárom napon az előadások bevezetőjeként egy-egy referátum került előadásra. Az első napon *Horváth István* és munkatársai (Gyógyszerkutató Intézet): „A valin és izoleucin bioszintézis szabályozása", a második napon pedig *Nádon Károly* (MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet): „A kémiai szerkezet és a gyógyszertani hatás összefüggésének mai szemlélete" címmel tartottak beszámolókat a munkaterületükön elért eredményekről. A harmadik napon vendégelőadóként *Laki Kálmán* (National Institutes of Health, Bethesda, USA): „A fibrinogén alvadása" címmel tartotta meg nagy érdeklődéssel kísért előadását, nemzetközileg is elismert tudományos munkássága eredményeiről.

A Biokémiai Szakosztály élénk figyelemmel kíséri a biokémia fejlődésének a műszerezettséggel, valamint a vegyszerellátottsággal való kapcsolatát is, ezért a Konferencia ideje alatt műszer- és vegyszer kiállítást rendeztek. A kiállításon a REANAL Finomvegyszergyár biokémiai preparátumain kívül a BIO-CAL GmbH (NSZK) biokémiai készítményei, továbbá a BIO-RAD Laboratories (USA) automatikus aminosav analizáló berendezése és az ELVI cég (Itália) fotometriai, elválasztástechnikai és egyéb biokémiai analitikai berendezései ke-

rültek bemutatásra. A kiállítás tartama alatt megrendezett ankéton a bemutató gyárak részletesen ismertették gyártmányaikat, s a gyárak szakemberei válaszoltak az érdeklődők kérdéseire. Ezáltal sikerült a gyártók és felhasználók közötti kapcsolatot közvetlenné tenni, a felmerülő problémák megoldását elősegíteni, s ezáltal a biokémikusok munkáját támogatni.

A rezgési erőtér vizsgálatáról két előadásban *Török Ferenc* és *Pulay Péter* (ELTEé Általános és Szervetlen Kémiai Intézet) számoltak be a Fizikai Kémiai Szakosztály rendezésében. Az előadók ismertették, hogy a rezgési színképek értelmezése során gyakran kell a molekulák normál frekvenciáinak és a molekulák felépítésének ismeretében az erőállandókra következtetni. Ez az ún. inverz sajátértékprobléma általában nem oldható meg egyértelműen. Részletesen ismertették a paraméterek segítségével történő megoldást és összehasonlították az eddigi eljárásokkal. Példával illusztrálva mutatták be a módszer alkalmazását és összefoglalták a módszerrel szerzett tapasztalatokat.

Kőolaj és gázipari automatizálási ankétot rendezett október 4—5-én Budapesten és Százhalombattán Egyesületünk Automatizálási Munkabizottsága, a Méréstechnikai és Automatizálási Tudományos Egyesülettel karöltve, az Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt támogatásával. Az ankét a magyar kőolaj és gázipar vezetőinek és az iparág automatizálásával foglalkozó szakembereknek a részvételével folyt le. A résztvevők felmérték az iparág automatizálását célzó tevékenységet, feladatait és meghallgatták és megvitatták a megoldandó problémákat tárgyaló előadásokat. Az ankét résztvevői helyeselték az iparág távlati automatizálási koncepcióját. Ennek mielőbbi megvalósítása érdekében javasolták az automatizálás kivitelezésével foglalkozó különböző intézmények munkájának olyan irányú előmozdítását, amelynek közös célja a műszerpark, az ezt kiegészítő berendezések és műszaki megoldások egységesítése. Örömmel vették tudomásul a résztvevők, hogy ebben az irányban első lépésként a különböző részfeladatokkal foglalkozó intézmények közül az egyiket az egész iparági automatizálás fővállalkozójává fejlesztik.

Az automatizálási koncepcióból külön kiemelték a résztvevők a számítógépek alkalmazásával kapcsolatos elképzeléseket és ennek nagy jelentősége miatt javasolták a számítógépek bevezetéséhez szükséges előkészületek sűrgős megkezdését, első lépcsőként egy iparági mérőcsoport megszervezését.

Megállapították továbbá, hogy az automatizálás fejlesztését nagyon akadályozza a képzett szakemberek hiánya. A megfelelő szakgárda nevelésének előmozdítására számos értékes javaslatot tettek.

Az ankéton elhangzó javaslatokat összefoglalva terjesztették a rendezőbizottság elé, ezekben jelölve meg a végzendő feladatok célszerű sorrendjét is.

A vegyipar gyáron belüli anyagmozgatásáról kétnapos ankétot rendezett Egyesületünk Tervgazdasági Bizottságának Anyagmozgatási szakbizottsága, október 17—18-án, Budapesten. Az ankét célja a hazánkban már megvalósított anyagmozgatási technológiák ismertetésén kívül átfogó képet nyújtani a vegyipari anyagmozgatás külföldi helyzetéről, gyakorlatáról és megmutatni a fejlesztés hazai lehetőségének irányait. A megtartott 6 előadás, a bemutatott 2 film és a Budapesti Vegyiművekben, ill. a Vegyipari Készletező Vállalatnál tartott helyszíni bemutatók biztosították az ankét célkitűzésének elérését. A hozzászólások az alábbiakban foglalhatók össze. A vegyipari anyagmozgatásban már hasznos gyakorlati tapasztalataink vannak, de még kezdeti nehézségekkel kell megbírkóznunk a rakodólapos anyagmozgatásnál. Végleges megoldást kíván az egységrakományok rögzítése a vagonban. Körülményes a vagonok ki- és berakása, elsősorban kis fordulatsugarú rakodógépek hiánya miatt, melyeknek beszerzési nehézségeit több hozzászóló is feltárta.

Végül ki kell emelni a bemutatott két szakmai film sikerét, amelyet társadalmi munkában a Zalai Kőolajipari Vállalat és az Egyesült Vegyiművek üzemszervezői készítettek.

Az ankét közel 200 főnyi résztvevője nagy figyelemmel kísérte az előadásokat, bemutatókat és felszólalásaikban az ankét szervezésének időbeli jelentőségére is rámutattak.

Hegyaljai Kiss Géza

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

KŐBÁNYAI

GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK (DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK (HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK, PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK (SZTEROID HORMONOK, ANTIREUMATIKUMOK, ALTATÓK, ANTITUBERKULOTIKUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

KOZMETIKAI ÉS HÁZTARTÁSVEGYIPARI VÁLLALAT KÉSZÍTMÉNYEI

- Természetes és mesterséges illatanyagok,
- Illatkompozíciók az ipar, közlekedés minden ága részére,
- Íz- és zamatanyagok ipari és fogyasztási célra,
- Növényi kivonatok,
- Élelmiszeripari antioxidánsok,
- Élelmiszeripari viaszkészítmények,
- Különböző ipari észterek. Észterezések speciális célra, külön megrendelésre,
- Élelmiszeripari fertőtlenítő, mosószerek,
- Kationaktív fertőtlenítő- és tisztítószerek,
- Bőr- és cipőipari segédanyagok,
- Ipari és háztartási viaszkészítmények,
- Műanyagipari lágyítók,
- Szebacinsav és észterei,
- Szintetikus pataolaj,
- Aeroszol készítmények háztartási és ipari célra,
- Aeroszol bértöltés,
- Kozmetikai készítmények, alapanyagok, féltermékek, készáruk
- Műanyagból készült kozmetikai csomagolóeszközök,
- Ipari testvédő és tisztítószerek,
- Pipere és gyógyszappanok,
- Nyers glicerin,
- Háztartási és ipari tisztítószerek, lemosószerek,
- Finommosószerek,
- Háztartási vegyi készítmények,
- Ipari padlóápolószerek,
- Autóápoló és karbantartó szerek,

KOZMETIKAI ÉS HÁZTARTÁSVEGYIPARI VÁLLALAT

KHV

FELVILÁGOSÍTÁS:

Kutatási osztály: Mann György

BUDAPEST, XI. BOCSKAI ÚT 90.

Telefon: 259-430.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

Indikátorok,
„Selecton"-ok

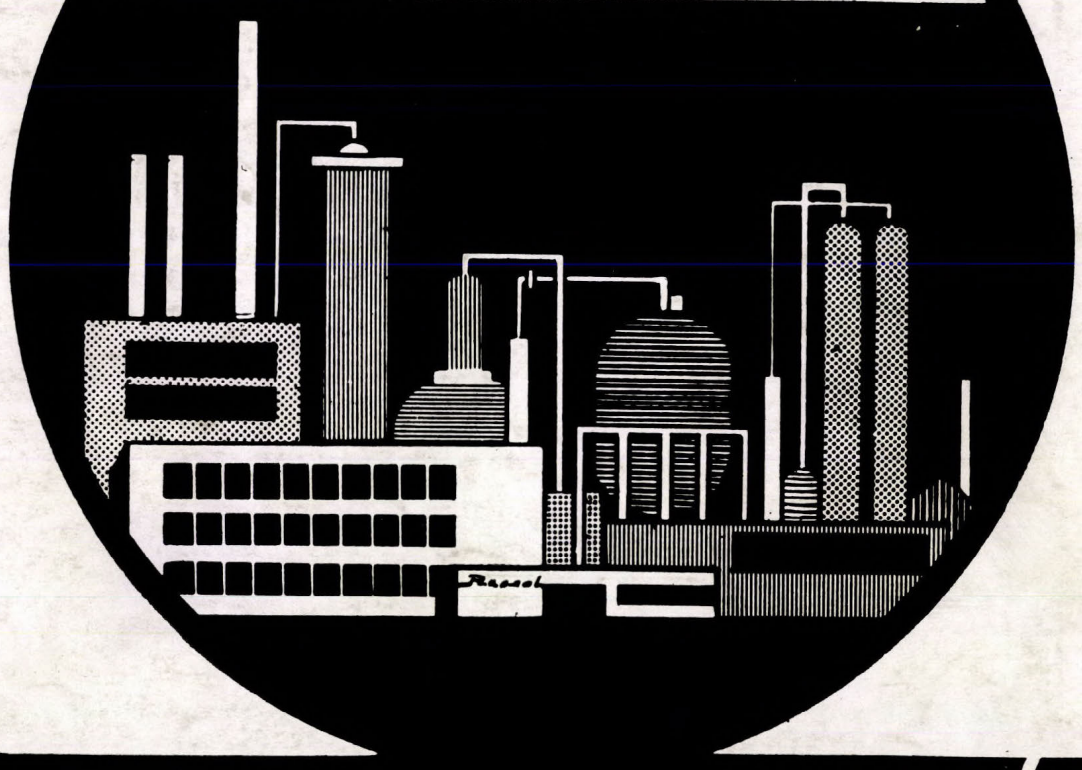
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

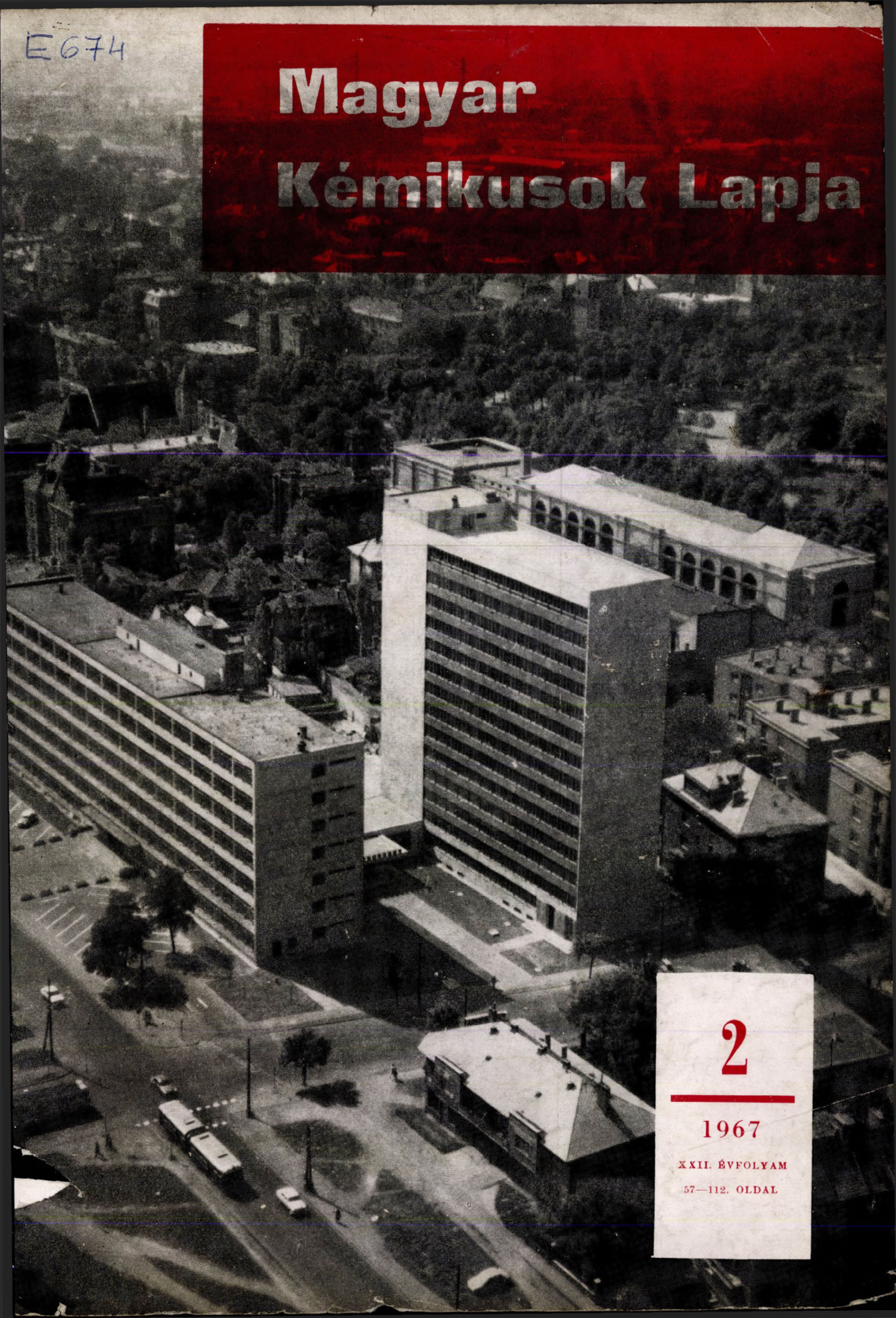
„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest, XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E674

Magyar Kémikusok Lapja



2

1967

XXII. ÉVFOLYAM

57—112. OLDAL

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 883

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149; Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 2. - 3300 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 2. SZÁM — 1967. FEBRUÁR

Címképünk:

A Vegyiműveket Tervező Vállalat látképe

Címképünk a Vegyiműveket Tervező Vállalat látképét mutatja be. Az épület részletes műszaki leírását lapunk 1965. évi 7—8. számának belső borító lapja ismerteti.

Az újabban épült toronyépület felső emeleteit a Vegyipari Tröszt foglalja el.

TARTALOM

Bálint Sándor: A vegyipar 1966. évi eredményei és 1967. évi főbb feladatai 57

Juhász Kálmán: A vinil-klorid polimerizációja alacsony hőmérsékleten 62

Almássy Gyula: Nyomelemek hatása a szuperfoszfát ammonizálására 70

Feldler Gusztáv: Ideális szemcsehalmazok szabad kiömlésének törvényéről 76

Németh Jenő: Korszerű oldószervisszanyerés 82

Juhász Ádám—Jankovich Gábor: A légtáskás szűrőprés (AJKO szűrő) működésének elméleti alapjai 89

Vajta László—Károlyi József—Száva Nándor: Motorhajtóanyagok .. 94

Székely Géza: Pigment-szuszpenziók reológiája 104

E 674

СОДЕРЖАНИЕ

Ш. Балинт: Результаты достигнутые химической промышленностью за 1966 год и задачи её на 1967 год 57
К. Юхас: Полимеризация хлорвинила при низких температурах 62
Д. Альмаши: Роль микроэлементов в аммонизации суперфосфата 70
Г. Фелдлер: О законе свободного истечения идеальных насыпных гранул по донным отверстиям 76
Е. Немет: Современная рекуперация летучих растворителей 82
А. Юхас—Г. Янкович: Теоретические основные работы фильтропресса с воздушным мешком (фильтр „АЙКО") 89
Л. Вайта—Й. Каройи—Н. Сава: Моторные топлива 94
Г. Секей: Реология пигмент суспенсии 104

CONTENTS

Bálint, S.: Results in 1966 and Tasks for 1967 of (Hungary's) Chemical Industry 57
K. Juhász: Polymerization of Vinyl Chloride at Low Temperature 62
Gy. Almássy: The Influence of the Trace-elements on the Ammoniation of Superphosphate 70
G. Feldler: The Laws of Free Flow of Ideal Particle Batches Across a Round Bottom-hole 76
J. Németh: Up-to-date Solvent Recovery 82
A. Juhász,—G. Jankovich: Theoretical Basis of the Operation of the Air-pocket (AJKO) Filter-press 89
L. Vajta—J. Károlyi—N. Száva: Motor fuels 94
G. Székely: The Rheology of the Pigment Suspensions 104

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Bálint Sándor: **A vegyipar 1966. évi eredményei és 1967. évi főbb feladatai**

Az ipari termelés 6%-os fejlődésével szemben, a vegyipar termelése 14%-kal emelkedett 1966-ban az előző évhez viszonyítva. A termelés növekedése mellett, a tervben számítottnál kedvezőbben alakultak a vegyipar gazdasági mutatói is.

1967-ben a terv a vegyipar termelésének további 8%-os növekedésével számol. Az előző évekhez hasonlóan — elsősorban a gyógyszeriparban — számottevő mértékben emelkedik a vegyipar exportja. A műszaki színvonal fejlesztését célzó intézkedések mellett, a terv központi célkitűzése a fizetési mérleg javítása, a termelés gazdasági hatékonyságának növelése.

A beruházások jelentős része 1967-ben is elsősorban a műtrágya-, műanyag-, és műszálgyártás fejlesztését szolgálja.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 57 (1967)] 66.001.6(439),,1966/1967

Juhász Kálmán: **A vinil-klorid polimerizációja kis hőmérsékleten**

Irodalmi adatok alapján a szerző rövid áttekintést nyújt a PVC szerkezete szerint várhatónál kisebb termikus stabilitásáért felelős „gyenge pontok" fajtájáról, mennyiségéről, keletkezésük mechanizmusáról és relatív veszélyességükről. Röviden áttekintik a PVC „saját stabilitása" növelésének lehetséges módszereit. Részletesen kifejtik a vinil-klorid alacsony hőmérsékleten végzett polimerizációjának várható előnyeit a polimer saját stabilitásának növelése terén és a kis hőmérsékletű vinil-klorid polimerizáció során felmerülő és megoldható problémákat. Megállapítja, hogy maximális saját stabilitású és feldolgozás tekintetében is megfelelő termék a vinil-klorid forrpontja körüli hőmérsékleten végzett polimerizációban várható.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 62 1967)] 678.743.22.02:66.095.2—974

Almássy Gyula: **Nyomelemek hatása a szuperfoszfát ammonizálására**

A nyomelemtartalmú ammonizált szuperfoszfát, mint lassanható műtrágya jellemzője, hogy nyomelemtartalma vízben nem, csak citromsavban oldható. Ennek elérése érdekében azonban a szuperfoszfát ammonizálását legalább 5—6 pH-n kellene végezni, amelynél viszont a P_2O_5 retrogradációja következik be. A szerző a dolgozatban a kétvegyértékű nyomelemek szerepével foglalkozik és rámutat arra, hogy a retrogradáció nemcsak a szakirodalomból ismert magnézium-szulfáttal, hanem a többi kétvegyértékű nyomelemek (Cu, Co, Mn, Zn, Fe) vegyületeivel is csökkenthető. A kétvegyértékű nyomelemek ammonizálás folyamán fém-ammóniumfoszfátokká alakulnak, melyek mint a stabilizációs folyamat termékei, maguk is értékes lassú hatású műtrágyák. Bennük nemcsak a nyomelem, hanem a nitrogén és a foszfor is vízben rosszul oldódó formában szerepel. A kétvegyértékű nyomelemek stabilizáló hatása folytán lehetővé válik lassúhatású nyomelemtartalmú ammonizált szuperfoszfát előállítása anélkül, hogy a hasznosítható P_2O_5-tartalomban számottevő változás következne be.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 70 (1967)] 661.632.26:661.635.2

Feldler Gusztáv: **Ideális szemcsehalmazok szabad kiömlésének törvényéről**

Homogén halmaznak az időegységben kiömlő térfogata arányos a nyílás átmérőjének 2,5-ik hatványával, valamint egy szűkítési tényezővel, mely a szemnagyság és lyukbőség arányától függ. Kiömlesztési kísérlettel a szemcse alakját és érdességét jellemző parameter adódik. Alkalmazási példa az adagolás-szabályozás tárgyköréből.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 76 (1967)] 66—189.2—52.531.16:533.17:62—492

Németh Jenő: **Korszerű oldószervisszanyerés**

A dolgozat összehasonlításokat tesz a hűtéses, az abszorpciós és az adszorpciós oldószervisszanyerés módszerei között. Az üzemeltetés főbb tényezői mellett szerepelnek a műszaki-gazdasági előnyök, illetve hátrányok is. A vegyi üzemekben általános híg gőzelegyek szétválasztására alkalmas adszorpció újabb folyamatos üzemű készülékeit részletesebben ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 82 (1967)] 66.062—962

Juhász Ádám—Jankovich Gábor: **A légtáskás szűrőprés (AJKO szűrő) működésének elméleti alapjai**

Az AJKO légtáskás szűrőpréssel jó hatásfokkal szűrhetők az ún. közepesen és nehezen szűrhető anyagok. A közlemény alapján megállapíthatók a szűrés főbb jellemzői között fennálló kapcsolatok, melyek rámutatnak a légtáskás szűrő és más nyomás alatti szűrők közötti különbségekre, s ezzel együtt felhívják a figyelmet az AJKO szűrő néhány rendkívül előnyös tulajdonságaira, pl. az AJKO szűrőnél nem kell a lepénytér teljes kitöltéséig — „telítődésig" — szűrni, mivel a szűrő a teljes ciklusra számított optimális szűrőlepényvastagság mellett üzemeltethető. Az utópréselés radikális nedvességtartalom csökkenést eredményez, a szűrési idő rövid, a keletkező termék könnyen szárad stb.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 89 (1967)] 66.067.4

Vajta László—Károlyi József—Száva Nándor: **Motorhajtóanyagok**

A szerzők röviden ismertetik a motorhajtóanyag gyártás mennyiségi növekedését és a legfontosabb minőségi változásokat. Ennek során ismertetik a jelenlegi magyarországi motorhajtóanyag-minőségeket és a jövőben várható fejlődést. Foglalkozik a cikk a korszerű kőolajfinomítók technológiai séméival és röviden ismerteti a motorhajtóanyag gyártásnál felmerült legelterjedtebb gyártási folyamatok fejlődését. Megállapítják, hogy a motorhajtóanyag-gyártás szoros összhangban a petrolkémiai gyártási eljárásokkal egyre inkább használja a katalitikus folyamatokat. Végül röviden ismertetik a Magyarországon megépülő katalitikus eljárásokat.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 94 (1967)] 662.75:621.43—6

Székely Géza: **Pigment-szuszpenziók reológiája**

A festékipar számos területen hasznosítja a reológiai méréseket. A festékreceptúrák kidolgozásánál a dekoratív és védőhatást biztosító tulajdonságok mellett figyelembe kell venni egyéb fontos szempontokat is, mint pl. a kész festékdiszperzió stabilitása, továbbá a felhasználás előtti hosszabb tárolhatóság. A festéket úgy kell összeállítani, hogy az feldolgozása során az alkalmazott felhordástechnikának (mártás, szórás, forrónszórás stb.) megfeleljen, jól terüljön, sima, egyenletes filmfelületet adjon.

Az optimális tulajdonságok biztosítása céljából befolyásolják a kötőanyag reológiai viselkedését (tixotróp alkidok), gondosan megválasztják a megfelelő morfológiájú töltőanyagokat, plasztikus sajátságot biztosító adalékanyagokat alkalmaznak (alumínium-sztearát) stb. A reológiai mérések tehát a festékiparban széles körben bevezetett és nélkülözhetetlen ellenőrző szerepet kaptak.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 104 (1967)] 667.622—404.9.01:532.135.08

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakra hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

1. Lapunk tartalmi célkitűzése a következő:

Összefoglaló közlemények és egyes nagyjelentőségű 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 egyes ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő cikkek megjelentetése. Nem tartozik a Magyar Kémikusok Lapja célkitűzései közé alaptudományágakban elért tudományos részeredmények ismertetése.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalójukat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket 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.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

3. Kérjük, hogy a közleményen a közlendő sorrendben adják meg a szerző és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) Az első kéziratoldal alján a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és társszerzők munkahelye.

4. A közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven kérjük a kézirathoz mellékelni. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendő a szerző(k) családneve és keresztneve, utána kettőspont. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen.

5. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját adatok összegyűjtését mikor zárták le. Tudományos eredményt ismertető közleményen fel kell tüntetni a beküldés időpontját.

6. Kérjük, hogy a Szerkesztőségünknek megküldött közlemények nyomdakészek legyenek. A kézirat nyomdakészségének fontosabb követelményei a következők:

a) A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratoldalnak csak az egyik oldalára szabad írni.

b) A fontosabb írásjelek egységesítése céljából felhívjuk szíves figyelmüket arra, hogy a %-jel előtt nincs szóköz, pl. 179%.

c) Nem szabad a kézirat javítását a nyomdai levonatok korrektúrájával összetéveszteni, aminek megfelelően a kéziratot nem a margón megismételt jelzésekkel javítjuk, hanem a hibás részét áthúzzuk és a helyes szót fölé gépeljük, vagy fölé írjuk.

d) Az ábrákat és táblázatokat sorszámmal kell ellátni. A táblázatokra és az ábrákra való hivatkozást a szövegben fel kell tüntetni. Kérjük, hogy a kéziraton tüntessék fel az ábrák vagy táblázatok helyét.

e) 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 s ezzel elkerüljük a szövegben való ismétlést. A képletek, egyenletek közül csak azokat számozzuk meg (jobboldalon sorszámmal), amelyekre a szövegben a sorszám megjelölésével később hivatkozunk.

7. Mértékegységek jelölése:
A mértékegységek használatánál és jelölésüknél a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete az irányadó.

Az alábbiakban csak a leggyakoribb és a legtöbbször hibásan írt mértékegységek szabványos jelölését soroljuk fel.

Időmennyiségek: óra: h; perc: min; másodperc: s vagy sec (nem ó, p, mp).

Tömegmennyiségek: kilógrammtömeg; kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomolsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erőkilogramm (kilopond): kg; nyomás: mm v. o.; torr (nem mm Hg o.). at; ata; att; lóerő: LE; kilowatt: kW; kilowattóra: kWh.

Hőmennyiségek: kalória: cal; kilokalória: kcal.

Villamos és mágnes mennyiségek: henry: H (nem Hy); hertz, kiloherzt, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kiírjuk a nevét.

8. A Szerkesztőségnek beadott kéziratot kérjük, hogy az alábbi kéziratrészek szerint csoportosítsák:

a) Szövegrész.

b) Táblázatok.

c) Ábrák. Kérjük, hogy fényképek közlését lehetőleg mellőzzék, legcélszerűbbek az egyszerű vonalas ábrák.

d) Ábracímek és ábraaláírások. Kérjük, hogy külön lapon készítsék el.

e) Irodalomjegyzék. Az irodalomjegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait a következő sorrendben.

A szerző családneve és keresztneve, vagy annak kezdőbetűje. A keresztnév kezdőbetűje után pontot teszünk, ha nem magyar a szerző, a keresztnév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén a keresztnév közlése elmarad és a családneveket nagykötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és keresztnév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv esetén a mű címét eredeti címen kell megadni, utána esetlet zárójelben magyarul. Folyóirat címeknél a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyett, utána pont következik.

Ezt követi a megjelenés helye (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot teszünk). 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).

Az irodalomra a szövegben szögletes zárójelbe tett sorszámmal kell hivatkozni.

9. A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében).

10. Kérjük, hogy képletek, rajzok más szerzőktől való átvétele esetén pontosan hivatkozzanak az átvétel helyére.

11. Kéziratokat a Szerkesztőség nem ad vissza és nem őriz meg.

12. A közleményekről készült hasáblevonatok korrektúráját a Kiadó korrektúrája mellett, a szerzők is elvégzik. Kérjük szíveskedjenek a levonatokat gondosan átnézni és az esetleges hibákat kijavítva a hasábokat postafordultával megküldeni a Szerkesztőség címére. A korrektúra javítása során a nyomdai hibákat kék, a szerzői hibákat piros ceruzával kérjük megjelölni. A nyomdaipari szabvány szerint az ettől eltérő jelölés esetén a nyomda az egész korrektúra költségét a szerzők terhére számítja fel. Tekintve, hogy a Szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat, azok kézhezvételétől számított 2 napon belül nem kapja vissza a Szerkesztőség, úgy tekinti, hogy a kefelevonatban javítani való nem volt és a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. Kérjük a szerzőket, hogy a hasáblevonatok javítása során mellőzzék az átszövegezést, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent és ezek költségeit kénytelen leszünk a szerzőkre hárítani.

Kérjük, hogy a megküldött ábralevonatokat ragasszák a hasáb margójára a betördelési helyhez.

14. Különlenyomatokat maximálisan száz példányban tudunk készíteni, darabonként 1 Ft-os áron. Kérjük, hogy a korrektúra visszaküldésénél közöljék, hány darab különlenyomatot igényelnek.

KOZMETIKAI ÉS HÁZTARTÁSVEGYIPARI VÁLLALAT KÉSZÍTMÉNYEI

- Természetes és mesterséges illatanyagok,
- Illatkompozíciók az ipar, közlekedés minden ága részére,
- Íz- és zamatanyagok ipari és fogyasztási célra,
- Növényi kivonatok,
- Élelmiszeripari antioxidánsok,
- Élelmiszeripari viaszkészítmények,
- Különböző ipari észterek. Észterezések speciális célra, külön megrendelésre,
- Élelmiszeripari fertőtlenítő, mosószerek,
- Kationaktív fertőtlenítő- és tisztítószerek,
- Bőr- és cipőipari segédanyagok,
- Ipari és háztartási viaszkészítmények,
- Műanyagipari lágyítók,
- Szebacinsav és észterei,
- Szintetikus pataolaj,
- Aeroszol készítmények háztartási és ipari célra,
- Aeroszol bértöltés,
- Kozmetikai készítmények, alapanyagok, féltermékek, készáruk
- Műanyagból készült kozmetikai csomagolóeszközök,
- Ipari testvédő és tisztítószerek,
- Pipere és gyógyszappanok,
- Nyers glicerin,
- Háztartási és ipari tisztítószerek, lemosószerek,
- Finommosószerek,
- Háztartási vegyi készítmények,
- Ipari padlóápolószerek,
- Autóápoló és karbantartó szerek,

KOZMETIKAI ÉS HÁZTARTÁSVEGYIPARI VÁLLALAT

KHV

FELVILÁGOSÍTÁS:

Kutatási osztály: Mann György

BUDAPEST XI. BOCSKAI ÚT 90.

Telefon: 259-430.

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 2. SZÁM

A vegyipar 1966. évi eredményei és 1967. évi főbb feladatai

BÁLINT SÁNDOR*

Az 1966. év jelentőségét aláhúzza az a körülmény, hogy ebben az évben új tervciklus, a III. ötéves terv megvalósítása vette kezdetét. Fontos ennek az évnek eredményessége azért is, mert ez egyben az ötéves terv célkitűzéseinek realitását, megvalósítási lehetőségeit is nagyrészt alátámasztja. Az év tapasztalatai útmutatásul szolgálhatnak a további évek feladatainak megvalósításához szükséges tennivalókra.

Az előttünk álló 1967. év jelentőségét pedig az fokozza, hogy ennek az évnek során kell előkészíteni az 1968-tól bevezetendő új gazdaságirányítási rendszert. Az új mechanizmus alapelveinek ismeretében már mindkét évben új szemlélet érvényesült és érvényesül a gazdaságirányításban és egyes területeken már kísérletek is folytak ezeknek gyakorlati alkalmazására. A korábbi mennyiségi szemlélettel szemben, erőteljesebben került előtérbe a minőségi mutatók, a gazdaságosság érvényesítése.

Jelen közleményünkben is ezeknek a kérdéseknek kívánunk nagyobb teret szentelni és az 1966. évi eredményeket, valamint az 1967. évi feladatokat ezen szempontból ismertetni.

Az 1966. évi főbb eredmények

Néhány összefoglaló gazdasági mutató alakulása

A III. ötéves terv első évében az egész ipar termelési volumene kb. 7,5%-kal nőtt az előző évhez viszonyítva. A vegyipar — éves tervfeladatának mintegy 5%-os túlteljesítésével — 14%-os termelésnövekedést ért el az 1965. évi szinthez képest. A fontosabb termékek termelésének alakulását az 1. táblázat tartalmazza.

Javult az összhang a termelés és a szükségletek között. A nagyarányú termelésbővülés mellett nem következett be az árukészletekben jelentős növekedés, tovább javult az anyagkészletek összetétele.

A termelést meghaladó mértékben növekedett a vegyipar exportja. A terven felüli termelés döntő mértékben a vegyipari export árualap növelését szolgálta. Kedvező jelenség volt a túlteljesítés a tőkés export vonalán.

A munkafegyelem és a termelékenység javítására 1964. év végén hozott központi határozatok fegyelmezett végrehajtásával az előző évben elért kezdeti eredmények 1966. évben a termelékenység további növekedésének váltak forrásaivá. Az egy munkásra és alkalmazottra jutó 1 napi termelés — az egész iparban elért kb. 5%-kal szemben — a vegyiparban 11%-kal nagyobb az előző évinél.

A termelékenységnövekedés egyik forrása az átgondolt munkaerőgazdálkodás. A vegyipari vállalatok a tervezettnél mintegy 6%-kal magasabb termelési feladat megvalósításához kb. 400 fővel kevesebb létszámot vettek igénybe. Mindezek eredményeképpen az előző évhez viszonyított termelésnövekedésnek kb. 80%-a a termelékenység emelkedéséből származott.

A termelés gazdaságossága is kedvezően alakult. A tervezettnél kb. 2%-kal alacsonyabb a tényleges költségszint. Az eddigi rendelkezésre álló adatokból is megállapítható, hogy számos fontos termék önköltsége jelentősen csökkent. Az önköltség kedvező alakulását nagymértékben befolyásolta az az 1966. évben bevezetett rendszer, amely a premizálást összekapcsolta a jövedelmezőséggel. Ennek eredményeként — az előző évekkel szemben — jelentősen nőtt a dolgozók részére kifizetett nyereség összege is.

A vegyipar fejlesztésére központi forrásból 2,8 milliárd Ft beruházási előirányzat szolgált. Ezen túlmenően több mint 400 millió Ft beruházás valósult meg a vállalati saját alap terhére. A terv célkitűzéseinek megfelelően, a források döntő hányada (a központi keret kb. 70%-a) a műtrágya- és műanyagtermelés fejlesztését célozta. Ugyancsak jelentős összegeket fordított a vegyipar az ún. fizetési mérleg javító beruházásokra.

* Nehézipari Minisztérium

1. táblázat

A vegyipar fontosabb termékei termelésének alakulása

Termék megnevezése	M. e.	1965. évi tény	1966. évi tény	Fejlődés, %	1967. évi terv	Fejlődés, %
Nitrogénműtrágya, 20,5%-os	et	709	801,6	113	1000	125
Foszforműtrágya, 18,5%-os	et	646	723,8	112	780	108
Nátrium-hidroxid	et	49	46	94	47	102
Kénsav	et	377	379,5	101	405	107
PVC por	t	6554	6883	105	6600	96
PVC lágyító	t	3018	5230	173	6000	115
Film összesen	em^2	555	518	93	524	101
Fotopapír	em^2	3257	3527	108	3500	99
Személygépkocsi-köpeny	edb	199	249,8	126	250	100
Tehergépkocsi-köpeny	edb	382	406,3	106	450	111
Gumiszállító heveder	em^2	225	274	121	300	109
Cellulóz alapú mesterséges szálasanyag	et	4	4,3	108	4,3	100
Szintetikus szálasanyag	et	2,3	3,3	143	3,4	103

Vegyipari alapanyaggyártás

Az előző évekhez hasonlóan vegyiparunk gyorsütemű és sokoldalú fejlesztésében 1966-ban is központi helyet foglalt el az alapanyaggyártás, ezen belül elsősorban a műtrágya-, műanyag- és műszálgyártás növelése.

A nitrogénműtrágya termelés fokozásában kiemelkedő eredményt ért el a Tiszai Vegyi Kombinát, ahol az eredetileg 355 000 t/év kapacitású üzemben részben a végrehajtott intenzifikálás, részben pedig a 13 000 t/év kapacitású karbamid (46%-os N_2-tartalmú) üzem termelése révén, mintegy 417 000 t 20,5%-os nitrogénműtrágyát termeltek.

Tovább folytatódtak a termelésbővítést célzó beruházások a Borsodi Vegyi Kombinát nitrogénműtrágya üzemében is. Befejeződött a nyomás alatti földgázbontó építése, s elvégezték az ezzel kapcsolatos átalakítási munkák (óriáskompresszorok átalakítása, karbonátos mosó üzembehelyezése, 4-es szintéziskör üzembehelyezése, 100 000 t/év kapacitású karbamid üzem beruházása) nagy részét is. Ezek eredményeképpen 1967-ben a vállalat mintegy 80%-kal több nitrogénműtrágyát (karbamiddal együtt) fog termelni.

Bővült a műanyaggyártási kapacitás. A Borsodi Vegyi Kombinátnál befejeződött a kaprolaktám üzem beruházása, s már 1966-ban kb. 1000 t mennyiséget szállítottak a Magyar Viscosagyár részére Danulon-rost gyártás céljára.

Jelentősen előrehaladt a Borsodi Vegyi Kombinát 24 000 t/év kapacitású PVC üzemének és a Tiszai Vegyi Kombinát ugyancsak 24 000 t/év kapacitású polietilén üzemének beruházása.

A Magyar Viscosagyár 1000 t/év kapacitású 1966-ban felavatott Danulon-selyem üzeme a könnyűipar igényeinek és az exportkövetelményeknek megfelelő választékban és minőségben termelt, s kezdetét vette az üzem 50%-os bővítését célzó munka is. 1967 utolsó negyedében már a bővített üzem termelésével lehet számolni.

A Nitrokémiában három új üzem lépett az év folyamán termelésbe: a para-nitroaceto-fenon 500 t/év, a benzil-cianid 250 t/év és a benzil-klorid üzem 400 t/év kapacitással. Az előző évek kísérletei eredményeképpen megvalósult a 120 t/év kapacitású metil-metakrilát fröccsanyag kísérleti üzem.

A Budapesti Vegyiművekben megkezdték az etil-metil-ketoxim festékülepedés-gátló anyag gyártását, melyből a jövőben előreláthatóan tőkés exportigények is kielégíthetőek lesznek.

A műszaki fejlesztés egyéb vonatkozásában 1966. évben elért eredményeit jelzik a festékiparban a fortamin és modur beégető zománc, az alkacid tubus-zománc üzemszerű gyártásának megvalósítása, a Forte Fotokémiai Vállalatnál a napfénytöltésű kisfilm, a barna tónusú Fortezo-papír és a Portrait-pan (retusálható) film gyártásának beindítása.

Az Egyesült Vegyiművek rekonstrukciója során a PVC lágyító és mosószerüzem kapacitásának bővítésén felül megoldották a kábelgranulátum előállításához szükséges minőségű lágyító gyártását. A speciális minőségű lágyító gyártásának megvalósításával a jövőben jelentősen csökken az import mennyisége, lényegében csak egyes kisvolumenű különleges lágyítók (pl. szebacetátok) behozatalára korlátozódik.

Bővült a műanyagcikkek választéka. A Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat a PVC padló minőségjavítása (kopásállóság, zsugorodás javítása) mellett, újtípusú, főleg az iskolák, kórházak építése során felhasználható, eddig importált műanyagpadlót hozott forgalomba, megoldotta a mezőgazdaságban alkalmazott alumínium öntözőcsövek műanyagcsatlakozójának előállítását, és a műanyag szellőzőkürtők üzemszerű gyártását.

A korszerű technológiák alkalmazása mellett, egyre nagyobb figyelmet fordítanak a vállalatok a gyártási segédműveletek korszerűsítésére. A vegyipari alapanyaggyártás során rendkívül nagymennyiségű nyersanyagot és késztermékét kell megmozgatni, ami különösen a műtrágyagyártásnál okoz problémát. Ennek részbeni megoldására a Borsodi Vegyi Kombinátban 2 db, a Tiszamenti Vegyiművekben pedig 1 db vagonkiürítő gépet helyeztek üzembe, ami jelentősen csökkenti a rakodási időt.

A legfontosabb vegyipari alapanyagok termelési mennyiségének növelése együtt járt ezen termékek gazdaságosabb előállítására való törek-

véssel is. Számottevően csökkent egy sor termék önköltsége (pl. szuperfoszfát, nátrium-hidroxid, PVC-por stb.).

Gyógyszeripar

A gyógyszeriparban 1966. évben kísérletképpen új gazdálkodási rendszer került bevezetésre. Eszerint az ipar és a külkereskedelem azonos feladatokat kap és azonos érdekeltség alapján dolgozik. Rugalmassága révén hatékony gazdálkodási feltételeket biztosít.

Az export és az import a tényleges devizaárak figyelembevételével devizaszorzós bevételként, illetve költségként jelenik meg az elszámolásban, így a piaci hatások az eredményekben folyamatosan tükröződnek. Az ipar és a külkereskedelem nyereségrészesedése az újtípusú devizaszorzós vállalati eredményhez, a prémiumrendszer a devizaegyenleg — elsősorban a nem szocialista egyenleg — javításához kapcsolódik. Fontos vonása a rendszernek, hogy a devizaegyenlegek javításából származó többlet-deviza meghatározott része közvetlenül térül vissza az ipar és a kereskedelem fejlesztési céljaira.

A közös érdekeltségi és gazdálkodási rendszerben az értékesítési lehetőségeket, a beszerzési forrásokat, az árakat hétről-hétre együttesen nyomon követték, így az ipar rendelkezésére állt a közvetlen piaci információ, az értékesítő szervek pedig naprakész tájékoztatással rendelkeztek az árualapokról, az önköltségről és az ezekkel kapcsolatos lehetőségekről.

Az együttműködés eredményességét igazolja, hogy a termelés az előző évhez viszonyítva több mint 10%-kal, az exportszállítás kb. 11%-kal, ebből a nem szocialista export is lényegesen növekedett. A termelésnövekedésnek mintegy 80%-át a termelékenység emelésével érte el az ipar. A termelési költségek az előző évhez viszonyítva közel 5%-kal csökkentek. A dollárszaldó javulás eléri a 600 ezer dollárt.

Az ipar és a külkereskedelem együttműködésére jellemző volt, hogy a tényleges exportlehetőségek és a termelésfejlesztés összehangolásával néhány keresett termék (pl. oxitetraciklin, Trioxazin, papaverin) gyártási kapacitását évközben növelni tudta, más termékekben pedig az igények csökkentésével összhangban, azonnali termeléscsökkentést hajtott végre (pl. Pirazolidin).

Ugyancsak az együttműködés eredménye a tőkés import egy részének csökkentése. Így pl. leállították a streptomicin és a G penicillin jelentős tőkés import igényű termelését, s helyette szovjet import nyerstermékeket dolgoztak fel végtermékként. A tőkés relációból is nehezen beszerezhető drága galluszsav helyettesítésére demokratikus piacról származó cserszömörcét dolgoznak fel.

A közvetlen termelési — értékesítési információk, az ipar és külkereskedelem szorosabb kapcsolata nyomán, több fizetési mérleg-javító beruházás megvalósítása indult meg. Így pl. oxacillin üzem létesítése, Corontin, Nystatin gyógyszerkészítmények üzemfejlesztése, a prednisolon gyártás fejlesztése.

A dollárszaldó javítás eredményeként már az év során 125 000 dollár keretet nyitott meg a Magyar Nemzeti Bank az ipar számára gépbeszerzésekre. Ebből elsősorban kikészítő és fogyasztói csomagoló berendezéseket vásároltak a gyógyszergyári üzemek. Ezzel a rendkívül gazdaságos kiszerelés kapacitását és műszaki színvonalát is növelni tudta az ipar. A devizaszaldó visszatérítés olyan nagymértékű gépbeszerzés gyors lebonyolítását biztosította, melyre a gyógyszeripar történetében ilyen rövid idő alatt még nem volt példa.

Gumiipar

A gumiipar termelése mintegy 10%-kal emelkedett 1966-ban az előző évhez viszonyítva. Az egyre növekvő hazai gépkocsiállomány szükségleteinek megfelelően, mintegy 26%-kal több személygépkocsiabroncs-köpeny és mintegy 6%-kal több tehergépkocsi- és traktorköpeny került legyártásra. Jelentősen növekedett az egyéb gumiipari termékek termelése is, gumiszállítóhevederből 21%-kal, mélyfúrótömlőből 16%-kal gyártottak többet mint 1965-ben.

A hazai igények előző éveinél jobb kielégítése mellett, lényegesen emelkedett az iparág export árualapja. Az exportszállítások értéke közel 30%-kal volt magasabb, mint az előző évben. A termelés növelésének lehetőségét nagymértékben segítette elő a szegedi Emergé gyáregység üzembehelyezése. Az új üzem az év folyamán már elérte a beruházási programban előirányzott termelési kapacitás 80%-os kihasználását.

A gumihulladék különböző gyártási eljárással történő feldolgozásának a váci telepre való koncentrálásával, az iparág régi problémája nyert megoldást. A gumiipar tovább fejlesztését szolgálja majd a nyíregyházi telep bővítésének megkezdése, ahol különböző közhasználatú gumicikkek gyártásához már 1968-ban közel 1000 fő foglalkoztatására nyílik lehetőség.

Az 1967. évi feladatok

Általános irányelvek

A népgazdaság 1967. évi terve a III. ötéves tervidőszak fő célkitűzéseinek megvalósítására koncentrálja az erőforrásokat, messzemenően számításba véve a realitásokat és a gazdasági életben érvényesülő tendenciákat.

A termelés növelésének meghatározásánál a rendelkezésre álló kapacitás és anyagi eszközök mellett, tekintetbe veszi a fizetőképes kereslet szerinti igényeket is. Az új — 1968. január 1-én életbelépő — gazdasági mechanizmus céljainak megfelelően a termelőknek a fogyasztás differenciált, minőségileg is megfelelő igényeit kell kielégíteniök, biztosítva ugyanakkor mind a maguk, mind a népgazdaság egésze számára az optimális nyereséget.

Az 1967. évi terv nem irányoz elő ugrásszerű változásokat az előző évekhez képest, mégis jelentős feladatok megvalósítását tűzi ki célul:

az ipari termelés 4—6%-os növelése,
a belkereskedelmi áruellátás 4,5%-os emelése,
az exportszállítások 3—4%-os fokozása.

Jelentős erőfeszítéseket követel meg az előző évinél magasabb, mintegy 50 milliárd Ft-ban előirányzott beruházás teljesítése is.

A feladatok természetesen differenciáltak az egyes népgazdasági ágak és iparágak vonatkozásában. A vegyiparnak ebben az évben is a népgazdasági átlagot meghaladó fejlesztésével számolunk.

A terv fő célkitűzéseit röviden az alábbiak jellemzik:

A vegyipar termelése — a fejlődés lehetséges mértékét korlátozó importellátás figyelembevételével — az előző évinél mérsékeltebb ütemben, mintegy 8%-kal emelkedik. A fontosabb termékek termelésének alakulása az 1. táblázatból látható.

A külkereskedelmi szállítások értéke — az előző évhez hasonlóan — a termelést meghaladó mértékben nő, elsősorban a gyógyszeriparban. A termelésbe lépő új üzemek és a termelés növeléséhez szükséges létszámigények alapján, az előző évinél némileg jobban emelkedik a vegyiparban foglalkoztatottak létszáma, s ennek következtében az előző évhez képest csak kisebb mértékű termelékenységnöveléssel lehet számolni.

A központi forrásból fedezett beruházási keretek valamivel alacsonyabbak, mint 1966. évben, ugyanakkor jelentősen megváltozik az egyes gyártási ágak fejlesztésére fordított beruházások részaránya. A mérsékeltebb ütemű fejlődés következtében — az előző évekhez hasonlóan — egyes gyártási kapacitások kihasználása, részben az importanyag elégtelensége, részben a szükségletek hiánya következtében, 1967-ben sem biztosítható.

Tovább nő a korszerű vegyipari nagyüzemek (kombinátok) termelésének részaránya.

A mérsékeltebb ütemű fejlődés ellenére a terv a termelési költségek 1,6—1,8 százalékos csökkenésével számol.

Az 1967. évi terv jóváhagyását és a terv végrehajtását befolyásolja, hogy 1968. január 1.-vel bevezetésre kerül az új gazdasági mechanizmus. Ez szükségessé teszi a vállalatok önálló gazdasági tevékenységének erősítését, másrészt olyan intézkedések kiadását, melyek alkalmasak az új gazdasági mechanizmus bevezetése zavartalanságának biztosítására. Ennek megfelelően jelentősen csökken a jóváhagyott tervmutatók száma és köre, növekszik — a jelenlegi keretekben — az anyagi ösztönzés jelentősége. Ezt a célt szolgálja az induló beruházások számának korlátozása, a beruházások számának csökkenése. (Az értékhatár feletti beruházások száma az 1966. évivel szemben mintegy 20%-kal kevesebb.)

Vegyipari alapanyagok gyártása

Az 1967. évi terv a termelés és fejlesztés előző évinél mérsékeltebb ütemével számol. A termelés értéke mintegy 6—7%-kal emelkedik, a központi beruházások mintegy 10%-kal alacsonyabb szinten kerültek meghatározásra, mint 1966. évben. Változik a beruházások összetétele is: fokozott mértékben előtérbe kerül a műanyag-műszálgyártás fejlesztése.

1967-ben több mint félmilliárd forintot fordítunk a Borsodi Vegyi Kombinát 24000 t/év kapacitású PVC üzeme és több mint 400 millió Ft-ot a Tiszai Vegyi Kombinát 24 000 t/év kapacitású polietilén üzeme beruházásainak folytatására. Az 1967. évi feladatok között szerepel a 355 000 t/év nitrogénműtrágyagyártó kapacitás belépését jelentő péti bővítés olyan ütemben történő folytatása, hogy annak 1968-ban tervezett üzembeállítása biztosítható legyen. A Borsodi Vegyi Kombinátban a nitrogénműtrágyagyár-bővítés II. ütemének üzembehelyezésével már 1967-ben mintegy 200 000 t/év kapacitás részleges belépése kerül megvalósításra. A TVK nitrogénműtrágyagyár intenzifikálásának folytatásával 1968-ban további mintegy 200 000 t kapacitás belépését valósítjuk meg. A nitrogénműtrágyagyártás fejlesztése mellett folytatódik az Ipari Robbanóanyaggyár foszforműtrágya kapacitásának bővítése is. Ugyancsak 1967-ben üzembehelyezésre kerül a Tiszamenti Vegyiművek közel 3000 t kapacitású kriolit üzeme.

A fejlesztés fontos célkitűzése a messzemenő takarékosság érvényesítése mellett a beruházások koncentrálásának fokozása. Ennek megfelelően csökken a folyamatban levő beruházások száma.

A jelentős fejlesztések hatására a nitrogénműtrágya termelés előirányzott mennyisége 1 millió tonna, s jelentékenyen emelkedik a foszforműtrágya termelés is. A növekvő termelés lehetővé teszi, hogy az 1 hektár szántóföldre (inkl. szőlő, gyümölcsös, kert) jutó műtrágya termelés 1967-ben 61 kg/ha-ra emelkedjék.

A műanyagiparban jelentősebb termelésnövelésének 1967-ben is korlátot szab a rendelkezésre álló kapacitások mellett az importellátás lehetősége. Így, bár egyes termékekben (pl. kaprolaktám stb.) figyelemreméltó felfutással számolunk, változatlanul bizonyos nehézségek jelentkeznek a megfelelő mennyiségű és választékú műanyagtermék-igények kielégítése terén.

Gyógyszeripar

A gyógyszeripar fejlesztésének középpontjában 1967-ben is a gyógyszerexport volumenének növelése és az exportgazdaságosság fokozása áll. A gyógyszeripar 1966-ban bevezetett új gazdálkodási rendszere továbbra is lehetővé teszi, hogy a kigazdálkodott többletdevizát a vállalatok a műszaki fejlesztés, korszerűsítés céljaira fordítsák, biztosítva ezzel a gazdaságosan előállítható hazai gyógyszer-specialitások számának növelését, az új termékek bevezetési idejének csökkentését.

A fenti célkitűzések mellett fokozódik a rendelkezésre álló erőforrásoknak a legfontosabb fejlesztési feladatok megoldására történő koncentrálása. Ezen belül egyik legfontosabb célkitűzés a nagy volumenű és importanyag-igényes termékek gyártási eljárásainak fejlesztése.

Ezek közül említésre méltó pl. a Heparin önköltségének csökkentése érdekében megkezdett technológiai felülvizsgálat, melynek eredményeképpen az ellenáramú extrakciós módszer bevezetése, illetve a tüdőhulladékból származó heparintartalmú lé kipréselésével a fajlagos kitermelés javulása várható.

Hasonló célból vizsgálatokra kerül sor a Cholesterin importanyag tartalmának hazai hulladékanyag felhasználásával történő csökkentése érdekében, s

folytatják a C vitamin gyártás technológiájának korszerűsítését is. Ez utóbbival kapcsolatban az állóágyas katalizátoros diaceto-ketogulonsavas gyártás üzemi megvalósítása, és a folyamatos reaktor üzembehelyezése révén az év végétől további anyagmegtakarítás válik lehetővé.

A gyógyszerválaszték bővítését célozzák az új bakteriosztatikus hatású szerek (nalidixsav) szintetikus és félszintetikus antibiotikumok (tetraciklin, semicillin), görcsoldók (Halidor) üzemesítési kísérletei. 1967. II. negyedévétől kezdve, gyógyszertári forgalomba kerül az antikoncipies (fogamzásgátló) Infecundin, s ugyancsak ez évben üzemesítik a korábban importált Callicrein inhibitor hatású készítményt is.

A Reanal Finomvegyszergyárban kísérleteket végeznek a világpiacon forgalombahozott különböző dextrán-alapú molekulaszita, valamint cellulóz alapú ioncserélők előállítására.

A gyógyszeripar fejlesztését szolgáló beruházások közül 1967-ben nyer befejezést a Kőbányai Gyógyszerárugyár áthúzódó rekonstrukciója, a Chinoin Gyógyszergyár rekonstrukciója során pedig mintegy 200 millió Ft termelési értéket képviselő kapacitást helyeznek üzembe. A vállalatok tovább korszerűsítik kiszerelő üzemeiket: új tablettázó, drazsírozó, csomagoló és ampullatöltő berendezéseket állítanak termelésbe.

Gumiipar

A gumiipar fő célkitűzése a járműipar és közlekedés, valamint a mezőgazdaság gumiabroncs- és gumialkatrész igényeinek minél jobb kielégítése. Ennek biztosítása egyrészt a gyártmányválaszték további bővítését, másrészt a minőség és gazdaságosság javítását célzó technológia és konstrukciófejlesztés fokozását teszi szükségessé. Ennek keretében már 1965-ben kezdetét vette a gumiabroncsköpeny gyártásánál a korszerű műkaucsukok felhasználása és a konstrukciók korszerűsítésére irányuló munka. 1967-ben a gumiipar továbbfejleszti az egyes gumiabroncsok futó-mintázatát, növeli azok kopásellenállóságát, javítja a szövetváz tapadási értékeit. Mindez a teljesítmény növelését, s ezzel a belföldi igények jobb kielégítését és a gumiabroncsköpenyek exportképességének javítását teszi lehetővé.

1967-ben befejezést nyer a Szovjetunió részére évek óta nagy mennyiségben szállított olajbányászati mélyfúrótömlők korszerűsítése is. Ennek keretében kidolgozásra kerül a 3000 üzemórás élettartamú, kétrészes csatlakozó fejjel szerelt, olajálló, 500 atm. próbanyomású mélyfúrótömlő konstrukciója és ezek mintadarabjai.

A műszaki fejlesztéssel egyidejűleg mintegy 12%-kal emelkedik a termelés. Tehergépkocsiköpenyből több mint 10%-kal gyártanak többet mint 1966-ban. A külkereskedelmi szállítások értéke a termelést meghaladóan emelkedik.

A termelési feladatok teljesítését segíti a gépjárműabroncs gyorsfejlesztés fizetési mérleget javító beruházásának befejezése, mely éves szinten 15 000 db mezőgazdasági, 15 000 db teher- és 10 000 db személygépkocsiköpeny többtermelését biztosítja.

1967-ben veszi kezdetét az Országos Gumiipari Vállalat központi raktárának építése, mely a jelenleg szétszórt raktározás gondjait csökkenti, valamint a fizetési mérleg javítását, a gumiipar exportárualapjának növelését célzó több mint 50 millió Ft-os campingcikk gyártásfejlesztő beruházás is.

Az 1967. évi terv vegyiparra vonatkozó fenti feladatainak teljesítése a vállalati törekvések céltudatos érvényesítését, a vállalati önállóság fokozását feltételezi. Ehhez segítséget nyújt a tervjóváhagyás rendszerének egyszerűsítése és a rugalmasabb gazdálkodási módszerek alkalmazása is. Mindez — beleértve a terv teljesítését is — fontos feltétele az új gazdasági mechanizmusra való áttérésre való felkészülésnek, a vegyipar további zavartalan fejlődésének.

РЕЗЮМЕ

Производство химической промышленности в 1966 году увеличилось на 14% по сравнению с предыдущем годм, имея в виду 6%-ое развитие общего производства промышленности. Наряду с повышением производства, и экономические показатели химической промышленности сформировались более благоприятно, чем это было предусмотрено в плане.

В 1967 году план предусматривает дальнейшее повышение на 8% производства химической промышленности. Аналогично с предыдущими годами, экспорт химической промышленности повышается в значительной мере в первую очередь в фармацевтической промышленности. Наряду с меропиятиями, имеющими за цель развитие технического уровня, основной целью плана являются улучшение платежного баланса и повышение экономической эффективности производства.

Значительная часть капиталовложений и в 1967 году будет относиться в первую очередь к развитию производства минерального удобрения, пластмасс и химического волокна.

SUMMARY

Chemical production shows a 14 per cent increase over the previous year compared to a 6 per cent increase of industrial production. Beside this rise in production the economic indices of the chemical industry also developed more favourably than foreseen in the Plan.

For 1967 the Plan reckons upon a further 8 per cent increase of chemical production. Similarly to previous years — particularly in the pharmaceutical industry — chemical exports show a considerable increase. Beside measures aiming at technical developement improving the balance of payment and increasing the economic efficiency of production are a central objective of the Plan.

A considerable part of the 1967 investments serves the purpose of expanding the production of fertilizers, plastics and synthetic fibres.

A vinil-klorid polimerizációja kis hőmérsékleten

JUHÁSZ KÁLMÁN*

A vinil-kloridot iparilag +40 — +60°C-on polimerizálják emulziós, szuszpenziós vagy tömb polimerizációs eljárással. Az iparilag gyártott PVC termikus stabilitása lényegesen kisebb, mint ami várható lenne a polimer teljesen szabályos fej-láb szerkezete alapján. Bomláskinetikai és szerkezet-vizsgálatok alapján úgy tekintik, hogy a PVC kisebb stabilitásáért a szerkezetben levő szabálytalanságok (gyenge pontok: telítetlen végcsoportok, telítetlen közbeeső lánctagok, elágazási helyek, oxigéntartalmú csoportok) felelősek. Az ilyen gyenge pontok a polimerizáció folyamán, a polimer izolálása során vagy a kész por tárolása alatt kerülhetnek a polimer molekulák szerkezetébe.

A polimer feldolgozása és alkalmazása során különböző hatások érik a PVC-t: hő, mechanikai igénybevétel, a levegő oxigénje a feldolgozás körülményei között és az alkalmazás során atmoszférás viszonyok között. Ennek során a PVC fokozatosan bomlik, romlanak mechanikai tulajdonságai és stabilizátorok alkalmazása nélkül viszonylag rövid idő alatt tönkremegy.

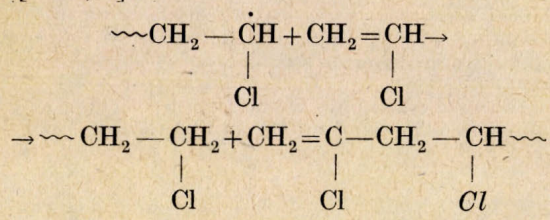
A PVC feldolgozása során alkalmazott stabilizátorok hatásmechanizmusuk szerint sósav akceptorok, antioxidánsok, kelátképzők, dienofil-vegyületek vagy UV-abszorberek. Kevés kivétellel arra jók, hogy a gyenge helyeken meginduló dehidroklórozással járó bomlási folyamatot lassítsák.

A vinil-klorid polimerizációjára, szerkezetére, degradálására és stabilizálására vonatkozó irodalmi anyag részletes tanulmányozása alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a PVC ipari gyártására világszerte kialakult recepturák és gyártási eljárások nem veszik figyelembe azokat a lehetőségeket, amelyekkel a vinil-klorid polimerizációját minimális mennyiségű gyenge hely keletkezésével lehetne levezetni. A következőkben erről a kérdéskomplexumról szeretnék — irodalmi adatok alapján — rövid áttekintést adni.

A PVC szerkezetének szabálytalanságai

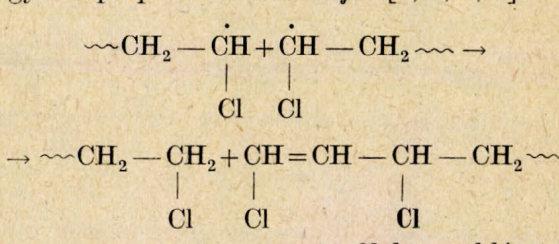
Telítetlen végcsoportok

A PVC-molekulán telítetlen végcsoportok keletkezhetnek monomerre történő láncátadás útján [1—4, 6]:



Cl laza β-klóratom

vagy diszproporcionálódás útján [1, 2, 5, 6]:



Cl laza α-klóratom.

Baum és *Wartmann* [1] szerint mindkét esetben laza kötésű klóratom keletkezik: az első esetben a telítetlen végcsoporthoz β-helyzetben, a másodikban α-helyzetben.

Ózonos bontással [1] kimutatták, hogy az iparilag készült PVC-ben a molekulák 60%-a tartalmaz telítetlen végcsoportot.

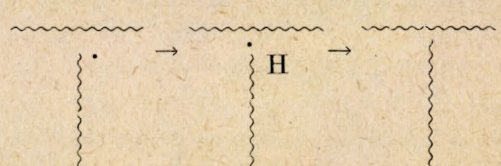
Jelzett szénatomos iniciátorral végzett polimerizáció során megállapították [6], hogy 45°-on tömbben és szuszpenzióban az egy-egy polimer molekulára eső jelzett végcsoportok száma 0,19—0,40. E szerint a reakció kinetikai lánca 2—4-szer hosszabb, mint a molekula lánc átlagos hossza. Ez azt jelenti, hogy iniciálást végrehajtó gyökönként 2—4 polimer molekula keletkezik: az első mindkét vége telített, a többieknek legalább egyik végük telítetlen. Több más munkában is kialakult az az egyöntetű vélemény, hogy a vinil-klorid polimerizációja során a polimer végcsoportjainak kialakulásában nagy szerep jut a monomerre történő láncátadási reakcióknak.

Reakciókinetikai adatok alapján *Danusso* és munkatársai [5] arra a következtetésre jutottak, hogy a láncátadási reakció mellett a reakcióláncok fele rekombinációval záródik.

Talamini és *Pezzin* [7] ipari eredetű szuszpenziós PVC frakcionálásával, a frakciók mólsúlyának és dehidroklórozási sebességének meghatározásával megállapították, hogy a dehidroklórozás sebessége fordítottan arányos a mólsúllyal. Ez arra utal, hogy a dehidroklórozás a telítetlen végcsoportokon indul meg, vagy legalábbis arra, hogy a PVC olyan szerkezeti anomáliájával kapcsolatos, amely a molekulák számával egyenesen és ennélfogva a molekulák nagyságával fordítva arányos.

Elágazások helye

A vinil-klorid polimerizációja során nemcsak monomerre, hanem polimerre is történik láncátadás, aminek következménye elágazott szerkezetek keletkezése:

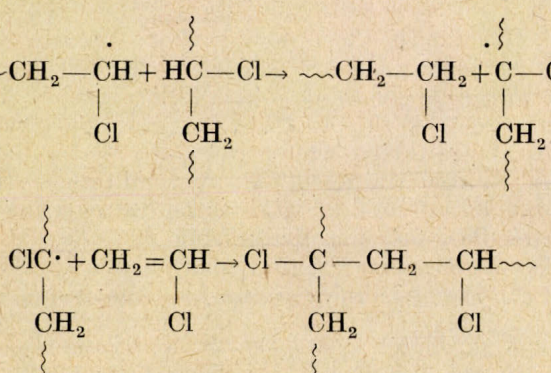


* Budapesti Műszaki Egyetem, Műanyag- és Gumiipari Tanszék.

80—90 000 átlag molekulasúlyú ipari PVC-mintákban molekulánként átlagosan 20 ilyen elágazás van. Az egy elágazásra eső monomer egységek számát 70-re becsülik [8]. $LiAlH_4$-es redukcióval a PVC-t polietilénné alakították, és infravörös spektroszkópiával határozták meg benne az elágazást jelző metil-csoportok számát [9—12]. Az elágazások helyén ugyan —C— csoport van, de az elágazások végén — redukció után — metil-csoportok vannak.

A polimerre történő láncátadást modell vegyületek (2,4-diklór-pentán és 2,4,6-triklór-heptán) segítségével *Lím* és *Kolinský* [13] vizsgálták. Ezekre a vegyületekre a vinil-klorid polimerizációjában $5 \cdot 10^{-4}$ láncátadási állandót mértek.

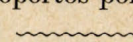
A legutóbbi időkig a polimerre történő láncátadásra az alábbi mechanizmust fogadták el általánosan:



Erre a mechanizmusra utal egyrészt az az ismert tény, hogy a vinilpolimerek szubsztituenst hordozó szénatomján levő egyetlen H-atom lazábban kötött, mint a $—CH_2—$ csoport két hidrogénje (pl. poli-etilén vagy poli-propilén), másrészt az így keletkező tercier szénatomokon levő Cl kapcsolódása a szénre gyengébb. Ez összhangban van a termikus bomlás törvényszerűségeivel: a gyenge pontok elméletével és a dehidroklórozási reakció autokatalízisével. Amikor ugyanis egy PVC-molekulán a dehidroklórozási cipp egy elágazáshoz ér, itt két laza pontot hoz létre, s a reakció meggyorsul.

A PVC, a poli-[(vinil-)acetát] és modell poliészter-molekulák elágazottságával még sok más közlemény is foglalkozik [11, 12, 14—18].

A PVC-molekulákon elágazások más módon is létrejöhetnek. Metil-metakrilát polimerizációjára *Bagdaszarjan* [19] leírja *Schulz* és munkatársai [20—22] kísérleti eredményeit, amelyek szerint a polimerre történő láncátadás sebességi állandója (k_{pol}) a rendszerbe adagolt PMMA molekulasúlyának növelésével csökken. Ez azzal magyarázható, hogy a kis mólsúlyú polimerben több a diszproporcionálódással keletkező végcsoport, s ezekkel a növekvő gyök könnyebben reagál, mint bármelyik belső lánctaggal hidrogén leszakításos láncátadási reakcióban. *Schulz* és munkatársai szerint telítetlen végcsoportos polimer molekulán:



a növekvő makrogyök könnyebben támadja meg szelektíven a telítetlen végcsoportot, mint statisztikusan bármelyik lánctagot:

$$(C_{pol})_{vég} = \left(\frac{k_{pol}}{k_n}\right)_{vég} = 0{,}10;$$

$$(C_{pol})_{belső} = \left(\frac{k_{pol}}{k_n}\right)_{belső} = 2{,}2 \cdot 10^{-5},$$

ahol $(C_{pol})_{vég}$ = a polimer végcsoportjára történő láncátadás állandója,

$(C_{pol})_{belső}$ = a polimer belső lánctagjaira történő láncátadás állandója.

A mért $\frac{k_{pol}}{k_n}$ arány jelentősen csökken, ha az adagolt polimer hatásos láncátadószerek (pl. tioglikolsav butil-észter) jelenlétében készül (ilyenkor kevesebb a telítetlen végcsoport) és $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ értékű, ha az adagolt polimer ionosan készül (nincsenek benne telítetlen végcsoportok).

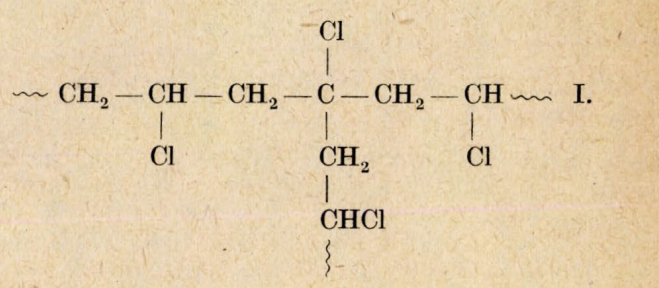
Az előbbi reakció lényegében nem is láncátadás hanem kopolimerizáció a telítetlen végcsoportos polimerrel.

Ha ez fennáll metil-metakrilát polimerizációjában (ahol monomerre történő láncátadás gyakorlatilag nincs), akkor méginkább számításba kell venni vinil-klorid polimerizációjában, ahol — mint láttuk — a monomerre történő láncátadás folytán még több telítetlen végcsoporttal számolhatunk, mint MMA polimerizációjában.

A prágai IUPAC szimpóziumon *Caraculacu*, *Wichterle* és *Schneider* [23] arról számoltak be, hogy sem infravörös spektroszkópiával (580 cm^{-1}), sem fenolízissel nem sikerült tercier szénatomon levő klórt kimutatniok 5 fajta PVC-mintán. Ezek közt szerepeltek —78 és +40°C közt oldatban és tömbben polimerizált minták, szerves bórvegyületekkel és spontánul polimerizált minták, valamint egy emulziós úton nyert kereskedelmi termék is. Ugyanakkor vinil-klorid—izopropenil-klorid kopolimerekben a tercier szénatomokon levő klóratomok mindkét leírt módszerrel kimutathatók voltak.

Az 540 és 590 cm^{-1} frekvencián mindegyik vizsgált mintán egyformán gyengén észlelt elnyelési sáv a *Cotman* [8] által megadott tercier szénatomon levő klór mennyiségnek csak mintegy 2%-ának felel meg.

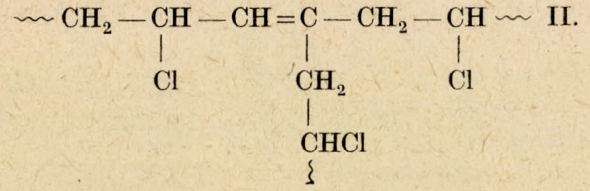
Kísérleti eredményeik alapján kétségbevonják az eddig általában elfogadott tercier szénatomon klórt hordozó elágazásos szerkezetet:



I.

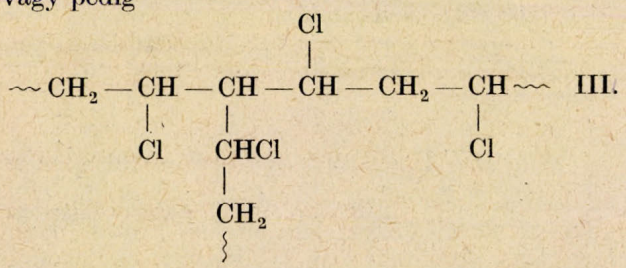
ami szerintük egyébként is energetikailag kedvezőtlen konformációkat eredményez. Feltételezik,

hogy az elágazott láncrész szerkezete:



II.

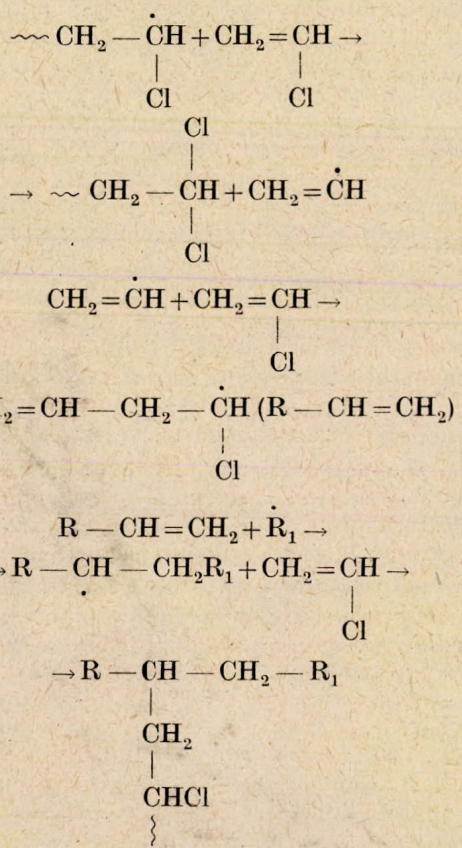
vagy pedig



III.

A II. szerkezet az I-ből keletkezik sósavlehasadással, míg a III. oly módon jöhet létre, ha a láncátadás nem a klórt hordozó szénatomon, hanem a mellette levő —CH_2— csoporton történik.

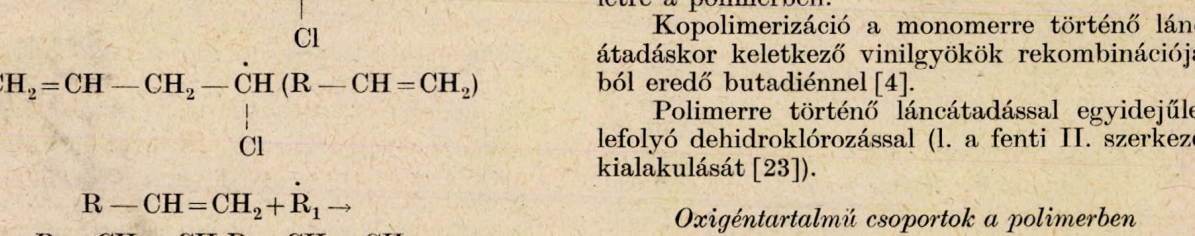
Előadásukban nem vetették fel a lánc elágazásnak fentebb leírt lehetőségét, amikoris előfordulhat, hogy az elágazások helyét képező tercier szénatomon nincs klóratom:



ahol C-terc. szénatom (elágazás) klóratom nélkül.

A monomerre történő láncátadás ilyen mechanizmusát (klóratom lehasadással vinil gyök képződését) tételezik fel kinetikai vizsgálataik alapján *Burnett* és *Wright* [4]. Erre a munkára *Ruzuvaev* és munkatársai [6] is hivatkoznak. Ezt a feltevést azonban aligha lehet elfogadni, ha figyelembe vesszük azt a közismert tényt, hogy a vinil-kloridban a klóratom nagyon erősen kapcsolódik a kettőskötést viselő szénatomhoz (ezen alapszik a vinil-klorid gyártása 1,2-diklóretán pirolízisével). *Asahina* és *Onozuka* [24—25], a 3-klór-pentén-2 termikus bomlásának hőmérsékletét sokkal nagyobbnak (400°) találta, mint az olyan telítetlen klórozott szénhidrogénekét, amelyekben a klóratom nem a kettőskötést viselő szénatomon, hanem a mellette levőn van.

Caraculacu és munkatársai prágai előadásukban az olyan láncátadás lehetőségét sem vetették fel, amelyben a növekvő gyök a polimer molekuláról laza klóratomot hasít le:



Ilyenkor is klórt nem hordozó tercier szénatomok jönnek létre az elágazási helyeken. Erre a lehetőségre is gondolnunk kell, különösen ha figyelembe vesszük *Frye* és *Horst* [26] munkáit néhány fémszappan-típusú stabilizátor hatásmechanizmusának vizsgálata területén. Az említett szerzők jelzett szénatomos Ba-, Cd- és Zn-hexanoáttal kevertek PVC-t és megállapították, hogy a szappanok zsírsavcsoportja észter alakjában rákapcsolódik a PVC-molekulára, a laza klóratomok helyére.

Kettőskötések a molekula belső lánctagjain

Ilyenek képződésére is több lehetőség van:

Kopolimerizáció a vinil-kloridban esetleg szennyezésként jelenlevő acetilénnel. Az acetilén inhibeálja a polimerizációt, de a láncba beépülve stabilitás szempontjából gyenge pontot is hoz létre a polimerben.

Kopolimerizáció a monomerre történő láncátadáskor keletkező vinilgyökök rekombinációjából eredő butadiénnel [4].

Polimerre történő láncátadással egyidejűleg lefolyó dehidroklórozással (l. a fenti II. szerkezet kialakulását [23]).

Oxigéntartalmú csoportok a polimerben

Ilyen csoportok a polimerben létrejöhetnek:

a polimerizáció során (ha a monomerbe, vagy a reaktorba levegő kerül).

A polimer por hosszú ideig tartó tárolása során.

A feldolgozás során (levegőn, melegen) a polimer oxidációja révén.

Az alkalmazás során, termikus vagy fotooxidatív folyamatok következtében.

Az ilyen csoportok keletkezését a polimerizáció alatt és hatását a polimer stabilitására *Razuvaev* és munkatársai [27] vizsgálták.

A PVC-molekulák gyenge pontjai veszélyességének értékelése

Baum és *Wartmann* [1] értékelte először a PVC-ben levő különböző típusú gyenge pontok egymáshoz viszonyított veszélyességét. Szerintük

a telítetlen végcsoportok lényegesen veszélyesebbek, mint a tercier szénatomok.

Guyot és *Benevise* [28] szerint 190—200°C-ig elsősorban a telítetlen végcsoportokon indul meg a bomlás, s csak 200°C felett kapcsolódnak be a tercier C-atomokon levő laza klóratomok a dehidroklórozás iniciálásába.

Asahina és *Onozuka* [24—25] elkészítették a PVC-molekula gyenge pontként nyilvántartott szerkezeti elemeinek modelljeit és gázfázisban vizsgálták pirolízisüket. Az 1. táblázatban felsorolt modellvegyületeken a feltüntetett bomlási hőmérsékleteket mérték.

1. táblázat

A PVC-molekula gyenge pontjainak szerkezeti modelljein mért bomlási hőmérsékletek [24, 25]

A telítetlen szerkezeti egységek modellvegyületei	Képlet	A pirolízis kezdetének hőmérséklete, °C
4-Klór-hexén-1	$CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	325
3-Klór-pentén-1	$CH_2=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	280
3-Klór-pentén-2	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{C}}-CH_2-CH_3$	400
4-Klór-hexén-2	$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	160
Az elágazásos szerkezeti egységek modellvegyületei	**Képlet**	**A pirolízis kezdetének hőmérséklete, °C**
2-Klór-propán	$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	340
2,4-Diklór-pentán	$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	360
2-Metil-2-klór-propán	$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}-CH_3$ (CH₃ fölött)	240
3-Etil-3-klór-pentán ...	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}-CH_2-CH_3$ (CH₂—CH₃ fölött)	180

Fenti adatok alapján — annak ellenére, hogy a mérések kismolekulájú modellvegyületeken, gázfázisban történtek — levonható az a következtetés, hogy különösen veszélyesek a láncon belüli telítetlen kötések. A telítetlen végcsoportok az előbbieknél kevésbé veszélyesek ugyan, de az ipari PVC-ben mindig jelentős mennyiségben vannak és ezért veszélyesek. Meglepő, hogy az elágazásos (terc. klóratomos) modellek nem kevésbé látszanak veszélyesnek, mint a telítetlen végcsoportok. A legújabb adatok [24] figyelembevételével mégis a telítetlen csoportokat tekinthetjük a PVC kis hőstabilitása okának.

A polimerben levő oxigéntartalmú csoportokat különösen a fotooxidáció tekintetében tarthatjuk veszélyeseknek, mert a kellő energiájú, rövid hullámhosszú fényt elnyelve inicálják az oxidációs reakciót.

A gyenge pontok kiküszöbölésének útjai

A PVC-ben levő gyenge pontok fajtájának, keletkezési okának és viszonylagos veszélyességének áttekintése után kiküszöbölésükre — illetve mennyiségük lényeges csökkentésére — a következő utak látszanak járhatónak:

a monomer maximális megtisztítása a gyenge pontokat okozó szennyezésektől (főleg az acetiléntől),

az oxigén kizárása a polimerizáció során,

a polimerizáció végrehajtása stabilizátorok jelenlétében,

a monomerre történő láncátadás háttérbe szorítása a polimerizáció során,

a diszproporcionálódásos lánczáródás háttérbe szorítása,

a polimerre történő láncátadás háttérbe szorítása,

megfelelő láncátadószerek alkalmazásával stabilis végcsoportok kialakítása a polimerizáció során,

sztereoregulárisabb szerkezet kialakítása a polimerizáció során.

A PVC saját stabilitását kopolimerizációval is megkísérelték növelni [29—31]. Tették ezt a cippzáras dehidroklórozási mechanizmus ismeretében. Minden ilyen kísérlet azonban sikertelennek bizonyult.

A monomer maximális megtisztításának és az oxigén kizárásának szükségességére gyártástechnológiai okokból már rájöttek. Mindkét említett szennyezés ugyanis inhibitora a polimerizációnak, a diklóretán pedig nehézségeket okoz a K érték beállításánál.

Tomascsuk és munkatársai [32] 1965 júniusában megjelent közleménye szerint fémszappan stabilizátorok (Ca, Ba, Cd, Pb) vagy epoxid vegyületek jelenlétében a vinil-klorid tömbpolimerizációjában stabilisabb terméket lehet előállítani. A termék a stabilizátor teljes kimosása (sokszoros oldás és kicsapás) után is stabilis marad. A stabilizátor nélkül polimerizált porból azonos mennyiségű stabilizátorral készült keverék stabilitása a stabilizátor kimosása után romlik. Mindebből megállapítják, hogy a polimerizáció során adagolt stabilizátor a polimer „saját stabilitását" is növeli. Emellett a fémszappanok növelik a polimerizáció sebességét is (45%-os konverzió HCl akceptor nélkül 12 óra alatt, Pb-sztearáttal 9 óra alatt érhető el). A termék bomlási hőfokában kifejezett „saját stabilitása" HCl akceptor nélkül 125°C, Pb-sztearáttal (5-szörös átcsapás után, 0% Pb-tartalommal) 166°C.

A polimerizációs folyamatban az olyan — gyenge szerkezetekhez vezető — mellékreakciók háttérbe szorítására, mint amilyenek a monomerre történő láncátadás, elágazás keletkezése járható útnak látszik a polimerizáció hőmérsékletének lényeges csökkentése.

Ennek a megfontolásnak az alapja az, hogy a láncátadási reakciók sebességi állandója nagyobb

2. táblázat

Láncátadási állandók vinil-klorid oldószeres polimerizációjában [3]

Oldószer	Hőfok, °C	$\frac{k_s}{k_n} \cdot 10^3$	$\frac{k_M}{k_n} \cdot 10^3$	$E_s - E_n$*	$E_M - E_n$**
1,2-Diklór-etán	40	0,48	3,2	1 kcal/mól	4,5 kcal/mól
	50	0,50	4,0		
	70	0,54	5,5		
Benzol	50	0,40	3,1		

* E_s=az oldószerre történő láncátadás aktiválási energiája;
E_n=a láncnövekedés aktiválási energiája
** E_M=a monomerre történő láncátadás aktiválási energiája

mértékben függ a polimerizáció hőmérsékletétől, mint a láncnövekedési reakció sebességi állandója.

A jelenség a láncátadási állandó hőmérséklet-függésében nyilvánul meg. Mint ismeretes a láncátadási állandó a láncátadás és a láncnövekedés sebességi állandóinak aránya:

$$\frac{k_x}{k_n} = C_x,$$

ahol k_x bármilyen x láncátadószerre történő láncátadási reakció sebességi állandója; k_n a láncnövekedési reakció sebességi állandója.

Ha a láncátadás monomerre történik $\frac{k_M}{k_n}$-ről beszélünk (C_M), a polimerre történő láncátadási állandót

$$\frac{k_{pol}}{k_n} = C_{pol}$$

kifejezéssel, az oldószerre történő láncátadás állandóját pedig

$$\frac{k_s}{k_n} = C_s\text{-sel}$$

szokták jelölni.

A láncátadási állandó általában a hőmérséklet növelésével minden monomer polimerizációjában nő, abszolút értéke azonban a különböző polimereken erősen eltérő. Vinil-klorid diklóretános és benzolos közegben végzett polimerizációja során *Tkacsenko* és munkatársai [3] a 2. táblázatban látható állandókat mérték.

Danusso és *Sianesi* [33] különböző iniciátorokkal polimerizált szuszpenzióban vinil-kloridot. Megállapították, hogy LPO, BPO és ADBN iniciátorokkal láncátadás iniciátorra nem történik, s mindegyik vizsgált iniciátorral azonos a monomerre történő láncátadási állandó. Adataikat a 3. táblázat foglalja össze.

Hasonló hőmérsékletfüggés tételezhető fel a polimerre történő láncátadási állandóra is, bár erre irodalmi adatok nincsenek.

A polimerre történő láncátadási állandó nagyságára csak *Lim* és *Kolinský* [13] már említett — modell-vegyületeken végzett — munkájából következtethetünk. Eszerint a

$$\frac{k_{pol}}{k_n} = C_{pol} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-3}$$

(50°C-on, homogén közegben).

A polimerizáció hőmérsékletének csökkentésével lehetséges, hogy a diszproporcionálódásos és egyesüléses lánczáródás aránya is megváltozik az egyesüléses lánczáródás javára, ami a polimer stabilitása szempontjából szintén kedvező.

A vinil-klorid kis hőmérsékletű polimerizációja kapcsán felmerül néhány súlyos gyakorlati és elméleti kérdés:

a polimerizáció iniciálása kis hőfokon,

a kis hőfokon nyert termék túl nagy átlagos molekulasúlya,

megfelelő láncátadószerek alkalmazása,

a keletkező termék elágazottsági foka,

a keletkező termék sztereoregularitása és ezzel kapcsolatos kristályossága,

a sztereoregularitás és a stabilitás közti összefüggés.

A polimerizáció iniciálására kis hőfokon nyilván nem használhatjuk fel az egyszerű termikus iniciátorokat, hanem valamilyen bonyolultabb rendszerrel kell a polimerizációt iniciálnunk, amely a kívánt kis hőfokon megfelelő sebességgel termel a polimerizációhoz szabad gyököket (vagy ionokat). Az irodalomban fellelhető ilyen rendszereket, illetve módszereket az alábbi csoportokba sorolhatjuk:

a) nagyenergiájú sugárzás alkalmazása,

b) fény + fotoszenzibilizátor alkalmazása,

c) fény + fotoiniciátor alkalmazása,

d) monomerben oldódó redox és fém-redox rendszerek alkalmazása,

e) vízben oldódó redox és fém-redox rendszerek alkalmazása,

f) fázisban megosztott redox rendszerek alkalmazása,

g) szerves bór vegyület iniciátorok alkalmazása,

3. táblázat

A monomerre történő láncátadás állandója különböző iniciátorral végzett vinil-klorid szuszpenziós polimerizációban [33]

Iniciátor	Hőfok, °C	$\frac{k_M}{k_n} \cdot 10^3$	$E_M - E_n$
Lauroil-peroxid	20	0,32	7,4 kcal/mól
	40	0,71	
	60	1,48	
Azo-bisz-(izo-butiro-nitril)	20	0,32	
	30	0,51	
	40	0,71	
	50	1,05	
	60	1,48	
	70	2,15	
Benzoil-peroxid	40	0,71	

h) Ziegler-katalizátorok alkalmazása.

Fenti rendszerek közül ipari megvalósítás tekintetében a legperspektivikusabbaknak a *d)*, *e)*, *f)* és *g)* alatti rendszerek látszanak.

A monomerre történő láncátadás elnyomása folytán kis hőfokon végzett polimerizáció során keletkezett polimerek viszkozitásos átlag mólsúlya 300 000 körüli (*Fikentscher*-féle K érték 85 körüli [15]), amiből levonható az a következtetés, hogy feldolgozása nehézségeket okozna.

Mazurek és munkatársai [34] vinil-acetát szenzibilizált fotopolimerizációja során maximumos összefüggést állapítottak meg a PVAc polimerizációs foka és a polimerizáció hőmérséklete között. A $\bar{P}$ maximuma +14°C-on jelentkezik.

A vinil-klorid és a vinil-acetát polimerizációjának hasonlósága folytán hasonló $\bar{P}$ maximum várható a vinil-klorid polimerizációjában is. *Konishi* és *Nambu* [35] vinil-klorid szuszpenziós polimerizációjában 0°C körüli hőmérsékleten kaptak maximális molsúlyú terméket anélkül, hogy erre elméleti magyarázatot közöltek volna. Eredményeik nem fogadhatók el minden feltétel nélkül, mert —15 és —30°C-on láncátadószert alkalmaztak, míg többi méréseikben nem.

Talamini és *Vidotto* [43] tributil-bór—O_2-rendszerrel iniciált vinil-klorid tömbpolimerizációt vizsgált +25 és —78°C közötti hőmérséklet-tartományban. Termékeik molekulasúlya kb. —28°C-on volt maximális.

Sobue és *Kubota* [44] vinil-klorid sugárzásos tömbpolimerizációban a polimerizációs fok — polimerizációhőmérséklet görbén +5°C körüli hőmérsékleten kaptak maximumot, amit elméletileg is magyaráznak.

A polimer stabilitása tekintetében megfelelő alacsony polimerizációs hőmérséklet alkalmazásakor tehát, megfelelően feldolgozható termék elérésére elkerülhetetlennek látszik megfelelő aktivitású láncátadószerek használata a polimerizáció során.

A láncátadószer megválasztásakor a következő három legfontosabb tényezőt kell figyelembe vennünk:

a láncátadószernek nagy legyen a láncátadási együtthatója $\left(\frac{k_s}{k_n}\right)$, hogy lehetőleg kis mennyiséggel elérjük a kívánt hatást,

hatásos legyen kis hőmérsékleten is, és

a láncátadáskor kialakuló végcsoport stabilis legyen.

A kis hőmérsékleten készült termék elágazottsági fokának meghatározása bonyolult és elég nehéz feladat.

Elméleti megfontolások alapján, a kis hőmérsékleten végzett polimerizáció során a $\frac{k_{pol}}{k_n}$ csökkenése miatt kevésbé elágazott láncot kell kapnunk.

A polimer láncok elágazottságának értékelése történhet $LiAlH_4$-es teljes redukció utáni infravörös spektroszkópiás mérésekkel, viszkozitásméréssel a Houwink-féle k' érték nagysága alapján, valamint Θ pontban mért viszkozitásérték alapján [45].

A polimerizáció hőmérsékletének csökkentése a szindiotaktikus láncnövekedésnek kedvez, mivel *Fordham* [36] adatai szerint az izotaktikus láncnövekedés aktiválási energiája ~1—1,5 kcal/móllal nagyobb, mint az energetikailag kedvezőbb szindiotaktikus láncnövekedés aktiválási energiája.

Minél alacsonyabb a polimerizáció hőmérséklete, annál nagyobb mértékben szindiotaktikus (sztereoreguláris) a keletkező polimer szerkezete. A sztereoregularitás növekedésével nő a polimer kristályosságig menő rendezettségi foka is.

A PVC szindiotakticitását infravörös és NMR spektruma alapján szokták értékelni. A C—Cl kötés 600 és 700 cm^{-1} közötti frekvencián mutatkozó sávjai, valamint a CH_2-csoport környezetében levő csoportok folytán 1428 és 1434 cm^{-1} frekvencián mutatkozó elnyelési sávok intenzitás arányából, illetve ennek hőmérsékletfüggéséből következtetni lehet a polimer szindiotakticitására.

Maximálisan szindiotaktikus PVC-mintaként a *White* által [37] karbamidos komplexben, sugárzásos polimerizációval előállított terméket tekintik. Ez a termék (erős kristályossága folytán) oldószerekben oldhatatlan (mólsúlya sem volt meghatározható) és 692 cm^{-1} frekvencián elnyelési sávot nem ad.

Germar, *Hellwege* és *Johnsen* [38] szerint a polimerizáció hőmérsékletével az alábbi módon változik a PVC szindiotakticitása:

A polimerizáció hőmérséklete, °C	Szindiotaktikus rész	
	NMR-val	infraspektrumból
+30	0,51	0,54
0	0,59	0,59
—25	0,54	0,69
—35	0,73	0,72
—70	0,85	0,80

Böckman [39] fenti adatok alapján diagramban ábrázolja a VC polimerizációjában a szindiotaktikus diádok százalékait a polimerizációs hőmérséklet függvényében. Az összefüggés majdnem lineáris.

Az iparilag gyökösen készített PVC ataktikus szerkezetű. Benne rövid izotaktikus és szindiotaktikus sorok váltják egymást szabálytalanul. Ennek ellenére a röntgendiffrakciós képen jelentős rendezettséget vagy kristályosságot is mutathat (köteges szerkezet). Krisztallitjai erősen hibásak, de elég stabilis szerkezeti elemek. Kemény PVC-ben op.-juk ≈ 175°C. Mennyiségük az ipari PVC-ben ~ 10%. Az ataktikus PVC-n a $T_d = 75$—80°C.

A —60°C-on készült PVC durván 25%-ig kristályos. A 0°C alatt készült termék T_d-je ~ 100°C. A teljesen sztereoreguláris szindiotaktikus PVC krisztallitjainak becsült olvadáspontja legalább 273°C.

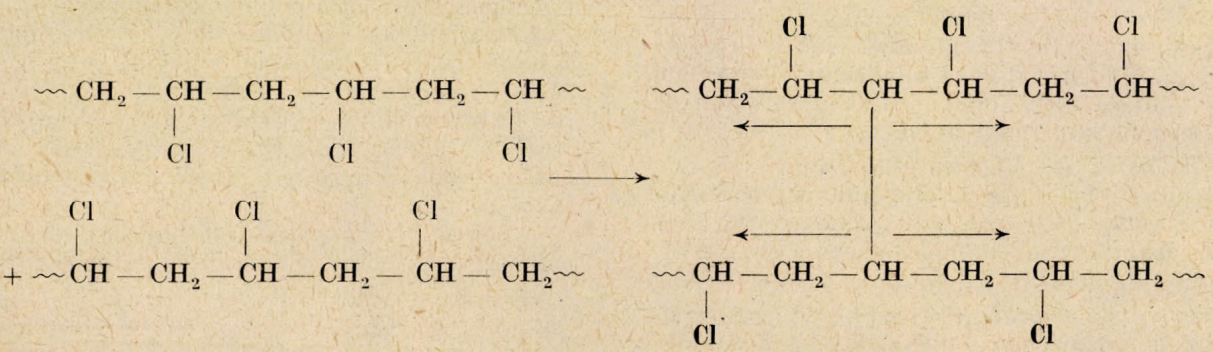
Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a polimerizáció hőmérsékletének csökkentésével a jelenleg iparilag gyártott PVC-től lényegesen eltérő tulajdonságú terméket lehet előállítani. Magasabb a T_d-je, hasonlít a kristályos polimerekre, de feldolgozása is egy sor problémát jelent.

Végül az utolsó kérdés, amivel foglalkozni kívánok: milyen lesz a kis hőmérsékleten készült PVC stabilitása és milyen összefüggés van a polimer szindiotakticitása, kristályossági foka és termikus stabilitása között, figyelembe véve, hogy a polimerizációs hőfok csökkentésével feltehetően meg tudunk szabadulni a polimer gyenge pontjainak zömétől.

Irodalmi adatok szerint egyrészt a 0° alatt polimerizált termékek termikus stabilitása 2—2,5-szer jobb, mint a +50°C körül készült ipari termékeké [40], másrészt pedig termikus stabilitás szempontjából az erősen szindiotaktikus szerkezet a stabilitást rontja [41].

Erre már *White* [37] adatai is utalnak, aki a karbamidos komplexben előállított termék stabilitására megállapította, hogy rossz.

Újabban *Guyot* és munkatársai [41] +60, 0, —12 és —35°C-on gyökösen készült PVC-minták termikus stabilitását vizsgálták és megállapították,



ahol Cl: laza klóratomok.

Fentiek alapján levonható az a következtetés, hogy a polimerizáció hőmérsékletének csökkentésekor a polimer „saját stabilitását" két ellentétes hatású tényező szabja meg:

1. a láncátadási reakciók háttérbe szorításával monotonon csökken a polimerben keletkező gyenge helyek száma és ez növeli a stabilitást, és

2. a polimer szindiotakticitása (és ezzel együtt kristályossági foka is) nő, ami a polimer bizonyos tulajdonságait javíthatja ugyan, de termikus stabilitását a fentebb említett megfontolások és kísérleti eredmények szerint rontja.

A polimer termikus stabilitása (és úgylátszik egyéb tulajdonságai) tekintetében tehát léteznie kell egy bizonyos hőmérséklet tartománynak, amelyen végezve a polimerizációt maximális stabilitású terméket kapunk. Ez az optimális hőmérséklet tartomány — úgy látszik — a vinil-klorid forráspontja körül van.

hogy a legstabilisabb a —12°C-on polimerizált termék. Ezt a következőképpen magyarázzák.

A N_2-atmoszférában 180°C-on mért HCl lehasadás sebessége a polimerizációs hőmérséklet csökkentésével — nyilván a gyenge pontok számának csökkenése miatt — csökken. Ezzel párhuzamosan nő a polimer szindiotakticitása (és kristályossága) is. Az erősen szindiotaktikus termékben sok nagy olvadáspontú krisztallit van. Ezek 180°C-on (a hőstabilitás vizsgálat hőfokán) még nem olvadnak meg és bennük a PVC molekulák egymáshoz közel vannak. Ez kedvez a *Fuchsmann* [42] szerint „dia sósavlehasadásnak" nevezett intermolos folyamatnak, amelyben a krisztallitban egymás mellett fekvő PVC-molekulák között keresztkötések jönnek létre. Ezek a keresztkötések a szomszédságukban levő mind a 4 klóratomot fellazítják, s így a sósav lehasadás autokatalitikusan meggyorsul:

IRODALOM

[1] *Baum, B.—Wartman, L. H.:* J. Polymer Sci., *28*, 537 (1958).
[2] *Bengough, W., J.—Norrish, R. G. W.:* Proc. Roy. Soc., *A200*, 301 (1950).
[3] *Tkancsenko, G. V.—Homikovszkij, P. M.—Medvedev, Sz. Sz.:* ZsFH, *25*, No. 7, 823 (1951).
[4] *Burnett, G. M.—Wright, W. W.:* Proc. Roy. Soc., *A221*, 28, 37, 41 (1954).
[5] *Danusso, F.—Pajaro, G.—Sianesi, D.:* Chimica e Industria, *41*, 1170 (1950).
[6] *Razuvaev, G. A.—Petuhov, G. G.—Dodonov, V. A.:* Vüszokomol. Szoed. *3*, No. 10, 1549—1553 (1961).
[7] *Talamini, G.,—Pezzin, G.:* Makromol. Chem. *39*, 26 (1960).
[8] *Cotmann, J. D. jr.:* J. Am. Chem. Soc. *77*, 2790 (1955); R. Zs. Himija, 1956. 43438.
[9] *Cotmann, J. D. jr.:* Ann. N. Y. Acad. Sci., *57*, 417 (1953) L. [1]
[10] *Hahn, W.—Müller, W.:* Makromol. Chem. *16*, 71 (1955).
[11] *Batzer, H.—Nisch, A.:* Makromol. Chem. *16*, 69 (1955).
[12] *Batzer, H.—Nisch, A.:* Makromol. Chem. *22*, 131 (1957).
[13] *Lím, D.—Kolinský, M.:* J. Polymer Sci., *53*, 173 (1961).
[14] *Bier, G.—Krämer, H.:* Makromol. Chem. *18—19*, 151 (1956).
[15] *Freeman, M.—Manning, P. P.:* J. Polymer Sci., *A2*, No. 5. 2017 (1964).
[16] *Melville, H. W.—Sewell, P. R.:* Makromol. Chem. *32*, 139 (1959).
[17] *Patat, F.—Elias, H. G.:* Makromol. Chem. *14*, 40 (1954).
[18] *Batzer, H.:* Makromol. Chem. *12*, 145 (1954).
[19] *Bagdaszarjan, H. Sz.:* A gyökös polimerizáció elmélete, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961, 174 o.
[20] *Henrici—Olivé, G.—Olivé, S.—Schulz, G. V.:* Makromol. Chem. *23*, 207 (1957); L. [19].
[21] *Schulz, G.—Henrici, G.—Olivé, S.:* J. Polymer Sci., *17*, 45 (1955); L. [19].
[22] *Schulz, G.—Henrici, G.—Olivé S.:* Z. Elektrochem. *60*, 296 (1956). L. [19].
[23] *Caraculacu, A.—Wichterle, O.—Schneider, B.:* IUPAC szimpózium, Prága, 1965. P. 75.
[24] *Asahina, M.—Onozuka, M.:* J. Polymer Sci., *A2*, 3505 (1964).
[25] *Asahina, M.—Onozuka, M.:* J. Polymer Sci., *A2*, 3515 (1964).

[26] *Frye, A. H.—Horst, R. W.:* J. Polymer Sci., *40*, No. 137. 419 (1959).
[27] *Popova, Z. V.—Tihova, N. V.—Razuvaev, G. A.:* Vüszokomol. Szoed. *7*, No. 3. 531 (1965).
[28] *Guyot, A.—Benevise, J. P.—Trambouse, I.:* J. Appl. Polymer Sci., *6*, No. 19, 103 (1962).
[29] *Thinius, K.,—Schröder, E.—Waurick, M.:* Plaste u. Kautschuk, *6*, No. 1. 11 (1959).
[30] *Braun, D.—Thallmaier, M.:* IUPAC Szimpózium, Prága, 1965. P 279.
[31] *Fedoszeev, B. I.—Popova, Z. V.—Janovszkij, D. M.:* Vüszokomol. Szoed., *5*, No. 5. 659 (1963).
[32] *Tomascsuk, V. I.—Kotljar, I. B.—Sareckij, A. M. —Zil'berman, Je. N.:* Plaszt. masszü, No. 6, 6 (1965).
[33] *Danusso, F.—Sianesi, D.:* La chimica e l'Industria, *37*, No. 9. 695 (1955).
[34] *Mazurek, V. V.—Gaszan-Zade, V. G.—Nesztercsuk, G. T.:* Vüszokomol. Szoed. *6*, No. 8, 1434 (1964).
[35] *Konishi, A.—Nambu, K.:* J. Polymer Sci., 54 209 (1961).
[36] *Fordham, J. W. L.—Burleigh, P. H.—Sturm, C. L.:* J. Polymer Sci., *51*, 73 (1959).
[37] *White, D. M.:* J. Am. Chem. Soc., *82*, 5678 (1960).
[38] *Germar, H.—Hellwege, K. H.—Johnsen, K.:* Makromol. Chem., *60*, 106 (1963).
[39] *Böckman, O. C.:* Brit. Plast. *38*, No. 6, 364 (1965).
[40] *Minszker, K. Sz.—Szangalov, Ju. A.— Razuvaev, G. A.:* IUPAC Szimpózium, Prága, 1965. P 161.
[41] *Guyot, A.—Roux, P.—Pham Quang Tho:* J. Appl. Polymer. Sci., *9*, No. 5. 1823 (1965).
[42] *Fuchsmann, C. H.:* SPE Journal *15*, 787 (1959); *17*, 590 (1961)
[43] *Talamini, G.—Vidotto, G.:* Makromol. Chem., *50*, 129 (1961).
[44] *Sobue, H.—Kubota, H.:* Makromol. Chem., *90*, 276 (1966).
[45] *Krozer, Sz.—Członkowska, Z.:* Polimery, Tworzywa, *7*, 410 (1962).

РЕЗЮМЕ

На основе литературных данных коротко рассматриваются качество, количество, механизм образования и относительная вредность „слабых мест" в структуре ПХВ, ответственных за пониженную термическую стабильность полимера. Кратко обсуждаются возможные пути повышения „собственной стабильности" ПХВ.

Подробно излагаются ожидаемые преимущества проведения полимеризации хлорвинила при низких температурах с точки зрения повышения собственной стабильности полимера, а также проблемы, возникающие при получении и переработке низкотемпературного ПХВ.

Сделано заключение о существовании оптимальной температуры полимеризации хлорвинила, при которой получается полимер с максимальной собственной стабильностью и удовлетворительной перерабатываемостью. Оптимальная температура полимеризации — повидимому — находится около температуры кипения хлорвинила (около — 14°C).

SUMMARY

A short synopsis is given about the type, quantity, mechanism of formation and relative dangerousness of the weak points in the structure of PVC, responsible for the thermal stability smaller then expected of PVC. A brief summary is given of the possible methods of increasing the „self stability" of PVC.

We expose in details the expected advantages of low temperature polymerization of vinyl-chloride with respect to increasing the „self stability" of this polymer and the problems connected with the polymerization at low temperature and those connected with processing of PVC polymerized at low temperature.

It has been found that there must be a temperature optimum for polymerization of vinyl-chloride, at which the self stability is the best and processing is possible without greater difficulties. The temperature optimum is near the boiling point of vinyl-chloride.



Nyomelemek hatása a szuperfoszfát ammonizálására

ALMÁSSY GYULA*

A szuperfoszfát szabadsav-tartalma vízben oldhatatlan vegyületek, ásványi anyagok, ipari hulladékok oldása révén lehetőséget nyújt nyomelemes műtrágya előállítására, amelyben a nyomelemek vízben oldódó formában szerepelnek [1—4].

Ha a nyomelemtartalmú szuperfoszfátot ammónia hozzáadásával fokozatosan semlegesítjük, a nyomelemek vízben való oldhatósága is fokozatosan csökken. Ilyenkor a nyomelemek vízben nem, de 2%-os citromsavban oldódó foszfátjai képződnek és így a vízoldható nyomelemes szuperfoszfát lassanható, tartós NP-műtrágyává alakul, mely nemcsak a nyomelemeket, hanem részben a makroelemeket is lassanható formában tartalmazza.

Az ammonizálás folyamata

A műtrágyaiparban ammonizáláson azt a folyamatot értjük, amelynek során valamilyen P_2O_5-tartalmú savas tulajdonságú anyagot ammónia gázzal, oldattal, illetve folyékony ammóniával semlegesítünk. Az ammonizáláshoz felhasználható P_2O_5-tartalmú anyagokat a következő három csoportba oszthatjuk:

1. Foszforsav, amely NH_3-val ammóniumfoszfátokkal alakítható.
2. Savval feltárt nyersfoszfátpép, mely ammonizálva felmelegszik, bepárlódik és N-tartalmú granulálható műtrágyává alakul.
3. Szuperfoszfát, amely NH_3 hatására ammonizált szuperfoszfátot képez.

Nyomelemes műtrágya szempontjából elsősorban az ammonizált szuperfoszfátnak van jelentősége.

A szuperfoszfát ammonizálásának reakciói

A szuperfoszfát ammonizálása során elsősorban a szabadsav és a monokalcium-foszfát semlegesítődik [5]:

$$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4, \quad (1)$$

$$NH_3 + Ca(H_2PO_4)_2 = CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4. \quad (2)$$

$CaSO_4$ távollétében, pl. a hármas szuperfoszfátban a reakció tovább megy:

$$NH_3 + NH_4H_2PO_4 = (NH_4)_2HPO_4. \quad (3)$$

$CaSO_4$ jelenlétében viszont (normál szuperfoszfátnál) az ammonizálást folytatva a következő reakciók mennek végbe:

$$NH_3 + NH_4H_2PO_4 + CaSO_4 = CaHPO_4 + (NH_4)_2SO_4, \quad (4)$$

$$2\,CaHPO_4 + 2\,NH_3 + CaSO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4. \quad (5)$$

A trikalcium-foszfát gipsz jelenlétében NH_3 hatására hidroxil-apatittá alakulhat [6]:

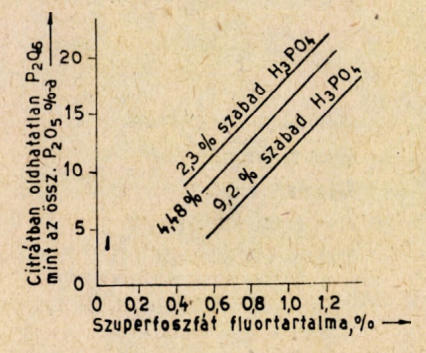
$$3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Ca_5(PO_4)_3OH + (NH_4)_2SO_4. \quad (6)$$

McIntire [7, 8] szerint a szuperfoszfát fluortartalma folytán fluor-apatit képződésére is lehetőség van. A keletkező hidroxil-apatit, ill. fluor-apatit citromsavban nem oldódik, vagyis az ammonizálás utolsó szakaszában a hasznosítható P_2O_5-tartalom csökkenése (retrogradáció) következik be.

A fluor szerepe a retrogradációban

A fluortartalom — retrogradáció szempontjából — fontos szerepét *McIntire* és *Hardin* [9] úgy igazolták, hogy foszforsavból és tiszta kalciumkarbonátból hármas szuperfoszfátot, továbbá megömlesztett (fluortalanított) nyersfoszfátból 0,003% fluortartalmú normál szuperfoszfátot készítettek és ezeket a mesterségesen előállított termékeket 6—7% ammónia-tartalomig ammonizálták. A két készítmény elemzése azt mutatta, hogy az ammonizálás nem járt a P_2O_5 retrogradációjával, vagyis fluormentes foszfát-műtrágya retrogradáció nélkül ammonizálható. Ugyanezt eredményezték *Hardesty*, *Ross*, *Adams*, *Rader* és *Beeson* kísérletei [10—12], melyek alapján monokalcium-foszfátból és kalcium-szulfátból előállított készítmények esetén retrogradáció csak akkor következik be, ha az ammonizálás folyamán fluor is van jelen. *Datin* és *Worthington* [13] a fluortartalom befolyását 0,47 és 1,27% fluortartalom közötti tartományban grafikusan értékelték. Az értékelésnél figyelembe vették a minták szabad foszforsav-tartalmát is. Kísérleteik eredménye az 1. ábrán látható.

Az ábra alapján a P_2O_5 retrogradációja annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a szuperfoszfát fluortartalma és minél kisebb a szabad foszforsavtartalma.



1. ábra. A fluortartalom befolyása az oldható P_2O_5-tartalomra

* Budapesti Vegyiművek

A retrogradációt csökkentő stabilizátorok

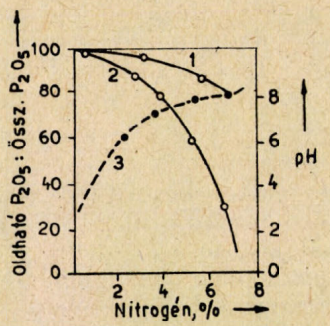
A szuperfoszfát ammonizálásának határt szab a retrogradáció jelensége, aminek kizárása céljából az ammonizálást csak a szabadsav és a monokalcium-foszfát semlegesítéséig szabad folytatni [(1) és (2) reakciók]. Ismeretesek azonban olyan anyagok, melyek a hidroxil-apatit és fluor-apatit képződésére [(6) reakció] gátlólag hatnak és ezáltal lehetővé teszik az (5) reakcióig való semlegesítést anélkül, hogy a szuperfoszfát hasznosítható P_2O_5-tartalma számottevően csökkenne. Ilyen stabilizátorok a fémionokkal komplexképzésre hajlamos organikus savak, mint a glikolsav [14], borkősav, citromsav, almasav, szalicilsav [15], szulfonált zsírsavak, oleil-szalbinsav, alkil-aril-szulfonsav, alkil-szulfonsav, nitrilo-triecetsav, etilén-diamin-tetraecetsav, karboximetil-cellulóz [16]. A glikolsavat a felhasznált NH_3 súlyára számítva 0,05—3-szoros mennyiségben, a borkősavat, citromsavat, almasavat és szalicilsavat a késztermékre vonatkoztatva 0,4—0,5%-ban, a többit pedig a reakciótermék P_2O_5-tartalmára vonatkoztatva 0,5—10%-nyi mennyiségben használják. Hasonló stabilizátorok az anorganikus komplexképzők, mint az alkálipirofoszfát, hexameta-foszfát vagy polifoszfát, alkáli-aluminát [17]. A stabilizátor felhasznált mennyisége egy mól nyersfoszfát — P_2O_5-ra számítva 0,002—0,2 mól stabilizátor- P_2O_5, ill. $-Al_2O_3$. Különösen hatásos stabilizátorok a magnéziumvegyületek, elsősorban a magnézium-szulfát [18—31].

A magnéziumsókat a nyersfoszfát salétromsavas feltárásakor kapott pépes, kenőcsös anyag ammonizálásánál használták először, mint stabilizátort [23—25]. *Nabijev, Farmanov* és *Visnjakova* [18] a magnézium-tartalmú Karatau-foszforit kénsavas feltárásánál nyert szuperfoszfát ammonizálásánál alkalmazták az $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ stabilizátort 1,5—2%-nyi mennyiségben. Kísérleteik alapján az ammonizálás kb. 4,5% nitrogén-tartalomig folytatható anélkül, hogy a termékben a hasznosítható és az összes P_2O_5 aránya megváltozna.

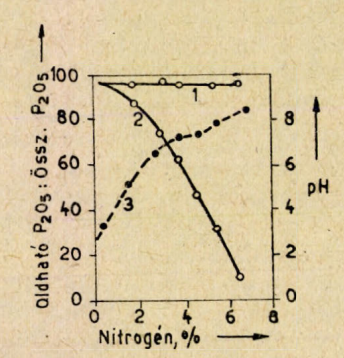
Kowalski [31] a magnézium-szulfát stabilizáló hatását vizsgálta és vizsgálatai alapján, megfelelő mennyiségű magnézium-szulfát jelenlétében az ammonizálás egészen 8—9 pH-ig és kb. 7% nitrogén felvételéig folytatható. Kísérleteihez a következő összetételű szuperfoszfátot alkalmazta (%):

P_2O_5 összes	20,9
P_2O_5 vízoldható	20,0
P_2O_5 citromsavban oldható	20,4
P_2O_5 ammonium-citrátban oldható	20,3
P_2O_5 szabad	3,8
Nedvességtartalom	7,0
pH	2,3

Az ammonizálást forgó vasdobban 1 kg szuperfoszfáttal végezte és a forgódobba az NH_3 és levegő elegyét perforált csövön keresztül, egyenletes eloszlásban vezette be. A forgódobból ammonizálás közben 10 percenként vett mintákat, melyekben a nitrogén- és P_2O_5-tartalmat, valamint az ammonizálás pH-ját vizsgálta. Az ammonizálást stabilizátor nélkül és 5% $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ stabilizátor jelenlétében is elvégezte. Kísérleteinek eredményét a 2. és 3. ábra szemlélteti.



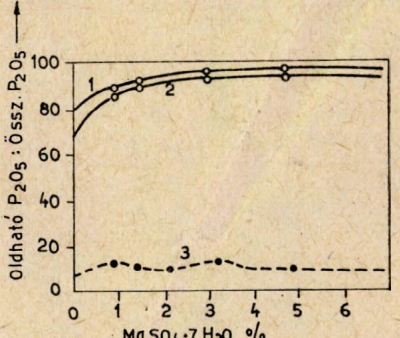
2. ábra. Az oldható P_2O_5/összes P_2O_5-arány változása az ammonizálás mértékének függvényében stabilizátor nélkül
1 2%-os citromsav-oldat: *2* víz; *3* pH



3. ábra. Az oldható P_2O_5/összes P_2O_5-arány változása az ammonizálás mértékének függvényében 5% $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ jelenlétében
1 2%-os citromsav-oldat; *2* víz; *3* pH

A 2. ábra alapján ammonizálás folyamán a citromsavban oldódó P_2O_5-tartalom, a pH és a nitrogén-tartalom növekedtével jelentősen csökken. Ez a csökkenés stabilizátor jelenlétében elmarad (3. ábra) és az ammonizálás befejeztével a minta P_2O_5-tartalmának mintegy 95%-a citromsavban oldódó formában van jelen.

Kowalski vizsgálatai a stabilizátor mennyiségére is kiterjedhet. Kísérletei alapján az $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ mennyiségének növekedtével az oldható P_2O_5/összes P_2O_5 arány nő, 3% stabilizátornál maximumot ér el és a stabilizátor mennyiségének további növelése már nem okoz változást (4. ábra). Vagyis már 3% stabilizátor elégséges ahhoz, hogy az ammonizált termékben a P_2O_5 retrogradációja ne következzen be.



4. ábra. Az oldható P_2O_5/összes P_2O_5-arány változása az $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ mennyiségének függvényében
1 2%-os citromsav-oldat; *2* ammónium-citrát-oldat; *3* víz

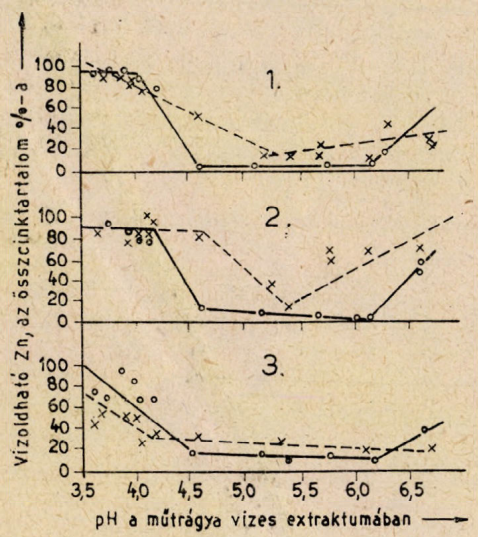
A retrogradáció csökkentése mérsékelt ammonizálással

A retrogradáció csökkentése céljából a szuperfoszfát ammonizálását csak a (2) reakcióig szokták végezni. Az (1) és (2) reakció alapján azonban a szuperfoszfát legfeljebb 2—2,5% nitrogént köt meg. A nitrogéntartalom növelésére az ammonizálást nem ammóniagázzal, ill. oldattal, hanem az ún. ammonizáló oldatokkal szokták végezni, amelyek szabad ammónián kívül ammónium-nitrátot, esetleg karbamidot is tartalmaznak. Az ammonizáló oldatok lehetővét eszik a szuperfoszfát alacsony pH-n történő mérsékelt ammonizálását, továbbá ammónium-nitrát-, illetve karbamid-tartalmuknál fogva az ammonizált termék magas nitrogéntartalmát is biztosítják [32].

Az ammonizálás befolyása a nyomelemek oldhatóságára

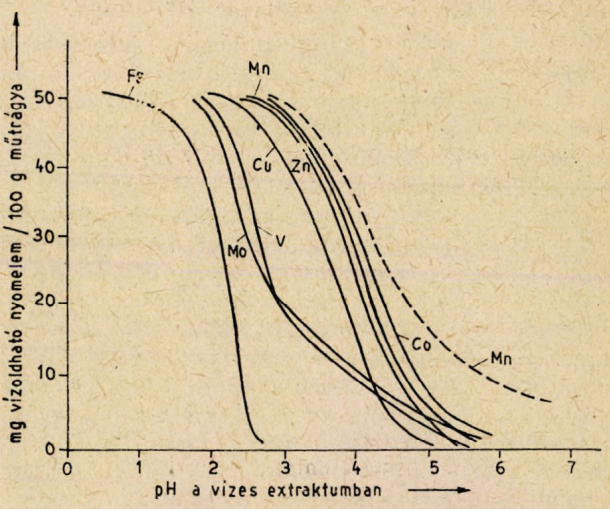
Nyomelemtartalmú szuperfoszfát ammonizálásánál, az ammonizálás mértékének, pH-jának növekedtével csökken a nyomelemek vízben való oldhatósága és a termék a nyomelemeket lassanható formában tartalmazza.

Nikitin és *Rainey* [33] a nyomelemek közül a cink és a műtrágyák között végbemenő reakciókat vizsgálták és megállapították, hogy a cink a savanyú műtrágya keverékekben képez legoldhatóbb vegyületeket. A pH növekedtével csökken a vízoldható cink mennyisége, a magasabb pH-tartományban azonban a cink vízben való oldhatósága ismét nő. Ez a növekedés oldható cinkátok képződésére enged következtetni [34, 35]. *Jackson*, *Heinly* és *Caro* [36] a problémát kvantitatíve vizsgálták. 16-féle különböző összetételű NPK műtrágyát készítettek, melyekhez 0,5 kg/t mennyiségben cinksókat adagoltak. A minták összetételét úgy választották meg, hogy azok pH-ja 3,6-tól 6,6-ig változzon. A különböző összetételű és pH-jú minták készítéséhez a következő anyagokat megfelelő arányban keverték: normál és hármas szuperfoszfát, $(NH_4)_2SO_4$,



5. ábra. A vízoldható cinktartalom és a műtrágya vizes extraktumának pH-ja közötti összefüggés

0,5 kg Zn/t, mint *1* bázisos cink-szulfát ($ZnSO_4 \cdot 4\,Zn(OH)_2$; *2* cink-szulfát-monohidrát ($ZnSO_4 \cdot H_2O$); *3* cink-kelát ($Na_2ZnEDTA$)
—×—·—·—×— érlelés nélkül, —o———o— 8 hét érlelés után



6. ábra. A nyomelemek vízben való oldhatósága a pH függvényében

KCl, $NaNO_3$, NH_3, NH_4NO_3, karbamid, dolomit, diatomaföld. A minták vízoldható cinktartalmát az érlelési idő függvényében vizsgálták (5. ábra).

Az ábra alapján megállapítható, hogy a pH növekedtével mindhárom cink-adalék esetén csökken a vízoldható cinktartalom és a 8 héten át érlelt mintákban csak a 6-os pH értéknél kezd ismét növekedni. Az oldhatóság jelentős eltérést mutat az érlelés nélküli és a 8 héten át érlelt mintáknál, ami a minták bonyolult összetételével magyarázható.

Lényegesen egyszerűbb a helyzet, ha a szuperfoszfát semlegesítéséről, ammonizálásáról van szó és a nyomelemek vegyületeit a különböző nitrogéntartalmú ammonizált szuperfoszfát mintákhoz keverjük, vagy pedig a nyomelemeket már tartalmazó szuperfoszfátot ammonizáljuk. Ilyen természetű vizsgálatokat végeztek *Almássy* és *Orsányi Lászlóné* a Budapesti Vegyiművek kutató laboratóriumában [37]. A szuperfoszfátot a fontosabb nyomelemek vegyületeivel keverték, majd tömény ammónia-oldattal különböző mértékben ammonizálták. A szuperfoszfáthoz a következő nyomelem-vegyületeket adták olyan arányban, hogy a szuperfoszfát 100 g-ja 50—50 mg nyomelemet tartalmazzon: $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, Na_2MoO_4, V_2O_5, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Az ammonizált minták 20 g-jából 500 ml vízzel extraktumokat készítettek, melyekben meghatározták a nyomelemtartalmat és megmérték a kivonat pH-ját. Igy a különböző mértékben ammonizált mintákra nézve megállapították a nyomelemek oldódását a pH függvényében. A vizsgálatokat a minták ammonizálása után 1 hét múlva végezték. Az oldódási görbéket a 6. ábra tartalmazza.

Az ábra alapján megállapítható, hogy legrosszabb az Fe(III) oldhatósága, már 2 és 3 pH között gyakorlatilag nullára csökken a minták vízben oldható vastartalma. A molibdén és vanádium oldódási görbéi egymás mellett haladnak és oldhatóságuk a 2-es pH-tól kezdődően a pH növekedtével fokozatosan csökken. Hasonlóképpen egymás mellett haladnak a Cu, Mn, Zn és Co oldhatósági görbéi és az oldhatóságok 5—6 pH között csaknem

nullára csökkennek. Az alacsony oldhatóság valószínűleg fém—ammónium-foszfátok képződésének tulajdonítható.

Ha a nyomelemsókat a már ammonizált szuperfoszfát mintákhoz keverjük, a nyomelemsó és a műtrágya közötti reakcióhoz hosszabb érlelési idő szükséges. Pl. a 6. ábrán szereplő szaggatott vonalú görbe olyan ammonizált szuperfoszfát minták elemzése útján készült, melyekhez ammonizálás után keverték a mangán-szulfátot és a mintákat három hét érlelési idő után vizsgálták. A görbe lefutásából arra lehet következtetni, hogy a vízben rosszul oldódó mangán-ammónium-foszfát képződése nem teljes, a mangán egy része még nagyobb pH-n is vízben oldódó formában marad.

A 6. ábra alapján ahhoz, hogy az ammonizált szuperfoszfát a nyomelemeket vízben nem oldódó, lassanható formában tartalmazza, az ammonizálást pH≈6 értékig kell végezni. Ezt a nagy pH-t az ammonizáló oldatokkal történő mérsékelt ammonizálásnál, a retrogradáció csökkentése céljából, nem érik el, s így a nyomelemtartalom jelentős hányada vízben oldódó formában marad. Mérsékelt ammonizálásnál, az (1) és (2) reakció értelmében $NH_4H_2PO_4$ keletkezik, s ennek megfelelően az ammonizálás pH-ja 3,5 és 4,5 értékek között változik.

Kalcium-szulfát-mentes közegben, pl. a nyersfoszfát salétromsavas feltárásánál nyert pép ammonizálásánál, a semlegesítés 5—6,5 pH-ig végezhető retrogradáció veszélye nélkül [38]. A koncentráció-viszonyok (nyersfoszfát — feltárósav — nyomelemsók — NH_3) helyes megválasztásával a kétvegyértékű fémionok (Me^{II}), így a nyomelemek és a kalciumionok is $MeHPO_4$ összetételű, vízben rosszul oldódó vegyületekké alakulnak át. Ha ammonizálás alatt a bór nyomelemet bórax formájában adagoljuk a péphez, vízben rosszul oldódó kalcium-, ill. nyomelem-borátok keletkeznek. Az így előállított ammonizált műtrágyában retrogradáció nem következik be és a nyomelemek vízben nem, csak citromsavban oldható formában vannak jelen. Az ammonizált péphez, NPK teljes műtrágya előállítása céljából, kálium-szulfátot is szoktak keverni. A késztermék nitrogéntartalma, a magas nitrát-nitrogén-tartalom folytán, a 12%-ot is elérheti anélkül, hogy a P_2O_5 retrogradációja bekövetkezne.

1. táblázat

Nyomelemtartalmú ammonizált műtrágya hatása a zab és őszibúza terméshozamára

Megnevezés	Zabtermés, q/ha		Őszibúza-termés, q/ha	
	szem	szalma	szem	szalma
1. Trágyázatlan	15,44	34,46	21,72	45,88
2. NPK, mint szuperfoszfát, pétisó és K_2SO_4	20,54	56,76	29,48	66,24
3. NPK, mint 2., de nyomelemekkel kiegészítve	25,66	46,04	32,92	67,60
4. $MeHPO_4$-tartalmú nyomelemes műtrágya	27,78	55,62	39,12	70,20

Az így előállított $MeHPO_4$-tartalmú műtrágya hatását 6,9 pH-jú homoktalajon, szabadföldi kísérletben, zab kísérleti növénnyel tanulmányozták (1. táblázat). A táblázat alapján az ammonizált műtrágya termésnövelő hatása igen jelentős, a trágyázatlan kontrollhoz képest a szemtermés-növekedés megközelíti a 100%-ot.

Hazai kísérletek a retrogradáció csökkentésére

Almássy és *Orsányi L.-né* [39] a kétvegyértékű nyomelemek (Mg, Zn, Mn, Cu, Co) szerepét a retrogradáció szempontjából tanulmányozták és megállapították, hogy azok ammonizálás folyamán nem csökkentik a hasznosítható P_2O_5-tartalmat, tehát nem okoznak retrogradációt.

Kísérleteiknél az ammonizálást üveghengerben NH_3 és levegő elegyével végezték. 40—50°C hőmérsékletű tömény ammónium-hidroxidot tartalmazó frakcionáló lombikba levegőt vezettek, mely az oldaton átbuborékolt. Így olyan NH_3—levegő elegyet nyertek, mely számottevő vízgőzt is tartalmazott. A gázelegyet a lombik oldalcsövén keresztül poralakú szuperfoszfátot tartalmazó üveghengerbe vezették, amelynek leszűkített nyitott végén a véggáz a szabadba távozott. Ammonizálás alatt az üveghengert ide-oda mozgatták, forgatták, miközben a szuperfoszfát felmelegedett. Az ammonizálást mindaddig folytatták, míg az ammonizált termék a gázáramban ki nem hűlt, s így biztosították a maximális nitrogénfelvételt. Az ammonizálásnál a szuperfoszfát nedvesítését a gázelegy vízgőztartalma biztosította.

Az ammonizáláshoz 100 g szuperfoszfátot használtak, melyhez ammonizálás előtt hozzákeverték a nyomelemek vegyületeit. A 2. táblázat a különféle nyomelem-vegyületeknek a citrátoldható P_2O_5-tartalomra való befolyását tartalmazza.

A táblázat alapján a nyomelemek vegyületei, mint adalékok, nem okoznak számottevő retrogradációt, sőt bizonyos mértékben mint stabilizátorok szerepelnek, az adalék nélküli ammonizált kontrollhoz képest ugyanis csökken a retrogradáció.

Almássy és *Orsányi L.-né* [39] a kétvegyértékű nyomelemeket tartalmazó szuperfoszfát ammonizálásánál azt tapasztalták, hogy a megkötött nitrogén egy része vízben nem oldódó vegyületté

2. táblázat

A nyomelem-vegyületek befolyása a citrátoldható P_2O_5-tartalomra

100 g szuperfoszfát adaléka	A termék N-tartalma, %	Citr. oldh. P_2O_5 / Összes P_2O_5 · 100
—	5,47	94,0
5 g $MgCO_3$	5,48	96,0
15 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	5,0	95,9
11 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	5,58	97,3
5 g ZnO	5,68	97,0
14 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	5,95	97,3
15 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	5,72	96,5
16 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$	5,3	96,7
13 g $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$	5,4	96,0
Felhasznált szuperfoszfát	—	97,0

alakul, vagyis az ammonizált termék vízben oldódó nitrogéntartalma kisebb, mint az összes nitrogéntartalma.

Kísérleteiknél 100 sr. szuperfoszfáthoz 15 sr. $MgCO_3$-ot, ill. ZnO-t kevertek és a keveréket 4% N-tartalomig ammonizálták. Az ammonizált termékek elemzési adatait a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

$MgCO_3$ és ZnO befolyása a vízoldható nitrogén tartalomra

Megnevezés	100 g szuperfoszfát adaléka	
	15 g $MgCO_3$	15 g ZnO
Ammonizált termék, g	140	135
Összes P_2O_5, %	16,1	15,6
Citrátban oldható P_2O_5, %	15,6	15,2
Vízoldható P_2O_5, %	3,5	3,3
Összes (citrátban oldható) N, %	4,0	3,9
Vízoldható N, %	2,1	2,05

A táblázat alapján a nitrogén-tartalomnak csak kb. fele vízoldható, másik fele pedig vízben nem oldódó magnézium-ammónium-foszfát, ill. cink-ammónium-foszfát alakjában van jelen a műtrágyában. Igy tehát a műtrágya nemcsak azonnali hatású, hanem lassúhatású, tartós nitrogént is tartalmaz.

Megállapították, hogy hasonló hatás érhető el a következő nyomelemvegyületekkel: Mg, Zn, Mn, Cu, Co-oxidjai, hidroxidjai, karbonátjai, szulfátjai. Az oxidok, hidroxidok és karbonátok az ammonizálás folyamán képződő monoammónium-foszfáttal lépnek reakcióba és képeznek fém-ammónium-foszfátokat:

$$NH_4H_2PO_4 + MeO = MeNH_4PO_4 + H_2O.$$

A fémszulfátok ($Me^{II}SO_4$) viszont a szuperfoszfát monokalcium-foszfát-tartalmával és ammóniával reagálva alakulnak fém-ammónium-foszfátokká:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Me^{II}SO_4 + 2\,NH_3 =$$
$$= Me^{II}NH_4PO_4 + CaSO_4 + NH_4H_2PO_4.$$

Lassúhatású, nyomelemtartalmú ammonizált szuperfoszfát előállítása a hazai kísérletek alapján

A retrogradáció csökkentése céljából elég nagy nyomelem-adagokra van szükség (2. táblázat). Ilyen nagy adagok alkalmazása a mérgezési veszély miatt nem célszerű. Jó eredmény érhető el azonban lényegesen kisebb adagokkal is, ha a nyomelemek mennyiségét kristályos magnézium-szulfáttal 10%-ra kiegészítjük.

Almássy és *Orsányi L.-né* a fentiek alapján 100 g szuperfoszfáthoz a következő vegyületeket keverték: 1 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 0,5 g ZnO, 1,5 g karbonátos mangánérc 18% Mn-tartalommal, 1,5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 0,2 g $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 0,3 g MoO_3, 5 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$. A keveréket ezután üveghengerben ammonizálták. A termék 5,7% nitrogént és 16% citromsavban oldódó P_2O_5-ot tartalmazott. A P_2O_5-tartalomnak 96,6%-a oldódott citromsavban, vagyis az ammonizálás alatt számottevő retrogradáció nem történt.

Az ismertetett kísérletek alapján, a nyomelemtartalmú ammonizált szuperfoszfát gyártásánál azzal a szerencsés körülménnyel számolhatunk, hogy a nyomelemek csökkentik a P_2O_5 retrogradációját és a műtrágyában értékes lassúhatású fém-ammónium-foszfátok alakjában vannak jelen.

IRODALOM

[1] *Almássy—Zádor—Gáti—Antal:* Agrokémia és Talajtan *14*, 125 (1965).
[2] *Almássy—Gáti—Zádor:* Przemysl Chemiczny *44/5*, 246 (1965).
[3] Magyar szabadalom. BU—335 sz. 1964 (folyamatban).
[4] *Zádor—Almássy—Vécsei:* Nyomelemes műtrágyák hazai gyártásának lehetőségei. OMFB tanulmány (1964).
[5] *Keenen, F. G.:* Ind. Eng. Chem. *22*, 1378 (1930).
[6] *Kirk—Othmer:* Encyclopaedie of Chemical Technology, New York. 1951.
[7] *McIntire—Hardin—Oldham:* Ind. Eng. Chem. *28*, 48 (1936).
[8] *McIntire—Hardin—Oldham—Hammond:* Ind. Eng. Chem. *29*, 758 (1937).
[9] *McIntire—Hardin:* Ind. Eng. Chem. *32*, 88 (1940). J. Assoc. Offic. Agric. Chemists. *23*, 388 (1940).
[10] *Hardesty—Ross—Adams:* J. Assoc. Offic. Agr. Chemists. *26*, 203 (1943).
[11] *Rader—Beeson:* J. Assoc. Offic. Agric. Chemists. *21*, 259 (1938).
[12] *Rader—Ross:* J. Assoc. Offic. Agric. Chemists. *22*, 400 (1939).
[13] *Datin—Worthington:* Ind. Eng. Chem. *44*, 903 (1952).
[14] Amerikai szabadalom 2 964 394 sz. (1960).
[15] Német szabadalom 959 100 sz. (1957).
[16] Német szabadalom 1 093 805 sz. (1960).
[17] Német szabadalom 1 047 804 sz. (1958).
[18] *Nabijev—Farmanov—Visnjakova:* Üzbeszkij Himii Zs. *1*, 7 (1958).
[19] Német szabadalom 966 114 sz. (1957).
[20] Német szabadalom 1 010 076 sz. (1957).
[21] Német szabadalom 1 017 188 sz. (1957).
[22] Német szabadalom 1 210 081 sz. (1962).
[23] Francia szabadalom 1 031 992 sz. (1951).
[24] Francia szabadalom 1 041 400 sz. (1953).
[25] Francia szabadalom 966 114 sz. (1953).
[26] Indiai szabadalom 74 629 sz. (1960).
[27] Amerikai szabadalom 2 874 036 (1959).
[28] Amerikai szabadalom 2 738 265 sz. (1956).
[29] Amerikai szabadalom 2 783 139 sz. (1957).
[30] *Angus, J.:* Ind. Chim. *438*, 41 (1954).
[31] *Kowalski, W.:* Przemysl Chemiczny *41*, 563 (1962).
[32] *Suplitz—Maloveczky—Pályi—Tatai J.-né:* Magyar Kémikusok Lapja. *20*, 629 (1965).
[33] *Nikitin—Rainey:* Agron. J. *44*, 541 (1952).
[34] *Camp, A. F.:* Soil Sci. *60*, 157 (1945).
[35] *Collings, G. H.:* Commercial Fertilizers 5. kiadás, p. 354, Mc Graw-Hill, New York. 1954.
[36] *Jackson—Heinly—Caro:* J. Agric. Food Chem. *10*, 361 (1962).
[37] *Almássy—Orsányi L.-né:* A Budapesti Vegyiművek 1965. évi jelentése.
[38] Osztrák szabadalom 186 265 sz. (1956).
[39] Budapesti Vegyiművek kutató laboratóriumának 1965. évi jelentése.

РЕЗЮМЕ

Для аммонизированного суперфосфата, содержащего микроэлементы, как, медленнодействующего минерального удобрения является характерным, что микроэлементы находятся в нем не в водно-, а только в лимонно-растворимой форме. Однако для того, чтобы микроэлементы перешли в лимонно-растворимую форму, аммонизацию было бы необходимо проводить при pH 5—6, но при такой величине pH аммонизация суперфосфата происходит с ретроградацией P_2O_5. Автор занимается вопросом роли двухвалентных микроэлементов, и указывает на то, что ретроградацию можно уменьшить не только известным в литературе сернокислым магнием, но и соединениями прочих двухвалентных микроэлементов (Cu, Co, Mn, Zn, Fe). Двухвалентные микроэлементы в процессе аммонизации становятся металлоаммониевыми фосфатами, которые, как продукты стабилизационного процесса, и сами являются ценными медленнодействующими минеральными удобрениями. В них не только микроэлементы, но и азот и фосфор находятся в труднорастворимой в воде форме. Стабилизирующий эффект двухвалентных микроэлементов дает возможность получить медленнодействующий аммонизированный суперфосфат с содержанием микроэлементов без значительного изменения содержания усвояемого P_2O_5.

SUMMARY

The trace-element content of ammoniated superphosphate is solube only in citric acid. In order to have greater parts of the trace-elements citrate--soluble, the ammoniation of the superphosphate should be carried out at least on pH value 5—6. This pH value, however, would just lead to the reversion of the P_2O_5 at the ammoniation of the superphosphate. Author discusses in his paper the rule of the bivalent trace-elements and points out that the reversion can be reduced not only with magnesium sulphate, well-known in the literature, but also with the compounds of other bivalent trace-elements (Cu, Co, Mn, Zn, Fe). In the course of ammoniation the bivalent trace-elements are turned into metal-ammonium-phosphates which, as products of the stabilisation process, are valuable slow acting fertilizers themselves. It was found that in them not only the traceelement but also the nitrogen and phosphorus are in a form relatively less soluble in water. In consequence of the stabilizing-effect of the bivalent trace-elements, manufacturing of the slow acting ammoniated superphosphate containing trace-elements is possible without causing a considerable change in the available P_2O_5-content.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
számára
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

Ideális szemcsehalmazok szabad kiömlésének törvényéről

FELDLER GUSZTÁV*

A Chemical and Process Engineering 1965. áprilisi számát a szilárd szemcsékből álló halmazok fizikai tulajdonságaival foglalkozó közleményeknek szentelte, azzal az indokolással, hogy bár erősen megnőtt a vegyipar által évente termelt műtrágya, műanyag, gyógyszer mennyisége, a tároló és anyagmozgató berendezések méretezését ma is empirikusan végzik, mert a vonatkozó mechanikai összefüggések még jórészt ismeretlenek. A hivatkozott irodalom többek között *Pilpel* [1] tanulmányát közli, amely a tárolóbunkerek leeresztő-nyílásán szabadon kiömlő anyagmennyiség kiszámítási módjára vonatkozó irodalmat ismerteti, ezen belül a *Franklin* és *Johanson*, a *Brown* és *Richards*, továbbá a *Rose* és *Tanaka* által ajánlott formulákat. *Pilpel* egy példával is illusztrálja e képletek használhatóságát; számításai alapján közli, hogy 90° csúcsszögű tölcsér 7,62 mm átmérőjű nyílásán át 0,381 mm átmérőjű gömbszemcsés magnéziának az időegységben kiömlő mennyisége (mellé írtam az általa mért mennyiségre vonatkozó arányszámot, százalékban):

Franklin és *Johanson* szerint számítva
0,363 kg/min 114%
Brown és *Richards* szerint számítva
0,771 kg/min 243%
Rose és *Tanaka* szerint számítva
0,227 kg/min 72%
Saját mérései szerint ténylegesen
$0{,}317 \pm 0{,}091$ kg/min $100 \pm 29\%$

E számok azt mutatják, hogy igen jelentékeny eltérés van az egyes számítási módszerekkel kapott eredmények között. Ennek egyik okát az empirikus vagy félempirikus formulák korlátozott érvényességében lehet keresni, a másikat abban, hogy a független változók definíciója nem elég egyértelmű, ennélfogva konkrét esetben pontatlan számértékeket helyettesítenek be. *Pilpel* szerint jelenleg nem áll rendelkezésre olyan számítási mód, amely az iparban használatos heterogén anyagok többségére alkalmazható volna. Az alábbiakban ismertetem saját ezirányú munkámnak a kör alakú fenéknyílásokra vonatkozó eredményét, mert ezt alkalmasnak tartom arra, hogy a függőben levő kérdések tisztázásának kiindulópontját képezze.

A kiömlési törvény megfogalmazása

Eredetileg azt kerestem, hogy melyek azok a jól definiálható és ennélfogva egyértelműen mérhető szemcse-, illetve halmaztulajdonságok, amelyek — a folyadékok viszkozitásának, sűrűségének, felületi feszültségének analógiájára — a halmaz különféle áramlási állapotait meghatározzák. A viszkozitásmérésre gondolva, a fenéknyíláson történő szabad kiömlés látszott a legegyszerűbben előállítható és jól megismételhető olyan áramlásnak, melynek intenzitását a definiálandó tulajdonságok függvényében lehetett vizsgálni. A szemcsehalmazt alkotó egyes önálló szemcsék tulajdonságai analóg összefüggésben lehetnek a halmaz mechanikai viselkedésével, mint a molekulák nagysága és térbeli szerkezete az általuk alkotott összefüggő testek, közegek fiziko-kémiai tulajdonságaival. Más szóval az alkotóelemekről a halmazra lehet következtetni és viszont, ha a vonatkozó törvényeket ismerjük.

Egy sok önálló testből álló halmaz dinamikai viselkedését nehéz volna matematikailag pontosan és részletesen megfogalmazni, de körülményes volna az így nyert egzakt összefüggéseknek a gyakorlati alkalmazása is, ezért a technika számos területén a folyadék-analógiát szokták alkalmazni [2], ami a jelenségeknek folytonos függvényekkel való megközelítő leírását teszi lehetővé. Ehhez egyrészt az egyes szemcsék tulajdonságainak, másrészt a halmazban megnyilvánuló eredő tulajdonságoknak a megfogalmazására és mérési módszereire van szükség.

Az egyes szemcséket tekintve, az itteni szempontból a szemnagyság, a fajsúly, a szemcse alakja és felületi símasága érdekelt, a halmazokon pedig a szemcsetulajdonságok mértékének gyakorisági függvénye (pl. szemcsézeti összeggörbéje), e tulajdonságok térbeli eloszlása, az esetleges rendezettség, a halmaz sűrűsége (térfogatsúlya), mozgékonysága, belső súrlódási szöge stb. A halmaztulajdonságok megmérése a közepes szemcseminőség megállapítását jelenti. A mérés eredménye jó, ha más halmaztulajdonságok, folyamatok függvényparamétereként is közvetlenül felhasználható.

Olyan halmaztulajdonság, olyan halmazfolyamat alig van, amelyet egyetlen egyszerű szemcsetulajdonság határozna meg. Az összefüggésekben független változóként egyidejűleg többféle szemcsetulajdonság szerepel, amelyek lehetnek egyszerű méretek, alaptulajdonságok, de lehetnek ilyenekből összetett hasonlósági paraméterek is. Viszont egy bizonyos szemcsetulajdonság módosulása a halmaz viselkedését egyidejűleg többféle irányban változtatja meg.

Az összefüggést akkor könnyű megkeresni, ha a független változók és dimenziók száma a lehető legkisebb. Ezt a változók célszerű definíciója mellett a határesetekre való szorítkozás biztosítja. A halmaz kiömlésének vizsgálatát három szempontból végeztem határesetre nézve:

a) a kísérleti halmaz ideális, azaz szemcséi közt nincs kohéziós erőhatás (agglomeráció), vagy foglalatos kapcsolódás (összeakadás), csak nyomó- és súrlódási erőhatások;

b) a kiömlőnyílás méretéhez képest az anyagot tartalmazó edény aránylag nagy méretű, függőleges tengelyű, felül nyitott körhenger, melynek vékonyfalú, vízszintes helyzetű fenéklemezében központosan helyezkedik el a kiömlőnyílás;

* Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet, Budapest.

c) a kiömlőnyílás pontosan kör alakú, melynek az egyenlő területű, de különféle alakú síkidomok közül legrövidebb a kerülete és legnagyobb fokú a szimmetriája.

További feltételek:

d) a kiömlés az anyag önsúlyának hatására a környezettel szabadon közlekedő légtérbe történik;

e) a halmaz szemnagyság, alak, simaság szempontjából lehetőleg homogén és a térben egyenletesre kevert állapotú, fékező vagy dugulást okozó idegen anyagoktól, portól mentes.

A mérés azon a feltevésen alapszik, hogy a kiömlés állandósult és egyenletes folyamatként megy végbe, ennélfogva egyenlő időközökben egyenlő mennyiség áramlik át a nyíláson. Egy későbbi tanulmány be fogja mutatni, hogy ez a feltevés csak durva megközelítés, mert a folyamat kifejezetten hullámzó jellegű, a megfigyelési időtartam növelésével az eredmény szórása csökken. Ez magyarázza meg talán a *Pilpel* által közölt $\pm 29\%$ ingadozást is (rövid volt a mérési idő).

Folyadékok esetében a stacioner áramlási állapot fenntartásához a nyílás fölötti anyagoszlop magasságát állandó értéken kell tartani. Szemcsehalmaz kiömlésénél az oszlopmagasságnak a kiömlési intenzitásra gyakorolt befolyása *Pilpel* [1] szerint elhanyagolható. Saját előkísérleteim azt mutatták, hogy ∅ 15,5 cm edényben az oszlopmagasságnak 0—50 cm közötti változása 0—3,15 cm fenéknyíláson át történő halmazkiömlés intenzitását 1—2 százalékkal módosítja, amit a rövidebb idejű megfigyeléseknél fellépő szórás teljesen eltakarhat. Méretezési számításoknál tehát az oszlopmagasságot tényleg figyelmen kívül lehet hagyni, de tulajdonságmérésnél lehetőleg állandó anyagnívót kell tartani. Ugyanez vonatkozik az edény és kiömlőnyílás átmérőjének a viszonyára is.

Az előzőkben felsorolt kísérleti feltételek mellett a keresett összefüggésben eszköz-állandóként a lyukátmérő, a halmaz tulajdonságaként az időegység alatt kiömlő mennyiség, végül valamilyen átlagos szemcsejellemzők szerepelnek. A lyukátmérő egyszerű mechanikai műszerekkel megállapítható. Az időtartam mérése kézi működtetésű stopper-órával történhet, mert a kiömlesztési időtartam legalább 10 sec, de negyedóra is lehet. Megfontolást igényel a kiömlött mennyiség meghatározási módja, valamint a szemcse minőségének jellemzési módja.

A *Pilpel* [1] által felsorolt formulákban a kiömlött tömeg, ill. súly látható és a tömörnek képzelt szemcse fajsúlya. Felfogásom szerint helyesebb a kiömlött halmaztérfogatot mérni. Az egyes szemcsék ütközés és súrlódás által módosított szabadesésben vesznek részt, a kialakuló sebesség közvetlen módon egyáltalán nem függ a tömegüktől, fajsúlyuktól. A halmaz lineáris sebessége azonos az átlagos szemcsesebességgel, a kiömlött halmaztérfogat pedig egyenlő a sebességnek és a folyó sugár tényleges keresztmetszetének a szorzatával. A lineáris áramlási sebesség a sugárkeresztmetszetben pontról-pontra ismeretlen törvény szerint változik, egyszerű eszközökkel nem mérhető fel. A kísérlet befejeztével megmérhető a kiömlött anyag tömege vagy valamilyen egyezményes módszerrel megállapítható nyugalmi halmaztérfogata.

A kiömlési egyenletnek akkor várható a legegyszerűbb és legkifejezőbb alakja, ha a nyílásbeli tényleges sebesség képezi a függő változóját. Ehelyett első megközelítésként, a fellazulás elhanyagolásával, azt a halmaz-sűrűséget tételeztem fel a nyílásban, amely egy bizonyos standard öntési mód esetén nyugvó edényben keletkezik. A kísérletek során kiderült, hogy ez az önkényes eljárás több százaléknyi hibát okoz, amely azonban számítással kiküszöbölhető.

A szemcse mérvadó tulajdonságai közül legjelentősebb a nagysága, hiszen a kiömlés alapfeltétele az, hogy a szemcse átférjen a nyíláson és tapasztalat szerint legalább 3—5 szemnagyságnyi lyukbőség szükséges a folytonos kiömlés fenntartásához. A szemcse jellemzésére önként kínálkozik tehát valamilyen képzelt szemnagyság, amely a valódi szemnagyságnak az alak, szögletesség, simaság stb. által történő módosításával hozható létre, és amely aztán a kiömlési viselkedésben is érvényre jut. A valódi szemnagyság mérőszáma egyenlő nagyságú gömbökből vagy szabályos szögletes testekből álló halmaz esetében a jellemző hosszméret, pl. a gömb átmérője, a kocka oldalhossza. Ez az izometrikus alakú szemcsék nagyság szempontjából homogén (monodiszperz) halmazának az esete. A gyakorlatban szereplő anyagok szemcséi többnyire szabálytalan alakúak, egymáshoz általában csak tágabb értelemben véve hasonlók és nagyságuk is sokféle. A heterogenitásuk miatt valamilyen közepes (látszólagos) tulajdonság érvényesül az ilyen halmazok viselkedésénél. A kiömlési jelenségek vizsgálata szempontjából a 6-féle legegyszerűbb *geometriai* középérték közül [3] a D_{vn} jelűt tartom alkalmazandónak. Ez annak a képzelt gömbnek az átmérője, amelynek ugyanakkora a térfogata, mint az átlagos valódi szemcséé:

$$D_{vn} = \left(\frac{6 \Sigma V_1}{\pi N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

ahol ΣV_1 a reprezentatív minta N számú szemcséjének az együttes térfogata. Ez a méret független a szemcsék alakjától, meghatározása teljesen egyértelmű eredményre vezet, geometriai és mechanikai szempontból (pl. fajlagos szemcsefelület) határértéket képvisel.

A halmaz-kiömlés törvényét ezek után a következő alakban írom fel:

$$V = D_a^2 \frac{\pi}{4} u_m Z \qquad (1)$$

A megfigyelésekkel az u_m átlagos sebesség és a független változók közti összefüggést kellett megkeresni. A formula már tartalmazza azt a fenti feltevést, hogy a nyílásban ugyanakkora térfogatsúllyal áramlik az anyag, mint amekkorával a mennyiségmérő edényben nyugszik.

A kiömlési formula helyesbítése és kísérleti igazolása

A végleges méréseket ∅ 15,5×35 cm méretű nyitott, simafalú fehérbádog hengerben végeztem, melynek fenéklemezét ∅ 7 cm nyílással láttam el és erre fektettem központosan a mérőtárcsákat.

A fenék fölött 15 cm magasságban a hengerköpeny belső oldalán alkalmazott jelig engedtem lefogyni az anyagot, a teljes kiürüléssel kapcsolatos bizonytalanságok elkerülése végett. A mérőtárcsák is vékony lemezből készültek, hogy a nyílásnak mintegy csak éle legyen, ne képezzen tölcsért, illetve csövet. A tárcsák közepén az 1. táblázatban feltüntetett átmérőjű nyílások voltak.

1. táblázat

A mérőtárcsák adatai

D_a	4,144	3,090	2,522	1,990
Q	686,4	329,55	198,33	109,69
D_a	1,406	0,989	0,681	0,305
Q	46,025	19,095	7,514	1,009

Elsősorban a könnyen beszerezhető, változatos alakú és simaságú, de fajtánként meglehetősen egyenletes szemnagyságú mezőgazdasági terményekkel, magvakkal dolgoztam, mert nem lehetett előre tudni, hogy egy heterogén halmazban a szemnagyságnak D_{vn}-típusú középértéke egyúttal a kiömlési viselkedés szempontjából is középértéket jelent-e. A terményeknek hátránya csupán az, hogy sokszori használat közben megkopnak, térfogatsúlyuk megnő. Az anyagok közepes szemnagyságát a 2. táblázat mutatja; mennyiségük fajtánként kb. 5—10 liter, ami több százezernyi szemnek felel meg.

2. táblázat

Mezőgazdasági termények közepes szemnagysága

Megnevezés	D_{vn}
Bánkúti 1201. búza	0,363
Fertődi 293. búza	0,359
Hántolatlan köles	0,195
Fénymag (Phalaris canariensis)	0,223
Fehér mustármag	0,2055
Vegyes sárga homok	0,0243

Egy-egy mérés lefolyása a következő volt. A kiömlőnyílást alulról bedugott parafadugóval elzártam, az anyag egy részét a hengerbe öntöttem, a henger alá felfogóedényt tettem. Egyik kezemmel kihúztam a dugót és a másikkal megindítottam a stoppert. A kiömlött mennyiséget folyamatosan pótoltam a hengerben. Az anyag elfogyásakor, illetve az előirányzott idő elteltével a dugót hirtelen visszanyomtam és leolvastam az óra állását. Megmértem az alsó edénybe lefolyt anyag térfogatát. A 2. táblázat anyagaival nyílásonként 5—5 mérést végeztem, a megfigyelt térfogatok és idők összegéből kiszámítottam az időegység alatt átlagosan kifolyt térfogatot.

Számos egyéb anyaggal végzett előkísérletnek így kapott eredményét log-log-papíron a lyukátmérő függvényében ábrázolva azt tapasztaltam, hogy a mérési pontok anyagfajtánként egy-egy alulról homorú vonalat képeznek, melyek egy 2,5 kitevőjű parabolát ábrázoló egyeneshez konvergálnak. A konvergálás módja arra mutat, hogy a kiömlés egyenletében a szemnagyság és lyukbőség viszonya is szerepel valamilyen formában, mert a parabolától való elhajlás annál nagyobb mértékű, minél szűkebb a nyílás a szemnagysághoz viszonyítva. Kifolyás közben alulról nézve a nyílást, az 1. ábra szerinti kép látható. Egyrészt közvetlenül a nyílás fölött lazábban töltött tér van, mintegy boltozat-alatti üres tér — ez tisztán látszik, ha a folyás teljesen elakad — másrészt különösen a megnyúlt szemcséjű anyagok árama nem tölti ki teljesen a nyíláskeresztmetszetet, hanem a folyó sugár tőben annál vékonyabb, minél gorombább a szemcse a nyílásnagysághoz képest. Tartósabb megfigyelés azt mutatja ugyan, hogy a lyuk „partján" ülő, benyúló szemek is leesnek, cserélődnek, miközben a kifolyó sugár ide-oda vetődik, de a kiömlő mennyiség szempontjából ez közömbös. Mintha a hatásos keresztmetszetből le kellene vonni olyan külső gyűrű területét, melynek szélessége a szemnagysággal együtt nő. Végtelen nagy nyílásban ez a szűkítés elhanyagolható, a kiömlés pontosan a 2,5 kitevőjű parabolának megfelelően menne végbe.

Az említett, log-log-papíron megrajzolható 2,5 kitevőjű parabola úgy magyarázható, hogy végtelenül finom szemcséjű anyagnak az időegységben kiömlő térfogata arányos egyrészt a nyílásnak $D_a^2 \frac{\pi}{4}$ keresztmetszetével, másrészt a nyílásátmérő



1. ábra. Rozs kiömlése ∅ 2 cm nyíláson (a) (kb. 2× term. nagyság. Megvilágítás kb. 1/1000 sec, Elgatron villanólámpával.) Fénymag kiömlése ∅ 1,4 cm nyíláson (b) (kb. 3× term. nagyság. Megvilágítás kvarclámpával 1/50 sec ideig, ami kétszeri kb. 1/200 sec felvillanásnak felel meg, ezért a mozgásban levő szemcsék elmosódottak.)

négyzetgyökével változó lineáris áramlási sebességgel.

A sebesség az átmérővel növekszik, mert a hidraulikai sugár analógiájára csökken az „ellenállást" jelentő kerületnek a keresztmetszethez viszonyított hossza. Az átömlő mennyiség aránytalan növekedését ugyan a halmaz sűrűségének a növekedése is okozhatná, mégis a sebesség növekedése a valószínűbb vagy legalábbis domináló, hiszen a sűrűsödésnek igen közel fekvő felső határa van. Nagyon finom szemcséjű anyagokra nézve tehát

$$u_m = CD_a^{0,5} \text{ cm/sec} \qquad (2)$$

és a log-log grafikonról $D_a = 1$ helyen leolvasható, hogy $C = 25$ cm^{0,5}/sec.

Ez a sebességformula egyszerű integrálással levezethető abból az elképzelt feltételből, hogy a tengelytől R távolságban elterülő gyűrűben a sebesség

$$u = \sigma(R_a - R)^{0,5},$$

ahol σ = konst. és R_a a köralakú nyílás sugara. A helyi sebességet a hozzátartozó gyűrűterülettel szorozva, integrálva, a teljes keresztmetszettel elosztva, a közepes halmaz-sebesség:

$$u_m = \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma D_a^{0,5} = 0,4714\sigma D_a^{0,5}.$$

A kísérletileg talált érték:

$$u_m = 25 D_a^{0,5},$$

ebből

$$\sigma = \frac{25}{0,4713} = 53,0,$$

$$V = 25\frac{\pi}{4} D_a^{2,5} Z. \qquad (3)$$

Hasonlóképpen eljárva, A oldalhosszúságú négyzetre nézve

$$u_m = \frac{\sqrt{2}}{3}\sigma A^{0,5} = 25 A^{0,5}$$

$$V = 25 A^{2,5} Z. \qquad (4)$$

Egyenlő oldalú háromszögre, A oldalhosszal

$$u_m = 0,359\sigma A^{0,5} = 19,0 A^{0,5},$$

$$V = 0,433 A^2 \cdot 19,0 A^{0,5} Z = 8,25 A^{2,5} Z. \qquad (5)$$

A fentiekben feltételezett sebességeloszlás kísérleti igazolására nincs módszerem, csak a lehetőségét kívántam bemutatni.

Az elmondottak összhangban vannak egyes irodalmi adatokkal is. Már *Zenkov* [4] megemlítette, hogy „darabos" anyagnál a nyílás méretéből le kell vonni az átlagos szemcseméretet. Tapasztalta a kiömlési lineáris sebességnek a lyukméret négyzetgyökével való arányosságát is. A *Pilpel* [1] által közölt Franklin és Johanson-féle képletben 2,93 kitevője van a lyukátmérőnek, a Rose és Tanaka-féle formulában pedig 2,5. *Brown* és *Richards* [5] azt találták, hogy az időegységben áteső szemek száma a lyuk szélétől való távolság négyzetgyökével arányos. *Wöhlbier* és *Reisner* [6] áttekintő tanulmányának grafikonjáról lemérve, az átmérő kitevője kb. 2,7 volna.

Ha a szemnagyság nem elhanyagolhatóan kicsi a lyukbőséghez képest, a szemléletnek megfelelően kisebb lyukátmérőt kell számításba venni. Feltételeztem, hogy ez a szűkülés a keresztmetszet és az átlagos lineáris sebesség szempontjából egyaránt $D_a - pD_{vn}$ alakban érvényesül, ahol $p > 1$ a szemcse tulajdonságaitól függő, a szemcse nagyságától és a lyukbőségtől független anyagjellemző volna. Az eredetileg feltételezett (1) egyenlet a (2) felhasználásával most már így írható fel:

$$V = (D_a - pD_{vn})^2 \frac{\pi}{4} \cdot 25 (D_a - pD_{vn})^{0,5} Z,$$

$$V = 25\frac{\pi}{4}(D_a - pD_{vn})^{2,5} Z, \qquad (6)$$

vagy

$$V = 25\frac{\pi}{4} D_a^{2,5}\left(1 - p\frac{D_{vn}}{D_a}\right)^{2,5} Z = Q\zeta Z. \qquad (7)$$

Itt $Q = 25\frac{\pi}{4} D_a^{2,5}$ a nyílásállandó és

$$\zeta = \left(1 - p\frac{D_{vn}}{D_a}\right)^{2,5} = \frac{V}{QZ}$$

a szűkítési tényező.

A mérésekből ezt a szűkítési tényezőt kapjuk meg és ebből az

$$1 - \zeta^{0,4} = p\frac{D_{vn}}{D_a} \qquad (8)$$

egyenletnek megfelelő pontokat lehet a $\frac{D_{vn}}{D_a}$ függvényében felrajzolni. Ha a feltevések és megfigyelések helyesek, ezek a pontok a koordinátarendszer kezdőpontján átmenő egyenest alkotnak, melynek iránytangense p = const. Ez a körülmény nagyon megkönnyíti a sokféle okból szóródó kísérleti eredmények pontjainak kiegyenlítő egyenessel való összekötését. A 2. táblázat anyagaival kapott mérési eredmények (3. táblázat) ilyen feldolgozását mutatja a 2. ábra. Ez nem felel meg pontosan a várakozásnak. Kiegyenlítő egyenesek húzhatók ugyan, de ezek nem a rendszer kezdőpontján átmenő sugarak, hanem $x \gtrless 0$ távolságban metszik az ordináta-tengelyt, emiatt sem helyzetük, sem lejtésük nem felel meg a valóságnak. Arra gondoltam, hogy a térfogatmérő edényben mégsem pontosan ugyanolyan halmaz-sűrűség uralkodott, mint a nyílásban, emiatt hibás ζ-eredményt kaptam. Ha ez a feltevés helyes, akkor valamilyen ξ korrekciós faktorral szorozni kell a mért V_1 térfogatot, hogy a helyes térfogatot és szűkítési tényezőt kapjuk:

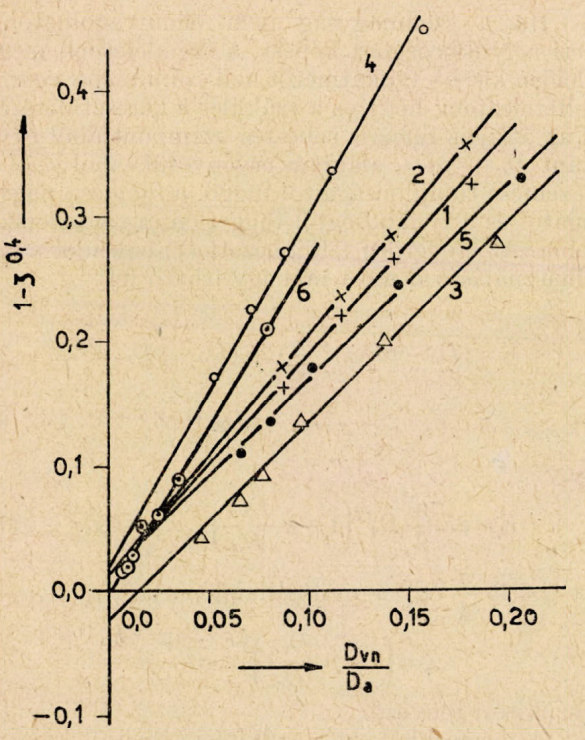
$$V = Q\zeta Z = \xi V_1 = \xi Q \zeta_1 Z$$

azaz $\zeta = \xi\zeta_1$.

3. táblázat

Mérési eredmények

Vizsgált anyag	x	ξ	p_1	p
Bánkúti 1201.	0,013	1,04	1,72	1,74
Fertődi 293.	0,013	1,04	1,913	1,94
Köles	—0,024	0,942	1,565	1,525
Fénymag	0,0175	1,045	2,825	2,875
Mustármag ...	0,013	1,04	1,555	1,578
Vegyes homok	—0,006	0,985	2,71	2,70



2. ábra. Kiegyenlítő egyenesek
1 Bánkúti 1201. búza, Triticum aestivum L.; *2* Fertődi 293. búza, Triticum aestivum L.; *3* hántolatlan köles, Panicum miliaceum L.; *4* fénymag, polyvacsuk, Phalaris canariensis L.; *5* fehér mustármag, Sinapis alba L.; *6* vegyes sárga homok

Ez az összefüggés a kísérleti egyenesek egyenletéből tényleg le is vezethető és azt kapjuk, hogy

$$\xi = \frac{1}{(1-x)^{2,5}} \quad \text{és} \quad p = \frac{p_1}{1-x},$$

ahol p_1 a kísérleti egyenes iránytangense. A számítások eredményét a 3. táblázat mutatja. Eszerint az alkalmazott térfogatmérési módszer 4—4,5 százalékkal kevesebbet, illetve 1,5—5,8 százalékkal többet mutatott annál, ami feltevésem szerint a nyíláson átáramlott. A p anyagjellemző számértékében ezáltal elkövetett hiba 0,6—2,4% lett volna, de a leírt korrekciós módszer által ez is kiküszöbölődött. Műszaki tervezés céljára tehát egyetlen egy nyílással végzett kellő számú, illetve tartamú mérés használható p-értéket szolgáltathat. *Ezért a (3), illetve (4) alapegyenletet igazoltnak tekintem.*

Alkalmazási lehetőségek

A (6) vagy (7) alapegyenlet 5 változót tartalmaz, ezek bármelyikére megoldható, kísérleti meghatározására felhasználható, ha a többi négynek a számértéke ismeretes. Ezek közül a vegyiparban a kiömlő mennyiségnek és a szemcse minőségi jellemzőjének a meghatározására lehet szükség. Klasszikus alkalmazási példa a homokóra. Előfordulhat az is, hogy bonyolultabb alakú vagy nehezen mérhető nyílásnak a mérvadó méretét kell megállapítani kiömlesztés útján (nyílás-kalibrálás).

A szemcse p-állandója részletes analízist igényel. Ismerete megkönnyítheti a munkát olyan területeken, ahol a szemcsealaknak a gömbtől való eltérése fontos parameter, de egyéb mérési módja nincs, illetve körülményes, pl. a fluidizációnál, szétkeveredési kérdéseknél, szemcseréteg szűrési ellenállásának vizsgálatánál (permeametria), szemcsesugaras gázkompressziónál (por-elszívás) stb. A kiömlő mennyiség számítására példa a következő. Egy gyártási folyamatba kristályos nátrium-tioszulfátot kell adagolni, az elején kb. 30 g/sec, a végén kb. 3000 g/sec ütemben. Az anyagból kb. 1,5 kg nagyságú reprezentatív minta áll rendelkezésre. Ezen megállapítható, hogy térfogatsúly a $h = 1{,}1$ g/ml. Méretezendő a tárolóbunker alján felszerelt tolózár.

Minthogy a szabályozási igény miatt általában a tárolóbunker leeresztőnyílásának csak tört része vesz részt az anyagáramlásban, vagyis a nyílás körül nyugvó anyag helyezkedik el, a szerkezet fenéknyílásnak tekinthető. (Tölcsérből nagyobb lenne a kifolyási sebesség.) A tág szabályozási határok miatt olyan tolózárat célszerű választani, amelynek éle egyenlő oldalú háromszög alakú nyílást tesz szabaddá, miközben e nyílás csúcsától (nulla nyitás) a szemben levő oldaláig (legnagyobb nyitás) elmozdul. Az ilyen nyílás szabad keresztmetszete a tolózár elmozdulásának négyzetével változik, miközben a nyílás mindig hasonló alakú marad. Becslésképpen az (5) formulát lehet felhasználni, melyben a véges szemcsenagyság miatt az A oldalméret valahogyan korrigálandó. A pD_{vn}-értéket nem szükséges anyagjellemzőre és szemnagyságra felbontani, hanem kiömlesztési kísérlettel mindjárt a pD_{vn} fiktív szemnagyságot lehet meghatározni; t.i. a (6) egyenletből:

$$pD_{vn} = D_a - \left(\frac{4V}{25\pi Z}\right)^{0,4}.$$

A szükséges legkisebb teljesítménynek megfelelő vagy ennél kisebb kör alakú nyílással célszerű ezt a mérést elvégezni; próbálgatással megfelelt a rendelkezésre álló ∅ 0,989 cm lyuk, ∅ 10 cm hengerbe helyezve. Három mérés átlagaként

$$pD_{vn} = 0{,}989 - \left(\frac{4 \cdot 1910}{25\pi \cdot 180}\right)^{0,4} =$$

$$= 0{,}989 - 0{,}781 = 0{,}208 \text{ cm}$$

adódott. A szemnagyság miatt végzendő méretkorrekcióra nézve, a (6) előtti formulát tartva szem előtt, mérlegelni kell, hogy a minden irányban szimmetrikus környílástól eltérően nem kell-e a háromszög-nyílásnál külön a keresztmetszetet és külön a sebességet korrigálni. Erre nézve még nincs elegendő kísérleti támpont, de van annak a feltevésnek realitása, hogy a sebesség szempontjából a legrövidebb átboltozható távolság legyen a mérvadó. Ez háromszögnél az $M = 0{,}866A$ magasság, végtelen hosszú keskeny résnek pedig a szélessége. Ezen az alapon és a nyílásban 5% fellazulással számolva a legkisebb szükséges nyílás oldalhossza így számítható:

$$\frac{V}{Z} = \frac{30}{0{,}95 \cdot 1{,}1} = 28{,}7 \text{ cm}^3/\text{sec},$$

fenti módosítással a formula

$$\frac{V}{Z} = 8{,}25(A - 0{,}208)^2(0\,866\,A - 0.208)^{0,5} = 28{,}7.$$

Ez csak sorbafejtéssel rendezhető és elhanyagolással is olyan egyenletre vezet, amelyben A kitevői 2,5, 1,5 és 0,5. Ezért könnyebb a méretet módosítás nélküli formulából kiszámítani és a hibát ellenőrizni:

$$28{,}7 = 8{,}25(A - 0{,}208)^{2{,}5},$$

$$A = \left(\frac{28{,}7}{8{,}25}\right)^{0{,}4} + 0{,}208 = 1{,}645 + 0{,}208 = 1{,}853 \text{ cm}.$$

A módosított képlet szerint e nyíláson átfolyó mennyiség:

$$\frac{V}{Z} = 8{,}25(1{,}853 - 0{,}208)^2(0{,}866 \cdot 1{,}853 - 0{,}208)^{0{,}5}$$

$$\frac{V}{Z} = 8{,}25 \cdot 2{,}71 \cdot 1{,}18 = 26{,}35 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

azaz 27,5 g/sec.

A hiba a kitűzött 30 g/sec értékhez képest —8,3%, ami a tolózár nyitásával könnyen kompenzálható. A nagyobbik nyitásnál a szemcsenagyság szerepe már alárendelt. Az eredeti formulával számolva:

$$A = \left(\frac{2870}{8{,}25}\right)^{0{,}4} + 0{,}208 = 10{,}37 + 0{,}208 = 10{,}58 \text{ cm}.$$

Kísérleti ellenőrzés $A = 1{,}84$ cm háromszögű nyílással három mérés átlagában 27,6 g/sec teljesítményt adott, a módosított formula pedig 27,1 g/sec-ra vezet. Az egyezés jó, a megközelítési eljárás használható.

JELÖLÉSEK

A a nyílás-idom oldalhossza, cm
C sebesség-állandó kör alakú fenéknyílásban, $\text{cm}^{0,5}/\text{sec}$
D_a a kör alakú nyílás átmérője, cm
D_{vn} a szemcsével egyenlő térfogatú gömb átmérője, cm
h a halmaz nyugalmi térfogatsúlya, g/cm^3
N darabszám
p a kiömlési anyagállandó fenéknyílásban
π a Ludolf-féle szám
Q a nyílás-állandó, cm^3/sec
R a köridom sugara, cm
σ általános sebesség-állandó, $\text{cm}^{0,5}/\text{sec}$
u_m átlagos lineáris halmaz-sebesség a nyílásban, cm/sec
V a kiömlött halmaz térfogata, cm^3
V_1 egy szemcse térfogata; korrigálatlan halmaztérfogat, cm^3
x metszék az ordináta-tengelyen
Z a kiömlés időtartama, sec
ζ szűkítési tényező
ξ korrekciós faktor

IRODALOM

[1] *Pilpel, N.:* Chemical and Process Engineering. *46*, 167. (1965).
[2] *Kézdi Á.:* A talajfizikai kutatás újabb eredményei. Budapest, Mérnöki Továbbképző Intézet, 1965.
[3] *Feldler, G.:* Malomipar és Terménytárolás. *9*, 57 (1962).
[4] *Zenkov, R. L.:* Mehanyika naszüpnüh gruzov. Moszkva, Masgiz, 1952. 168. és 206. p.
[5] *Brown—Richards:* Transactions of the Institute of Chemical Engineers. *38*, 243 (1960).
[6] *Wöhlbier—Reisner:* Fördern und Heben. *13*, 406 (1963).

РЕЗЮМЕ

Объем истекающей за единицу времени гомогенной насыпи является пропорциональным 2,5-ой степени диаметра отверстия, а также коэффициенту уменьшения, зависящему от отношения размера зерен к диаметру отверстия. При помощи эксперимента истечения можно получить параметр, характеризующий форму и шероховатость гранул. Приведен пример применения из тематики дозирования и регулирования.

SUMMARY

The volume of homogeneous particle batches flowing out during a unit of time is proportional to the 2,5th power of the hole diameter, further to a restricting coefficient which, on the other hand, is a function of the proportion of particle size to hole diameter. Flow experiments result in a parameter characterizing the shape and roughness of the particle. The practical example is taken from the field of batching-control.

Lapunk példányonként is megvásárolható:

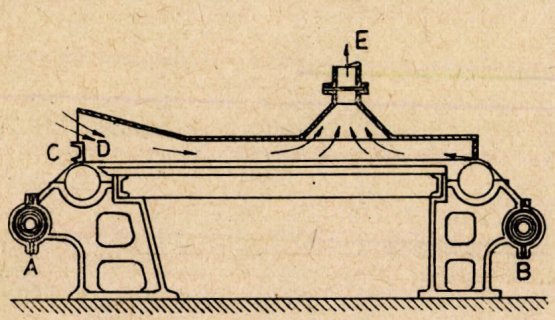
V., Váci utca 10. és az
V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

HÍRLAP-BOLTOKBAN

Korszerű oldószervisszanyerés

NÉMETH JENŐ*

Bármilyen technológiai folyamatot vizsgálunk, ahol oldószer kerül felhasználásra, a munkafolyamat különböző fázisaiban tapasztalható oldószerveszteség. Így pl. az oldószernek tartályból való lecsapolásakor, különböző készülékekbe való betöltésekor és ürítéskor, a szállítás vagy tárolás folyamán — ha nagyon híg koncentrációban is — de veszteséget jelent az oldószer párolgása. Ahhoz, hogy a gazdaságos visszanyeréshez megfelelő nagyobb koncentrációban jelentkezzen a technológiai műveletek során az oldószergőz, az egyes készülékeket zártan kell elkészíteni, vagy koncentrált jellegű elszívást kell alkalmaznunk. A vegyipari gépgyártás jelenlegi fejlettsége mellett is komoly gyártási követelményként jelentkezik a forgó vagy mozgó mechanizmussal ellátott berendezések zárt, hermetikus kialakítása. A koncentrált jellegű elszívás (1. ábra) készülék-szerkesztés



1. ábra. Fóliakenőgép elszívással

szempontjából egyszerűbb, de műveleti szempontból már hátrányai is vannak. Így pl. az intenzívebb légáramlás miatt az *E* nyíláson erősen hígított oldószer lép ki. Az 1. ábra szerinti szövet vagy folia kenőgép működésekor az anyagnak *ACDB* irányba való mozgása közben a párolgás fokozottabban jelentkezik, mintha a levegő a szalag felett állna. Előnye azonban ennek a megoldásnak, hogy az oldószergőzt tartalmazó gázelegyet csővezetéken egyszerű eljuttatni az oldószervisszanyerő készülékhez. Az alkalmazott oldószervisszanyerés nagymértékben függ az elszívás módjától és a hígítottság mértékétől. (Oldószergőz koncentráción általában a vivőgáz köbméterében jelenlevő oldószergőzt értjük grammokban.)

Miután az oldószergőz visszanyerés fázisváltozással egybekötött művelet, kézenfekvő, hogy az oldószervisszanyerő műveletek legegyszerűbben különböző kondenzációs eljárásokkal vihetők végbe. Eközben a hőelvonás különböző hőt elnyelő természetes folyamatokkal kapcsolható össze vagy a nyomásváltoztatással idézhetünk elő részleges vagy teljes kondenzációt.

Oldószergőzt kondenzáltatni levegőből vagy egyéb vivőgázból a telítettségi görbének megfelelően csak a kezdeti és végső hőmérsékleti értékekkel jellemzett mennyiségben lehet. Pl. aceton—levegő elegyből, amely 50°C-on 1800 g acetont tartalmaz m^3-enként, 20°C-ra való hűtéssel csak 1215 g/m^3 kondenzálható, mert 20°C-on az aceton telítettségi értéke még 585 g/m^3. Ha a hűtést tovább folytatjuk 0°C-ig, úgy további 345 g/m^3 kondenzálható, de a 0°C-os levegőben még mindig 240 g aceton marad m^3-ként kondenzálatlan. Tehát kondenzációval az oldószervisszanyerés százalékban kifejezve csak 67%, ill. 86% a 20°C-os, ill. 0°C-os hűtésnek megfelelően.

Azt a gőzmennyiséget, amelyet kondenzációs eljárásokkal nem lehet visszanyerni, mosással, vagy adszorpcióval lehet kivonni. Ezek szerint három féle oldószervisszanyerő műveletről beszélhetünk:

1. *kondenzáció* hűtéssel vagy nyomásváltoztatással,
2. *abszorpció* vagy mosás,
3. *adszorpció*.

A három számításba jöhető oldószervisszanyerő művelet kiválasztásának szempontjai — mint említettük — az oldószergőz koncentrációjától, a feldolgozandó gázelegy mennyiségétől, a kivonandó anyag tulajdonságaitól és egyéb gazdasági körülménytől (beruházási érték, energiaköltségek, üzemeltetési költség stb.) függenek.

Kondenzáció hűtéssel vagy nyomásváltozással

Ipari folyamatoknál általában követelmény a tartós üzemvitel. Ezért nem elegendő egyszer érintkezésbe hozni a hőelvonó közeget az oldószergőzökkel, hanem — célszerűen körfolyamat megvalósításával — a műveletet folyamatos üzeművé kell tenni. Hőcserélő berendezések példájára a hűtéssel megvalósítható oldószervisszanyerés legegyszerűbb kiviteli módja a közvetett hűtés alkalmazása csőkötegekkel, bordáscsövekkel, lecsurgó hűtővel stb. A hőelvonó közeg lehet ipari víz, hűtött sóoldat, vagy egyéb alacsony forráspontú ipari hűtőközeg. A folyadékoldali hőátvitelt a keringetési sebességgel megfelelő nagyságúra lehet beállítani. Probléma a gázoldali hőátvitelnél jelentkezik. Gázok hőátviteli tényezője közismerten alacsony érték (2... 40 kcal/m^2 h °C), amit a hűtőfelületre lerakodó jég, vagy lecsapódó kondenz filmréteg még tovább ront. Éppen ezért találkozunk olyan próbálkozásokkal, amelyek az oldószergőzt közvetlenül hűtik azáltal, hogy hűtőfolyadék-permeten vezetik át.

Az intenzív hűtés elterjedtebb gyakorlati módszerei

a) az előzetesen komprimált gázok adiabatikus vagy izoentropikus expanziója dugattyús, forgólapátos, vagy turbinás gépben és

b) az előzetesen komprimált gázok izoentalpikus expanziója fojtással.

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet

Az expanziót előidéző gépszerkezet külső munkát végez a gáz belsőenergia csökkenésének arányában. A belső energia csökkenés pedig hőmérsékletcsökkenést okoz. Politropikus folyamatoknál az expanzió után a gáz hőmérséklete

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad °K$$

ahol P_1 és P_2 az expanzió előtti és utáni hőmérsékletekhez tartozó nyomásértékek, míg n a politrop hatványkitevője.

A gáz differenciális hűtőhatása a hőmérséklet nyomás szerinti differenciálhányadosaként fejezhető ki. Izoentropikus folyamatra

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$$

Reális gázoknál a gázrészecskék kölcsönös vonzása valamivel megnöveli az ideális gázok izoentropikus hatását. Csökkenő hőmérséklettel és tetszőleges nyomásnál az α_s szintén csökken. A kritikus nyomás felett α_s ugyancsak csökken. Tehát reális gázok hűtőhatása kifejezhető, mint a belső energia átalakulása munkává az α_{pdv} külső és α_u belső erőkkel szemben:

$$\alpha_s = (\alpha_{pdv})_s + (\alpha_u)_s$$

200 ata és 300 °K esetén a belső erők okozta hűtő hatás 30%-os, 100°K-nál és kis nyomások esetén a hűtőhatás 99%-os.

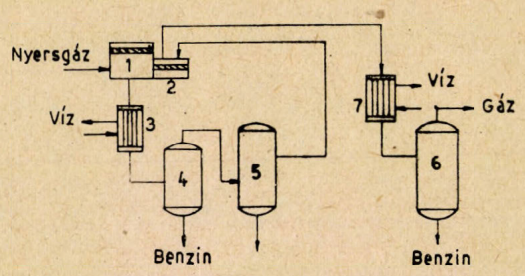
Levegőnek és egyéb gázoknak, valamint gőzöknek a kitágulásakor elérhető hűtőhatást a vonatkozó szakirodalom tartalmazza [1, 2].

A fojtás, vagy Joule—Thomson-hatás gázoknak vagy folyadékoknak gyors nyomáscsökkenése adiabatikusnak tekinthető, tehát külső hőcsere nélkül megy végbe. A fojtásnál az entalpia nem változik, de ez a folyamat nem izoentropikus, mert az entrópia növekszik. A nem megfordíthatósága ennek a folyamatnak abban van, hogy a gáz belső energiája nem külső munkavégzésre fordítódik, hanem a diafragma, szelep, csap szűk nyílásán fellépő erőteljes súrlódás legyőzésére. Ideális gázok fojtása nem jelent hőmérsékletváltozást. Reális gázok kitágulásakor a térfogatenergia változása pozitív és negatív is lehet. A $\Delta(pv)$ negatív értéke arra utal, hogy a térfogatenergia csökkentésére külső mechanikai munkát kell fordítani. Ez a munka hővé alakul, vagyis a gáz felmelegszik. Pozitív $\Delta(pv)$ értékeknél a térfogatenergia változása a gáz belső energiájából fedeződik, vagyis a gáz lehül.

Azokat a pontokat, ahol a gáz Joule—Thomson-hatása előjelet vált, Boyle-féle pontoknak nevezzük és értékei a vonatkozó szakirodalomban megtalálhatók [3].

Ha 50°C-os gázból indulunk ki, akkor 20 ata-hoz 0,18°/ata Joule—Thomson-tényező tartozik, míg 100 ata-hoz 0,13°/ata.

Tájékoztató üzemköltségként 1 tonna oldószer visszanyerése 2000—3500 Ft-ra becsülhető, miközben a kiindulási gáz koncentrációja 20 g/m³. Az üzemköltségek növekedése várható a kiindulási gáz koncentrációjának csökkenésekor. Hűtőberendezések katalógus-adatai 300—500 kcal-t jelölnek meg, mint 1 kW-tal elvonható hőmennyiséget. Előnye a hűtéses oldószervisszanyerésnek, hogy tisztán, további utókezelés nélkül kapható vissza az oldószer. Hátránya egyrészt költségessége, másrészt a részleges visszanyerési lehetősége.



2. ábra. Kétlépcsős benzinvisszanyerő üzem
1 a kompresszor első fokozata; *2* a kompresszor második fokozata; *3* és *7* hűtő kondenzátor; *4* és *6* kis- és nagynyomású benzinleválasztó; *5* puffertartály

Nemcsak kompressziót követő hűtéssel, vagy fojtással lehet oldószert visszanyerni, hanem kompresszió alkalmazásával is. Ez utóbbi módszer lényege abban van, hogy gázok összenyomásakor az illékony komponensek (pl. benzinek) parciális nyomása a telítettségi nyomást eléri, kondenzálódnak. Minél nagyobb a nyomás, annál nagyobb mérvű az illékony komponensek kondenzálódása. A gyakorlatban — főleg földgáz tisztításakor — az alkalmazott kompresszió 50 at is lehet. Természetesen még ennél a nyomásnál is visszamarad az illékony gáz egy része, amit további, szorpciós művelettel lehet visszanyerni. Mivel a kompresszió során a fal hőmérséklete nagy mértékben megnő a kompresszió arányában, a gyakorlatban általában egy-egy lépcsőben csak 6—8 ata nyomáskülönbséget állítunk elő. Egy kétlépcsős benzin visszanyerő üzem kapcsolási vázlata látható a 2. ábrán. Ez a módszer elsősorban akkor jöhet számításba, ha az oldószergőzt tartalmazó gázt (pl. földgázt) eredetileg, külön kompresszió nélkül is nagy kiinduló nyomással tudjuk feldolgozni. Így működnek pl. az Egyesült Államokban gazolin-visszanyerő üzemek. Benzintelítésnél a gázelegy ajánlatos minimális koncentrációértéke egyenlő vagy nagyobb, mint 150 g/m³.

Az egyes komponensek megoszlása a gázban és a folyadékban az ún. *megoszlási hányadossal* fejezhető ki:

$$K = \frac{Y}{X} = \frac{p_0}{P}$$

ahol X és Y a komponens móltörtje a folyadékban és a gázban, p_0 a gőztenzió, P a rendszer össznyomása. A kompresszió számításához a következő alapösszefüggést használhatjuk

$$X = \frac{X_0}{K + (1-K)L}$$

ahol X_0 a kiindulási mólkoncentráció, L a kompresszióval visszanyert oldószer mólkoncentrációja.

Abszorpció

A hőmérséklet és nyomásviszonyok nagyon gyakran egyedül is mérvadók lehetnek az előzőkben említett három oldószervisszanyerő műve-

let kiválasztásánál. Ha a mélyhűtés vagy a nagy nyomáskülönbségek alkalmazása elkerülendő, abszorpcióval lehet az oldószergőzt kivonni a gázból (olyan mosófolyadékkal, amelyben az oldószer jól oldódik). Az abszorpcióval való kinyerés mértéke, vagy a mosófolyadék telítettsége általában követi a Henry-féle összefüggést, vagyis a folyadékoldali koncentráció a gőzoldali koncentrációval arányos. A mosófolyadék telítettsége csökkenő koncentrációval szintén csökken. Ezenkívül a Henry-féle összefüggés állandója erősen függ a hőmérséklettől. Pl. 15°C hőmérséklet emelkedéssel mintegy a felére csökken. Fentieknek megfelelően a mosás, vagy abszorpciós oldószervisszanyerés — hasonlóan a hűtéshez — elsősorban akkor jöhet számításba, ha a tisztítandó gázelegy oldószerkoncentrációja nagy. Híg gázelegyek tisztítására — kizárásos módszerrel — mint egyedül alkalmazható és jelenleg ismert oldószervisszanyerő művelet az adszorpció vehető figyelembe.

Adszorpció

Az adszorpció művelete szelektív, hasonlóan az abszorpcióhoz. A felületi erők, amelyek az adszorbátumot az adszorbens felületén megkötik, lehetnek fizikaiak, vagy kémiai jellegűek. Ez utóbbi esetben kemoszorpció esetén az adszorbátum a cseppfolyós halmazállapot tulajdonságaival rendelkezik. Mivel az adszorbens felületén megkötött adszorbátum térfogata nagyon kicsi, azt mondhatjuk, hogy az adszorpció egyenértékű a néhányezer atmoszférás kompressziós-kondenzációs művelettel.

Az adszorpciót — hasonlóan más vegyipari művelethez — statikailag és kinetikailag kell vizsgálnunk, hogy a méretezéshez szükséges alapösszefüggéseket le tudjuk vezetni. Az átadási (diffuziós) folyamat határesetét jelentő egyensúlyi, vagy statikus telítettség adott gáz — adszorbens esetén csak a nyomás és a hőmérséklet függvénye

$$a = f(p, t)$$

Az izoterma, illetve izobár egyenletek azonban nem adnak választ arra a kérdésre, hogyan változik a telítődés mértéke az időben. Nyilvánvaló, hogy dinamikus viszonyok között az áttörési pontban a réteg telítettsége elmarad az egyensúlyitól. Az eltérés számításához ismernünk kell az áttörési pont eléréséhez szükséges időt és az áttörési görbe alakját. Általános esetben ez a számítás az instacionáris állapot és az adszorpciót befolyásoló tényezők nagy száma miatt nagyon bonyolult. Tisztán matematikai megoldást is csak néhány speciális esetre ismerünk.

Oldószerek adszorpciós visszanyeréséhez általában aktívszenet használunk és csak ritkábban egyéb adszorbenst, mint pl. szilikagélt, vagy molekulaszitákat. Az adszorbensek kapilláris szerkezetük következtében egészen híg gáz esetén is képesek az oldószergőzt teljesen megkötni és a rendszer jellegétől függően 10...50%-os telítettséget elérni.

Az adszorpció függése a hőmérséklettől kevésbé zavaró, mint az abszorpciónál. Pl. az üzemeltetési hőmérséklet 10°-os változása 20°C-ról 30°C-ra az előnyösebb alacsonyabb hőmérsékletű 20°C-on mért telítettségnek csak mintegy 10%-os csökkenését eredményezi.

A tisztítandó gázelegy koncentrációjának változása másféleképpen befolyásolja az adszorbensek telítődését adszorpciós oldószer visszanyerésnél, mint ahogyan az a kondenzálásnál, vagy az abszorpciónál tapasztalható. Így pl. benzolnak levegőből való kinyerése 20°C-on a következő telítettségű értékeket adta [4].

0,1	1	10	100 g/m³ koncentrációnál
10	18	34	50%

jellemzően finom kapillár szerkezetű aktívszénen és

8	15,5	30	58%

jellemzően nagyméretű kapillárisokkal rendelkező aktívszénen.

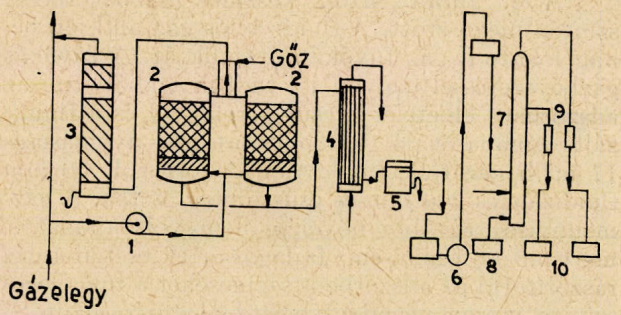
Az a tény, hogy szerves oldószergőzöket az aktívszenek egészen kis gázoldali koncentráció esetén aránylag nagy telítettséggel képesek elnyelni, megengedi az oldószert felhasználó berendezések nagymennyiségű levegővel való szellőztetését. Ez viszont az üzem biztonságtechnikai körülményeit javítja. A nagy légcsere miatt az egészségügyi szempontból előírt alsó küszöbérték és az alsó robbanási határérték alatt lehet dolgozni.

Magyarországon gazolin, benzin, benzol, toluol, etilén, naftalin, triklór-etilén, tetraklór-etilén, szén-diszulfid, valamint kén-hidrogén visszanyerésére szolgáló adszorpciós berendezések üzemelnek. A vegyipari üzemek nagy részében azonban még jelentős az oldószerveszteség oldószer visszanyerő készülékek hiányában. Így pl. a három budapesti gyógyszergyárban hozzávetőlegesen évi 10 000 t oldószer távozik a levegőbe. Ha ennek az oldószerveszteségnek csak a 30%-át tekintjük adszorpcióval visszanyerhetőnek és az oldószerek új árát 4000—10 000 Ft-ra becsüljük tonnánként, a visszanyerés önköltségét pedig 1000—3000 Ft-ra, úgy tonnánként 3000—7000 Ft nyereséggel számolhatunk. Vagyis az adszorpcióval viszanyerhető évi 3000 tonna csak a három gyógyszergyár esetén évi 9—21 millió forint hasznot jelentene.

A Szovjetunióban már felismerték az oldószervisszanyerő adszorpciós készülékek nagy rentabilitását. *Nyikolajevszkij* szerint [5] az adszorpciós készülékek megtérülési ideje a Szovjetunióban 2—5 év. A Szovjetunió 7 éves terve évi 50 millió rubel megtakarítást irányoz elő alkoholok, éterek, aceton, benzin stb. adszorpciós visszanyerésére.

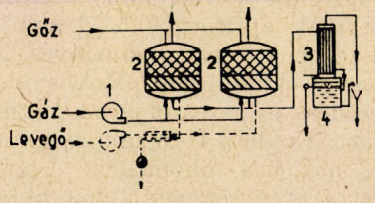
Európában elsősorban a Bayer- és a Lurgi-féle ún. *Supersorbon* és *Benzorbon* típusú adszorpciós üzemek működnek (l. a 3. és 4. ábrát). A teljesítményükre jellemző példa a becktoni extrakciós üzem benzol-visszanyerő készüléke Angliában, amely naponta 2 millió m³ gázt tisztít. Vagy egy másik adat: angol cég 1 millió m³/h CS_2 tisztítására alkalmas adszorpciós berendezést állított fel a balakovói műszálkombinátban. A 3 tányéros folyamatos üzemű fluidizációs adszorber átmérője 16 m, szerkezeti magassága 50 m.

Az Egyesült Államokban 1957-ben adszorpcióval közel 1 millió tonnát nyertek vissza évente.



3. ábra. Szuperszorbon-típusú kéttestes adszorber kapcsolási vázlata

1 és *6* ventillátor; *2* adszorberek; *3* mosó; *4* és *9* kondenzátor; *5* szétválasztó edény; *7* desztilláló oszlop; *8* és *10* szedőedények



4. ábra. Benzorbon-típusú kéttestes adszorber kapcsolási vázlata

1 ventillátor; *2* adszorberek; *3* kondenzátor; *4* szétválasztó edény

Csak acetonból ez évi 50 millió dollárt jelentett. Az amerikai adszorpciós üzemek rohamos fejlődésére jellemző, hogy 1949-ben az évi össz-megtakarítás aktívszenes adszorpcióval 75 millió dollár volt [6].

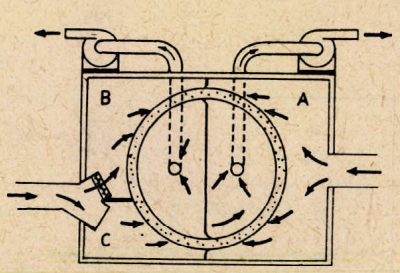
Az adszorpciós oldószervisszanyerő készülékek üzemeltetési tényezői a készülék típusának s az üzemelés helyének függvényében változók (l. 1. táblázat). Az elektromos energiaszükséglet csökkenő gázkoncentrációval emelkedik. Ha az oldószergőz-koncentráció kisebb, mint 5 g/m³, a villamosenergia-szükséglet meghaladhatja az 1000 kWh-t. Az adszorpciót követő deszorpcióhoz szerves oldószergőzök esetén általában vízgőzt használnak. A hűtővízszükséglet 1 tonna oldószerre vonatkozóan 6000—7000 m³, ha a desztilláció hűtővízszükségletét is számításba vesszük. A tartós üzemmenet során csak a porlódásból eredő aktívszén veszteséget kell figyelembe venni. Ha a tisztítandó gázban kénszármazékok vagy gyantaféleségek is előfordulnak, amelyek az adszorbens pórusszerkezetét eltömik lerakódásukkal, illetve polimerizációjukkal, úgy az adszorbensszükséglet lényegesen megnő.

1. táblázat

Adszorpciós oldószervisszanyerő készülékek üzemeltetési tényezői

Fajlagos üzemeltetési tényezők	USA	NSZK	SZU
Villamosenergia-szükséglet, kWh/1 t oldószer	40—160	100—250	200—600
Gőzigény, t gőz/1 t oldószer	3,5—4,5	2—3,5	6—8
Hűtővíz-szükséglet, m³ víz/1 t oldószer	50—70	30—50	150—250
Aktívszén-szükséglet, kg szén/1 t oldószer	0,1—1	0,5—1	0,5—1

A hagyományos adszorpciós készülékek álló-, vagy fekvő kivitelűek és szakaszos üzeműek. A folyamatos adszorpciónak egyetlen berendezésben való megvalósítására ismeretes olyan körgyűrű keresztmetszetű készülék (5. ábra), amelyben a körgyűrű celláiban helyezkedik el az adszorbens. A készülék forog és az adszorpció, ill. deszorpció, hűtés mindig más-más rekeszben történik. A mechanikusan működtetett berendezés hátránya azonban, hogy nagy igénybevételű forgó alkatrészekből áll. A tömítés megoldása is nehéz az egyes rekeszek között, így a négy adszorpciós művelet lefolytatása a rendszert bonyolulttá teszi. Az 5. ábra is csak gázszárítást ábrázol és nem oldószervisszanyerést.



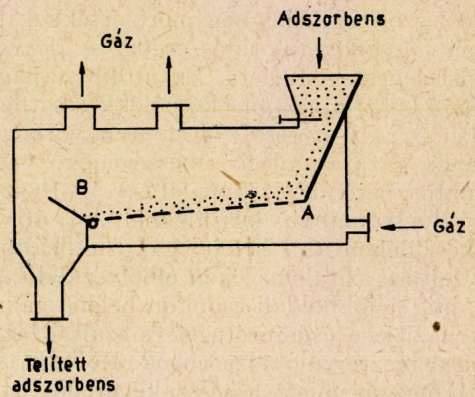
5. ábra. Mechanikus mozgatású folyamatos adszorber

A adszorpciós zóna; *B* deszorpciós zóna; *C* hűtés

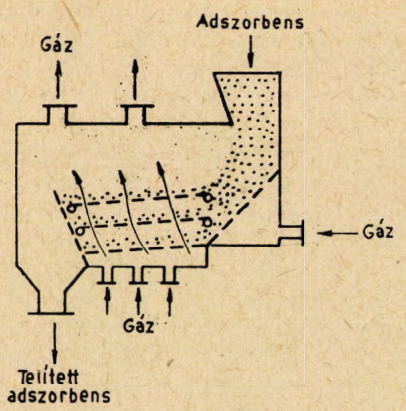
Legújabban növekvő jelentőségűek azok a folyamatos üzemű adszorberek, amelyekben az adszorbens függőleges önmagában visszatérő pályán mozog. Ezek a berendezések a fluidizációs készülékek és a hiperszorberek. Számos közismert előnyük mellet azonban hátrányuk a nagy szerkezeti magasság és az adszorbensnek a torony tetejére való energiaigényes feljuttatása.

A mozgó vagy lebegő szemcseállapot előnyeinek megtartása mellett ezért szisztematikus modell kísérleteket végeztünk a MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében olyan készüléktípusok kialakítására, amelyek folyamatos üzeműek és csekély szerkezeti magasságot igényelnek (6.—8. ábra).

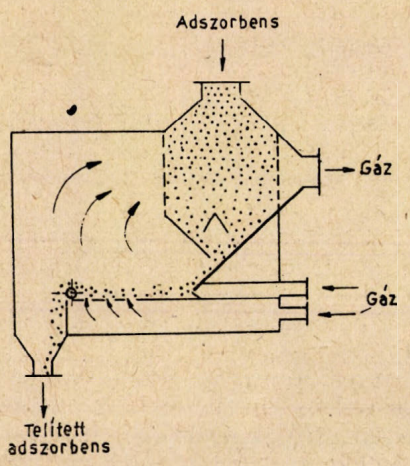
A 6. ábrán látható készülékben az adszorbens enyhe lejtésű szitán *A—B* irányban mozog fluidizált rétegben. Az irányított mozgás miatt az aktívszén visszakeveredés okozta egyenlőtlen telítődése



6. ábra. Folyamatos fluidizációs adszorber



7. ábra. Folyamatos többréteges fluidizációs adszorber



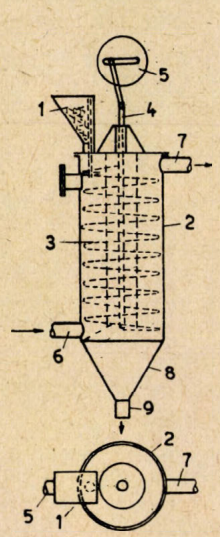
8. ábra. Folyamatos fluidizációs és keresztáramú adszorber

kiküszöbölődik. A folyamatos üzemvitelhez azonban nagy adszorbens-sebességek tartoznak; ezért a százalékos telítődés kicsiny. Nuxit BO aktívszénen (d_k=4,5 mm) 20 mg benzol/m³ levegő esetén mintegy 1%. Ha az adszorbens elvételt adagolóval szabályoztuk kisebb áthaladási sebességre, 400×300×40 mm méretű készülékünkben 3—3,2 százalékos telítettséget tudtunk mérni. Nagy gázmennyiségek esetén azonban célszerű növelni az aktívszén dinamikus telítettségét. Ezt több réteg (7. ábra), ill. a fluidizált és csúszóréteg kombinált alkalmazásával értük el (8. ábra). Ezekben a készülékekben az aktívszén telítettség 10—12%-ig nőtt meg, ami teljesen összhangban volt a hasonló méretű leszorított rétegben mért értékkel, természetesen ugyanolyan oldószergőz + levegő átáramlási sebesség mellett. Ez utóbbi fajlagos értéke (4,75 l gáz/min és cm² készülékkeresztmetszet) azonban 5...10-szerese volt a nyugvórétegű adszorberek gázátáramlási sebességének, vagyis a folyamatos berendezés kapacitása 5—10-szer nagyobb a hagyományos készüléknél. A 7. ábrán látható készüléken alul belépő gáz fluidizáltatja az enyhe lejtésű szitalemezeken elhelyezkedő adszorbenst, míg a jobboldali csonkon belépő gáz éppen csak fellazítja a csúszóréteget és ezáltal biztosítja a 3 szitalemezre való adszorbens-ráfolyást. Az irányított mozgás miatt a visszakeveredés itt is elhanyagolható.

A 8. ábrán vázolt készülék gázbevezetése szintén megosztott. A fluidizációs gáz alul lép be, míg felette a gáz fúvókán áramlik át. A fúvókás gázbevezetéssel nagyon jól tudtuk szabályozni az adszorbens elvételét a csúszó rétegből és a fluidizált zónába való továbbítását. A nyomásesés 17 m³/h gáz teljesítménynél 75 torr volt 50 mm fluidizált és 200 mm-es csúszóréteg esetén. A gázmennyiség további növelése nem volt ajánlatos, mert 5,5—6 l/min·cm² fajlagos érték esetén a gáz rászorította az adszorbens szemcséket a függőleges szitára és ezzel megakadályozta a lecsúszásukat.

Amennyiben a nyomásesés-növekedés nem jelent problémát, a fúvókás + fluidizációs készülék csúszórétege tovább növelhető a nagyobb adszorbens-kihasználás érdekében. A fluidizált réteg mérsékelt növelése a dinamikus telítettség fokozása miatt csak aprított (0,5—1 mm) szemcseméretű adszorbens esetén eredményes. Nagy fluid rétegmagasság ekkor sem előnyös a szemcsék visszakeveredése és az ezzel járó kihasználás csökkenése miatt. Eredeti 4—6 mm-es granulátumok fluidizációs mozgása inhomogén. A gáz buborékokban halad át a rétegen, tehát akkor a fluid rétegmagasság növelése nem indokolt. A fluidizációs mozgás ebben az esetben a folyamatos üzemvitelt biztosítja elsősorban és csak másodsorban a telítettség fokozását. A vékony fluidizált rétegben a szemcsék függőleges irányú mozgása a vízszintes irányú sebességkomponenshez képest nem számottevő; ugyanakkor a friss gáz teljesen körülöblíti a csúszó rétegből érkező szemeket és azok telítettségét növeli. A részben tisztított gáz azután keresztáramban friss aktívszénen halad át, tehát elegendő hajtóerő áll elő az intenzív adszorpció számára.

A készülék méretnövelése az ábrára merőleges irányban roppant egyszerű. Változatlan (kb. 500 mm) összmagasság mellett 1 m széles készülék 400—450 m³/h gáz tisztítására képes. A függőleges irányú méretnövelés is egyszerűnek mondható, ha a tisztítandó gázmennyiség további növelése a feladat. Ügyelni csak a gáz teljes magasságmenti egyenletes átáramlására kell, amit megfelelő terelő lemezek beépítésével lehet elérni. Ugyancsak



9. ábra. Folyamatos vibrációs adszorber

terelő lemezek biztosítják az adszorbens egyenletes csúszó mozgását a teljes keresztmetszet mentén.

Az eddig tárgyalt folyamatos üzemi készülékekben csak egy részműveletet, az adszorpciót vizsgáltuk és találtuk arra a berendezéseket megfelelőnek. Oldószergőz visszanyerés esetén azonban feladat az értékes adszorbátumot visszanyerni valamilyen deszorpciós eljárással, vagyis zárni kell a ciklust. A jellegileg vízszintes irányú eddigi készülékek sorbakapcsolása elvileg lehetséges ugyan, de alapterület igénye nagy. Ezért a vízszintes irányú pályát spirálpályává alakítottuk át (9. ábra). A spriál pályának rezgő mozgása (*4*), (*5*) az adszorbens továbbítását biztosítja, ugyanakkor szerkezeti magassága nem jelentős.

Az úgynevezett csavarfelületű vibrátor összetett rezgőmozgást végez. Az egyik komponens függőleges irányú, a másik pedig tengelykörüli forgó lengés. A két komponens egymáshoz képest olyan, hogy az eredő erő a csavarvályu minden részét olyan csavarvonal mentén mozgatja, amely a vályufenékhez képest kb. 20%-kal meredekebb. A vályu hossza az elérendő magasságnak mindig többszöröse (1 m magasságra kb. 12 m közepes vályúhosszat lehet számítani). A hosszú csavarvályu szállítás-technikailag hátrányos a kis szállítósebesség és a megnövekedett készüléksúly miatt. Ugyanakkor azonban vegyipari műveleteknek anyagmozgatással való összekötése a hosszú tartózkodási idő előnyös kihasználását teszi lehetővé. Ilyen műveletek lehetnek a szárítás, melegítés, hűtés, vagy esetünkben oldószergőzök adszorpciója aktívszén granulátumon.

A csavarfelület kiképezhető körkeresztmetszetűvé is, vagy perforált lemezzel két részre osztott zárt vályualakra a technológiai követelményeknek megfelelően. Két bekezdésű csavar kialakítása egyidejűleg kétféle anyag szeparált mozgatását teszi lehetővé. Sőt, ha az egyik pl. külső csavar jobbmenetű, a belső pedig balmenetű, akkor kívül felfelé, belül pedig lefelé irányuló mozgást tudunk biztosítani.

A 9. ábra szerinti készülékben az aktívszén *1* adagoló szerkezettel juttatható a *2* adszorber csavarfelület alakú *3* lemezeire egy-két szemcseátmérőnek megfelelő rétegmagasságban. Az adszorbeálandó gázelegy alul *(6)* lép be és ellenáramban alulról felfelé áramlik. A tisztított gáz felül *(7)* távozik, míg a telített adszorbenst alul *(8—9)* vezethetjük el.

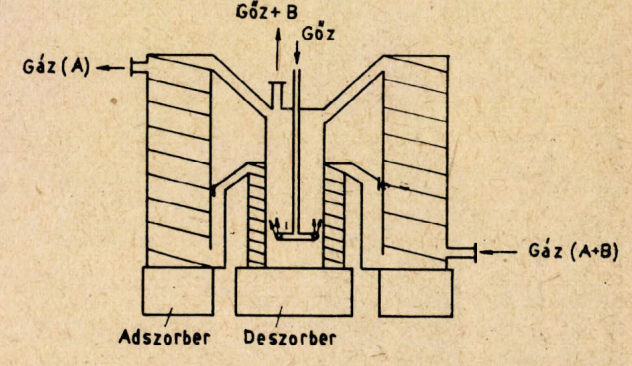
A 400 mm összmagasságú készülékben 5 db 40×20 mm-es spirál pályán kb. 200 cm^3 aktívszén tartózkodott, amelynek haladási sebességét, 0,5—1 m/min értékek között tudtuk változtatni. Ha a belépő levegő gázsebessége 1,5—2 l/min, cm^2, benzolkoncentrációja 10 mg/liter, akkor a szénczerélődés idejét 4—5 percre kellett beállítani folyamatos üzem esetén. A spirálpályák számának növelésével a dinamikus telítettség gazdaságosan megfelelő értékűre állítható be.

A berendezés előnyei között megemlítendő, hogy az eddig ismert adszorberekkel ellentétben a gázáramlás nyomásvesztesége közel zérus, tehát a ventillációs energiaszükséglet kicsiny. A rétegvastagság 5—6 mm, ami a legújabb kutatások szerint a maximális hő- és anyagátadást biztosítja. A szapora, kisméretű rezgés miatt az adszorbens kezelése kíméletes, koptatása csekély. Emellett a gáz a szemcséket teljesen körül tudja öblíteni; ily módon a nyugvórétegű adszorberrel ellentétben konvekciós, diffuziós gátlások nem lépnek fel. A berendezés terhelésingadozásra nem kényes. Növekvő koncentráció vagy nagyobb gázmennyiség esetén a betáplált adszorbens mennyisége a nagyobb elnyelőképesség mellett még önmagát is szabályozza azáltal, hogy csökkenti a csavarfelület által meghatározott csatornában a rendelkezésre álló szabad keresztmetszetet; csökkenő keresztmetszettel a gázsebesség növekszik, ez rövidebb áttörési időt s így a nagyobb koncentráció, vagy gázmennyiség ellenére is optimális tartózkodási időt tesz lehetővé.

Két vibrátoros egység egymás melletti működésével a teljes adszorpciós ciklust is megvalósíthatjuk (10. ábra). Például az egyik vibrátorban az adszorpció, a másikban a szárítás részművelete folyik az adszorbens egyidejű felemelésével. Az adszorbensnek az egyik vibrátor tetejéről a másik aljára való csúszása közben pedig a deszorpció, ill. a hűtés részművelete valósítható meg.

A tisztítandó gáz egyenáramban halad a 10. ábra szerinti kivitelben a felfelé mozgó szénnel és tisztítva fent távozik. Az egyenáram előnye ebben az esetben a berendezés nagyobb fajlagos terhelhetősége: 40×20 mm-es csatornában 10 l/min·cm^2 értékig nem tapasztaltunk pneumatikus szállítást. Ugyanakkor ellenáramban már 1,5 l/min·cm^2 értéknél az adszorbens áramlási sebessége 30... 40%-kal csökkent. Híg, kis koncentrációjú gázok átáramlási sebességét a pneumo-vibro szállítás tartományáig növelhetjük. Ebben az esetben az adszorbens áramlási sebessége 0,5—1 m/sec értékig fokozható.

A folyamatos vibrációs adszorber egységes, zárt kivitele az előbb említett előnyök mellett a teljes adszorpciós ciklust igénylő oldószer-visszanyerés számára teljesen alkalmasnak látszik. A könnyű szabályozhatóság a gázoldali terhelésingadozás kiküszöbölését egyszerűvé teszi. Ugyanakkor a különböző szemcseeloszlású eredeti méretű adszorbensek könnyen cirkuláltathatók. A készülék geometriai méretei a káros mellékrezgések miatt csak korlátozottan növelhetők, de a helyszükséglete és a beruházási költsége csekély.



10. ábra. Folyamatos zárt ciklusú adszorpciós berendezés

Az intézeti szabadalommal védett új készülék elsősorban a kis: 400...450 m^3/h mennyiségű gázok intenzív, jó hatásfokú oldószervisszanyerésére jöhet számításba, pl. szárítószekrényhez, fóliakenőgéphez kapcsolódóan.

Az előzőkben felsorolt oldószer visszanyerő műveletek közül általános szempontként kimondható, hogy a kondenzációs műveletek nagy kiindulási gázkoncentráció esetén, az abszorpció nagy és közepes gázkoncentráció esetén, míg az adszorpció kis gázkoncentrációk esetén alkalmazható. Ezt a szabályt azonban mereven nem lehet alkalmazni, mert a tisztítandó gáz tulajdonságától és az elnyelendő folyadék vagy adszorbens szelektivitásától, ill. beszerzési árától függően kizárólag gazdasági szempontok is dönthetnek. Nagyon gyakran a különböző oldószervisszanyerő műveletek egymás után kapcsolása az előnyös megoldás: a kondenzációt követő adszorpció vagy abszorpció, illetve az abszorpciót követő adszorpció. Így pl. a BVK-nál az etilén visszanyerés üzemében a gázok végtisztítását az abszorpció után kapcsolt adszorpcióval tervezik.

IRODALOM

[1] *Karapetjanc, M. H.:* Himicseszkaja termodinamika, M. Gozhimizdat, 1949.

[2] *Rozenfeld, L. M.—Tkacsev A. G.:* Holodilnije masini i apparati, M. Goszgorgizdat, 1960.

[3] *Perry, J. H.:* Chemical Enginneers' Handbook, N. Y. Mc Graw-Hill Book Co. 1950.

[4] *Bailleul, G.—Bratzler, K.—Herbert, W.—Vollmer, W.:* Aktive Kohle und ihre industrielle Verwendung. Stuttgart, F. Enke Vrl. 1962.

[5] *Nyikolajevszkij, K. M.:* Projektirovanije rekuparacii letucsih rasztvoritelej c adszorberami periodicseszkovo gyejsztvija. M. Oborongiz. 1964.

[6] *Mantell, C. L.:* Adsorption, N. Y. Mc Graw-Hill Book Co. 1951.

РЕЗЮМЕ

В изложенной работе сравниваются методики рекуперации растворителей при помощи охлаждения, абсорбции и адсорбции. Наряду с важнейшими факторами эксплуатации предусматриваются и технико-экономические преимущества и недостатки. Подробно изучались непрерывно действующие адсорбционные установки, пригодные для сепарации разбавленных паровых смесей, чаще всего встречающихся в химической промышленности.

SUMMARY

This work compares the cooling, absorption and adsorption methods of solvent recovery. Besides the main parameters of the process the technical and economical advantages and disadvantages are discussed especially those of the new continuous working equipments used for the selection of dilute vapor mixtures produced chiefly in the chemical industry.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTIKUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)



A légtáskás szűrőprés (AJKO-szűrő) működésének elméleti alapjai

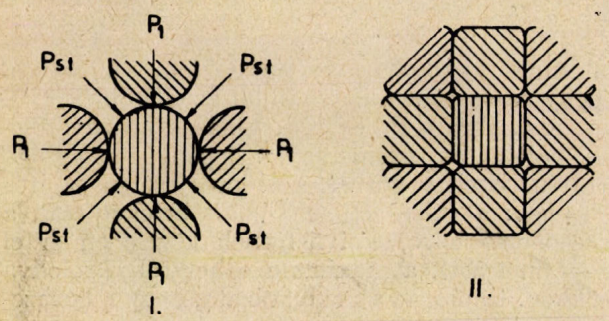
JUHÁSZ ÁDÁM* — JANKOVICH GÁBOR*

A légtáskás szűrő (amely mint AJKO-szűrő vált ismeretessé) szerkezetét és működését már korábban ismertettük [2, 3]. Jelen közleményünkben a berendezés szűréstechnikai és elméleti vonatkozásait elemezzük, különös tekintettel a szűrendő anyag fizikai sajátosságaira. A kérdést az üzemi vörösiszap tulajdonságain keresztül vizsgáljuk.

A szűredék tulajdonságai

A szűréstechnikában különbséget kell tenni összenyomható és össze nem nyomható szűrőlepényt szolgáltató anyagok között. Elméletileg abszolút összenyomhatatlan szűrőlepény nincs, a gyakorlatban azonban összenyomhatatlannak nevezzük az olyan kristályos anyagokat, amelyeknek kristályai viszonylag nagyméretűek.

Az összenyomhatatlan anyagok általában jól szűrhetők, a vákuumszűrőn vagy centrifugán is kezelhetők, ezért itt AJKO-szűrő alkalmazása általában nem gazdaságos.



1. ábra. A szűrőlepény-összenyomás mechanizmusa
I a részecskék helyzete terheletlen állapotban; *II* a részecskék helyzete terhelt állapotban

A finomszemcsés, amorf, vagy apró kristályos anyagok nehezen szűrhetők és összenyomható lepényt adnak. Az AJKO-szűrő előnyei ezen anyagok szűrésénél jelentkeznek szembetűnően. A timföldgyártás melléktermékeként keletkező vörösiszap az összenyomható anyagok tipikus képviselője. Az apró, 5—10 μ-nál kisebb méretű részecskék a szuszpenzióban halmazokat alkotnak, amelynek tömörödése az e halmazokra kifejtett nyomástól függ. Az összenyomhatóság mechanizmusát az 1. ábrán szemléltetjük. A P_1 nyomóerő hatására a részecskehalmazok alakja megváltozik, porozitásuk csökken, a folyadék áthatolásával szemben tanúsított ellenállásuk fokozódik.

A szűredék fajlagos ellenállása és a nyomáskülönbség közötti összefüggés

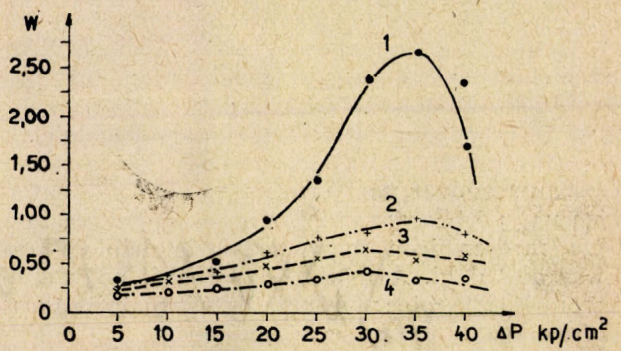
A halmazt alkotó részecskék méreteinek csökkenésével a lepény összenyomhatósága erősen fokozódik. A lepény fajlagos ellenállása és a nyomáskülönbség közötti összefüggést empirikusan lehet megállapítani az egyes esetekre. Ezek az összefüggések a következő általános egyenletekkel fejezhetők ki:

$$r_1 = r_1'(\Delta P)^{S'} \qquad (1)$$

vagy

$$r_1 = r_1'' + \alpha(\Delta P)^{S'} \qquad (2)$$

ahol r_1', r_1'', α, S', S'' kísérleti úton mérhető tényezők, melyek nagyon gyakran nem állandó értékűek, s egy sor kémiai és fizikai tényezőtől (például ΔP-értéktől) függenek. Ennek következtében a fenti egyenletek az összenyomható szűrőlepényt szolgáltató anyagok szűrésénél kevés segítséget nyújtanak. Vörösiszap esetében pl. az S' és S'' kitevő értéke nem állandó, amint ez a 2. ábrából látható. Ha a nyomáskülönbség nő, a szűrési sebesség a szűrés kezdeti szakaszában világosan kifejezett maximumon halad át (2. ábra). Bizonyos idő-



2. ábra. A szűrési sebesség és a szűrési nyomáskülönbség összefüggése a szűrés különböző időpontjaiban
1 3 perc; *2* 6 perc; *3* 9 perc; *4* 15 perc

határ után a maximum kisimul és a nyomáskülönbség növekedése 25 kp · cm^{-2} fölött a szűrési sebességet gyakorlatilag már nem befolyásolja. A maximum fellépése azzal magyarázható, hogy a lepény porozitása a nyomáskülönbség növelésével nem csökken arányosan.

A szűrőlepény részecskéire ható erők és a szűrés jellemzői közötti összefüggések

Annak megértése végett, hogy miért csökken olyan hirtelen a szűrés sebessége a szűrés időtartamának növelésével (ami azt jelenti, hogy a lepényréteg vastagsága növekszik) tekintetbe kell venni a következőket:

A szuszpenzióban levő szilárd részecskére minden irányból statikus folyadéknyomás gyakorol hatást (P_{st}). Ugyanerre a részecskére, ha az a szűrőlepényben van, a P_1 nyomás is hat (1. ábra), ami tulajdonképpen a szuszpenzió által a lepény-szuszpenzió határfelületre kifejtett nyomás.

* Alumíniumipari Tervező Intézet

A részecskét deformálni törekvő nyomó hatás:

$$P_d = P_1 - P_{st}$$

A lepény—szuszpenzió határfelületen:

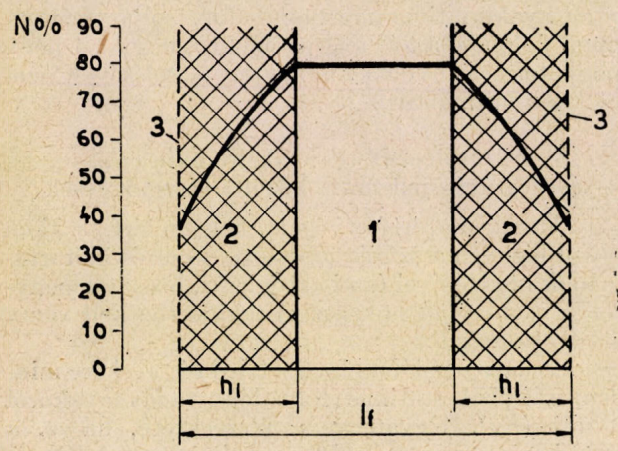
$$P_1 = P_{st}, \text{ azaz } P_d = 0.$$

A lepény és a szűrőfelület határán:

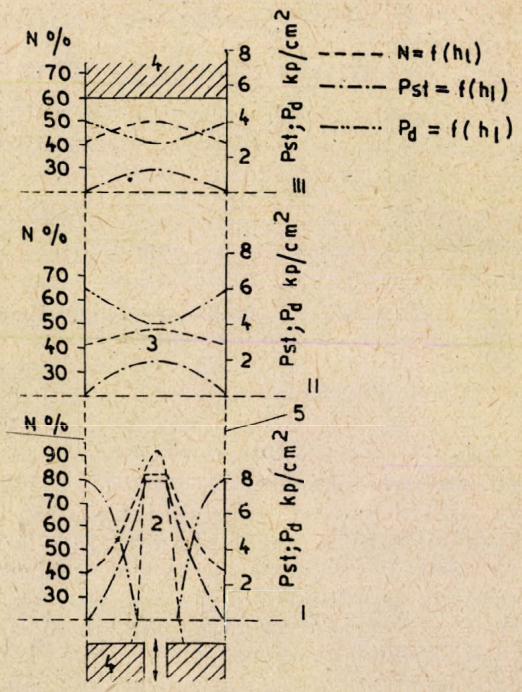
$$P_d = P_1, \text{ mivel } P_{st} = 0.$$

A fentiekből látható, hogy a P_d deformáló nyomás a lepény vastagsága mentén változik, tehát a porozitás a szűrőfelület mentén lesz a legkisebb. A P_1 nyomás a szűrőfelületre merőlegesen hat, azonban a lepény összenyomhatósága következtében ez a nyomás minden irányban továbbterjed és a részecskék minden érintkező felületére közel egyenletesen hat. Ahogy a lepény jellege hasonlóvá válik a szilárd anyaghoz, a nyomás főleg a ható erő irányában (a szűrőfelületre merőlegesen) adódik át, ez a szűrőfelületre nem merőlegesen ható deformáló erő csökkenésével jár együtt. A tényleges deformáló nyomás, amely a részecskék érintkezési felületein koncentrálódik, annyiszor nagyob P_d-nél, ahányszor kisebb a részecskék érintkezési felülete a szűrőfelület nagyságánál. (A szűredék részecskerétegeinek érintkezési felülete mindig kisebb, mint a szűrőfelület.)

A lepény porozitása a lepény nedvességtartalmát határozza meg, mivel a pórusokat folyadék fázis tölti ki. Az eddigiekből az a következtetés vonható le, hogy a nedvességtartalom a szűrőfelület mentén a legkisebb, s másutt mindenütt nagyobb. Ez különösen olyan szűrőknél hátrányos, ahol a lepény nem tölti ki teljesen a szűrőfelületek közötti teret, mivel itt a lepény nedvességtartalma a szuszpenzióval való érintkezési felület mentén igen nagy értéket vesz fel, s így a lepény vastagsága mentén igen nagy nedvességtartalom-gradiens alakul ki. A fentiekből látható, hogy a fő különbség a keretes szűrőprés, és más nyomás alatti szűrők között az, hogy a szűrőlepény nedvességtartalma (a lepény kitölti a szűrőfelületek közötti teret) egyenletesebb és kisebb, mint más típusú szűrők esetében. A 3. és 4. ábrákon a nedvességtartalom változását mutatjuk be vörösiszap-szuszpenzió szűrésénél Kelly-szűrőre és keretes szűrőprésre ($\Delta P = 8$ kp/cm^2). Látható, hogy az utóbbinál nincs akkora nedvességtartalom változás a lepény vastagsága mentén, mint az előbbinél.



3. ábra. A lepény nedvességtartalmának változása a Kellyszűrő két szomszédos szűrőfelülete között
1 szuszpenzió; *2* szűrőlepény; *3* szűrőfelület



4. ábra. A lepény nedvességtartalmának (N), a statikus nyomásnak (P_{st}) és a deformáló nyomásnak (P_d) változása keretes szűrőprés lepényterében
1 szuszpenzió bevezetés; *2* friss szuszpenzió; *3* lepény; *4* szűrőkeret; *5* szűrőfelület

A 4. ábra a P_{st} és P_d nyomások hozzávetőleges változását szemlélteti a lepény vastagsága mentén. Ezek a görbék szűrőprés esetén sajátos jellegűek; a P_{st} és P_d maximális értéket csak a szuszpenzió bevezetési helyének közelében ér el (*I—I* metszet), a maximum e helytől távolodva csökken. Ennek az a magyarázata, hogy a bevezetési helytől távolodva a nedvességtartalom egyre csökken, a lepény egyre inkább szilárd test jellegét veszi fel, emiatt a P_1 főként csak a hatásának irányában adódik át, a bevezetés helyétől távolodva csökken és a lepény vastagsága mentén egyenlőtlenül oszlik el (*II—II* és *III—III* metszet). Figyelembe kell venni azt, hogy a szűrővászon csak az első pillanatban szerepel a szűrőfelületként, a későbbiekben ezt a feladatot szuszpenzió és a lepény közti határfelület tölti ki. A szűrés folyamán az egyre csökken és végül már csak a szuszpenzió bevezetés helyére korlátozódik.

A keretes szűrőprés teljesítménye ennek következtében erősen lecsökken, s a nedvességtartalom csökkentése csak a szűrési idő nem gazdaságos megnyújtásával érhető el.

A légtáskás szűrőprés a szűrés kezdeti szakaszában éppen úgy működik, mint a keretes szűrőprés, azonban nem feltétlenül várjuk meg, hogy a lepénytér megteljen lepénnyel, hanem az egész szűrési ciklusra számított maximális teljesítménynek megfelelő lepényréteg-vastagság elérése után (amit kísérletileg kell meghatározni) a szuszpenzió bevezetését megszüntetjük és a szűrési műveleteket a légtáskák nyomás alá helyezésével fejezzük be.

Ebben az esetben a szűrésnél a következő folyamatok játszódnak le:

1. változat:

I. szakasz. ΔP_{sz} nyomással történő szűrés, a lepény azonban nem tölti ki teljesen a keretek lepényterét,

II. szakasz. Annak a zagynak a szűrése, amely az első periódus után a keretek lepénnyel ki nem töltött részében marad — a légtáskák P_p nyomása hatására.

III. szakasz. A lepény préselése a légtáskák P_p nyomása alatt.

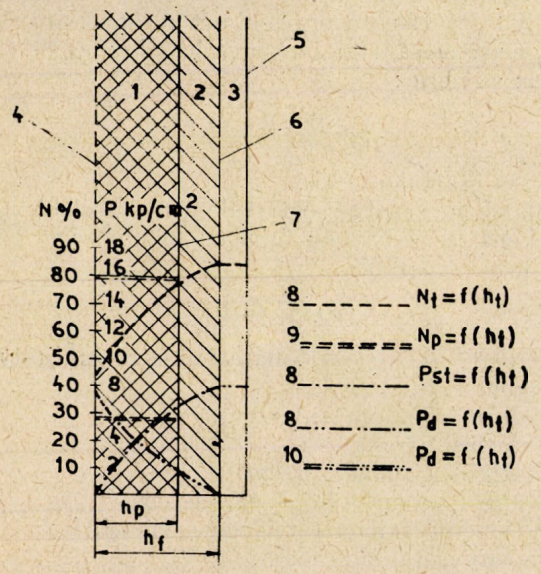
2. változat

I. szakasz. Szűrés ΔP_{sz} nyomás alatt, miközben a lepény teljesen kitölti a keretek lepényterét.

II. szakasz. A szűrés folytatása a lepénytér „telítéséig" ΔP_{sz} nyomáson, csökkenő felülettel (a közönséges szűrőpréshez hasonlóan).

III. szakasz. A lepény préselése a légtáskák P_p nyomása alatt.

Az első változattal rövid ciklusidő és nagy teljesítmény érhető el, ezért a légtáskás szűrőknél ezt a változatot célszerű használni. Szemléltetés céljából az 5. ábrán ismertetjük a lepény nedvességtartalmának, továbbá a P_{st} és P_d nyomásnak változását a lepény vastagságában, a szűrés és a légtáska segítségével történő szűredéksajtolás ideje alatt.



5. ábra. A lepény nedvességtartalmának (N), a statikus nyomásnak (P_{st}) és a deformáló nyomásnak (P_d) változása a légtáskás szűrőprés lepényterében

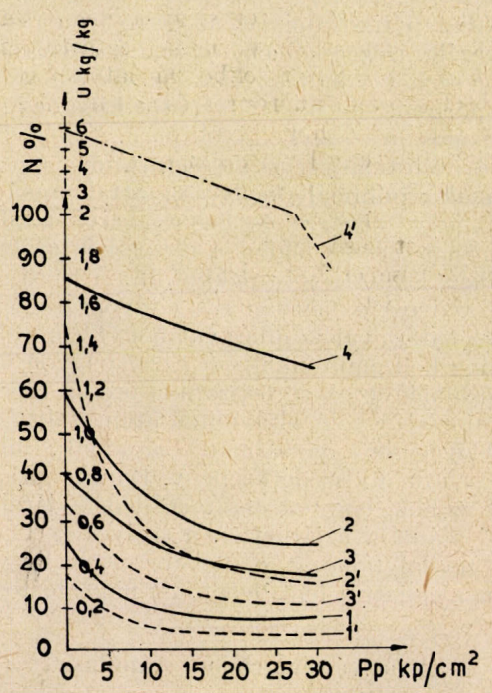
1 lepényréteg a préselés után; *2* lepényréteg szűréskor; *3* szuszpenzió, *4* szűrőfelület; *5* gumitáska helyzete szűréskor; *6* lepény—szuszpenzió határfelület; *7* gumitáska helyzete a préselés végén; *8* a szűrés végén; *9* a préselés végén; *10* lepénypréseléskor

A sajtolási nyomás és nedvességtartalom kapcsolata

A keretes szűrőprés és az AJKO-szűrő működése közti különbség szemléltetésére a következő kísérleteket végeztük: különböző nyomásoknál vösösiszap szuszpenziót szűrtük keretes szűrőprésen addig, amíg a keret térfogatát a lepény a tápszivattyú nyomásának hatása alatt teljesen ki nem töltötte. A térség teljes kitöltését az a körülmény jelezte, hogy a szűrlet szivárgása megszűnt. 15 kp/cm² szivattyúnyomás mellett 36%-os átlagos nedvességtartalmú lepény keletkezett. Ugyanezt az anyagot a légtáskák 15 kp/cm² nyomás segítségével 30% nedvességtartalomra sikerült kipréselni. A szűrési idő az első esetben 54 perc, míg a második esetben a szűrés és préselés együttes ideje 28 perc volt. Figyelembe véve az eltérő lepénymennyiséget, a teljesítmény növekedése 35% volt az AJKO-szűrő javára.

Más anyagok, pl. bentonit, széniszap, kaolin szűrésénél a teljesítőképesség még nagyobb mértékben emelkedett. A szűrési teljesítmény számításánál figyelmen kívül hagytuk azt a körülményt, hogy a légtömlők segítségével a lepényt a szűrőprésből néhány perc alatt el lehet távolítani, holott a keretes szűrőprésekből a lepény eltávolítása 0,5—1,5 órát is igénybe vesz. E körülmény figyelembe vételével a teljes szűrési körfolyamatra számított teljesítmény emelkedése egyes esetekben többszáz százalékot is kitesz. Az anyagoknak a préseléssel szembeni viselkedését a következő fontosabb tényezők jellemzik: diszperzitás, halmazképződés, keménység, szolvatált burok jelenléte stb. Feltételezhető, hogy 10 μ-nál kisebb méretű részecskéknél a felületi szolvatált burok is deformálódhat a nyomás hatása alatt, s ennek következtében a részecskék közötti távolság csökken és a lepény összenyomódik.

A 6. ábrán a nedvességtartalom és a préselési nyomás P_p összefüggését szemléltetjük különböző anyagok esetében és a nedvességtartalmon kívül az U fajlagos nedvességmennyiséget is feltüntet-



6. ábra. A lepény maradó nedvességtartalmának és fajlagos nedvességtartalmának változása a préselési nyomás függvényében

1 és *1'* cementiszap; *2* és *2'* vörösiszap; *3* és *3'* széniszap, *4* és *4'* alumínium-oxid-gél
Az index nélküli számok maradó nedvességtartalom-, az indexesek fajlagos nedvességtartalom görbét jelölnek

jük kg nedvesség/kg száraz anyag értékben. A gyakorlatban megállapítottuk, hogy pl. a vörösiszap szállíthatósága szempontjából a nedvességtartalom néhány százalékos változása is már döntő jelentőségű.

Az üzemekből kikerülő vörösiszap max. 29—30%-os nedvességtartalom mellett nem tapad össze, szállítható, bunkerezhető. A vörösiszap tixotrópiája abban nyilvánul meg, hogy pl. a Kelly-szűrőről lekerülő lekvár sűrűségű anyag a szállító csigában folyékony masszává alakul át. A megfelelően kipréselt vörösiszap tixotrop tulajdonsága csökken, sőt meg is szüntethető, amint az alábbi kísérletsorozat tanúsítja.

A kiinduló zagyot $\Delta P = 5$ att nyomáson leszűrtük, a keletkezett 46% nedvességtartalmú lepényt pedig három részre osztottuk. Az első részt mozsárban addig dörzsöltük, amíg folyékony masszává nem vált, a második és harmadik részt pedig $P_p = 15$ és 20 att nyomáson préseltük és 29%, ill. 27% nedvességtartalmú kemény lepényeket állítottunk elő. Ezeket az adagokat is szétdörzsöltük mozsárban. A 15 att-s préselés után kapott anyagból tésztaszerű, a 20 att-s anyagból száraz, túrószerű anyag keletkezett. Ezután mindhárom anyagot újrapréseltük $P_p = 15$ att nyomáson (első és második próbát) és $P_p = 20$ att nyomáson (harmadik próbát). Mindhárom esetben tapintásra száraz anyagot kaptunk 25,2%, 24,6% és 24,2% nedvességtartalommal. A másodlagos préselés lassabban ment végbe, mint az első.

Különös jelentőségű az a körülmény, hogy a másodlagos termékek nedvességtartalma gyakorlatilag azonos, függetlenül az első kezelés körülményeitől. E jelenség oka valószínűleg az, hogy a vörösiszap tixotrópiáját az iszap igen finoman diszpergált részecskéinek összeállása okozza és amikor ezeket a halmazokat dörzsöléssel szétzúzzuk a pórusaikban bezárt folyadék kiszabadul és a másodlagos préseléssel eltávolítható. A másodlagos préselés után az anyag nedvességtartalma valószínűleg annak a minimális nedvességtartalomnak felel meg, amely mechanikus behatásra egyáltalában létrehozható, és ez főként a részecskék szolvatált burkában lekötött folyadékból áll. A vörösiszapnál a nedvesség mechanikus eltávolítása lehetőségének határa valószínűleg valahol 24% körül van.

Meg kell említenünk még egy nagyon lényeges körülményt: A vörösiszapból préselt lepények a szűrőprésből való eltávolítás után szabad levegőn lényegesen gyorsabban száradnak, mint a Kelly-szűrőből kiszedett lepény. Ennek valószínűleg az az oka, hogy az alaktartó lepénydarabok a levegő számára átjárhatók, a nedvesség kipárolgása akadálytalan, ugyanakkor a Kelly iszap tömör, s emiatt a fenti lehetőség nincs biztosítva.

A nedvességtartalom számítása

Amikor a szűrés és a préselés hatásosságát a lepény nedvességtartalmának csökkenése tekintetében elbíráljuk, nemcsak a lepény százalékos nedvességtartalmára kell gondolni. Véleményünk szerint helyesebb a száraz anyag egységére eső nedvesség mennyiségét figyelembe venni, mivel ez az arány mutatja, hogy mennyi nedvességet kell a lepényből eltávolítani, hogy száraz termék keletkezzék. Hogy a százalékos nedvességtartalom alapján milyen téves fogalmat kapunk, azt a következő két példával világítjuk meg:

A Kelly-szűrővel leszűrt vörösiszap nedvességtartalma ~47%, vagyis 1 t száraz iszapra

$$\frac{47}{100-47} \cdot 1000 = 887 \text{ kg}$$

nedvességtartalom jut.

Légtáskás szűrőpréssel $P_p = 20$ kp/cm² nyomással préselve a lepényt, annak nedvességtartalma ~28%, vagyis 1 t száraz iszapra

$$\frac{28}{100-28} \cdot 1000 = 388 \text{ kg}$$

nedvességtartalom jut, tehát miközben a nedvességtartalom 47%-ról 28%-ra csökken, a nedvesség fajlagos mennyisége az előző érték ~44%-ára csökken.

Még jellemzőbb a következő példa:

Egy speciális célokra előállított alumíniumhidroxidnál a nedvességtartalom nutsch-szűrőn való szűrésnél 86%, azaz 1 kg száraz anyagra:

$$\frac{86}{100-86} = 6{,}15 \text{ kg}$$

nedvességtartalom jut.

A légtáskás szűrőpréssel ugyanezt az anyagot 65% nedvességtartalomra préseltük ki, vagyis 1 kg száraz anyagra:

$$\frac{65}{100-65} = 1{,}85 \text{ kg}$$

nedvességtartalom esik,
s miközben a nedvességtartalom 86%-ról 65%-ra csökkent, a nedvesség fajlagos mennyisége 3,32-szor lett kevesebb!

JELÖLÉSEK

P_{1l} lepény—szuszpenzió határfelületre kifejtett nyomás, kp · cm^{-2}
P_d deformáló nyomás, kp · cm^{-2}
P_p préselési nyomás, kp · cm^{-2}
P_{st} statikus nyomás, kp · cm^{-2}
ΔP szűrési nyomáskülönbség, kp · cm^{-2}
r_1 a lepény fajlagos térfogati ellenállása 1 m lepényvastagság esetén, m^{-2}
r' és r_1' kísérleti úton mérhető tényezők
S' és S'' kísérleti úton mérhető tényezők
α a kísérleti úton mérhető tényező

IRODALOM

[1] *Juhász Á.*: Kandidátusi disszertáció II. rész (kézirat)
[2] *Juhász Á.*: Him. i Nyeft. Mas. 5 (1964).
[3] *Juhász Á.—Pénzes I.*: Magy. Kém. Lapja *18* 276 (1963).

РЕЗЮМЕ

При помощи фильтропресса с воздушным мешком „АЙКО“ можно фильтровать так называемые средне- и трудно-фильтруемые вещества при высоком полезном действии. На основе сообщения можно установить взаимные связи, существующие между важнейшими показателями фильтрования, и показывающие расхожде-

ния между фильтрами с воздушным мешком и другими фильтрами, работающими под давлением ; они в то же время обращаютщвнимание на некоторые исключительно преиму ественные свойства фильтра „АЙКО", какими напр. являются следующие :

В случае фильтра „АЙКО" не требуется производить фильтрование до полного заполнения пространства лепешки — до „насыФения" —, так как фильтр может работать при оптимальной толщины фильтропрессовой лепешки, рассчитанной для полного цикла. Дополнительное прессование результирует значительное снижение содержания влаги, продолжительность фильтрования сокращается, полученный продукт легко высушивается, и т. д.

SUMMARY

Difficultly filterable substances are filtered efficiently with an AJKO air-pocket filter-press. Correlations between the principal parameters are statedand differences between this and other thpes of filters are pointed out. Advantages of the AJKO filter are as follows. It is not necessary to proceed with filtration till the cake-space is filled out completely, i. e. till saturation, since the apparatus can be operated at optimum cake-thickness calculated for the whole filtration cycle. After-pressure effects a radical reduction of liquid, the filtration time is shortened, the filter-cake dries easily, etc.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére



EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

VILÁGHELYZET, VILÁGSZÍNVONAL

Motorhajtóanyagok

VAJTA LÁSZLÓ* — KÁROLYI JÓZSEF** — SZÁVA NÁNDOR*

A termelés világhelyzete

Magyarország kőolajkészlete és kőolajtermelése viszonylag csekély, de a hazai kőolajfeldolgozás növekedése — különösen az utóbbi időben — igen jelentős volt, túlhaladta a világátlagot, amely a mennyiségek tízévenkénti megkétszereződését jelenti.

A kőolajfeldolgozó ipar legfontosabb termékei a motorhajtóanyagok. Ezeken az autóbenzint, reaktív üzemanyagot és gázolajat értjük. A tőkés országok termelési adatait 1965-ben és várható termelésüket 1975-ben az 1. táblázat tartalmazza [1]. A táblázatból kitűnik, hogy az Egyesült Államokban a legnagyobb tömegben termelt és felhasznált motorhajtóanyag az autóbenzin, míg Európában a gázolaj-igények nagyobbak. A legnagyobb motorhajtóanyag-fogyasztó az Egyesült Államok, a második helyet Japán foglalja el.

A KGST országok motorhajtóanyag-fogyasztása szintén erősen növekszik nagyjából a kőolajfeldolgozás arányában. A gázolaj-fogyasztás nagyobb mint a benzin-felhasználás.

Magyarország motorhajtóanyag termelési adatait 1960, 1965 és 1970. évekre a 2. táblázat tartalmazza. A táblázat egyuttal tájékoztató adatokoöl a Szovjetúnió 1965. évi motorhajtóanyag-fogyasztásáról is.

Az újabban gyártott gépjárműmotorok mind jobb minőségű motorhajtóanyagok felhasználását követelik meg, amihez a kőolajfeldolgozó ipar fejlesztése szükséges. Legszemléletesebb a fejlődés a benzinek oktánszáma terén.

A személygépkocsi-motorok kompresszióviszonya az Egyesült Államokban 1936—1950-ig 1:6-ról 1:7-re emelkedett. 1955-ben az átlag kompresszióviszony 1:8. Az 50-es évek közepén a jóslások 1960-ra 1:10, 1980-ra pedig 1:13 értékeket jeleztek. A gyakorlati tapasztalat során azonban bebizonyult, hogy a kompresszióviszonyok ilyen mérvű növekedése már nem gazdaságos. A kompresszióviszony növekedés az 50-es évek végén 1:9,3 aránynál érte el a legmagasabb átlagértéket. Lényegesebb növekedést a közeljövőben nem lehet várni. A hazai forgalomra jellemző személygépkocsik átlag kompresszióviszonya 1:7. Ez a kompresszióviszony változás, ill. oktánszámigény-növekedés kényszerítette rá a kőolajipart a *katalitikus eljárások nagyarányú bevezetésére.*

* Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt
** Nagynyomású Kísérleti Intézet

1. táblázat

Motorhajtóanyagok termelési adatai (millió t)

Megnevezés	1965	1975	Százalékos növekedés
Motorbenzin			
Egyesült Államok	188	270	44
Észak-Amerika (Egyesült Államok nélkül)	20	31	56
Észak-Amerika	208	301	44
Latin-Amerika	14	26	86
Európa	47	93	99
Ázsia+Óceánia	23	55	140
Afrika	4	6	69
Tőkés országok, összesen	296	481	61,6
Tőkés országok, Egyesült Államok nélkül	108	211	94
Petróleum			
Egyesült Államok	24	37	54
Észak-Amerika (Egyesült Államok nélkül)	3	6	66
Észak-Amerika	27	43	56
Latin-Amerika	7	10	53
Európa	10	25	145
Ázsia+Óceánia	16	38	141
Afrika	3	5	66
Tőkés országok, összesen	63	121	92
Tőkés országok, Egyesült Államok nélkül	39	83	114
Gázolaj			
Egyesült Államok	94	107	14
Észak-Amerika (Egyesült Államok nélkül)	20	25	25
Észak-Amerika	114	132	18
Latin-Amerika	11	22	20
Európa	90	185	106
Ázsia+Óceánia	27	71	163
Afrika	6	10	67
Tőkés országok, összesen	248	420	68
Tőkés országok, Egyesült Államok nélkül	154	313	103

2. táblázat

Magyarország motorhajtóanyag-termelési adatai

Megnevezés	Termelési adatok		
	1960	1965	1970
Feldolgozott kőolaj, millió t	2,6	3,9	5,7
Benzin összesen, ezer t	330	460	750
Gázolaj összesen, ezer t	700	960	1600

Szovjetunió

(tájékoztató adat)

az 1965. évi motorhajtóanyag-fogyasztásról [7]

Gázolaj ..... 54 millió t
Benzin ..... 38 millió t
Petróleum* ..... 28 millió t

* Világító petróleummal együtt.

A motorhajtóanyagok minőségének alakulása

Motorbenzinek

A motorbenzin minőségének jellemzésére elsősorban az oktánszámot használják. Néhány ország motorbenzinjeinek oktánszámát a 3. táblázat adja meg. A táblázatból kitűnik, hogy a tőkés országokban a forgalomban levő nagyobb kompresszióviszonyszámú gépkocsiknak megfelelően a benzin oktánszáma is nagyobb [2].

3. táblázat

Motorbenzinek oktánszámainak világszínvonala 1966-ban

Ország	Benzin minőségi szint	Kísérleti oktánszám (ROSZ)	Motor-oktánszám (MOSZ)
Ausztria	Premium	96—100	86—91
	Regular	92—92	79—87
Bulgária	Premium	—96	—89
	Regular	78—85	72—78
Csehszlovákia	Premium	—92	—
	Regular	77—86	
NDK	Premium	92	85
	Regular	—	78
NSzK	Premium	98—100,5	85—93
	Regular	91—94	80—88
Magyarország	Premium	92	84
	Regular	76	72
Románia	Premium	90—98	88
	Regular	75—88	70—85
Egyesült Királyság	Szuper	99,4—101,7	88,2—91,7
	Premium	96,8—98,8	86,4—89,2
	Regular	89,7—92,1	83,3—87,1
Jugoszlávia	Premium	98	87
	Regular	86—87	80—82
Szovjetunió	Premium	92—98	85—92
	Regular		66—76
Egyesült Államok	Szuper	101,5—102,5	92,5—93,5
	Premium	100	91,5—91,3
	Regular	94	85,5

4. táblázat

A KGST államok benzin szabványainak legfontosabb adatai

Ország	Magyarország		Német Demokratikus Köztársaság			Lengyelország				Románia		Szovjetunió			Csehszlovákia
Szabványszám	MSZ 19950—62		TGL 6428 (1963)			PN-58/C-96025				STAS 176—53		GOSZT 2084—56			CSN 656505 (1960)
Rövid jel	E-70	ESz-85	MOZ 72	MOZ 78	MOZ 85	66	70	76	80	E-66	E-70	A-66	A-72	A-74	A-76	72	84
Oktánszám (ROSZ) min.	—	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76	—	80	—	84
Oktánszám (MOSZ) min.	70	—	72	78	85	66	70	76	80	66	70	66	72	74	76	72	—
TEL-tartalom, g/kg max.	1,2	1,35	0,9	0,9	0,9	1,2	1,2	1,2	1,4	1,3	1,3	0,82	mentes		0,41	1,9	1,9
Desztillációi:																	
Min. 10 tf.% átdeszt. °C-ig	80	70	70	70	70	80	80	80	80	79	79	79	75	70	75	80	80
Min. 50 tf.% átdeszt. °C-ig	145	140	—	—	—	145	145	145	145	145	145	145	135	105	135	130	125
Min. 90 tf.% átdeszt. °C-ig	195	190	100°C-ig min. 30% deszt. át			195	195	195	195	195	195	195	180	165	180	190	170
Végforrpont, °C	205	200	200°C-ig min. 97% deszt. át			205	205	205	205	205	205	205	195	180	195	—	—
Kéntartalom, % max.	0,15	0,1	0,05			0,15	0,15	0,15	0,15	0,1	0,1	0,15	0,15	0,10	0,15	0,15	0,15

Benzinek szabvány- és egyéb

Ország	Egyesült Államok			Olaszország		NSzK
Szabványszám	ASTM D439—60T 1960			CUNA 620—01 623—01 (1961)		DIN 51600 (1966)
Jelzés	A	B	C	92	83	90
Oktánszám min.						
ROSZ	87	96	—	92	83	90
MOSZ	—	—	—	—	—	—
Desztilláció:						
10% átdeszt. °C-ig	—	—	75	70	70	70
t	60	60	—	—	—	—
ny	70	70	—	—	—	—
á	65	65	—	—	—	—
50% átdeszt. °C-ig	140	125	140	30%/100°C		40%/100°C
90% átdeszt. °C-ig	200	140	200	190	190	—
Végforrpont, °C	—	—	—	—	—	95%/200°C
Gőznyomás, kp/cm²						
t	lf.	lf.	lf.	0,85	0,85	0,9
ny.	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
á	0,8	0,8	0,8	—	—	—
Kén, % max.	—	0,25	—	0,2	0,2	0,1
Pb-tartalom, gTEL/kgban kifejezve	—	—	—	0,7	0,7	1,35

Megjegyzés: t=télen
ny=nyáron
á=átmeneti időszakban

A 4. és 5. táblázat néhány motorbenzin-előírás legjellemzőbb adatait adja meg. Az oktánszám mellett a motorbenzinek legfontosabb minőségjellemzője a forrpont szerinti megoszlás.

Meg kell jegyezni, hogy a táblázatban közölt szabvány-előírásoknál ma már általában szigorúbb minőségi eljárások szerint gyártják a motorbenzint. A szocialista országokban épp úgy mint hazánkban is a forgalomba hozott benzin oktánszáma nagyobb, mint ahogy ezekben a szabványokban le van rögzítve.

Magyarországon a benzin előírásra 1960. óta a 19950—62 szabvány érvényes. Ez 70-es motor oktánszámot jelentett az autóbenzineknél és a szuperbenzineknél 85-ös kísérleti oktánszámot. 1965-től a nagytömegű motorbenzinek oktánszáma minimálisan 72 lett motor-módszer szerint, a szuperbenziné pedig 92 kísérleti módszer szerint.

1966. júniusától kezdve a kőolajipar a szabvány egyéb adatainak megtartása mellett a közönséges autóbenzinek oktánszámát 76-os értékre emelte kísérleti módszer szerint. A minőségjavulást a Komáromi Kőolajipari Vállalat katalitikus benzinreformálója tette lehetővé.

Terveink szerint a III. ötéves terv végére az autóbenzinek oktánszáma el fogja érni a 85-öt és a szuperbenzinnek egy kisebb részénél a 98-at kísérleti módszer szerint.

Reaktív üzemanyagok

A sugárhajtású gépek hajtóanyaga kisebb forrpontú petróleumpárlat. A legfontosabb minőségi adatokat néhány ismert reaktív üzemanyagra a 6. táblázat tartalmazza.

Ennél a motorhajtóanyagnál különösen jelentős az igen kis dermedéspont, ill. kishőfokú viszkozitás, továbbá a megfelelő desztillációs határok és aromástartalom betartása. Lényeges továbbá az is, hogy adott térfogat mellett az üzemanyagnak a lehető legnagyobb fűtőértéke legyen.

Magyarországon erre a termékre külön hazai szabvány nincs. A múltban a GOSZT 7149—54 sz. szabvány szerint történt a gyártás. 1962-ben Szovjetunió megszigorította a merkaptán-tartalom előírását. Az új szabvány (GOSZT 10227—62) a merkaptán-tartalom megengedett értékét 0,005%-ban rögzítette. A jelenleg rendelkezésre álló üzemekben ezt a kis merkaptán-tartalmat — nyersanyagaink figyelembevételével — megbízhatóan nem lehet elérni, ezért átmenetileg importra kényszerülünk. A kénmentesítő üzemek elkészülte után azonban az új szovjet szabványnak megfelelő üzemanyag gyártásának akadálya nem lesz.

Gázolaj (Diesel hajtóanyag)

A jó minőségű gázolaj kevés aromást és sok paraffin-szénhidrogént tartalmaz, mert akkor biztosíthatók a legkedvezőbb égési tulajdonságok.

5. táblázat

előírásai kapitalista államokban

Ausztria	Anglia			Franciaország		Svájc		
ÖNORM CII03 (1960)	Shell cég előírásai			Petrol-france cég előírásai		SNV 81161 1961		
—	Prémium		Regular	93	84	etilezetlen	88	97
82	98	97	88	93	84	—	88	97
—	87	88	82	—	—	68	80	85
75	58	59	60	65	57	70	70	65
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
135	88—105	103	90	—	120	120	120	110
180	180	149	137	160	180	180	180	180
200	205	181	169	205	205	205	205	200
0,7	—	0,65	0,6	0,6	0,65	0,7	0,7	0,7
—	0,9	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,1	0,1	0,05	0,02	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2
1,35	1,4	1,2	0,90	1,35	1,2	—	1,35	1,35

6. táblázat

Sugárhajtású gépek üzemanyagai

Jellemző	GOSZT 10227—62		ASTM D 1655—63T			D. eng. R. D.	
	T-1	TSZ-1	A	A-1	B	2482	2488
Sűrűség 15°C-on	—	—	0,775—0,830	0,775—0,830	0,751—0,802	0,775—0,825	0,788—0,845
Sűrűség 20°C-on, min. ...	0,800	0,775	—	—	—	—	—
Desztilláció:							
min. 10% átdeszt. °C-ig	175	165	204	204	—	—	204
min. 50% átdeszt. °C-ig	225	195	232	232	187	—	—
min. 90% átdeszt. °C-ig	270	230	—	—	243	—	—
min. 98% átdeszt. °C-ig	280	250	—	—	—	—	—
Végforrpont, °C max. ...	—	—	288	288	—	300	288
Kristályosodási pont, °C max.	—60	—60	—40	—50	—51	—40	—40
Viszkozitás							
cSt/20°C min.	1,5	1,25	—	—	—	—	—
cSt/—18°C max.	—	—	—	—	—	6	—
cSt/—34,4°C max. ...	—	—	15	15	—	—	16,5
cSt/—40°C	16	8	—	—	—	—	—
Kéntartalom, % max.	0,1	0,25	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4
Merkaptán-tart., % max.	—	0,005	0,003	0,003	0,003	0,005	0,001
Aromás, % max.	20	22	20	20	20	20	25
Jelenlevő gyantatartalom, mg/100 ml max.	6	5	7	7	7	3	7
Lobbanáspont (zárttéri), °C min.	30	28	43	43	—	38	60

7. táblázat

A KGST országok gázolaj-szabványainak legfontosabb jellemzői

Ország neve (szabványszám)	Rövid jelzés	Cetánszám min	Dermedéspont, °C max.	Kén, % max.	350°C-ig átdeszt. tf.%	360 °C-ig átdeszt. tf.%	Min. 90% átdeszt. °C-ig	Min. 96% átdeszt. °C-ig	Min. 98% átdeszt., °C-ig
Bulgária (BDSZ 4398—61)	—	—	—5	0,5	—	—	—	—	—
Magyarország (MSZ 1627—60)	téli	45	—10	1,0	85	—	—	—	—
	nyári	48	0	1,0	85	—	—	—	—
	mélyder-medés-pontú	40	—25	0,2	85	—	—	—	—
Német Dem. Közt. (TGL 4938/1963)	DKM	40	ny=0 t=—10	1,5	—	80	—	—	—
	DK	40	ny=0 t=—15	0,5	—	90	—	—	—
Lengyelország (PN-61, C-96047)	DS	50	—15	0,2	—	—	—	340	—
	DZ	40	—45	0,2	—	—	335	—	—
Lengyelország (ZN-64, MPCh, NF-85)	IBL	45	0	1,0	90	—	—	—	—
	IBZ	40	—35	0,6	95	—	—	—	—
	IBA	40	—50	0,5	93	—	—	—	—
	INL	45	—6	0,8	95	—	—	—	—
	INZ	40	—20	0,8	95	—	—	—	—
Románia (STAS 240—57)	—20	48	—20	0,25	85	—	—	—	—
	—15	40	—15	0,25	88	—	—	—	—
	—10	48	—10	0,25	88	—	—	—	—
	—5	48	—5	0,25	88	—	—	—	—
	+5	48	+5	0,25	85	—	—	—	—
Szovjetunió (GOSZT 305—62)	A	45	—55	0,4	—	—	—	—	330
	Z	45	—35	0,6	—	—	—	—	340
	L	45	—10	1,0	—	—	—	—	360
	SZ	50	—15	1,0	—	—	—	—	340
Szovjetunió (GOSZT 4749—49)	DA	40	—60	0,2	—	—	300	330	—
	DZ	40	—45	0,2	—	—	335	—	—
	DL	45	—10	0,2	—	—	350	—	—
	SZ	50	—15	0,2	—	—	—	340	—
Szovjetunió (GOSZT 10489—63)	TZ	45	—35	0,5	—	—	—	—	340
	TL	45	—10	0,5	—	—	—	—	360
Csehszlovákia (CSN 656506/1960)	NM-4	45	—4	0,5	—	95	—	—	—
	NM-8	40	—8	0,5	—	95	—	—	—
	NM-18	40	—18	0,5	—	95	—	—	—
	NM-185	40	—18	0,5	—	95	—	—	—
	NM-30	35	—30	0,4	90	—	—	—	—
	NM-45	35	—45	0,4	90	—	—	—	—
KGST (RSZ) ajánlás 1966.	L	45	—10	0,2 0,5	1,0	—	—	360	—
	ZA	45	—20	— 0,5	—	—	—	350	—
	ZB	45	—35	— 0,5	—	—	—	340	—
	A	45	—55	0,4 —	—	—	—	330	—
	SZ	50	—10	0,2 —	1,0	—	—	340	—

Megjegyzés: t=télen
ny=nyáron

A gázolaj égési tulajdonságait a cetánszámmal jellemzik. Meg kell jegyezni, hogy a cetánszámmal eddig kevesebb probléma volt mint az oktánszámmal. A Diesel-motorok fordulatszámának növekedésével párhuzamosan azonban a követelményeket emelni kell. Fontos ezen kívül a gázolaj jó porlasztható sága és megfelelő forrpont szerinti összetétele.

A nemzetközi piacon a gázolajat főként dermedéspontjuk és kéntartalmuk szerint szokták értékelni. A gázolajra vonatkozó legismertebb szabványelőírásokat, valamint néhány kereskedelmi forgalomba kerülő termék vizsgálati adatait a 7. és 8. táblázat tartalmazza.

Magyarországon az 1960-ban készült szabvány rögzíti le a gázolaj minőségét. Bár a gázolaj szabvány hosszabb minőségi fejlődés eredménye volt, végforrpont és átlag kéntartalom tekintetében gázolajaink javításra szorulnak. Problémákat okoz

8. táblázat

Néhány tőkés állam gázolaj szabványának legfontosabb előírásai

Ország	Egyesült Államok			Anglia		NSzK	Ausztria	Olaszország
Szabvány száma	ASTM D 975—60 T			BS 2869/1957		DIN 51601—65	ÖNORM C 1104—56	CUNA NC 630—01/1957
Rövid jel	1-D	2-D	4-D	A	B			
Cetánszám, min.	40	40	30	45	—	45	42	47
Desztilláció:								
90% átdeszt. °C-ig	288	282—357	—	257	—	360	85% 350°C-ig	350
Dermedéspont, °C max.							t —20 ny — 0	—6
Kén, s.% max.	0,5	1,0	2,0	1,3	1,8	0,7	1,0	1,25
Szűrhetőség, °C-on						t —12 ny — 0		

Megjegyzés: t=télen
ny=nyáron

továbbá a mélydermedéspontú gázolaj megfelelő mennyiségben történő gyártása.

A forrponthatárok minőségi szempontból indokolt szűkítése a termelés mennyiségét csökkenti. Az össz kőolajfeldolgozás növekedése azonban lehetővé fogja tenni, hogy a III. ötéves terv végére a magyar kőolajipar is rátérjen a KGST szabványjavaslatban lerögzített szűkebb forrponthatárú gázolaj gyártására.

Ugyancsak fontosnak tartjuk a gázolajok kéntartalmának csökkentését, ami a III. ötéves tervben üzembe lépő gázolaj kénmentesítő berendezésekkel biztosítható. Kitűzött célunk, hogy a kis kéntartalmú (0,2% kén) gázolajok mennyisége az 1965 évi 16%-ról (össz gázolajra vonatkoztatva) 1970-re 70%-ra és 1975-re 90%-ra növekedjék.

Meg kell említeni, hogy lassújárású, nagyméretű Diesel-motorok a gázolaj minőségére nem kényesek és gyakran felhasználnak párlási maradékot tartalmazó gázolajat max. 3% kéntartalommal.

Motorhajtóanyagok adalékolása

A legjelentősebb, az évtizedeken át használt kopogásgátló adalék az etilfolyadék, amelynek hatóanyaga az ólom-tetraetil. Az utóbbi időben bebizonyult, hogy azoknál a benzineknél, amelyeknek csak a nagyobb forrpontú komponensei jó oktánszámúak, az ólomtetraetil egy részét célszerű a kisebb hőfokon forró ólom-tetrametillel helyettesíteni. A fejlődést tehát az ólom-tetrametil fokozott elterjedése jelenti. A kopogásgátló adalékként felhasznált ólom mennyisége világviszonylatban túlhaladta a 200 000 tonnát.

A kopogásgátló adalékanyaghoz képest alárendelt jelentőségűek az egyéb adalékok, melyek oxidációgátló, lerakódáscsökkentő, jegesedésgátló, korróziógátló stb. hatással rendelkeznek.

Ugyancsak kisebb jelentőségű a cetánszám javítása adalékolással. Újabban egyre több közlemény foglalkozik a füstölést csökkentő adalékokkal.

Ezekkel az adalékokkal kapcsolatban a kutató munka azonban állandóan folyik. Magyarországon is végzünk kísérleteket égésjavító, füstölést-csökkentő adalékokkal. Jelenleg azonban még nem lehet dönteni ezek alkalmazásának gazdaságosságáról.

Motorhajtóanyagok gyártástechnológiájának fejlődése

A korszerű motorhajtóanyagok gyártásához több technológiai művelet és több komponens keverése szükséges. A kőolajfeldolgozás első művelete az atmoszferikus desztilláció. A kőolajból atmoszferikus desztillációval állítjuk elő a motorhajtóanyagokhoz szükséges megfelelő forrpontú párlatokat és a fűtőolajként hasznosítható vagy továbbfeldolgozásra kerülő párlási maradékot, pakurát.

A desztillációval termelt párlatok nagy része minőségjavítás céljából továbbfeldolgozásra szorul. Különösen vonatkozik ez a benzinekre. A jelenlegi oktánszám követelményeknek a közvetlen lepárlással előállított benzin még adalékolás után sem felel meg, legfeljebb keverő komponensként lehet egy kisebb mennyiséget felhasználni.

Az igényektől, a feldolgozott kőolaj minőségétől és mennyiségétől függően a párlási maradék, a pakura egy részéből másodlagos eljárásokkal szintén előállítanak motorhajtóanyag gyártására alkalmas párlatokat.

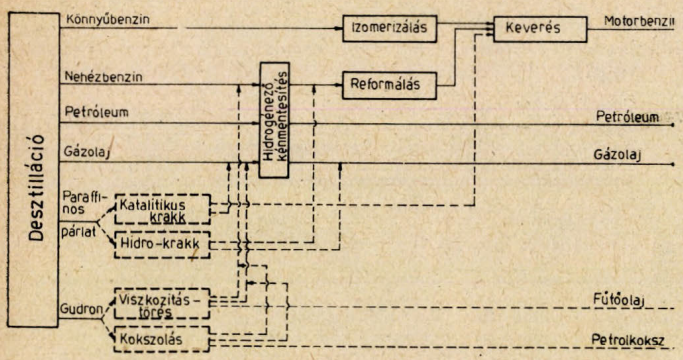
Ha a jelenleg működő és építés alatt álló finomítók technológiai sémáit áttekintjük megállapíthatjuk, hogy az esetek túlnyomó részében motorhajtóanyag-gyártásra a következő üzemek szükségesek:

a) atmoszferikus desztilláció;
b) katalitikus reformáló;
c) hidrogénező kénmentesítő;
d) izomerizáló és alkilező üzemek.

A *d)* alatt felsorolt üzemek jelentősége azonban ma még alárendelt.

Ha a pakura is feldolgozásra kerül másodlagos eljárásokkal motorhajtóanyag-gyártás céljából, akkor a fentiekhez még a további üzemek járulnak:

a) vákuumdesztilláció;
b) termikus krakk, kokszosítás vagy viszkozitástörés;



1. ábra. A korszerű motorhajtóanyag-gyártás folyamata

9. táblázat

Feldolgozási kapacitások 1965-ben [14]

Megnevezés	A tomoszferikus desztilláció kapacitása, millió t/év	Vákuum desztilláció	Termikus krakküzemek	Katalitikus krakküzemek	Katalitikus reformáló üzemek	Hidrogénező eljárások
		az atmoszferikus desztillációs kapacitás százalékában				
Egyesült Államok	540	35	15,5	37	19,2	28,6
Nyugat-Európa	420	10,5	6,4	7	12,5	12,8
Összes tőkés finomító	1500	21,6	12,0	19,2	13,4	18,0

c) katalitikus krakk;

d) hidrokrakkolás.

A *d)* alatti eljárás a legútóbbi időben kezd elterjedni a krakkolási technológia helyett.

E folyamatok kapcsolódását az 1. ábra mutatja.

A rendelkezésre álló legújabb statisztikák szerint a motorhajtóanyag-gyártás szempontjából legfontosabb technológiák kapacitását összehasonlítottuk a tőkés országok összes finomítóira, Egyesült Államokra és Nyugat-Európára. Az adatokat a 9. táblázat tartalmazza [14].

Ezek után röviden tekintsük át az egyes technológiák helyzetét és várható fejlődését.

Atmoszferikus desztilláció

A folyamatos üzemű, csőkemencés rektifikáló tornyos atmoszferikus desztilláció már több évtizede ismert technológia. Az utóbbi időben bekövetkezett fejlődést a következőkben foglalhatjuk össze:

a) megnövekedett az atmoszferikus desztilláció során előállított frakciók száma és szűkebbek lettek a forrponthatárok;

b) az üzemek kapacitásai lényegesen nagyobbak;

c) a gépi berendezésben és automatikában jelentős a fejlődés.

A régebbi atmoszférikus desztillációk rendszerint egy toronnyal és a melléje helyezett vagy esetleg beépített kigőzölő oszlopokkal működtek. Ma több sorbakapcsolt toronnyal (előlepárló, főlepárló, redesztilláló, stabilizáló, kigőzölő oszlopok stb.) teszik lehetővé 7—8 különböző motorhajtóanyag-frakció egyidejű gyártását

A korszerű atmoszferikus desztillációs üzemek kapacitása 1 millió t/év felett van. Magyarországon 1962-ben épült meg az első 1 millió tonnás desztilláció Szőnyben és 1965-ben a második 1 millió tonnás egység Százhalombattán. 1968-ra elkészül a 2 millió t kőolaj feldolgozására épülő desztillációs üzem Százhalombattán. 1970. után pedig már csak 3 millió t kapacitású üzemeket építünk.

Külföldön is általában 1, 2 és 3 millió t kapacitású desztillációk épülnek. Az Egyesült Államokban a legnagyobb desztillációs kapacitás 7 millió t, a Szovjetunióban pedig 6 millió tonnás desztillációs egységek tervei már elkészültek [3].

A korszerű desztillációs üzemek megkövetelték a kőolajipari gépgyártás fejlődését. Az új nagyteljesítményű csőkemencék teljesítményre számított súlya sokkal kedvezőbb mint a régi csőkemencéké. A desztillációs tornyok mérete az 1 millió tonnás üzemnél elérte a 4 métert, a 6 millió tonnásnál pedig a 7 métert. Ilyen méretű buboréksapkás tálcáknak megfelelő kialakítása nehéz feladat. A hőcserélők nagyobb felületűek és elhelyezésük célszerűbb. A szivattyúk az új üzemeknél teljesen szabadban vannak és általában kisméretű, villamos meghajtású egységek. Az automatizáltság sokkal nagyobb mérvű és ez elsősorban nem a munkaerő megtakarítás, hanem főként a biztonságos üzemvitel és kedvezőbb hozamok miatt szükséges.

A legutóbbi időben mindinkább felmerül a léghűtők alkalmazásának szükségessége. Várható, hogy a következő évek során a desztillációs üzemek berendezésében a léghűtők alkalmazása fogja a legnagyobb változást jelenteni.

Az atmoszferikus desztilláció maradékát feldolgozó eljárások

A másodlagos eljárások közül először a pakura *termikus krakkolása* terjedt el a motorbenzin igények fedezése érdekében. A régebbi időben, 30—40 évvel ezelőtt az így gyártott motorbenzin még minőségi javulást (oktánszám) is jelentett.

Korszerű kőolajfeldolgozó gyárban az atmoszferikus desztilláció párlási maradéka a pakura először vákuumdesztillációra kerül és a vákuumdesztilláció termékeit (párlatokat és maradékot) különböző technológiák szerint dolgozzák fel.

A *vákuumdesztilláció* a kenőolajgyártás miatt került bevezetésre. Ma is a vákuumdesztillációk egy része (kisebb része) kenőolajgyártási nyersanyagokat állít elő. A motorhajtóanyag gyártás céljait szolgáló vákuumdesztillációk aránylag egyszerű szerkezetűek, élesebb frakcionálást nem követelnek meg, a desztillációs tornyok kevés tálcaszámúak. A cél rendszerint csak az, hogy a pakurát párlatra és gudronra válasszák szét és a párlat ne tartalmazzon aszfaltos anyagokat, szennyező fémvegyületeket, amelyek a krakk-feldolgozás során a katalizátorra káros hatással vannak.

A hőbontó eljárások közül a legrégibbek az előbb már megemlített termikus krakküzemek. Ezeknek jelentősége azonban egyre csökken, mert az így gyártott motorbenzin minősége ma már nem kielégítő. A sok különböző típusú krakküzem közül jelentősége a korszerű kőolajiparban csak a *viszkozitástörésnek* és a *kokszosításnak* van. A viszkozitástörés olyan termikus krakkolás, amelynek során a nagyviszkozitású lepárlási maradékot kisebbmérvű hőbontással kisebb viszkozitású fűtőolajjá alakítják át. Ennek során kisebb forrpontú párlatok is keletkeznek, amelyeket rendszerint továbbfinomítás után motorhajtóanyagként lehet felhasználni. Ez az eljárás azonban elsősorban fűtőolaj minőségjavító és nem motorhajtóanyag gyártó folyamat.

A *kokszosításnál* a hőbontást kokszképződésig folytatják. Ezzel az eljárással a koksz mellett nagyobb mennyiségű, sok telítetlen vegyületet tartalmazó párlatot nyernek.

A kokszosítás régebben használt módja a késleltetett kokszolás. Az újabb, korszerű eljárások a fluid rendszerű kokszolók. A kokszosítási eljárások használatának fő indoka a petrolkoksz gyártás lehet.

A *katalitikus krakkolás* ma a legelterjedtebb másodlagos motorhajtóanyag termelő eljárás. A katalitikus krakküzemek nehéz gázolajból és párlatokból nagy oktánszámú benzineket és mélydermedéspontú, de nagy aromástartalma miatt rossz cetánszámú gázolajat állítanak elő. A benzinek jó oktánszáma az izoparaffin és olefin szénhidrogének képződésének következménye.

A sok különböző típusú katalitikus krakk közül ma már szinte egyeduralkodó a fluid katalitikus krakk. Az Egyesült Államokban működő katalitikus krakküzemek több mint 90%-a fluid rendszerű.

A továbbfejlődést elsősorban a nagyobb hozamot adó katalizátorok kikísérletezésében látjuk [4].

A *hidrokrakk* jelenleg a kőolajfeldolgozó ipar egyik perspektivikus eljárása. Jelentősége csak a 60-as évek elején kezdődött, noha már régebben is voltak ilyen üzemek. A hidrokrakkolás a katalitikus hőbontás és hidrogénezés egyesített eljárásának tekinthető. A középnyomáson, hidrogén jelenlétében megfelelő katalizátoron végbemenő folyamatoknál a nagy mólsúlyú anyagokból kedvező tulajdonságú (kénmentes) könnyű párlatok (benzin, petróleum, gázolaj) keletkeznek. Az eljárás nagy előnye, hogy az üzemviszonyok változtatásával az igényeknek megfelelően lehet fokozni a benzin vagy a gázolaj hozamot. A hidrokrakkolással előállított benzin oktánszámának javítása céljából reformálásra szorul, a reaktív üzemanyag és gázolaj azonban késztermék és az izometer szénhidrogének képződése miatt mély fagypontú.

A hidrokrakkolás nyersanyaga a vákuumdesztilláció paraffinos párlata vagy párlási maradék.

A most épülő üzemek elsősorban párlatokat dolgoznak fel. Az Egyesült Államokban kifejlesztett hidrokrakk üzemek közül az Isomax és az Unicracking JHC a legsikeresebbek [5, 6].

A Szovjetunióban jelenleg áll építés alatt a középnyomású, párlatokat feldolgozó hidrokrakkoló üzem. Elkészültek a tervei a kétfokozatú hidrokrakk üzemnek is [8].

A párlási maradékokat feldolgozó hidrokrakk üzemek jelentősége ma alárendeltebb. Az aszfaltos maradékok hidrokrakkolása jóval nehezebb technológiai feladat és a jelenlegi kőolajbőség mellett kisebb az indokoltságuk, ezért elterjedésükkel csak egyes különlegesebb esetekben lehet egyelőre számolni. A Magyarországon kidolgozott Varga-eljárás az egyik legjobb technológia aszfaltos maradékot tartalmazó nyersanyagok hidrokrakkolására.

A hidrokrakkoló technológiák hátránya, hogy külön hidrogén-forrás szükséges működésükhöz, mert a reformálással termelt hidrogén rendszerint nem elegendő.

Az atmoszferikus desztilláció párlatait feldolgozó eljárások

A benzinek oktánszám-növelésére leginkább használt eljárás ma a *katalitikus reformálás*.

A termikus reformálást már évtizedek óta alkalmazták a nehéz benzinek oktánszámának javítására. A katalitikus reformálás első üzemei a II. világháború alatt épültek, de jelentőségük alárendelt volt mindaddig, amíg az 50-es évek elején a platforming eljárás ismertté nem vált. Ez a katalitikus reformálás platina tartalmú katalizátort használt és üzemi eredményei lényegesen jobbak voltak mint a régebbi reformálóké. A katalitikus reformáló segítségével a benzinek aromás szénhidrogén tartalma a naftén szénhidrogének dehidrogéneződése következtében nagymértékben megnő és oktánszámuk lényegesen megjavul. Az eljárás előnye, hogy melléktermékeként a hidrogén további technológiákban értékesíthető.

A korszerű finomítók katalitikus reformáló nélkül már jóformán el sem képzelhetők. A desztillációval termelt teljes nehézbenzin mennyiséget reformáló üzemben dolgozzák fel.

A katalitikus reformáló eljárás jelentősége igen nagy petrolkémiai szempontból is. Az aromás szénhidrogének (benzol, toluol, xilol) fő nyersanyaga mindinkább a reformált benzin lesz.

A katalitikus reformáló számos különböző név alatt ismert. A platforming eljárást, amit gyűjtőnévként is szoktak használni, követte a Powerforming, az Ultraforming, Houdriforming, Catforming stb. [9]. A KGST országok közül a Szovjetunió, Csehszlovákia, NDK szintén rendelkezik saját katalitikus reformáló eljárással. A többi KGST ország és így Magyarország is külföldről importálta a katalitikus reformáló berendezést.

A katalitikus reformálás perspektivikusan is igen fontos eljárás. A technológia fejlesztése elsősorban újabb, hatásosabb katalizátorok kikísérletezését jelenti olyan katalizátorokét, amelyek nemcsak a naftén szénhidrogén dehidrogénezésével, hanem a nyíltlácú vegyületek ciklizálásával és izomerizálással is elősegítik a benzinek oktánszámnövelését. Ilyen új típusú katalizátor az AP-64, amit a Szovjetunióban fejlesztettek ki, és amelyiken lényegesebben nagyobb aromás tartalmat lehet elérni mint amennyi a naftének dehidrogénezéséből keletkezhet [10].

A reformálással termelt benzin főleg a magasabb forrpontú részeikben jó oktánszámú, ezért a kiváló minőségű (premium vagy szuper) autóbenzinek gyártásánál a reformált benzin mellett egyéb komponenseket is fel kell használni. Erre a legalkalmasabbak katalitikus krakkolással, izomerizálással vagy alkilezéssel gyártott benzinek.

A kőolajfeldolgozó iparban alkalmazott *izomerizáló* eljárások segítségével kisebb mólsúlyú normál paraffin-szénhidrogéneket izoparaffinokká lehet átalakítani. Ezek az izomer szénhidrogének igen alkalmasak arra, hogy a nagy aromás tartalmú benzinekhez keverő komponensként felhasználják őket. *Leginkább alkalmazott technológiák* a pentán frakciókat izomerizáló Isomerate-, Penex- és Pentafining-eljárások [11].

A Szovjetunióban pentán izomerizáló üzem tervei elkészültek és előreláthatólag néhány év múlva a KGST országokon belül is rendelkezésre fog állni a benzinek további minőségjavításához szükséges izomerizáló üzem.

Az izopentán gyártás azonban nemcsak a benzin minőségjavítás, hanem az izoprén nyersanyag előállítás miatt is fontos lesz.

Az *alkilezés* régóta használt technológia nagy oktánszámú izoparaffinok előállítására. Terméke a technikai izooktán, nyersanyaga: butilén és izobután. A reakció lefolytatásához alumínium-klorid, vagy kénsav vagy hidrogén-fluorid katalizátort használnak [12].

Az alkilezés elsősorban Amerikában terjedt el, ahol a krakküzemek az alkilezés nyersanyagát, alacsony mólsúlyú izoparaffineket és olefin szénhidrogéneket biztosítani tudják. Miután Európában és különösen a KGST országokban a krakkolás nagyarányú fejlődése elmaradt, valószínű, hogy az alkilezés csak kis mértékben fog elterjedni a jövőben is.

Hidrogénező finomítás

A motorhajtóanyagok finomítása először csak a korroziv kénvegyületek, merkaptánok eltávolítása miatt történt. Erre a célra különböző édesítő eljárásokat alkalmaztak és a lúgos mosást.

Ma a motorhajtóanyagok finomítása főként *katalitikus hidrogénezéssel* történik [13].

A katalitikus hidrogénezés során a motorhajtóanyagok kéntartalmát csökkenteni lehet; ezért is vált igen fontossá, mert a feldolgozott nyersolajok mind nagyobb része kéntartalmú. Elősegítette a hidrogénező eljárások elterjedését az is, hogy a reformáló üzemtől olcsó hidrogén áll rendelkezésre.

A reformáló üzemben feldolgozásra kerülő benzinek túlnyomó részét előzőleg katalitikus hidrogénezéssel kénmentesíteni kell, mert a kéntartalom károsan befolyásolja a reformáló katalizátor aktivitását. Ez a kénmentesítő rendszerint egybe van építve a reformáló körrel.

A reaktív petróleumok szigorú merkaptán előírása miatt egyre nagyobb mennyiségben kell az atmoszferikus desztillációval kapott petróleumpárlatokat hidrogénezni.

Egyre jobban terjed a nagy kéntartalmú gázolajok hidrogénezése. Mind szigorúbbak lesznek az egészségügyi előírások, amelyek a nagy kéntartalmú gázolajok felhasználását korlátozzák. Ezen kívül a motor- és kenőolajok élettartama szempontjából is szükséges a gázolajok kéntartalmának a csökkentése. A ma épülő korszerű finomítókhoz a katalitikus hidrogénező finomító épp úgy hozzátartozik, mint a reformáló, a két üzemnek szoros kooperációban kell működnie.

Összefoglaló értékelés

A folyamatban levő finomító építkezéseket és terveket figyelembe véve 1969-re az alábbi százalékos növekedéssel számolnak a tőkés országok finomítóinál:

kőolaj-desztilláció	18,8
katalitikus krakkolás	9,1
katalitikus reformálás	15,3
hidrogénezés	18,8

A tervezett növekedés tehát nem mutat lényeges változást a finomítók fontosabb technológiájának arányában. Mindenesetre a katalitikus krakkoló üzemek növekedése a leglassúbb és a hidrogénező eljárások fejlődése a leggyorsabb. A pakura másodlagos feldolgozásának mértéke kissé csökken, mert a katalitikus krakkolás fejlődése leglassúbb, a katalitikus reformálás és hidrogénezés jelentősége tovább növekszik.

A KGST országoknál a katalitikus eljárások elterjedése ma még kismérvű, építkezésük azonban gyorsabb ütemű lesz, mint a nyersolaj desztillációs kapacitásé. A szovjet kőolajfeldolgozó ipar fejlesztési célkitűzéseiben szerepel, hogy az autóbenzinek 66%-át nagy oktánszámmal gyártja, ami a másodlagos katalitikus eljárások nagyobbmérvű elterjedését jelenti. Előirányozták továbbá a gázolaj 90%-ának 0,2% kéntartalommal való gyártását. Ez a katalitikus hidrogénezés általános elterjedésének jele [15].

Magyarországon a katalitikus eljárások százalékos mennyisége az össz kőolajfeldolgozáshoz viszonyítva 3,75% volt 1965-ben, és 24% lesz 1970-ben. Ez a szám is mutatja, hogy a magyar kőolajfeldolgozó ipar a III. ötéves terv során a világszínvonalat fogja megközelíteni a katalitikus eljárások arányát figyelembe véve. A könnyűpárlatok túlnyomó része katalitikus feldolgozásra kerül.

Az újonnan épülő üzemek, az 1 és 2 millió t/év kapacitású desztillációk, a katalitikus reformáló és hidrogénező kénmentesítő gépi berendezésüket világszínvonalon állónak tekinthetők.

További fejlődést irányoztunk elő az 1970 utáni periódusra, amikor a fenti katalitikus reformáló és hidrogénező kénmentesítő üzemek újabb egységeinek felépítése mellett kerül sor a hidrokrakkoló és izomerizáló üzemek építésére.

A motorhajtóanyagok és petrolkémiai termékek gyártása egyre jobban összefonódik. Az alkalmazott technológiák részben közösek, részben igen hasonlóak.

IRODALOM

[1] The Oil and Gas Journal *63*, №. 45, 98 (1965).
[2] The Associated Octel Company Limited: Worldwide survey of motor gasoline quality. May 1966.
[3] World Petroleum *37*, №. 8, 52 (1966).

[4] The Oil and Gas Journal *62*, №. 15, 52 (1964).
[5] Hydrocarbon Processing *42*, №. 7, 131 (1963).
[6] Hydrocarbon Processing *43*, №. 9, 143 (1964).
[7] Octel Information *5*, №. 8, 16 (1966).
[8] Jelentés a Szovjetunió kőolajfeldolgozó iparának megismerésére irányuló tanulmányútról. 1966. VI. 6—22.
[9] Hydrocarbon Processing *43*, №. 9, 157 (1964).
[10] Himija i Technologija Topliv i Maszel *8* 4 (1963).
[11] Hydrocarbon Processing *43*, №. 9. 171 (1964).
[12] Hydrocarbon Processing *43*, №. 9, 165 (1964).
[13] Hydrocarbon Processing *43*, №. 9, 185 (1964).
[14] World Petroleum *37*, №. 8, 22 (1966).
[15] Himija i Technologija Topliv i Maszel *11*, №. 1, 1 (1966).

РЕЗЮМЕ

Авторы коротко описывают количественный рост производства моторного топлива и самые главные качественные изменения. При этом они описывают современные ассортименты моторного топлива в ВНР и ожидаемое развитие в его производстве. Статья занимается технологическими схемами современных нефтеперерабатывающих заводов и коротко излагает развитие самых распостраненных процессов производства моторных топлив.

Устанавливается, что в производстве моторных топлив — в тесном согласии с производственными процессами нефтехимии — все чаще применяются каталитические процессы. В конце коротко описываются каталитические установки, строящиеся в Венгрии.

SUMMARY

Authors give a short review about quantitative increase of motor fuel production and the outstanding qualitative variations of same. Furthermore they are offering information on the variety of presently available motor fuels in Hungary and their expected development. Among others this paper is dealing with technological schemes of modern refineries and casts also a shedlight on the development of the most popular manufacturing procedures adopted in the production of motor fuels. It states furtheron that the manufacture of motor fuels being in close connection with petrochemical manufacturing procedures is adopting catalytical processes to an increasing extent. Finally it gives a short information on catalytical plants to be erected in Hungary.

HMV

HUNGÁRIA

MŰANYAGFELDOLDOZÓ VÁLLALAT

BUDAPEST XXII., NAGYTÉTÉNYI ÚT 216 • TELEFON: *469-910

POLI (VINIL-KLORID) TERMÉKEK

Lágyítómentes csövek és kötőidomok ipari, mezőgazdasági és építőipari célokra. Keménylemezek. Lágy csövek különböző műszaki alkalmazásra, építőipari profilszalagok. Neovinil és Hungária padlóburkoló lemezek. Granulátumok továbbfeldolgozásra. Supervinil és Plastovinil fóliák. Lakkvinil fóliák, Hungária matt fóliák. Vákuumformázott csomagolóeszközök. Lemezek és fóliák vákuumformázási célokra.

POLIETILÉN TERMÉKEK

Fóliák csomagolási és szigetelési célokra. Csövek ipari és mezőgazdasági felhasználásra. Fröccsöntött és fúvott ipari és háztartási cikkek. Csomagolóeszközök.

POLISTIROL TERMÉKEK

Hungarocell hő- és hangszigetelő keményhab. Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek.

POLIPROPILÉN TERMÉKEK

Fóliák szigetelési célokra. Csövek ipari és mezőgazdasági felhasználásra. Fröccsöntött ipari és háztartási cikkek.

EGYÉB

Vizes disperziós alapú műanyag ragasztók.

FELVILÁGOSÍTÁST NYÚJT A VÁLLALAT MŰSZAKI VEVŐSZOLGÁLATA
TELEFON: 469-910, 457-928

ALKALMAZOTT REOLÓGIA

Szerkesztik: VÁMOS ENDRE és MÓZES GYULA

Pigment-szuszpenziók reológiája

SZÉKELY GÉZA*

A dekoratív és védőhatás szempontjából, valamint az alkalmazhatóság tekintetében fontos adat a festékek tárolás és felhordás alkalmával tanúsított viselkedése, azok viszkozitása, ecsetelhetősége, terülése, megfolyási hajlama, stb. Ezért a festékek reológiai értékelését célzó kutatómunka már mintegy negyven évvel ezelőtt megkezdődött. *Bingham* 1919-ben kiadott dolgozatában közli a festékek folyáspontjára és plasztikus viszkozitására vonatkozó mérési eredményeit. A festékfelhordásnál, pl. ecsetelésnél uralkodó nyírási sebesség szerepét és értékelését már 1929-ben megjelent közleményben is megtaláljuk. A felhordott festékek filmjének terülésével kapcsolatos kritikus folyáspont számítására vonatkozó értekezés 1931-ben jelent meg.

A lakkfestékipar termékei eltérő és sokrétű folyási viselkedést mutatnak. A pigmentálatlan lakkok, továbbá a viszonylag kis pigmenttartalmú fényes zománcok Newtoni folyadékként viselkednek. A falfestékek, továbbá a félfényes zománcok gyakran pszeudoplasztikus és tixotróp sajátságúak. Az alapozó festékek között gyakori a plasztikus és tixotróp anyag.

Elméleti megfontolások

Ismeretes, hogy a pigment-szuszpenziók reológiai tulajdonságai jelentősen eltérnek az azok gyártásához felhasznált kötőanyag-oldatok tulajdonságaitól. Az erre magyarázattal szolgáló első modern folyás-egyenletet *Casson* [1] dolgozta ki. Modell-anyagnak nyomdafestékeket vett. Ugyanezt pigment lágyító diszperziókra *Bantoft* [2] alkalmazta. Olajfestékek esetében nem sokkal később *Asbeck* [3] bizonyította be a folyási egyenlet érvényességét.

Az alábbiakban vázlatosan ismertetem *Casson* fejtegetését.

Megállapítható, hogy az olajos kötőanyagba bedörzsölt pigment-szuszpenziók sok esetben nem tekinthetők Newtoni folyadéknak. Az eltérés lényege az, hogy az esetek döntő részében az $F = \eta D$, (ahol η konstans) egyenlet $F - D$ koordináta rendszerben ábrázolva görbét ad. Ha a kötőanyag η viszkozitása a nyírási sebesség változásától független, úgy a Newtoni folyadékoktól eltérő viselkedése nyilvánvalóan a szuszpendált pigmenttel függ össze. Adott D sec^{-1} nyírási sebesség mellett az áramló folyadék energia disszipációja a következő:

$$E_0 = \eta_0 D^2 \text{ erg cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

* Tiszai Vegyi Kombinát

Szilárd részecskék bevitele a folyadékba megzavarja a folyást, és így az energia disszipáció növekszik. Ennek következtében a szuszpenzió viszkozitása nagyobb, mint a kötőanyagé. A folyási sablon eltorzulásának mértéke tehát befolyásolja az energia disszipáció növekedését. A folyási sablon eltorzulását pedig megszabja a részecskék alajka, és orientációja a folyás irányában.

A nyírási sebesség változása következtében beálló viszkozitás-változás tehát vagy a szuszpendált részecskék alakjának, vagy orientációjának módosulása miatt jön létre. A pigment-részecskék szilárdak és merevek, alakjuk gyakorlatilag nem változik, sőt a szférikusoknál vagy közelítőleg szférikusoknál orientációjuk sem változhat. Azonban a részecskék a szuszpenzióban nem mint egyedek hatnak. A nyugalomban levő szuszpenzió teljes térfogatában a szilárd részecskék rendszertelenül, statisztikusan vannak elszórva. Egyesek egymagukban fordulnak elő, míg mások két, vagy több részecskéből álló halmazokban. Ha a szuszpenzió folyni kezd, ezen pigmenthalmazok viselkedése a részecskék közötti vonzóerőktől függ.

Ilyen vonzóerők hiányában a csoportok könnyen diszpergálhatók, és a részecskék egyedekként hatnak. Ha a részecskék alakja nem túl aszimmetrikus, a szuszpenzió Newtoni viselkedésű. Ha azonban a részecskéket vonzóerő tartja össze, úgy a kialakult halmazok mint önálló egészek fejtik ki hatásukat. A folyásban levő kötőanyag ezeket a halmazokat diszpergálni igyekszik. A diszpergálás mértéke a nyírási sebesség növekedése esetén nő. Így a halmazok különféle dimenziójú kisebb egyedekre bontódnak le, és a szuszpenzió viszkozitása megváltozik.

A kérdés tehát az, hogy nem vizes közegben a részecskék között milyen vonzó- és taszítóerők lépnek fel. Az atomok közt a *van der Waals* féle erők következtében általános vonzás lép fel. Más típusú erő is létezik speciális esetekben, pl. a permanens dipolussal rendelkező molekulák között, amely a *van der Waals* effektust erősíti. Ez utóbbi mindig jelen van, tehát ez a minimálisan jelenlevő vonzóerő. Két szilárd, golyó alakú részecske esetében a fellépő vonzóerő a *Hamaker* egyenletből számítható [4]. Abban az esetben, ha a részecskék sugara lényegesen nagyobb, mint az egyes részecskék felülete közötti legkisebb távolság, az egyenleg leegyszerűsödik:

$$V_A = -\frac{A \cdot r}{12d} \qquad (1)$$

V_A vonzó potenciál
A konstans

r részecske sugara
d részecskék felülete közti legkisebb távolság

Később kimutatták, hogy ez az egyenlet csak igen kis d érték esetében alkalmazható, mert a d érték növekedése esetén a V_A igen hirtelen lecsökken, sőt 10^{-6} cm nagyságrendű d-nél már elhanyagolható. Az A konstans a gömb alakú részecskék molekuláinak természetétől és a kötőanyagtól függ. Az előzőekben közölt egyenletet differenciálva megkapjuk a két gömb közti vonzóerőt:

$$F=\frac{A\cdot r}{12d^2} \qquad (2)$$

A *van der Waals* féle erők hatósugarát 10^{-6} cm-nek véve, ha két részecske közelebb kerül egymáshoz, mint ez a távolság, egymáshoz való közeledésük valamilyen taszítóerő jelenlététől és annak nagyságától is függ, vagyis ki kell fejeznünk a taszító potenciál (V_R) összefüggését d-vel. A kölcsönhatás összesített potenciálja $V_T = V_R - V_A$, amelyet d-vel szemben ábrázolva olyan görbét kapunk, amelyből a két részecskéből álló rendszer tulajdonságai levezethetők. Ha létezik potenciál maximum, amelynek nagysága nagyobb, mint $k\cdot T$, akkor a részecskepár a maximum által meghatározott helyzetnél jobban nem tud egymáshoz közeledni. Másrészt, ha a gö.bén minimum van, s ez $k\cdot T$-nél mélyebb, a két részecske stabil párt képez, a megfelelő elkülönülési távolságban. Nem vizes közegben két fő taszító mechanizmust lehet feltételezni:

a) elektromos kölcsönhatást,
b) sztérikus akadályozást az adszorbeált molekulák következtében.

Az erre vonatkozó tanulmányok [5] szerint az elektromos kölcsönhatás feltétele, hogy a szuszpenzióban ionizált anyag legyen. Az egyik ionizált anyagot a szilárd fázis adszorbeálja, a másik a közegben oszlik el.

Ebben az esetben a részecskék elektromos töltést nyernek. A számítások szerint azonban a rendszert stabilizálni csak egy mikronnál nagyobb részecske sugarú szuszpenziók esetében lehet, kisebb részecskéknél hatása teljesen elhanyagolható.

A másik taszítóerő [6] annak eredményeképpen lép fel, hogy a részecskék felületén adszorbeált molekulák egymásra hatnak. Ez a taszítóerő azonban nem lép fel, ha a részecskék közti távolság nagyobb, mint az adszorbeált réteg vastagságának kétszerese. A monomolekuláris réteg maximális vastagsága ugyanis az adszorbeált molekulák hosszával egyenlő.

Az erre vonatkozó számítások szerint ez a taszítóerő csak akkor léphet előtérbe, ha az adszorbeált réteg vastagsága olyan nagyságrendű, mint a részecskék sugara.

Figyelembe véve, hogy a vizsgált kötőanyag szabad zsírsavakat tartalmaz, valószínű, hogy a pigmentrészecskék felületén ezek adszorbeálódnak. A zsírsavak lánchosszúsága csak 10^{-7} cm nagyságrendű, míg a stabilizálandó részecskék sugara több nagyságrenddel nagyobb. Ha nincs többrétegű adszorpció, akkor nem juthatnak előtérbe a taszítóerők.

Fentiekből tehát következik, hogy ezeknél a szuszpenzióknál nagyon valószínű a vonzóerők fellépése és reológiai tulajdonságuk is ezzel függ össze.

Vonzódó részecskék szuszpenziójának viszkozitása.

Feltételezhető [7], hogy a részecskékből kialakuló csoportok hosszú láncokat képeznek. Ezt a feltételezést az az elemi statisztikai megfontolás támasztja alá, hogy a lánc nagyobb számú lehetséges konfigurációt képezhet, mint egy kompaktabb elrendezés. De alátámasztja ezt a gyakorlat is. Ismeretes ugyanis, hogy a flokkulált szuszpenziók üledék-térfogata nagy, és ez csak úgy magyarázható, hogy a részecskék láncszerű, nyílt szerkezetet képeznek. Ezek a láncszerű csoportok természetesen a valóságban nem egyenes láncok, de az egyszerűség kedvéért a továbbiakban hosszú, hengeralakú pálcáknak tekintjük őket, magas tengelyaránnyal (J). Így J^2 egységhez képest nagy értéket ad.

A módszer alapja, hogy kiszámítják a pálcák mozgását áramló folyadékban, és ebből az energia disszipáció sebességét. Az energia disszipáció teljes sebessége (E_T) a szuszpenzió egységnyi térfogatára, D nyírási sebességnél, a következő egyenletből kapható meg:

$$\eta=\frac{E_T}{D^2} \qquad (3)$$

Newtoni folyadékban szuszpendált egyedi merev ellipszis alakú részecskék rotálására *Jeffery* [8], majd *Mason* [9], dolgoztak ki összefüggéseket.

Az agglomerált részecskékből álló pálcákban a nyírási feszültség következtében tenzió keletkezik, az egymás ellen ható flokkuláló és lebontó erők hatására egyensúlyi pálcahosszúság áll be. A pálcák minden lehetséges orientációja mellett az erőket összegezve, meglepően egyszerű összefüggést kapunk:

$$\tau^{1/2}=k_0+k_1D^{1/2} \qquad (4)$$

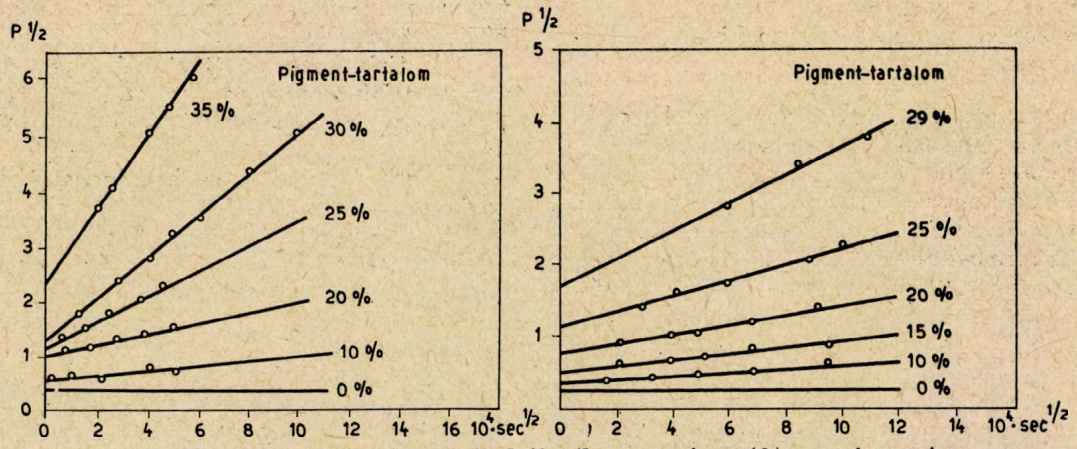
ahol τ nyírási feszültség
k_0 és k_1 állandók, melyek értéke:

$$k_0=\left[\frac{\eta_0}{(1-c)^{(a\alpha-1)}}\right]$$

$$k_1=\frac{a\beta}{a\alpha-1}\left[\left(\frac{1}{1-c}\right)^{\frac{a\alpha-1}{2}}-1\right]$$

η_0 folyamatos fázis viszkozitása,
c diszpergált fázis térfogat koncentrációja,
a pálcák orientációs állandója (Casson szerint 0,71),
α a pálcákat felépítő részecskék tengelyaránya,
β $3\,F^{1/2}/(48a)^{1/2}$
F az aggregálódott pálcák egységnyi keresztmetszetére eső agglomerációs erő

Ha $F^{1/2}$-t $D^{1/2}$-el szemben négyzetgyökös grafikonon ábrázoljuk, egyenest kell kapni, amely



1. ábra. Standolajos és normál olajfesték reogramja a (9) egyenlet szerint

metszi k_0-nál az y tengelyt, és k_1 a hajlásszög. Nyomdafestékeknél, különféle pigmentek mellett *Casson* bizonyította a teoretikus modell helyességét. *Bantoft* lágyítóba dörzsölt pigment diszperziókon igazolta az összefüggés helyességét. Festékek tekintetében az első közleményt *Asbeck* [3] tette közzé, aki négy különféle rotációs viszkoziméterrel 2—20 000 sec^{-1} nyírási sebesség tartományban ellenőrizte az egyenletet.

Asbeck továbbfejlesztette és módosította *Casson* egyenletét. Szerinte a *Casson* által alkalmazott feltételezéseknél nincs figyelembe véve az ún. „immobilizációs" vagy „pakolási" tényező. Ha ugyanis a szuszpenzióhoz szilárd részecskéket adunk, a szilárd fázis nemcsak a részecskék térfogatával emelkedik, hanem a külső folyadékfázis egy részével is. A folyamatos fázisnak ezt a részét jellemzik az immobilizációs vagy pakolási tényezővel (U). *Asbeck* a *Casson* egyenlet módosításánál ezt vette figyelembe:

$$\tau^{1/2} = (\eta_\infty D)^{1/2} + \tau_0^{1/2} = \tag{5}$$

$$= (\eta_0 D)^{1/2} \left(\frac{U}{U-c}\right)^{\left(\frac{a\alpha-1}{2}\right)} +$$

$$+ \frac{a\beta}{a\alpha-1}\left(\frac{U}{U-c}^{\frac{a\alpha-1}{2}} - 1\right)$$

τ_0 folyáspont
η_∞ viszkozitás végtelen nyírási sebességnél

Továbbá,

$$\eta_\infty = \eta_0 \left(\frac{U}{U-c}\right)^{(a\alpha-1)} \tag{6}$$

és

$$\tau_0^{1/2} = \frac{a\beta}{a\alpha-1}\left[\left(\frac{U}{U-c}\right)^{\frac{a\alpha-1}{2}} - 1\right] \tag{7}$$

$$\frac{a\beta}{a\alpha-1}\left[\left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0}\right)^{1/2} - 1\right] \tag{8}$$

Bevezetve a következő jelöléseket

$$A = a\alpha - 1$$
$$B = a\beta,$$

három állandót tartalmazó (A, B, U) egyenletet nyerünk, amely egyensúlyi áramlási viszonyok mellett normál olajfesték-rendszerek viszkozitási viselkedését írja le.

Az (5) egyenletet osztva $D^{1/2}$-el,

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + \left(\frac{\tau_0}{D}\right)^{1/2} \tag{9}$$

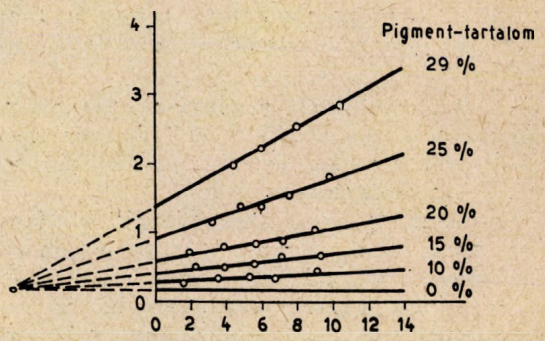
Az egyenletbe helyettesítjük η_∞ és τ_0 értékeit a (6) és (7) egyenletből:

$$\eta^{1/2} = \eta_0^{1/2}\left(\frac{U}{U-c}\right)^{A/2} + \frac{B}{AD^{1/2}}\left[\left(\frac{U}{U-c}\right)^{A/2} - 1\right] \tag{10}$$

A (9) egyenletet koordináta rendszerbe felvíve az y tengelyen a zéró metszés = $\eta_\infty^{1/2}$, a hajlásszög $\tau_0^{1/2}$. A kihúzott vonalak (1. ábra) az egyenlet szerint számított értékeket, a pontok a mért adatokat mutatják.

A (4) egyenlet szerinti ábrázolással szemben ez a megoldás előnyösebb. Ha ugyanis a viszkozitási egyeneseket a koordináta rendszeren túl, az y tengelytől balra meghosszabbítjuk, ezek metszik a tiszta közeg viszkozitás egyenesének kivetített folytatását (2. ábra) az $\eta_0 \cdot \frac{A}{B}$-nak megfelelő pontnál.

Így tehát egy festékrendszer teljes egyensúlyi viszkozitás-görbéjét meg lehet határozni egy-pont (Single point) méréssel, ha ismerjük a közegnek megfelelő η-t és valamely pigment-koncentráció mellett a viszkozitás görbéjét. A már pigmentált



2. ábra. A „Single-point" meghatározása

rendszer viszkozitás görbéjének meghatározásához két-pontos mérés kell.

A *Casson*-féle felfogást ki lehet terjeszteni a nem egyensúlyi folyás esetére is. *Jeffery* szerint a pálcákként viselkedő aggregátumok forgási periódusa függ a tengelyaránytól és a fellépő nyírási sebességtől:

$$\xi = \frac{2\pi J}{D} \qquad (11)$$

ξ = rotációs periódus

Ecsetelésnél a fellépő nagy nyírási sebesség mellett az aggregálódott pálcák lényegében egyedi részecskékké redukálódnak, ezért itt a rotációs periódus igen rövid, 0,005 sec körüli. Így ecsetelésnél az egyensúlyi folyás igen hamar beáll.

Igen kis nyírási sebességnél, ahol az aggregálódott részecskék tengelyaránya megnőhet, a forgási periódus hosszú, sokkal hosszabb, mint a kísérleti idő. Ekkor a mérésnél a viszkozitás adott D mellett nagyobb, mint egyensúlyi folyásnál lenne, mert még nem minden részecske forgott el a maximális tenziónak megfelelő helyzetbe, és ennek következtében nem bomlottak le az egyensúlyi hosszúságra. Itt hiszterézis huroknak kell keletkezni.

Reológiai jelenségek a festékek alkalmazásakor

Festékek ecsetelhetősége

A festékek alkalmazása során a rendszerek bonyolultsága miatt az egzakt reológiai egyenletek mellett empirikus módszereket is kell alkalmazni a folyamatok értelmezésére. A *Casson* által kidolgozott értelmezés szerint a festékek felhordásakor (ecsetelés, szórás) az eredetileg aggregálódott pigmentrészecskék kis tengelyarányú, kisebb egységekké diszpergálódnak. A felhordás után nyírási sebesség a festéket nem éri, a fellépő vonzóerők miatt folyamatosan, egyre növekvő tengelyarányú pigment-aggregátumok keletkeznek. Ebből a szemléletből kiindulva a festéktechnológus szempontjából vázoljuk az ecsetelhetőség, terülés, megfolyás folyamatát.

A festékeket nagyobbrészt ma is ecseteléssel hordják fel. Igen fontos szempont, hogy a festék könnyen, puhán ecsetelhető legyen, és az alap pórusait, egyenetlenségeit maradéktalanul kitöltse. A folyásgörbe már közelítő tájékoztatást ad az ecsetelhetőségről. Newtoni viselkedésű festékek esetén a festék felviteléhez, ecseteléséhez szükséges munka arányos az η-val. Minél nagyobb az anyag viszkozitása, annál rosszabb az ecsetelhetőség. Pszeudoplasztikus viselkedésű festékek alkalmazásakor minél nagyobb a felhordás sebessége, minél nagyobb az ecset nyomása, minél vékonyabb a felhordott festékfilm, annál könnyebbé válik az ecsetelhetőség, hiszen növekvő nyírási feszültség vagy nyírási sebesség esetén csökken a látszólagos viszkozitás.

Viszkoplasztikus anyag ecsetelésekor minden egyes ecsethúzásnál folyamatosan munkát kell befektetni a folyáspont legyőzésére. A nyírási sebesség emelésekor tehát a nem Newtoni sajátságú anyagoknál a látszólagos η csökken, ami az ecsetelhetőség szempontjából fontos. A nyírási sebesség értéke az ecsetelés során 10 000—30 000 sec^{-1} között becsülhető. A festék felvitelekor feltehetően kisebb, mint az oszlatáskor. Az oszlatáskor gyorsabban dolgoznak, sőt nem a teljes festékréteget dolgozzák át, csak annak felső részét.

Az ecsetelés során ténylegesen fellépő nyírási sebesség a következőképpen becsülhető:

$$D = \frac{\text{ecset haladásának sebessége}}{\text{felhordott filmvastagság}} \quad \frac{\text{cm/sec}}{\text{cm}}$$

Az ecset haladási sebessége 0,5 m/sec-ra tehető, a felhordott réteg vastagsága pl. fényes műgyanta zománcok alkalmazásakor 0,025 mm. Így

$$D = \frac{500}{0{,}025} = 20\,000 \text{ sec}^{-1}$$

A tényleges η igen szűk határai között nehezen ecsetelhető és kitűnően ecsetelhető festék is előfordul. Már 3 P felett az ecsetelés nehezen megy, a jól ecsetelhető festékek tényleges η-ja 1—2 P körül mozog.

A viszkozitás értéke végtelen nyírási sebességnél (η_∞) nem tér el jelentősen az ecsetelési nyírási sebességnél kapott η értéktől, így a (10) egyenlet jobb oldalán a második tag elhanyagolható. A (6) egyenlet jól mutatja az ecsetelhetőséget befolyásoló paramétereket.

$$\eta_\infty = \eta_0 \left(\frac{U}{U - c} \right)^{(a\alpha - 1)}$$

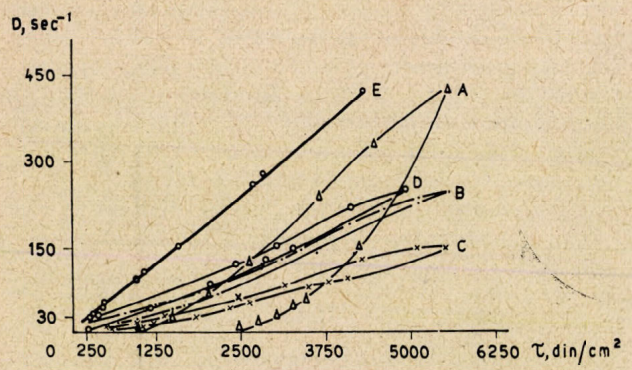
A festékek receptjének összeállításakor tehát a következőképpen befolyásolhatjuk az ecsetelhetőséget:

Az η_0-t, a folyadékfázis viszkozitását, hígító, ill. oldószer hozzáadásával lehet és szokás szabályozni. A többi paramétert, (U, a, c) az alkalmazott pigmentek, töltőanyagok mennyisége és aránya szabja meg. Az U értékét a szemcsenagyság eloszlással lehet befolyásolni. Egységes szemcsenagyság kicsi, — míg széles, egyenletes eloszlási görbe, nagy U értéket ad. A szorosan illeszkedő pigmentrendszerek kis η-hoz vezetnek, és így könnyebben ecsetelhető festéket adnak, mint a lazán illeszkedők.

Az α hatványkitevőben szerepel, tehát jelentősen befolyásolja az ecsetelhetőséget. A kis tengelyarányú, közelítően gömb alakú pigment-részecskék kis ecsetelési η-t kölcsönöznek a rendszernek, míg a nagy tengelyarányú pigmentek, vagy töltőanyagrészecskék jelentősen emelik az η-t.

A festékfilmek folyása

A festékektől megkövetelt dekoratív és védőhatás elérésére egyetlen festékréteg alkalmazása csak egész kivételes esetben elegendő. A gyakorlatban több rétegből álló, ún. bevonatrendszert alkalmaznak. Fémszerkezetek védelmére használt bevonatrendszer pl. rozsdavédő alapozó festékből (egy vagy két rétegben felhordva), továbbá matt felületet adó alapozó zománcrétegből, végül az erre felhordott egy vagy több, fényes fedőzománc

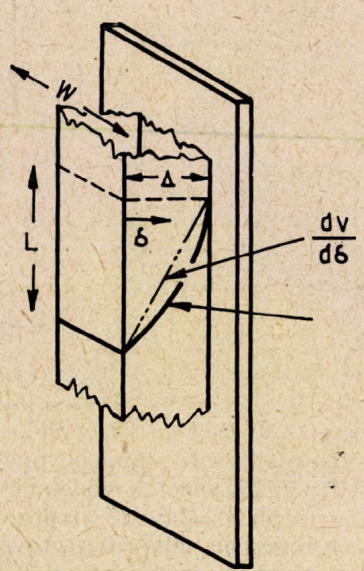


3. ábra. Három alapozó, egy falfesték és egy fedőzománc folyásgörbéje

A: fekete matt szintetikus zománc, *B:* tixolin tixotróp alapozó, *C:* Wallkyd fehér falfesték, *D:* bauxál szintetikus alapozó, *E:* fehér szintetikus zománc

rétegből állhat. Természetesen az előírt rétegvastagságot igyekeznek minél kevesebb rétegszámmal elérni. Ferde vagy függőleges felület esetén azonban az alkalmazható réteg vastagságának határt szab a „függönyösödés", vagy „megfolyás" jelensége. Ez abban nyilvánul meg, hogy felhordás után a festékréteg felső része lefelé folyásnak indul, és lejjebb, függönyszerű, vastagabb réteget képez. Így a felület felső részén csak vékony réteg marad, alul viszont nehezen átszáradó, egyenetlen, túl vastag réteg keletkezik. Az alapozó festékek nagy pigment térfogat koncentrációval készülnek. Többnyire pszeudoplaszitikus, vagy plasztikus, tixotróp sajátságúak. Így viszonylag vastagabb rétegben hordhatók fel. A fedőzománcok esetében már viszonylag kis rétegvastagság mellett is előfordul folyás. Itt lényegében Newtoni folyadékokkal van dolgunk. A 3. ábra öt fontosabb festéktípus folyásgörbéjét mutatja, saját méréseink alapján (20°C-on Rheotest rotációs viszkoziméteren).

Mielőtt a folyás elkerülésére, ill. a folyási hajlam csökkentésére alkalmas eljárásokat tárgyalnánk, röviden vázoljuk azokat a tényezőket, amelyek a fedőzománcok folyására hatással vannak. A matematikai analízis során feltételezzük, hogy



4. ábra. Fedőzománc folyása függőleges felületen

a felhordás után közvetlenül az oldószerek elpárolgása még nem jelentős mérvű, és az elpárolgás következtében előálló viszkozitás növekedés elhanyagolható. Ezen feltételezés igazolására [11] telített oldószergőz atmoszférában ellenőrző kísérleteket végeztek és megállapították, hogy a felhordás után az első percben a terülés és folyás viszonyait az oldószer elpárolgása észrevehetően nem befolyásolja.

A 4. ábrán sematikusan ábrázoljuk függőleges alapra felhordott Newtoni festék folyási viszonyait. A felület két irányban végtelennek tekinthető. Az az erő, amely a festéket folyásra kényszeríti, tulajdonképpen az egységnyi térfogatú festék súlya.

$$K_s = \varrho g \delta w L \tag{12}$$

A festék mozgását késleltető erő arányos a festékfilm felületével, a festék viszkozitásával és a nyírási gradienssel.

$$K_r = wL \frac{dv}{d\delta} \eta \tag{13}$$

Ha a két erő egymással egyensúlyban van, akkor $K_s = -K_r$, és a nyírási grádiens arányos a festékréteg vastagságával:

$$\frac{dv}{d\delta} = \frac{\varrho g \delta}{\eta} \tag{14}$$

Ha a (14) egyenletet O és Δ határok között integráljuk, akkor a folyás sebességére a következő képlettel leírható parabolát kapjuk:

$$v = \frac{\varrho g \Delta^2}{2\eta} \tag{15}$$

Az időegység alatt lefolyó festék térfogata, $vd\delta$ integrálja és így (egységnyi filmszélességet számítva, egységnyi idő alatt, egy adott pont elérése után):

$$Q = \frac{\varrho g \Delta^3}{2\eta} \tag{16}$$

Egy adott pont elérése után tehát az időegység alatt folyó festék térfogata egyenesen arányos a festék fajsúlyával, a réteg vastagságának harmadik hatványával, és fordítva arányos a festék viszkozitásával. A festékréteg felületének — feltéve, hogy ahhoz képest a filmvastagság elhanyagolható — nincs befolyása erre a jelenségre.

Ez az egyenlet világosan mutatja, hogy Newtoni folyadékoknál, ill. fényes zománcoknál a folyást döntő mértékben a felhordott film vastagsága befolyásolja.

A rozsdavédő alapozók és a közbenső rétegnek használt alapozó zománcok esetében ferde vagy függőleges felületeken vastag réteg hordható fel, ha az anyag tixotróp sajátságú. Ha a festéknek szerkezeti viszkozitása is van, akkor figyelembe kell venni, hogy a festékrétegen belül rétegenként különböző nyírási feszültség lép fel, tehát folyáskor a viszkozitás a rétegen belül is változik.

A nyírási feszültség legnagyobb az alapon, míg a festék felszínén egyáltalán nem jelentkezik. Tovább bonyolítja az esetet, hogy a festék folyásától függően a folyás közben is folyamatosan változik a nyírási feszültség.

Nem vitás, hogy nem Newtoni sajátságú festékanyag alkalmazása esetén akkor lehet vastagabb réteget elérni, ha a rendszernek megfelelő folyáspontja van. Ha a festékrétegen belül uralkodó nyírási feszültség értékénél a folyáspont nagyobb, akkor folyás nem fog fellépni. A felvihető festékréteg vastagságát befolyásolhatják a felhordás módjával is. Ha az anyagot túl erősen ecsetelik, akkor nagy folyáspont ellenére is megfolyhat. Ebben az esetben a visszamaradó réteg lényegesen vékonyabb, mint amelyet megfelelő felhordási technikával el lehetett volna érni. A folyás meghatározására szolgáló méréseket 3—100 din/cm² nyírási feszültség-tartományban kell végezni (30—500 mikronos festékréteg vastagságot és 1—2 g/cm³ sűrűséget feltételezve, ilyen értékhez jutunk).

A festékiparban számos folyás-gátló anyagot alkalmaznak, amelyeket kis mennyiségben a rendszerhez adagolva a reológiai tulajdonságok jelentős javulását érik el [10].

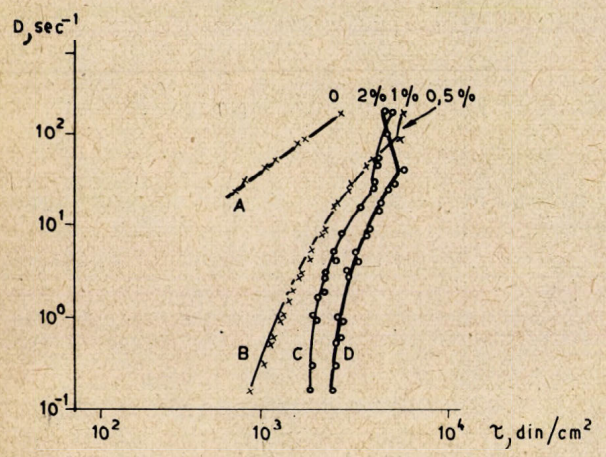
Vigyázni kell arra, hogy a festék egyéb tulajdonságai a folyás-gátló adalék hatsára ne változzanak. Az η emelkedése csupán abban a τ nyírási feszültség tartományban kívánatos, amelyben a folyás végbemegy.

Tehát a folyás-gátló anyagok hatásosságát a viszkozitás növekedésével lehet jellemezni abban a nyírási feszültség tartományban, amelyen belül a folyás történik, továbbá olyan nyírási sebesség esetén, amelynél az ecsetelés folyik.

A kedvező hatású folyás-gátló anyagok kis nyírási feszültség alkalmazásakor nagyfokú η növekedést okoznak, míg nagy nyírási sebesség tartományban az η-t alig befolyásolják. Az ecsetelés során előforduló nyírási sebesség növekedése ugyanis nem kívánatos, mert az ecsetelés munkáját nehezíti, a festék nem eldolgozható.

Az 5. ábra a bauxál szintetikus alapozó festékünk viselkedését mutatja alumínium-sztearát adalékanyag befolyására.

Tixotróp festékekkel a mérés kivitelezhető, ha kis nyírási feszültséggel vesszük fel a regenerációs görbét. Erős nyírás után közvetlenül, majd 1 és 2 perces várakozás után alacsony nyírási feszültséggel mérjük az η-t (lásd a terülésnél).



5. ábra. Alumínium-sztearát folyásgátló hatása

A: 0 % alumínium-sztearát, *B:* 0,5 % alumínium-sztearát, *C:* 1 % alumínium-sztearát, *D:* 2 % alumínium-sztearát

Egyszerű és technikai célokra megfelelő vizsgáló módszert javasolt *Doherty* és *Hurd* [11] a festékek folyási hajlamának összehasonlító minősítésére. Üveglapra festékcsíkot visznek fel, majd lehúzással különböző vastagságú festékfilmeket képeznek. Utána ezeket a lemezeket haladéktalanul függőleges helyzetbe fordítják. A folyási hajlamot úgy minősítik, hogy megmérik a lefolyó cseppek hosszát. A festékfilm lehúzásakor fellépő nyírási sebesség érték nem éri el az ecseteléskor ténylegesen meglevő tartományt. Ezért előzetesen nagy fordulatszámú keverővel nyírják a festékeket, majd haladéktalanul felhordják és megfelelő filmvastagságra lehúzzák. Így kitűnő egyezést kaptak a reológiai görbékkel és az ecsetelési kísérletekel is.

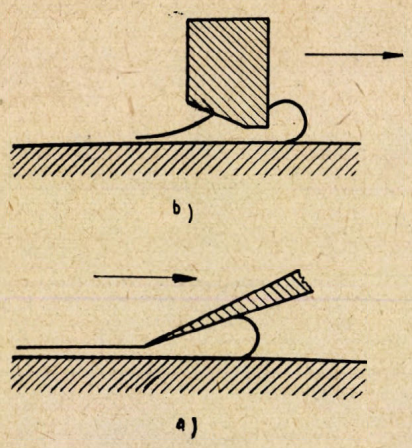
A festékfilmek terülése

Közismert dolog, hogy gyakran még tökéletesen sima alapra való ecseteléskor sem lehet sima filmfelületet kapni. Az ecset párhuzamosan futó kiemelkedéseket és völgyeket, barázdákat hagy hátra, amelyeknek a festék száradása előtt sima felületté kell elterülni. A visszamaradó ecsetnyomok a festék megjelenését rontják, ezenkívül a festékfilm gyenge pontjait jelentik, legtöbbször innen indulnak a repedések, hólyagosodások stb.

Természetesnek tűnik, hogy az ecsetnyomok tulajdonképpen az ecset sörtéi által képzett barázdák. Megállapítható azonban, hogy a barázdák közti távolság lényegesen nagyobb, mint az ecsetsörték közötti távolság, és a barázdák egymástól való távolsága ugyanazon ecset esetében is különböző lehet. Közelebbi megfigyelésnél észrevehető, hogy az ecseteléskor a sörték helyileg összecsomósodnak, és ennek mértéke az ecsetelés körülményeitől függ.

A folyamat megfigyelhető, ha az ecsetelés műveletét „befagyasztják". Ilyenkor rosszul terülő hidegen keményedő festéket hordanak fel. Az ecsetet mozgása közben megállítják, fixálják, amíg a festék meg nem szárad, majd utána összehasonlítják a ecsetnyomok profilját az ecset alsó felületének alakjával. Megállapítható, hogy a két profil között határozott hasonlóság van, és a hullámhossz vagyis a két kiemelkedés legmagasabb pontjának távolsága egyező.

A kísérlet lebonyolítására angol szerzők [12] egyszerű ecsetelő készüléket szerkesztettek, ahol sima lemezre meghatározott sebességgel viszik fel a festéket egy beszorított ecsettel. Az ecset a hosszirányú mozgáson kívül, keresztirányú mozgást is végez, ezenkívül változtatható súlyokkal terhelhető is. A kísérletek során változtatták az ecsetre ható nyomást. Nagyobb nyomás esetén széles barázdák, kisebb nyomás esetén egymáshoz közelebb eső, és kevésbé mély barázdák keletkeztek. Ennek az összefüggésnek az az oka, hogy nagyobb ecsetnyomás esetén a sörteszálak jobban összecsomósodnak és jobban meghajolnak. Azonos nyomás esetén a barázdák közti távolság a festékréteg vastagságával arányos. Minél vastagabb a felhordot film, annál szélesebbek a barázdák. További kísérletek arra mutatnak, hogy az ecsetnyomok szélessége csak igen kis mértékben függ a felhordott festék viszkozitásától.



6. ábra. Simítókés kiképzések: a) sima filmet adó lehúzókés, b) csíkozott filmet adó lehúzókés

Feltűnő hasonlóság van az ecsetnyomok kialakulása, valamint azon csíkosodás közt, amelyet a hengerrel történő felhordás vagy egyes kenőgépek alkalmazása során tapasztaltak. Különféle keresztmetszetű és típusú adagoló berendezés alkalmazásánál azt tapasztalták, hogy egyesek sima filmet képeztek, míg más esetekben mély csíkozódás keletkezett.

Az ecsetnyomok képződésének, a terülés folyamatának tanulmányozásához kiválaszthatunk egy olyan felülről belógó simító profilt, amellyel egyforma és reprodukálható csíkozódást lehet előidézni. A kialakuló csíkozódás térköz-hagyása csak jelentéktelen mértékben függ a festék viszkozitásától, vagy a felhordás sebességétől, azt lényegében a hézag vastagsága határozza meg. Minél vastagabb a lesimított film, annál nagyobb lesz a kézpődő csíkok közti távolság, tehát ritkább a csíkozódás.

Ezek alapján feltételezhető, hogy az ecsetelésnél hasonló folyamat játszódik le, mint a kenésnél. Alátámasztja ezt az is, hogy a festék viszkozitása mindkét esetben alig befolyásolja a csíkok közti távolságot. A benyúló simító profil azért okozhat csíkozódást, mert a folyadékra ható nyomás jelentősen csökken, ahogy az kiemelkedik a nyílás legkeskenyebb része alól. Ezen a részen a folyadék odaáramlása is akadályozott. Az ecsetelésnél is nagyobb a nyomás az ecset első, vezető oldalánál, mint a másik, hátsó oldalán.

Nyilvánvaló tehát, hogy az ecset szálainak összecsomósodásán kívül más okok is közrejátszanak az ecsetnyomok kialakulásában. Feltételezhető, hogy a folyamat hasonló, mint ami a kenőgépeknél lejátszódik. Az ecsetnyomok minden festékfelhordásnál kialakulnak, azonban csak alapozó festékekről, emulziós festékeknél, tixotróp anyagoknál, valamint igen gyorsan száradó zománcoknál maradnak meg. Ezeknek a terülése akkor is gyengébb, ha vékony filmet hordunk fel.

A terülési folyamatot a felületi feszültség elősegíti, a filmen belüli viszkózus ellenállás pedig késlelteti. A felületi feszültség igyekszik a filmfelületet csökkenteni, és nyilvánvaló, hogy a csíkozott felület nagyobb, mint a terülés utáni sima film. A viszkózus ellenállás pedig fellép, amikor a kiemelkedő taréjok lesüllyednek, és kitöltik a barázdák mély részeit.

A terülés sebessége függ a film geometriájától (a felület profiljának következtében, és a filmvastagság szerepe miatt), továbbá a felületi feszültségtől és a viszkozitástól. A festékek viszkozitása a száradás alatt jelentősen változik, s bizonyos határok között változik a felületi feszültség is. A szerkezeti viszkozitással rendelkező festékek esetében a viszkozitást a nyírási sebesség is befolyásolja.

A különféle fizikai tényezők relatív fontosságát egyszerű dimenzió analízissel is be lehet mutatni. A felületi feszültség (γ) dimenziója $[M]\,[T]^{-2}$, a viszkozitás (η) dimenziója $[M]\,[L^{-1}]\,[T^{-1}]$. Valamilyen jellemző T időt ezekből a következőképpen kaphatunk

$$[T]\quad \frac{\eta}{\gamma}\cdot L$$

Ha az adott filmvastagságot és ecsetnyom geometriát L-el jellemezzük, a terülés pillanatnyi sebessége minden festéktípusnál a felületi feszültség/viszkozitás viszonyától függ. A viszkozitási koefficienst a ténylegesen előforduló nyírási feszültség mellett kell figyelembe venni. Ez erős ecsetnyomnál, annak kialakulásakor 50 din/cm^2-el számítható, míg az alig látható csíkoknál 1 din/cm nagyságrendig becsülhető.

Amint már említettük, a vastagon felhordott filmeknél az ecsetnyomok sokkal gyorsabban tünnek el. A terülés jellemző idejére kidolgozott képlet: $\frac{\eta\lambda^4}{\gamma h^3}$ a tapasztalatokkal jól összevág és mutatja, hogy az egymáshoz közel eső csíkok könnyebben tűnnek el, továbbá, hogy a vastag filmek is könnyebben terülnek. A képletben

λ = az ecsetnyomok közti távolság,
h = filmvastagság.

A festékrendszerek jelentős része plasztikus sajátságú. Ezért többen vizsgálták a meghatározott folyásponttal rendelkező festékek terülését. Az egyik ilyen matematikai megközelítést a 30-as évek elején *Waring* [13] ismertette. R sugarú körív alakú felületnél a γ felületi feszültség által okozott nyírási feszültség $\gamma/2R$. Ahhoz, hogy a felület elterüljön $\gamma/2R$-nek egyenlőnek kell lennie a rendszer folyáspontjával (f). A kialakuló profil körívek sorozata, felváltva konkáv és konvex elhelyezkedésben. Alkalmazva itt az egymást metsző körívek szabályát $f=\frac{8\gamma D}{\lambda^2}$ értéket kapunk. A felületi feszültség a felhordott festéknél 35 din/cm-nek vehető, D azaz az ecsetnyomok mélysége 1 μ-nak, λ tehát az ecsetnyomok közti távolság pedig 1 mm-nek számítható. Ebben az esetben a kielégítő terüléshez 2,8 din/cm^2-nél alacsonyabb folyáspont kell, hogy tartozzon. Így tehát minden olyan festék, amelynek folyáspontja van, rosszul terül.

Újabb számítások szerint, amelyeket a sinus hullámprofilra angol kutatók végeztek, a következő képlet érvényes:

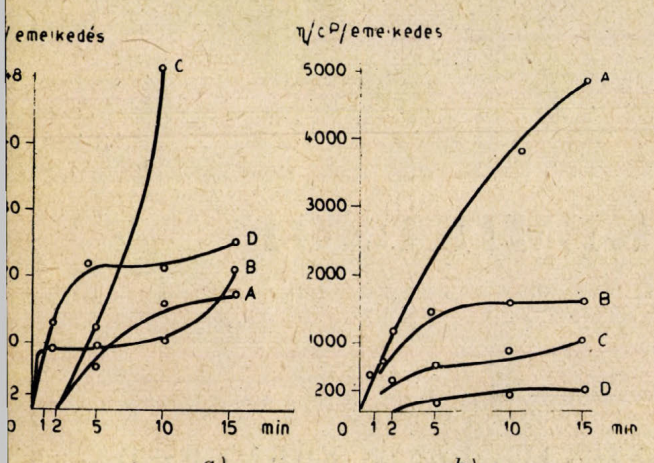
$$f=\frac{4\pi^3\gamma Dh}{\lambda^3}$$

Ezek szerint a vékonyabban felhordott film gyengébben terül, mint a vastagabb, és a terülés nagyobb mértékben függ a barázdák közti távolságtól, mint azt régebben gondolták.

Újabban kísérleteket végeztek fenti képlet alkalmazásával a terülés szempontjából kritikus folyáspont értékének megállapítására. Egy fényes és egy túlpigmentált matt zománcot különböző arányokban kevertek össze, majd az előzőekben leírt simító profillal egyenlőképpen hordták fel, hogy mindig azonos csíkozódást kapjanak. A mintalemezek megszáradása után visszamérték a festékfelület profilját, megállapították a jellemző barázda mélységeket és barázda távolságokat. Itt is 1 μ-nak vették a legkisebb észrevehető barázda mélységet. Egy 0,15 cm barázda távolság mellett a felületi feszültséget 25 din/cm-nek mérték, a kritikus folyáspont 0,5 din/cm^2-nek adódott. A legerősebb ecsetnyomoknál, ahol $D = 5{,}5$ μ, $\lambda = 0{,}075$ cm, $\gamma = 25$ din/cm, a folyáspont 20 din/cm^2-nek adódott.

A terülést jelentősen befolyásolja a tixotrópia. A terülés szempontjából a tixotróp szerkezet erőssége nem lényeges. Döntő a regenerálódás kezdeti sebessége. Ha ez túl kicsi, akkor a festékréteg folyik, ezért már az ecsetelés utáni első percben megfelelő mértékű regenerálódásnak kell bekövetkeznie. Ha viszont a regenerálódás kezdeti sebessége túl nagy, úgy a terülési folyamat hamar megszűnik, és az ecsetnyomok a felületen nem tudnak eltűnni.

A tixotróp szerkezet regenerálódási sebességét rotációs viszkoziméteren mérik. Az anyagot a lehető legnagyobb nyírási sebességnek vetik alá addig, míg a mutató állandó értéket nem mutat. Ezután a műszert hirtelen kis nyírási sebességre kapcsolják, és a műszerállást leolvassák. Ez adja meg a tixotrópia-mentes viszkozitást, amit zéró leolvasásnak tekintenek. Ezután az anyagot újra az előző maximális nyírási sebességnek vetik alá, amíg az előző konstans műszerállást el nem érik. A készüléket itt kikapcsolják, majd az anyag egy percnyi pihentetése után újra bekapcsolják kis fordulatszámmal. A pihentetés alatt kialakult bizonyos mérvű tixotróp szerkezet, és az anyagnak már van folyáspontja. Ahogy a bekapcsolás után a külső henger kis sebességgel forogni kezd, magával viszi azonos szögsebességgel az anyagot és a belső hengert is. Egyszer csak a belső henger ellensúlyozó nyomatéka már elég nagy lesz, hogy felülmúlja az anyag folyáspontját. Ennek megfelelően a műszerállás állandó sebességgel emelkedik, elér egy maximumot, majd a mutató visszaesik 0 felé. Ezt a maximum értéket feljegyzik. Az eljárást többször megismétlik, természetesen a pihentetési időt fokozatosan növelve, engedik, hogy a tixotróp szerkezet mindjobban kialakuljon. A zéró leolvasást a maximumból levonva, a kapott értékeket nyírási feszültségre vonatkoztatva, ábrázolják a pihentetési idő függvényében.



7. ábra. Higítatlan (a) és higított (b) tixotróp festékek regenerálódási folyamata

A: fekete matt szintetikus zománc, *B:* tixolin tixotróp alapozó, *C:* Wallkyd fehér falfesték, *D:* bauxál szintetikus alapozó

A *7a* ábra az ecseteléskor használt felhordási viszkozitásra hígítva mutatja a görbéket (80 sec kifolyási idő). A *7b* ábra négy tixotróp festék regenerálódási viszonyait mutatja a felhordás utáni kritikus időben. Általában a regenerálódási görbéket hígítatlan festékre szokták felvenni, holott a felhordási viszkozitásra hígított anyag viselkedése a jellemző. A görbék lefutása közti jelentős különbség nyilvánvaló.

Összehasonlító vizsgálatok céljára *Doherty* és *Hurd* [11] a módosított „doktor pengét" ajánlják. Ez az egyszerű készülék lényegében hajlított acélrúd, amelybe változtatható állású penge illeszthető. A penge síkja vízszintes, így tetszőleges vastagságú film állítható vele elő lehúzással. A terülésvizsgálatkor olyan pengét használnak, amely fésűszerűen fogazott. A filmeket ezzel lehúzzák, majd a terülést a barázdaszerű hasadékok eltűnésével értékelik. Természetesen felhordás előtt a festéket nagy nyírási sebességnek kell alávetni, hogy az ecsetelésnél fellépő körülményeket biztosítsuk.

IRODALOM

[1] *Casson, N.:* A Flow Equation for Pigment-Oil Suspensions of the Printing Ink Type. New York, Pergamon Press, 1959.
[2] *Bantoft, E.:* Some Measurements of Pigment-Plasticiser Dispersions. New York, Pergamon Press, 1959.
[3] *Asbeck, W. K.:* Off. Dig. *33*, 65 (1961).
[4] *Hamaker:* Physica *4*, 1058 (1937).
[5] *Koelmens—Overbeek:* Disc. Faraday Soc. Sheffield, 1954.
[6] *Mackor:* J. Colloid, Sci. *6*, 492 (1951).
[7] *Kuhn:* Z. Phys. Chem. *162*, 1 (1932).
[8] *Jeffery, G. B.:* Proc. Roy. Soc. A 102, 161 (1922).
[9] *Mason—Bartok:* Rheology of Disperse Systems. New York, Pergamon Press 1959.
[10] *Bruss, H.:* Rheology PVP. 1961. július 43. o.
[11] *Doherty-Hurd:* JOCCA, *41*, 42 (1958).
[12] *Smith—Orchard—Rhind—Tutt:* JOCCA *44*, 618 (1961).
[13] *Waring, R. K.:* J. of Rheology, *11*, 307 (1931).

JELÖLÉSEK

η = viszkozitás
D = nyírási sebesség
E_0 = az áramló folyadék energia disszipációja
V_A = vonzó potenciál
A = konstans
r = a részecske sugara
d = a részecskék felülete közötti legkisebb távolság

V_T = kölcsönhatások összesített potenciálja
V_R = taszító potenciál
E_T = az energia disszipáció teljes sebessége
J = a henger alakú pálcák tengely aránya
τ = nyírási feszültség
k_0 és k_1 = állandó
η_0 = folyamatos fázis viszkozitása
c = a diszpergált fázis térfogat koncentrációja
a = a pálcák orientációs állandója (Casson szerint 0,71)
α = a pálcákat felépítő részecskék tengely aránya
$\beta = \frac{3 \cdot F^{1/2}}{(48a)^{1/2}}$
F = aggregálódott pálcák egységi keresztmetszetére eső agglomerációs erő
τ_0 = folyáspont
η_∞ = a viszkozitás végtelen nyírási sebessége
$A = a \cdot \alpha - 1$
$B = a \cdot \beta$
ξ = rotációs periódus
U = immobilizációs tényező
K_s = a festék folyását előidéző erő
ϱ = festékfilm vastagsága
Δ = festékfilm teljes vastagsága
w = függőleges felület szélessége
L = függőleges felület hossza
K_r = a festék mozgását késleltető erő
wL = a festékfilm felülete
$\frac{dv}{d}$ = nyírási grádiens
v = a folyás sebessége
γ = felületi feszültség
λ = ecsetnyomok közti távolság
h = filmvastagság
f = a rendszer folyáspontja

РЕЗЮМЕ

Лакокрасочная промышленность в широком масштабе применяет реологические измерения.

При разработке рецептов красок, кроме декоративных и защитных свойств покрытий, особое внимание надо уделять стабильности дисперсии готовой краски и возможности длительного хранения краски перед ее применением.

Краски должны быть приготовлены так, чтобы они при их применении — в соответствии с разными методами нанесения покрытий (погружение, распыление холодным и горячим способом) — дали хороший разлив и гладкую, равномерную поверхность.

Для обеспечения оптимальных свойств изменяют реологические свойства связывающего вещества (тиксотропические алкиды), тщательно выбирают наполнители с соответствующими морфологическими свойствами, применяют вспомогательные материалы, обеспечивающие пластичность и т. д.

Реологические измерения таким образом в настоящее время являются необходимым и широкораспространенным видом контроля в лакокрасочной промышленности.

SUMMARY

Rheological measurements are resorted to in many fields of the paint industry. In formulations, besides the properties assuring decorative and protective effects also those which affect the stability of finished paint dispersions and their behaviour during storage have to be considered. Paints have to meet demands that arise according to the technique of paint application *viz.* whether by immersion, spreading, heat, spray etc., and have to form level, uniform, and smooth surfaces. Among others, it is through the appropriate choice of the binder , of fillers of suitable morphology, of additives with favourable plastic properties e.g. aluminium stearate, that the quality of the products can be affected. Thus rheological measurements are of ever growing importance in the elaboration, and testing, of paint formulations.

A Lapkiadó Vállalat hirdetéseket vesz fel az alábbi díjszabás szerint:

Egész oldalas hirdetés ára	1440,— Ft
Féloldalas hirdetés ára	720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára	360,— „

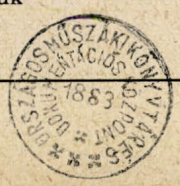
HIRDESSEN A

A MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

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

A befizetéseket az MNB 46 csekkszámlára kérjük



BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

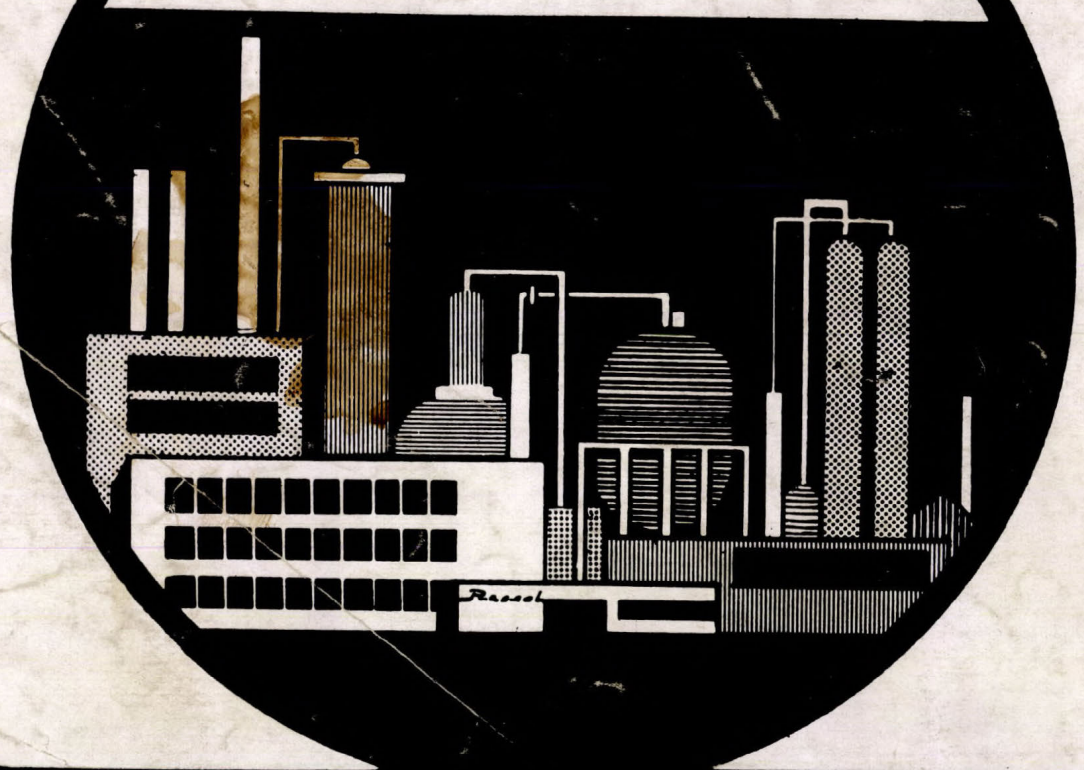
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

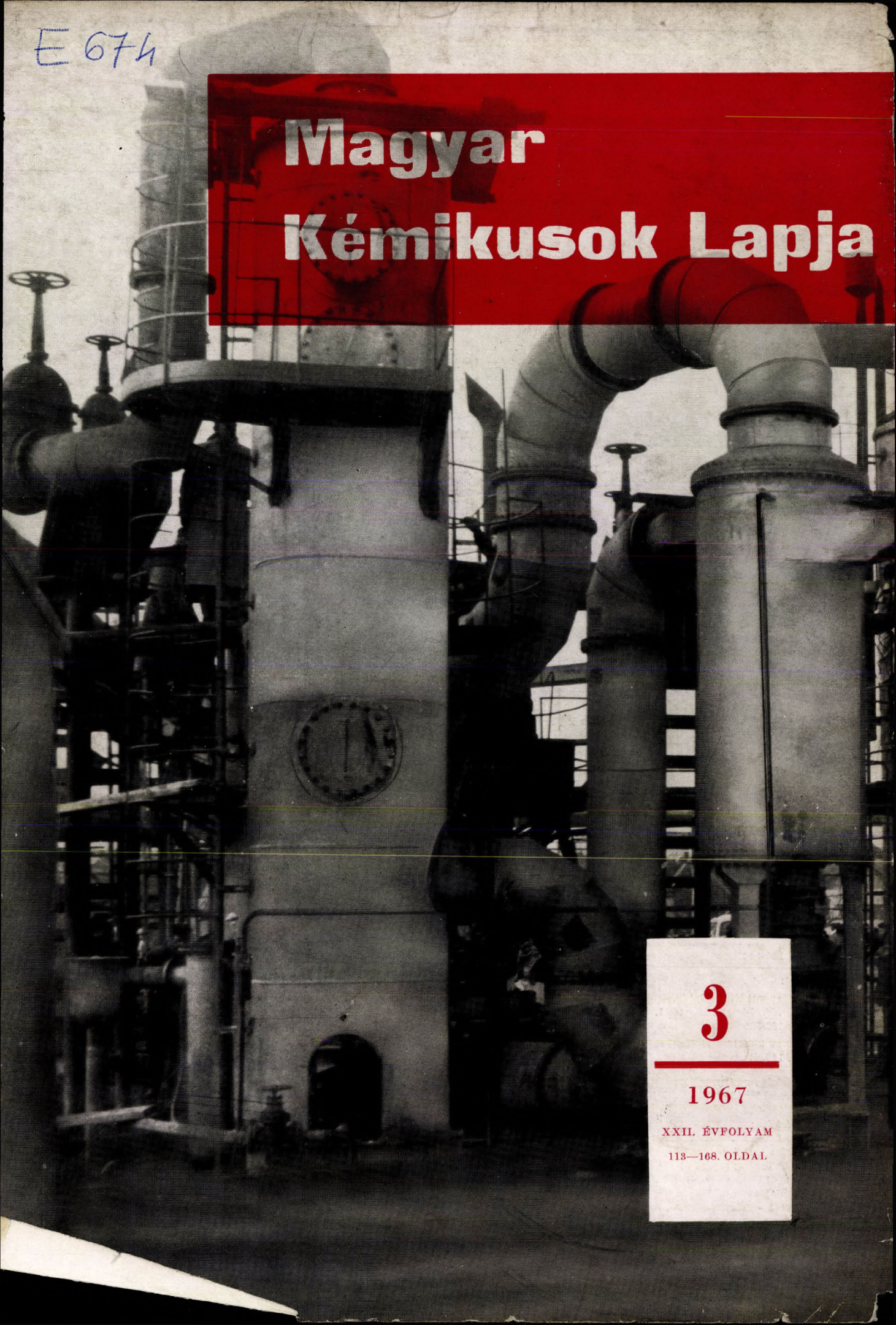
„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E 674

Magyar Kémikusok Lapja



3

1967

XXII. ÉVFOLYAM

113—168. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Irodája,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 3. - 3668 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 3. SZÁM

1967. MÁRCIUS

Címképünk:

A Fővárosi Gázművek kőbányai termelő üzeme

Az elmúlt év végén helyezték üzembe a Fővárosi Gázművek harmadik termelő egységét, a kőbányai üzemet. Míg Óbudán a kokszoló kemencék révén a szénbázisú gázgyártás képezi a termelés bázisát, Albertfalván pedig egy ONIA—GEGI rendszerű vízgőzös földgázbontó van üzemben, az új kőbányai gázforrás 3 komponensű városigázt szolgáltat, amely a Dunai Vasműből érkező távgázból, levegős bontott gázból és dúsító földgázból áll.

A távgáz fogadására ezideig az albertfalvai telepen volt lehetőség, most ezt a vezetéket meghosszabbították a kőbányai termelő üzemig, ahol távgáz fogadó állomást alakítottak ki. A hasonló elrendezésű földgáz fogadó állomásra a budapesti körvezetékből biztosították a leágazást. A földgázt bontáson és dúsításon kívül még a most létesített kazánházban használják fel.

Jelenleg 2 levegős földgázbontó reaktor készült el, melyek egyenként napi 100 000 m^3 kapacitásúak. A reaktorokhoz hőcserélők tartoznak, amelyekben a bontott gáz hőtartalmával a bontásra kerülő földgáz—levegő elegyet melegítik elő. A földgáz—levegő elegy arányszabályozását pneumatikus automatikával valósították meg.

A levegős bontott gáz, a távgáz és a dúsított földgáz keverő edénybe, majd onnan a 150 000 m^3-es városigáztartóba jut.

A végső kifejlesztés során 8 levegős bontó reaktor fog a telepen működni, amelynek kapacitását kb. 1,5 millió m^3 városigázra tervezik. Ez esetben Dunaújvárostól tiszta kőszéngáz fogadására térnek át, a jelenlegi kohógázzal hígított elegy helyett.

A beruházás teljes kiépítése 1968-ban fejeződik be és ezzel a budapesti városigáz termelő kapacitás közel kétszeresére emelkedik. A fogyasztás növekedését elsősorban a fűtési igények emelkedése okozza, a kőbányai üzemet csúcsüzemként fogják a fűtési idényben üzemeltetni.



TARTALOM

Keresztes Sándor: Egységes vegyipari keverőművek kialakítása 113
Pauskin, Ja. M.—Polak, L. Sz.—Omarov, O. Ju.Patalah, I. I.—Eljasberg, M. Je.: Poli-fenilének és származékaik előállítása fenolokból 122
Pogány Gabriella—Borha Zoltán: Metakrilát alapú fotopolimer klisék 126
Boda Gábor—Kiss A. Sándor—Patkó Józsefné: Acetilén abszorpciója gázelegyből 1,2-diklór-etánban 133
Kováts Gábor—Költő László: Kis molekulasúlyú olefinek (etilén, propilén) gyártása és felhasználása 136
Szarvas Pál—Korondán Irén—Raisz Iván: Kupolósalakok Al(III)-, Ca(II)-, Fe(III)-, Mg(II)-, és Mn(II)-tartalmának gyors meghatározása Na_2-EDTE mérőoldat segítségével 149
Pályi Gyula: Felületaktív alkil-szulfátok, valamint alifás, aromás és alkil-aromás szulfonsavak aktívanyagtartalmának meghatározási módszerei 152
Nagypataki Gyula: Adalékolt motorolajok adaléktartalmának meghatározása .. 160
Patthy Miklós: Eljárás lizin meghatározására fehérje-hidrolizátumokban és fermentlevelekben 163

СОДЕРЖАНИЕ

Ш. Керестеш: Разработка типовых перемешивающих устройств химической промышленности 113
Я. М., Паушкин—Л. С., Полак—О. Ю., Омаров—И. И., Паталах—М. Е., Элияшберг: Получение поли-фениелов и их производных из фенолов 122
Г. Погань—З. Борха: Фотополимерные клише на базе метакрилата 126
Г. Бода—А. Ш. Киш—Й-не Патко: Поглощение ацетилена из газовой смеси в 1,2-дихлор-этане 133
Г. Ковач—М. Кёлтё: Производство и использование олефинов (етилен, пропилен) лёгкого молекулярного веса 136
П. Сарваш—И. Корондан—И. Раис: Скорое определение содержания Al (III), Ca (II), Fe (III), Mg (II) и Mn (II) в вагранoчных шкалах с помощью измерительного раствора [Na_2—ЕДТЕ] 149
Д. Пайи: Методы для определения содержания активных веществ в поверхностно-активных алкилсульфатах, а также жирных, ароматических и алкил-ароматических сульфоновых кислотах 152
Д. Надьпатаки: Определение содержания присадков в смешанных моторных маслах 160
М. Патти: Метод определения лизина в гидролизатах белков и ферментационных жидкостьях 163

CONTENTS

S. Keresztes: Evolution of Typified Stirrers for the Chemical Industry 113
Ya. M. Paushkin—L. S. Polak—O. Yu. Omarov—I. I. Patalah—M. E. Elyashberg: Preparation of Polyphenylenes and their Derivatives from Phenols 122
G. Pogány—Z. Borha: Methacrylate Photo-polymer Printing Plates 126
G. Boda—S. A. Kiss—(Mrs) J. Patkó: Adsorption of Acetylene from a Gaseous Mixture by 1,2-Dichloro-ethane 133
G. Kováts—L. Költő: Manufacture and Utilization of Low Molecular Weight Olefins (ethylene, propylene) 136
P. Szarvas—Miss I. Korondán—I. Raisz: Rapid Determination of Al(III), Ca(II), Fe(III), Mg(II) and Mn(II) Content in Cupole Slags by means of Na_2-EDTE Reagent 149
Gy. Pályi: Methods for the Determination of the Active Substance Content of Alkylsulphate-, Aliphatic-, Aromatic-, and Alkyl-aryl Surfactants 152
Gy. Nagypataki: The Determination of Additives in Engine Lubricating Oils ... 160
M. Patthy: Method for the Determination of Lysine in Protein Hydrolysates and Fermentation Broths 163

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Keresztes Sándor: **Egységes vegyipari keverőművek kialakítása**

A közlemény javaslatot dolgoz ki egységes vegyipari keverőmű sorozat kialakítására. Ezt megelőzően kritika alá veszi a keverőmű kiválasztásának eddig alkalmazott irányelveit és új gazdaságossági kritériumot vezet be a keverőművek, és általában a hajtóművek összehasonlítására. A keverőművek gazdaságosságát a hajtómotorral együtt vizsgálja és ennek alapján választja meg az adott feladathoz a hajtás módját és a motor típusát. A javasolt keverőművek szerkezeti méretei általában kisebbek, mint a hasonló külföldi és hazai konstrukciók, kialakításuk lehetővé teszi üzemszünetben a fordulatszám beállítását.

[Magy. Kém. Lapja 22, 113. (1967)]
66.05:621.929.002.51+66.063.002.51:658. 516.011.44(439)

Pauskin, Ja. M.—Polak, L. Sz.—Omarov, O. Ju.—Patalah, I. I.—Eljasberg, M. Je.: **Poli-fenilének és származékaik előállítása fenolokból**

A szerzők új polimer többatomos fenolok — polioxifenilének és poli-fenilének — szintézisét dolgozták ki megfelelően két- és egyatomos fenolok cink-klorid jelenlétében végzett dehidratálásával. Tanulmányozták a reakciófeltételek polimerek hozamára gyakorolt hatását. a polimerek szerkezetét. A polimerek ESR spektrumában keskeny jel mutatkozik. A villamos vezetőképesség hőmérséklet függése exponenciális jellegű.

[Magy. Kém. Lapja 22, 122. (1967)] 678.632

Pogány Gabriella—Borha Zoltán: **Metakrilát alapú fotopolimer klisék**

A szerzők fotopolimer klisé előállítása céljából olyan rendszereket dolgoztak ki, amelyek ultraibolya fény hatására szilárd fázisban polimerizálnak. Dialkil-aminoetil-metakrilát alapú és cellulóz alapú fotopolimereket állítottak elő. Foglalkoztak e rendszerek fényérzékenységével és lágyítási problémáival. Eljárást dolgoztak ki a műanyagklisé kialakítására, megvilágítására és előhívására.

[Magy. Kém. Lapja 22, 126. (1967)] 678.744.33.002.3:681.621.4.061

Boda Gábor—Kiss A. Sándor—Patkó Józsefné: **Acetilén abszorpciója gázelegyből 1,2-diklór-etánban**

A szerzők tanulmányozták nitrogénnel és oldószergőzökkel elegyedett acetilén-gáz 1,2-diklór-etánban történő abszorpcióját. A mért oldhatósági adatok a vinilklorid üzemi hulladékgázok acetiléntartalmának 1,2-diklór-etános abszorpciójával történő kinyeréséhez voltak szükségesek. A kidolgozott módszer egyéb acetilén-tartalmú gázelegyek esetében is használható.

A különböző hőmérsékletekhez tartozó mérési eredmények log β—$1/T$ diagramon gyakorlatilag egy egyenes mentén helyezkednek el. Az egyenes hajlásszögéből számított differenciális moláris oldáshő $Q = 2856$ cal/mól·fok-nak adódott.

A mérési eredményekből kitűnt, hogy az adott kísérleti körülmények között a Henry—Dalton-féle törvény érvényben marad.

[Magy. Kém. Lapja 22, 133. (1967)]
662.766.004.86.074:678.769.62—403.002.68

Kováts Gábor—Költő László: **Kis molekulasúlyú olefinek (etilén, propilén) gyártása és felhasználása**

A petrolkémia világszínvonalának mérését nagymértékben zavarja, hogy a vegyiparnak erre a területére nincsenek egységes statisztikai elvek, továbbá az a körülmény, hogy az alkalmazott eljárások rendkívül különbözőek, néha oly mértékben, hogy össze sem mérhetők.

Ahhoz, hogy a petrolkémia szerepéről és színvonaláról megközelítő képet alkothassunk, ennek az igen nagy területnek egyik részét — mint az egészre jellemzőt — az olefineket (etilén-propilén) vettük vizsgálat alá.

Az olefinek termelési és költség adatainak tendenciáját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy bár jelenleg nem tartoznak a világ legnagyobb mennyiségben és legkedvezőbb önköltséggel gyártott vegyipari termékei közé, de várható, hogy rövid időn belül vezető szerephez jutnak.

[Magy. Kém. Lapja 22, 136. (1967)] 547.313.002.3:662.75

Szarvas Pál—Korondán Irén—Raisz Iván: **Kupolósalakok Al(III)-, Ca(II)-, Fe(III)-, Mg(II)- és Mn(II)-tartalmának gyors meghatározása Na_2-EDTE mérőoldat segítségével**

A szerzők eljárást dolgoztak ki kupolósalakok Al(III)-, Fe(III)-, Ca(II)-, Mn(II)- és Mg(II)-tartalmának gyors meghatározására komplexometriás módszerrel.

Kísérleteik azt mutatták, hogy azoknál a salakoknál, amelyek a felsorolt kationokat mérhető mennyiségben tartalmazzák, az analízis 1,5 óra alatt elvégezhető, s a meghatározás hibája általában nem haladja meg az 1%-ot.

[Magy. Kém. Lapja 22, 149. (1967)]
669.041.44.046.586:543.244.6.621.745.342:669.046.586:543.244.6

Pályi Gyula: **Felületaktív alkil-szulfátok valamint alifás, aromás és alkil-aromás szulfonsavak aktívanyagtartalmának meghatározási módszerei**

A szerzők rövid áttekintést adnak egyes — felületaktív sajátságaik miatt — iparilag jelentős alkil-, aril- és alkil-aril-szulfonsavak, valamint egyes $ROSO_3$-típusú alkil-szulfátok aktívanyagtartalom-meghatározásának jelentősebb módszereiről. A klasszikus eljárásokat a felhasznált kémiai folyamat jellege, a fizikai és fizikai-kémiai módszereket az alkalmazott mérési elv szerint csoportosítva foglalták össze. A lehetőségekhez képest kitértek az egyes módszerek gyorsaságára, pontosságára és szelektivitására is.

[Magy. Kém. Lapja 22, 152. (1967)] 661.186.014:547.269/.27:621,3.035.4

Nagypataki Gyula: **Adalékolt motorolajok adalék-tartalmának meghatározása**

A legfontosabb motorolaj-adalékok (viszkozitás index növelők, oxidációs inhibitorok és detergensek) meghatározása olajokban jelentőssé vált az utóbbi időben. A szakirodalom igen gazdag analitikai módszerek közlésében, egyszerű és gyors eljárások azonban kevésbé ismertek.

A közlemény három, Magyarországon alkalmazott adaléknak gyors kvantitatív meghatározását ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja 22, 160. (1967)] 621.43—63:665.6.022.31.014

Patthy Miklós: **Eljárás lizin meghatározására fehérje-hidrolizátumokban és fermentlevekben**

A szerző kielégítő pontosságú, viszonylag egyszerű és gyors módszert dolgozott ki fehérjehidrolizátumok lizintartalmának meghatározására. A meghatározás alapját a Storherr által közölt kvalitatív reakció képezte, melyet egyszerűsített ioncserélős oszlopkromatográfiás elválasztással kombinálva kvantitatívvá tett, és ezáltal az egyéb aminosavfelesleg okozta hibát kiküszöbölte.

[Magy. Kém Lapja 22, 163. (1967)]
678.56.093.8.014+577.15.:547.466.46:543.545

Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra

Hőtechnika

Az M—003. nomogram segítségével angolszász mértékegységben megadott hőtechnikai mennyiségek metrikus egységben kifejezett megfelelő értéke közvetlenül leolvasható a napi gyakorlat számára kielégítő pontossággal.

A nomogram mindkét tengelyének számértékeit a tíz egészszámú hatványaival egyidejűleg növelve vagy csökkentve, használhatósága minden nagyságrendre kiterjeszthető.

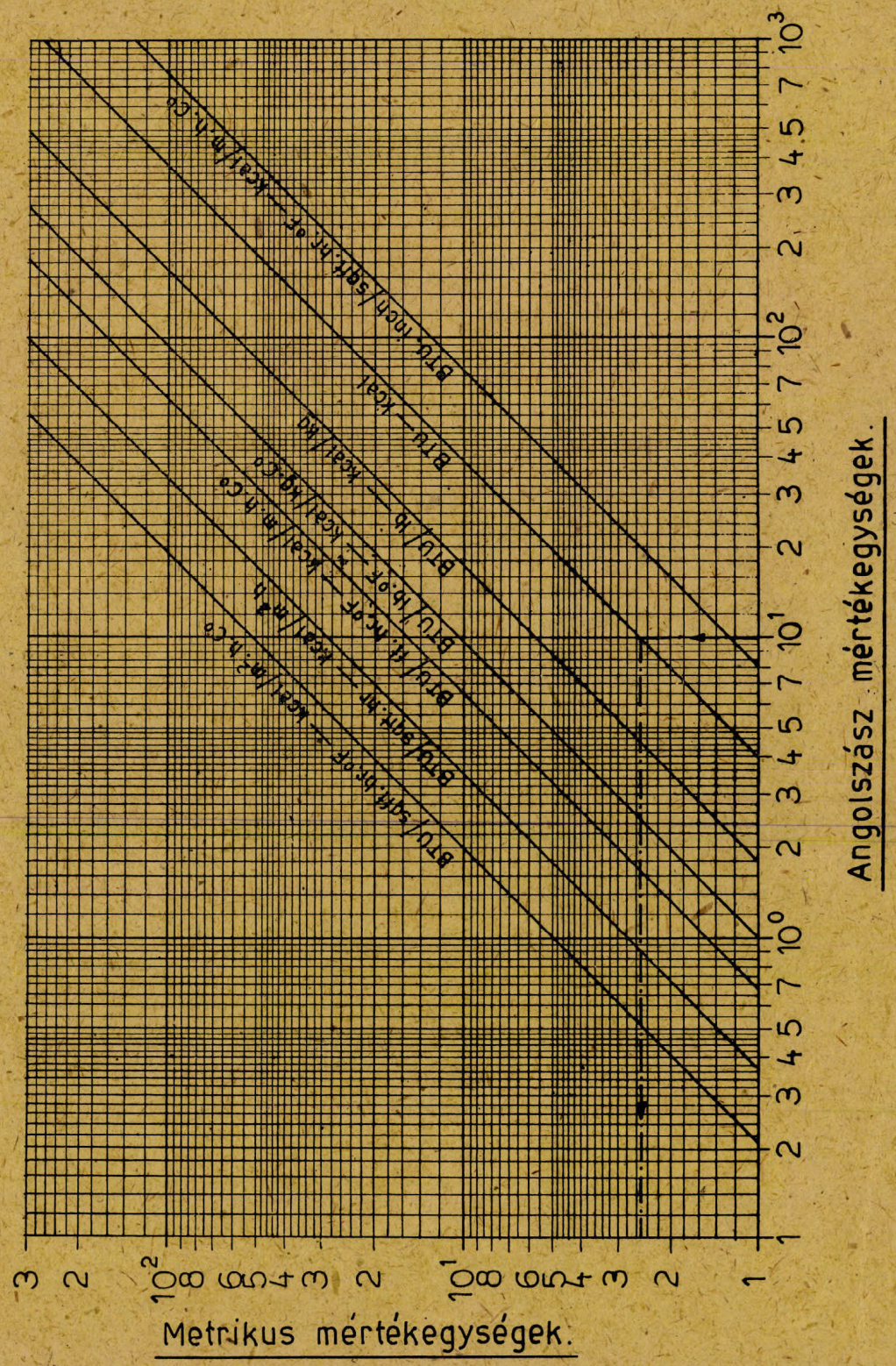
Példa: 10 BTU (British Termal Unit) hány kcal-val egyenértékű? *Megoldás:* Az angolszász mértékegységek skálájára a 10^1 értékből merőlegest emelünk a „BTU-kcal" jelzésű egyenesig; a metszéspontból ismét merőlegest húzunk a metrikus mértékegységek skálájára; ez metszi a keresett értéket, ami a példa esetében 2,51 kcal.

Forrás: Szekeres Gábor szerk.: Üzemi vegyészek kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1962.



E674

M.K.E. vegyipari gépészeti szakoszt.	Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra Hőtechnika.	M–003



1967.	Szerkesztette: Mátéffy Géza.	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 3. SZÁM

Egységes vegyipari keverőművek kialakítása

KERESZTES SÁNDOR*

A vegyipari keverőművek egységesítése régi problémája a hazai vegyiparnak. A Vegyiműveket Tervező Vállalatnál néhány éve foglalkozunk megfelelő keverőmű típussorozat kialakításával. A 17 kW motorteljesítményig terjedő egységes vegyipari keverőmű sorozat kiviteli tervei 1965-ben elkészültek és a VEGYTERV-nél alkalmazásukat házi szabvány tette kötelezővé [2].

Időközben a tervezési munkába bekapcsolódott a Budapesti Vegyipari Gépgyár Fejlesztő és Tervező Irodája, ahol a sorozatot kiterjesztették 55 kW teljesítményig.

Az alábbiakban ismertetjük azokat a meggondolásokat és adatokat, amelyek alapot szolgáltattak az egységes vegyipari keverőmű sorozatának felépítéséhez és az egyes tagok konstrukciójának kialakításához.

A keverőszerkezetek a vegyipar legelterjedtebb gépi berendezései közé tartoznak. Ennek ellenére tipizálásuk igen kezdeti fokon állt. A különböző üzemekben felállított berendezések rendkívül változatosak, bár önmagukban a feladatok eléggé egyöntetűek. Valóban a keverő elemnél mechanikailag tulajdonképpen két követelményt kell betartani: a megadott fordulatot és a keveréshez szükséges nyomatékot. Ezen értékek előállítása igen sokféle úton lehetséges. A gyakorlatban használt három motorfordulat már önmagában három változatot eredményez. Egy bizonyos áttételi viszonnyal rendelkező hajtómű különféle lehetséges szerkezeti megoldásainak száma pedig szinte végtelen. A megoldások nagyszámú változata felveti a tipizálás szükségességét. A tipizálási feladat végrehajtása már akkor is célszerű, ha a követelményeknek megfelelő átlagos szerkezeti minőségű berendezés válik típussá, mert a tipizálás jelentős megtakarítást eredményez a tervezés és gyártás során, az üzembentartás pedig biztosabbá és zökkenésmentesebbé válik. Sokkal nagyobb a tipizálás előnye, ha tipizálásra egy átlagosnál műszaki és gazdasági szempontból jobb konstrukció kerül, mivel az említett megtakarításokon kívül az új típus iparági szinten emeli a műszaki színvonalat és járulékos megtakarításokat ad. A keverőművek ilyen módon való tipizálását próbáltuk megoldani a bevezetésre javasolt típussornál.

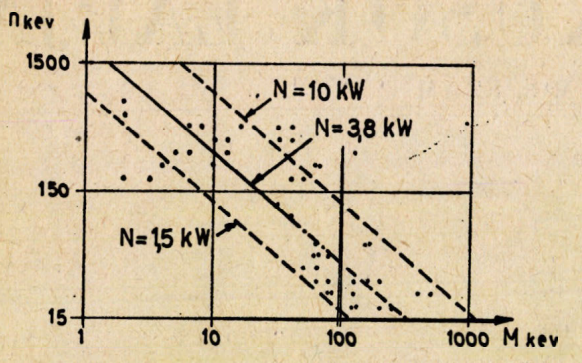
* Vegyiműveket Tervező Vállalat

A módosítások sorának felállítása

A munkát mindenek előtt a szükségletek felmérésével kezdtük. Ebből a célból megvizsgáltunk több gyárban üzemben tartott keverőt annak a tisztázására, hogy milyen fajta és milyen teljesítményű keverők vannak üzemben. 13 budapesti és vidéki üzemben összesen 60 készülékről vettünk fel adatokat, amelyek részben konstrukciós, részben technológiai jellegűek voltak. Ennek a felmérésnek, valamint a fejlődési tendenciák figyelembevételével állapítottuk meg a tipizálandó keverőmű fajták és nagyságok határait. A felmérés alkalmával szerzett adatokat grafikusan ábrázoltuk a keverő fordulatszám (n) és nyomaték (M) függvényében (1. ábra). Minden egyes keverő fordulatszámának és nyomatékának koordinátái egy pontot adnak, amely megfelel az adott teljesítménynek.

Az 1. ábrából látható, hogy a keverő szerkezetek egy kifejezett sávban helyezkednek el. Ezen sáv jellemzői könnyen megállapíthatók, ha figyelembe vesszük, hogy az adott koordinátarendszerben az állandó teljesítmény görbéi $N = M \cdot n = \text{const.}$ képlettel vannak kifejezve. Koordináta-rendszerünkben ezek a görbék egy bizonyos hajlásszöggel futó egyenesek serege.

Látható, hogy az alkalmazásra került keverők teljesítményük szerint igen keskeny teljesítmény-



1. ábra. Üzemben levő keverőművek megoszlása a nyomaték és fordulatszám függvényében

határok között helyezkednek el. Ez a sáv kevés szórástól eltekintve $N = 1{,}5$ kW és $N = 10$ kW között helyezkedik el. Legnagyobb gyakoriságot az alkalmazott keverők az $N = 3{,}8$ kW-nál érték el.

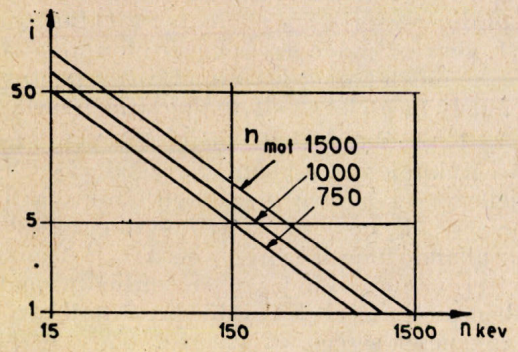
Tekintettel arra, hogy a keverőművekkel felszerelt készülékek fejlődési iránya a nagyságnövekedés felé mutat, a tipizálandó keverőműnagyság felső teljesítmény határát kb. 15—20 kW-ban célszerű megállapítani.

Fenti tényből az a kézenfekvő következtetés vonható le, hogy tipizált keverőkhöz aránylag kevés számú motornagyság használandó. A keverők üzemi adatainak (fordulatszám, nyomatékszükséglet) nagy változatosságát tehát csak a fenti motorokhoz rendelt különféle keverő fordulatokkal, azaz hajtómű módosításokkal érhetjük el.

Az 1. ábrának megfelelően a keverők gyakorlati fordulatszámtartománya 15—1500 ford/min határok között van.

Ezen fordulatszámokhoz tartozó módosításokat a 2. ábrán szerkesztettük meg a különféle szinkronfordulatú mororokhoz. Összevetve az 1. és 2. ábra adatait láthatjuk, hogy a legnagyobb szükséges módosítás $n_0 = 750$ fordulatnál eléri az 50-et. A módosítás legalsó határa nyilvánvalóan 1, amikor is az $n_0 = 1500$ fordulatú motor közvetlenül hajtja meg a keverőtengelyt.

A módosítás felső határának megválasztásánál a típussor tervezésénél figyelembe kell venni még néhány szempontot. Az előbb megállapított $i = 50$ módosítás $n = 750$ fordulatszámnál adja ki a $n_{kev} = 15$ keverőfordulatot. A valóságban a motorok üzemi fordulatszáma 700 körül van, ezért a



2. ábra. A keverőműveknél szükséges áttétel változása a keverő, ill. motor fordulatszámának függvényében

szükséges módosítás csökkenthető az 50-hez képest. A hajtóművekre vonatkozó szabványok előírják továbbá, hogy kétfokozatú homlokkerekes hajtómű módosítása legfeljebb csak 40 lehet. Mivel mi a későbbiekben megindokoltak miatt homlokkerekes hajtóművet kívánunk alkalmazni, valamint a három fokozatra való áttérés járulékos költségei és méretnövekedés miatt a típussorozat felső módosításhatárát $i = 40$-ben állapítjuk meg. Ez a módosításhatár nem jelent nagy eltérést a szükséglethez képest, mert a vele elérhető keverőfordulatszám csupán 15—20%-kal lesz nagyobb a megkívánt értéknél.

A közbenső módosítások értékeit az MSZ 6592-nek megfelelően az R 10 számsor szerint választjuk meg. Az egyes módosítások értékei tehát:

1,25 1,6 2,0 2,5 3,15 4,0 5,0 6,3 8 10 12,5 16 20 31,5 40,0.

A sor első három tagját elhagyhatjuk, mert ezek a motor fordulatszám variálásával pótolhatók. A megmaradó sor a szabvány szerint egy és két fokozatban valósítható meg.

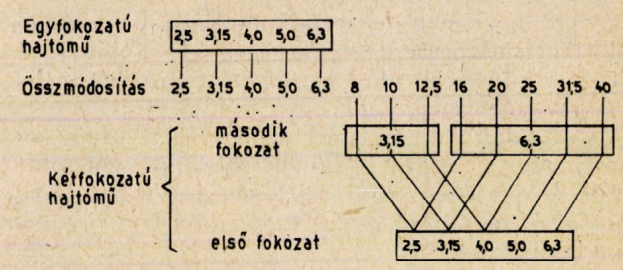
Az egy fokozatú hajtómű módosítása:

2,5 3,15 4,0 5,0 6,3.

A kétfokozatú hajtómű módosítása:

8 10 12,5 15 20 25 31,5 40.

A kétfokozatú hajtómű első fokozatát gyártási szempontból célszerű ugyanazon módosításokkal és fogaskerekekkel megvalósítani, mint az egyfokozatú hajtóművet. Ez esetben a szükséges módosítássor előállításához a második fokozatban elegendő csupán kétféle módosítás: 3,15 és 6,3.



3. ábra. Egyfokozatú és kétfokozatú hajtómű módosítása

A későbbiek során tárgyalásra kerülő 2. táblázat kapcsán láthatjuk, hogy a 8, 10 és 12,5 módosítások alkalmazása gazdaságtalan és így a második fokozat $i = 3{,}15$ módosítása feleslegessé válik.

Az $i = 3{,}15$ módosítást a második fokozatban fenntarthatjuk abban az esetben, ha a keverő fordulatát üzembeállítás után is változtatni kívánjuk.

A módosítás sorának előállítását a 3. ábra szemlélteti.

A tipizálandó hajtási mód kiválasztása

Miután megállapítottuk az alkalmazandó áttételek értékeit, vizsgáljuk meg a különféle hajtási módokat gazdasági és műszaki vonatkozásaikban.

A legegyszerűbb hajtási mód az ékszíjhajtás. Hátrányai közé tartozik, hogy egy fokozatban legfeljebb 2—2,5-szeres módosítás érhető el, ami az általunk megkívánt módosítássorban elfogadhatatlanul sok fokozatot követel meg. Másik — vegy-

ipari szempontból különösen fontos — hátránya, hogy nem tekinthető robbanásbiztos szerkezetnek, mert elektrosztatikus kisüléseket hozhat létre. Mivel feladatunk az egységes, a vegyiparban általánosan használható hajtóműsorozat megtervezése, az ékszíjhajtás a sorozat legkisebb módosítású tagjainál sem alkalmazható.

Az említett két hátránytól mentes a teljesen zárt házzal rendelkező és olajban futó áttételi szerkezet. Az ilyen teljesen zárt áttétel-ház azzal az előnnyel is rendelkezik, hogy épületen kívül, a szabadban is elhelyezhető. A legkedvezőbb hajtási mód megállapítása érdekében vizsgálat alá vesszük a következő azonos teljesítményű és áttételű hajtóműveket:

kétfokozatú, homlokkerekes hajtómű,
kétfokozatú, homlok-kúpkerekes hajtómű,
kétfokozatú, bolygóhajtómű,
csigahajtómű,
egyfokozatú, homlokkerekes hajtómű,
egyfokozatú, kúpkerekes hajtómű,
egyfokozatú bolygóhajtómű.

Az összehasonlítást a Budapesti Hajtóműgyár konkrét gyártmányain végezzük, mert így kevésbé befolyásolja eredményeinket a gyártó üzem belső szervezettsége és műszaki színvonala. A hajtóművek adatait az 1. táblázat tartalmazza. A hajtóművek összehasonlításánál ezen táblázatban csak a beruházási költségekből indulunk ki és eltekintünk az olyan esetektől, amikor szerkezeti és elrendezési követelmények egyértelműen megszabják a hajtás módozatát (pl. kúpkerékhajtásnál). Típussorozat megtervezésénél az ilyen aránylag ritka, speciális követelmények természetesen nem elégíthetők ki. Ugyancsak eltekintünk egyelőre a kedvezőbb üzemeltetési költségekből származó megtakarításoktól, mert az üzemi költségek minden egyenlő fokozatú fogaskerék hajtásnál közelítőleg azonosak. A csigahajtásnál rosszabb hatásfok miatt ezek a költségek valamivel magasabbak, azonban az összehasonlítás végeredményére nincsenek kihatással.

Az iparban és tervezésben a gyártmányok minőségének általánosan elterjedt kritériuma a kilogramm súlyra vonatkoztatott Ft ár (1. táblázat). Már a táblázati fajlagos áraknak összevetéséből látni, hogy a különféle megoldású hajtóművek nem egyenértékűek. Ezen kritérium alkalmazása azonban a mi esetünkben merőben téves következtetésre juttat. Feladatunk szerint ugyanis meg kell állapítani, hogy melyik az a legolcsóbb hajtás típus, amely megfelel az adott feladatnak. Mivel azonban a műszaki feladat nem a lehető legnagyobb súlyú szerkezet előállítása, hanem az adott *teljesítmény* adott *fordulaton* való átszármaztatása, téves a költségek súlyra való vonatkoztatása. Ha például, ugyanannyiba kerülő két azonos teljesítményű hajtómű közül az első nagyobb súlyú, akkor az nyilván kevésbé korszerű, mint a második. A fajlagos árakat összehasonlítva azonban azt látjuk, hogy az elsőnek egy kilogrammja olcsóbb, tehát előnyben kellene részesíteni. A fajlagos ár felhasználása hajtómű összehasonlításoknál csak abban az egy esetben ad reális képet, ha az egyes hajtóművek súlya, teljesítménye és fordulata, helyesebben áttétele azonos. Minden más esetben egy új kritérium alkalmazása szükséges, amely figyelembe veszi a teljesítmények és áttételek különböző voltát.

Ilyen kritétium gyanánt alkalmazható az alábbi „nyomatékár"-nak nevezhető viszony:

$$K = \frac{Án}{Ni\,1000},$$

ahol $Á$ a hajtómű beszerzési ára Ft-ban,
n a motor fordulatszáma,
N a motor teljesítménye,
i a hajtómű módosítása.

Minél kisebb a K nyomatékár, annál kedvezőbb a hajtómű konstrukciója. Az egyes típusok nyomatékárainak összehasonlítása egyértelműen megmutatja, hogy a legkedvezőbb hajtás típus a homlokkerekes. Kétfokozatú kivitelben a homlokkerekes hajtóművet megközelíti a csigahajtómű, de tekintettel a rosszabb hatásfokra nem versenyezhet vele. A kúpkerék hajtás kb. 50%-kal drágább, mint a homlokkerekes. A bolygóhomlokkerekes hajtómű kb. kétszer olyan drága, mint a homlokkerekes, tehát alkalmazása feltétlenül kerülendő.

A legkedvezőbb módosítás és motorfordulat kiválasztása

A 2. és 3. ábrából belátható, hogy ugyanazon keverőfordulat többféle úton állítható elő. Pl. $n_{kev}=75$ előállítható $i=3{,}15\times3{,}15=10$ áttételű kétfokozatú hajtóművel és $n=750$ fordulatú motorral, valamint $i=3{,}15\times6{,}3=20$ áttételű kétfokozatú haj-

1. táblázat

Hajtóművek fajlagos árai

Fokozatok száma	Módosítástartomány	A hajtás fajtája	Típus	Beszerzési ár, Ft	Súly, kg	Fajlagos ár, Ft/kg	Nyomatékár, Ft/kW/min
2	8—40	homlokkerekes	32.45.160	13 830	190	72,8	110
		kúp + homlokkerekes	22.35.160	12 080	130	92,8	144
		bolygó homlokkerekes	PB-2	18 000	160	112,5	216
		csigameghajtás	41.55.160	16 000	120	133,5	120
1	2,5—6,3	homlokkerekes	31.35.125	7 160	65	110	193
		kúpkerekes	21.35.125	6 500	35	185	313
		bolygó homlokkerekes	PB-1	10 600	120	88	474

tóművel és $n = 1500$ fordulatú motorral. Továbbá az $n_{kev} = 150$ fordulat előállítható $i = 3{,}15 \times 3{,}15 = 10$ áttételű kétfokozatú hajtóművel és $n = 1550$ fordulatú motorral, valamint $i = 5$ áttételű egyfokozatú hajtóművel és $n = 750$ fordulatú motorral. A különféle megoldások gazdaságilag nem egyenértékűek, és ezen esetek vizsgálatánál már nem tekinthetünk el az üzemeltetési költségek hatásától. A hajtások különféle lehetőségeit a 2. táblázat szemlélteti. A táblázat szerint minden fordulatot a motor szinkronfordulatszámától függően háromféleképpen lehet előállítani. A három változaton kívül a kétfokozatú hajtóműnél a 3. ábra értelmében lehetséges még egy variáció, ha felcseréljük az első és második fokozat módosítását. Ezen két variáció hatásfoka egyenlő egymással, azonban a két megoldás még sem egyenértékű, mert a közbenső tengely igénybevétele kisebb, ha nagyobb a fordulata, illetve kisebb az első fokozat módosítása.

2. táblázat

A szükséges áttételek értékei különböző keverő- és motorfordulatnál

n keverő	n motor 1500	1000	750	Háromfokozatú hajtómű hajtómű hatásfok $\eta = 0{,}88$
18,75	80	53,3	40	
23,8	63	42	31,5	
30	50	33,4	25	Kétfokozatú hajtómű hajtómű hatásfok: $\eta = 0{,}92$
37,5	40	26,7	20	
46,8	31,5	21,3	16	
60	25	16,6	12,5	
75	20	13,3	10	
94	16	10,6	8	
119	12,5	8,4	6,3	Egyfokozatú hajtómű hajtómű hatásfok: $\eta = 0{,}96$
150	10	6,6	5	
187	8	5,3	4	
238	6,3	4,2	3,15	
300	5	3,3	2,5	
375	4	2,6		
475	3,15			
600	2,5			
750			1	Közvetlen hajtás
1000		1		
1500	1			

Elvetve a lassú fordulatszámmal forgó közbenső tengely alkalmazását, kapjuk, hogy minden keverő fordulathoz három meghajtási lehetőség tartozik. Megtekintve a 2. táblázatot, látjuk, hogy ezen lehetőségek között az alábbi alternatívák fordulnak elő:

I. $n_{kev} = 37{,}5$—94
- $1/n_{mot} = 1500$
- $2/n_{mot} = 1000$
- $3/n_{mot} = 750$

} kétfokozatú hajtómű

II. $n_{kev} = 119$
- $4/n_{mot} = 1500$
- $5/n_{mot} = 1000$

} kétfokozatú hajtómű
- $6/n_{mot} = 750$ egyfokozatú hajtómű

III. $n_{kev} = 150$—187
- $7/n_{mot} = 1500$ kétfokozatú hajtómű
- $8/n_{mot} = 1000$
- $9/n_{mot} = 750$

} egyfokozatú hajtómű

IV. $n_{kev} = 238$—600
- $10/n_{mot} = 1500$
- $11/n_{mot} = 1000$
- $12/n_{mot} = 750$

} egyfokozatú hajtómű

A gazdasági vizsgálatot kb. 5 LE (3,8 kW) motorteljesítményre végezzük el.

Az egyes alternatívák összehasonlításánál figyelembevesszük a motor és hajtómű beruházási költségeit, az energia költségeket és a karbantartási költségeket, valamint a drágább beruházási költségekkel rendelkező esetnél a 20%-os elmaradt népgazdasági hasznot.

5 LE teljesítményű robbanásbiztos motor beszerzési árait és hatásfokait, valamint ezeknek a motoroknak megfelelő hajtóművek árait a 3. táblázat tünteti fel.

3. táblázat

Motor- és hajtóműárak

Motor fordulatszáma	Motorár, Ft	η_{mot}	5 LE 2 fokozatú hajtómű ára, Ft	5 LE 1 fokozatú hajtómű ára, Ft
1500	4460	84	16 700	7160
1000	5330	82	16 700	7160
750	7200	80	23 330	8700

A karbantartási költségeket általánosan évi 500 Ft-ra vesszük fel. Az energiaszükséglet megállapításánál a motor névleges teljesítménye nem szolgálhat kiinduló adatként. Ritka eset, amikor a teljesítményszükséglet értékének pontosan megfelelő nagyságú motort lehet kiválasztani. Legtöbb esetben a motorok teljesítmény sorának ugrásszerű változása miatt a kiválasztott motor teljesítménye valamivel nagyobb a szükségletnél.

Az üzemi költségek függenek a motorok és hajtóművek hatásfokától. A különböző hatásfokok figyelembevétele érdekében a keverő teljesítményszükségletét olyan nagyra állapítjuk meg, hogy még a legrosszabb hatásfokú motornál és hajtóműnél is 3,8 kW teljesítményű motor elegendő legyen. 70%-os legrosszabb összhatás-fokkal számolva teljesítményszükséglete:

$$N_{kev} = 0{,}7\ N_{mot} = 0{,}7 \cdot 3{,}8 = 2{,}66 \text{ kW}.$$

A további számításoknál abból indulunk ki, hogy ez a keverőteljesítmény minden esetben állandó, tehát az energia-felhasználás változik aszerint, hogy milyen a hajtás összhatásfoka.

A motorok névleges teljesítménye minden esetben 3,8 kW, így beszerzési áruk megfelel a 3. táblázatnak.

A számításoknál az energiaköltséget 0,80 Ft/kW egységárral vettük figyelembe, az évi üzemórák számát 6000-ben állapítottuk meg. A fenti adatok és szempontok figyelembevételével elvégzett számítások eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

Különböző keverőművek gazdaságossági mutatói

Fordulatszám-tartomány	Hajtás módja a gazdaságosság sorrendjében; motorford./fokozatszám	Évi költség, Ft	Évi költségtöbblet a legkedvezőbb esethez viszonyítva, %	Beruházási költségtöbblet a legkedvezőbb esethez viszonyítva, %
Homlokkerekes hajtóművek				
I. 37,5—94	1. 1500/2	19 116		
	2. 1000/2	19 877	4	4,1
	3. 750/2	23 126	19,5	44
II. 119	6. 750/1	18 690		
	4. 1500/2	20 168	8	33
	5. 1000/2	20 930	12	38,5
III. 150—187	8. 1000/1	17 950		
	9. 750/1	19 370	8	27,4
	7. 1500/2	21 050	17	69
IV. 238—600	10. 1500/1	17 460		
	11. 1000/1	18 140	4	7,5
	12. 750/1	19 540	12	37
Egyéb hajtóművek				
	PB-2 Kétfokozatú bolygó hajtómű, $n = 1500$	21 220	11	30
	Csigahajtómű 41.55.160	21 400	12	—3

A 4. táblázat kiértékelése a következőképpen foglalható össze:

1. Az I. és IV. fordulatszám-tartomány adataiból kitűnik, hogy ugyanazon fokozatszámú hajtóműnél a legelőnyösebb a gyorsabb motor és kisebb módosítás. Lassúbb motor alkalmazása az évi költségek 10—20%-os növekedését vonja maga után.

2. Az egy- és kétfokozatú alternatívák között feltétlenül az egyfokozatú megoldás az előnyösebb. Általánosságban pedig mindig a kevesebb fokozattal rendelkező hajtási mód a gazdaságosabb. Ennek értelmében, tehát a közvetlen hajtás is mindenképpen kedvezőbb, mint az egyfokozatú hajtóműves. A táblázat adatai alapján a minimálisnál nagyobb fokozatszámú hajtómű alkalmazása 10—20 százalékos évi költségtöbbletre vezethet.

3. A hajtómű fokozatszámának csökkentése nagyobb jelentőségű, mint a motor fordulatszámának növelése, ezért az adott határokon belül, függetlenül a fordulatszámtól, mindig a kisebb fokozatszámú hajtást kell alkalmazni.

A fenti három megállapítás az alábbi szabályba sűríthető: egynemű hajtásoknál (pl. adott esetben homlokkerekes hajtóműnél) a hajtás módozatának kiválasztásánál *elsősorban* minél kisebb fokozatszámra, *másodsorban* minél nagyobb motorfordulatszámra kell törekedni.

Ezen fejezet fejtegetései és eredményei ez ideig homlokkerekes hajtóművekre vonatkoztak. Nem érdektelen azonban, hogy kimutatott legkedvezőbb meghajtásokhoz képest milyen költségtöbbletet jelentenek a pillanatnyilag üzemeltetett, valamint betervezésre kerülő más típusú keverőművek.

Példaként szolgáljanak itt a gyakran alkalmazott PB-2 típusú bolygókerekes és 41.55.160 típusú speciálisan vegyipari célokra tervezett csigakerekes hajtóművek. Ezeket a hajtóműveket az I/1. homlokkerekes hajtási móddal hasonlítottuk össze. A 4. táblázatban feltüntetett eredmények világosan mutatják, hogy az előszeretettel használt csiga és bolygóhajtóművek alkalmazása keverő hajtóművek gyanánt 10—12%-kal emeli a keverő évi költségeit. Ez a költségtöbblet nem éppen elhanyagolható, ha figyelembe vesszük, hogy ez a költségtöbblet igen jelentős mennyiségű keverőt terhel.

A motorok és hajtóművek helytelen kiválasztása különös hatással van a beruházási költségek alakulására. A 4. táblázat értelmében a keverőművekre fordított beruházás nagysága téves kiválasztás következtében 30—40%-kal növekedett. Meg kell jegyezni, hogy ez a százalék a túlméretezésből adódó költségtöbbletet még nem is veszi figyelembe.

A típussor szerkezeti kialakítása

A szerkezeti egységek tipizálásánál az egységek nagyságát a teljesítményigény, pontosabban a nyomaték értéke szabja meg.

Az egységek csatlakozásánál viszont már a csatlakozó méretek az irányadók, ami esetünkben különösen fontos, mert a keverőművek egyik csatlakozó része a — villamos motor — kereskedelmi áru és adott méretekkel rendelkezik. Keverőművünk szerkezeti kialakításánál a törekvésünk egy teljesen zárt, a szabadban is elhelyezhető egység létrehozására irányul, ezért a különféle motortípusok közül csakis a peremes kivitelű motor jöhet szóba. A peremes motorok további előnye, hogy közvetlenül, tengelykapcsoló nélkül, csatlakoztathatók a hajtott szerkezettel. A motorok csatlakozó peremei szabványos sor szerint változnak (D-200, 250, 350, 450).

Az egyes peremnagyságokhoz tartozó motorok bizonyos teljesítménysávot ölelnek fel, amelyen belül a motorok nyomatékai közel állandóak.

A motorok hajtónyomatékainak nagysága határozza meg a motor tengelycsonk méreteit és ily módon a peremnagyság és tengelycsonk méretei között — ha nem is teljesen egyértelmű — eléggé kötött összefüggés áll fenn. Tipizálási szempontból rendkívül fontos, hogy meghatározott teljesítmény (nyomaték) nagysághoz a különféle védettségű és gyártmányú motoroknál azonos perem és tengelycsonkméret tartozzék. Ezen feltétel teljesítése esetén kézenfekvő, hogy a keverő egységek típussorát nagyság szerint az egyes motorperemnagyságoknak megfelelően kell megállapítani. A hajtóműveket tehát nagyság szerint a következő négy kategóriába soroljuk:

$$\varnothing\ 200,\ \varnothing\ 250,\ \varnothing\ 350,\ \varnothing 450.$$

Az 5. táblázatban összefoglaltuk a keverőegységek meghajtó motorjai gyanánt használható, hazai gyártmányú, robbanásbiztos és teljesen zárt motorokat. A táblázat adataiból kiderül, hogy aránylag kevés az összhang a méretek és a teljesítmények között a két gyártó üzem viszonylatában. A volt Dinamó gyár jól átgondolt VZP sorában minden peremmérethez meghatározott tengelycsonkméret és nyomaték tartozik. Ezzel szemben a volt Villamos és Kábelgyár motorjai kevésbé rendszeres méretsorral rendelkeznek. Az $\varnothing$ 250 peremméretű kategóriában a DOR 23n motor teljesítménye szempontjából inkább a VZP $\varnothing$ 200 peremméretű kategóriájába tartozik. Ugyanakkor ha meghagyjuk az $\varnothing$ 250 kategóriában, a tengelycsonkmérete tér el a kategória 60×25-ös tengelyméretétől. A DOR 43n motor teljesítménye szerint a Dinamó sor $\varnothing$ 350 peremméretéhez tartozik inkább, de ha besoroljuk az $\varnothing$ 250-es kategóriában, akkor nem egyezik a Dinamó sorával, mert a tengelycsonk átmérője 25 helyett 28. Hasonló ellentmondások mutatkoznak a DOR 53n, DOR 73n motoroknál is. Bonyolítja a helyzetet az a körülmény, hogy pillanatnyilag a villamos motorokat gyártó vállalatok új típusú motorok kialakításához kezdtek, amelyek megfelelnek ugyan a KGST, illetve IEC nemzetközi szabványoknak, azonban erősen eltérnek az eddig gyártott motoroktól. Mivel a régi motorok alkalmazását egyhamar megszüntetni nem lehet, a keverőmű sorozatot oly módon kell megtervezni, hogy lehetőség nyíljon mind a régi, mind az új motorok alkalmazására.

Ezen nehézségek áthidalására abban állapodtunk meg, hogy az összes motorokat 4 motorperem-átmérő kategóriába soroljuk. Ezeknek a motorperem-átmérőknek megfelelően alakítunk ki 4 nagyságú keverőmű típust. Azoknál a motoroknál, amelyek teljesítmény szempontjából a megadott keverő nagysághoz tartoznak, de a perem, illetve a tengelycsonk méretük eltér a névleges mérettől, megfelelő átmeneti darabokat alkalmazunk.

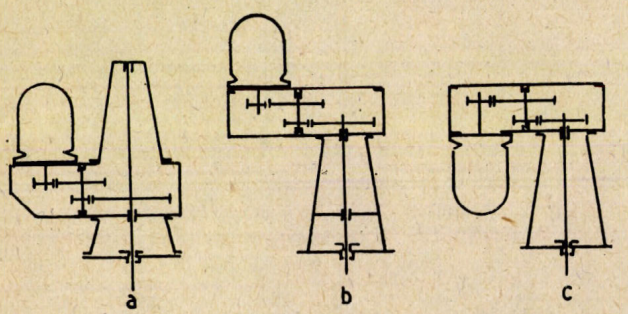
A különböző fajta hajtóművek gazdasági összehasonlításánál láttuk, hogy a homlokkerekes hajtási mód a legolcsóbb. Gyártástechnológiai szempontból a homlokkerekek igényelnek a legegyszerűbb gépi berendezést, amely általában megtalálható minden karbantartó műhelyben és így az esetleges cserekerekek a helyszínen legyárthatók.

5. táblázat

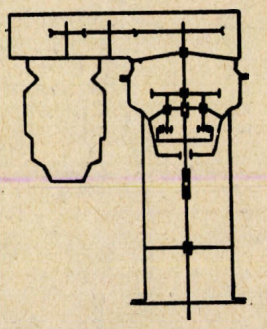
Keverőműveknél alkalmazásra kerülő motorok adatai
(csak $n = 1500$ fordulatú motorok)

Keverőmű nagyság 20				Keverőmű nagyság 25				Keverőmű nagyság 35				Keverőmű nagyság 45			
motortípus	N	D_2	$l \times d$	motortípus	N	D_2	$l \times d$	motortípus	N	D_2	$l \times d$	motortípus	N	D_2	$l \times d$
VZP-22	2,2	200	53×22	DORP-43	3,7	250	63×28	VZP-42	7,5	300	83×32	VZP-62	17	350	114×42
VZP-21	1,5	200	53×22	VZP-32	4	250	63×28	VZP-41	5,5	300	83×32	VZP-61	—	350	114×42
VZP-12	1,1	200	43×18	VZP-31	3	250	63×28	VZP-234	7	350	80×35	VZP-52	13	350	84×38
VZP-214	1,3	200	40×18	VZP-223	2,8	250	60×25	VZP-233	3,6	350	80×35	VZP-51	10	350	84×38
VZP-213	1	200	40×18	DORP-33	2,2	250	63×25	DORP-53	4,8	350	83×32	DORP-93	12,5	450	114×42
VZP-11	0,75	200	43×18	VZP-222	2,2	250	60×21	VZP-232	4,5	350	80×35	DORP-83	10	450	84×38
VZP-212	0,75	200	40×18	VZP-221	1,7	250	60×25	VZP-231	3,6	350	80×35	DORP-73	7,4	450	83×35
VZP-211	0,6	200	40×18	DORP-23	1,3	250	53×20								

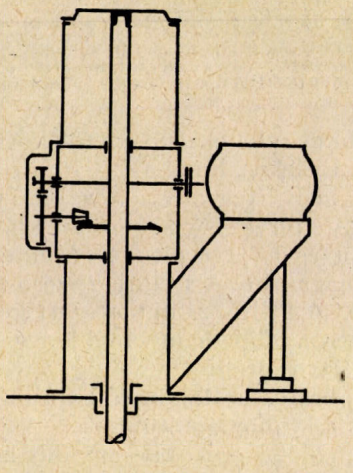
A keverőtengely függőleges helyzete és a homlokkerekek kizárólagos alkalmazása a kétfokozatú hajtómű elrendezésére három megoldási lehetőséget ad (4. ábra). A 4. ábra *a* szerinti elrendezését a VEGYTERV régebbi keverő hajtóműveknél többször is alkalmazta. Az áttételház lehetőleg minél alacsonyabban van elhelyezve, a keverőtengely átmegy a fogaskerékszekrényen keresztül és a második csapágyazását az áttételházra helyezett állvány biztosítja. Az elrendezés hátrányai közé sorolható az aránylag nagy szerkezeti bonyolultság, a sok csatlakozó elem, az áttételház erőjátékának bizonytalansága, a fogaskerekek nehéz hozzáférhetősége, valamint a nagy beépítési alapterület. A 4. ábra *b* és *c* megoldásánál az állvány a hajtómű alatt van. A *c* megoldás kedvezőbb, mert a készülék építési magassága kisebb, továbbá ennél a megoldásnál a szekrény fedelének levételével a fogaskerekek könnyen hozzáférhetők és szükség esetén a módosítás az új keverő fordulatnak megfelelően beállítható. A fogaskerekek gyors cserélhetőségének követelménye, fontos szempont a keverőhajtóművek szerkesztésénél. Az 5. és 6. ábrán bemutatunk két olyan hajtóművet, amelynek lényeges előnyét a módosítás változtathatóságában látják az előállító cégek. Az 5. ábrán feltüntetett keverőmű svájci cég gyártmánya. A kerekek cseréje igen körülményesen, a hajtómű egész felső részének szétszerelésével valósítható meg. Ezzel szemben az általunk javasolt megoldásban (4. ábra c. változat) a fogaskerekek cseréjéhez csupán a fogaskerékszekrény fedelének levétele szükséges. A 6. ábrán amerikai gyártmányú keverőt mutatunk be, amelynél a fogaskerekek ugyan könnyen cserélhetők, azonban az egész keverőmű felépítésében rendkívül bonyolult, és gyártástechnológiai vonatkozásban is sokkalta nagyobb felkészültséget igényel, mint az általunk javasolt elrendezés.



4. ábra. Kétfokozatú homlokkerekes keverőművek lehetséges elrendezései



5. ábra. Cserekerekes keverőmű (svájci eredetű)



6. ábra. Cserekerekes keverőmű (amerikai eredetű)

Gyártástechnológiai szempontból kétfokozatú fogaskerékszekrénynél célszerű, hogy a három tengely egy síkban feküdjön, ezért javaslatunk is ezt követi. Az MSZ 6592-nek megfelelően a tengelytávolságok értékei:

100, 125, 160, 200, 250 stb. lehetnek.

Szilárdsági számítások alapján kiadódik, hogy az egyes hajtóműnagyságok első és második fokozatának tengelytávolsága az adott nagyságokhoz tartozó teljesítmények figyelembevételével a 6. táblázatnak megfelelő lesz.

6. táblázat

Tengelytávolságok értékei az egyes hajtóműveknél

Hajtómű-nagyság	Tengelytávolságok	
	1. fokozat	2. fokozat
200	100	125
250	125	160
350	160	200
450	200	250

Az egyfokozatú hajtómű elrendezésében a 4. ábra *a* valamint *c* szerinti megoldása lehetséges, azonban ezeknél nem biztosíthatók a 6. táblázatban megadott minimális tengelytávolságok a motor peremének nagy mérete miatt. Ha ragaszkodnánk ezekhez a megoldásokhoz, a tengelytávolságot meg kellene növelni, ami a fogaskerekek és fogaskerékszekrény méreteinek és árának növekedéséhez vezetne. Helyesebb a 4. ábra *b* változatának alkalmazása, mert ez esetben a tengelytávolság minimumát tudjuk tartani és egy nagyságon belül biztosítható, hogy az egyfokozatú hajtómű kerekei és a kétfokozatú hajtómű első fokozatának kerekei teljesen azonosak legyenek. Ez csökkenti az egész hajtóműsorozat viszonylatában gyártandó alkatrészek számát és további gazdasági megtakarításokat eredményez. A fogaskerekek gyors cserélhetősége ilyen megoldású egyfokozatú hajtóműnél is biztosítható.

A keverőtengelyek csapágyazását olyképpen oldottuk meg, hogy a tengelyt bevezettük a hajtóműházba és ott egy helyen csapágyaztuk.

A keverőtengely másik csapágya az állványban helyezkedik el. A keverőtengely egyidejűleg tengelyül szolgál az utolsó fogaskeréknek is.

A keverőtengely osztott kivitelben készül. A tengelyosztásnak oka az, hogy ily módon a keverőmű, illetve keverőtengely szereléséhez kisebb összmagasságot kell biztosítani K készülék felett. Némi megtakarítás mutatkozik ezenkívül még abban az esetben, ha a keverőtengelyt KOR anyagból kell készíteni. A tengelykapcsolót csökkentett méretű, merev kivitelben oldjuk meg. Ily módon a keverőmű egység a készülékben belógó keverőtengely részt nem tartalmazza. Egy keverőmű nagyságon belül az alkalmazott keverőállvány teljesen azonos, cserélhető. Az állvány alsó része nem foglalja magába a tömszelencét, a kialakítása úgy van megoldva, hogy mind szokványos, mind különleges szerkezetű tömszelence is beépíthető legyen. Az állvány kialakítása lehetőséget ad továbbá arra, hogy a keverőmű sorozat egyes tagjai minden változtatás nélkül alkalmazhatók legyenek a Zománcipari Művek (LAMPART) zománcozott készülékeihez is.

Mind az áttételes keverőműveknél, mind a közvetlen meghajtásoknál a motor oldalon olyan tengelykapcsolatokat alkalmazunk, amelyek nem igényelnek külön tengelykapcsolót. Ezzel elmarad a tengelykapcsoló és a tengelykapcsolóhoz tartozó közdarab előállításának költsége és csökken az egész keverőmű építési magassága.

Összefoglaló értékelés

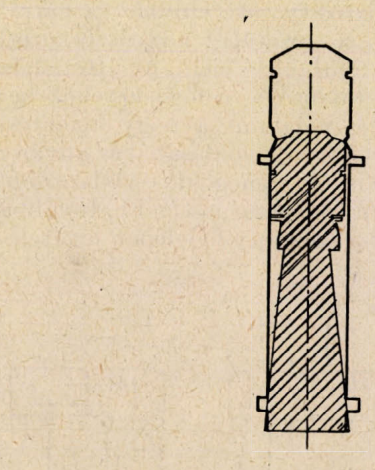
A javasolt keverőműsorozat összes tagjának elrendezését és teljesítmény paramétereit a 7. ábra tünteti fel. Az egész keverőműsorozat négy nagyságból áll, minden nagyságon belül kétfokozatú, egyfokozatú és közvetlen hajtással.

A javasolt keverőmű sorozat az ismert keverőművekkel szemben számos előnnyel rendelkezik:

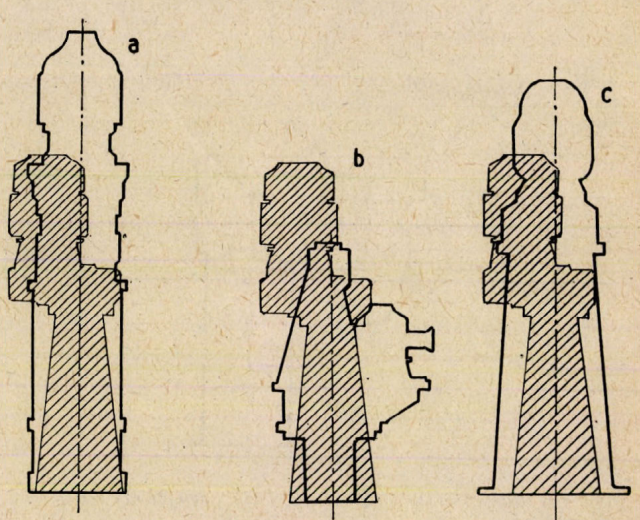
1. A javasolt keverőművek méretei jelentősen kisebbek a szokásosnál. A méretek csökkenése amellett, hogy kisebb keverőműsúlyt és költséget eredményez, kihat az épületben való elhelyezés esetén az épületköltségekre is. Összehasonlításképpen megvizsgáltunk ebből a szempontból számos, a VEGYTERV-ben és külföldön tervezett keverőművet. A 8. ábra egy VEGYTERV által tervezett, közvetlen meghajtású keverőmű körvonalrajzát ábrázolja. Ugyanezen az ábrán fel van tüntetve a javasolt hajtóműsorozat megfelelő tagja (vonalkázott terület). Látható, hogy a javasolt megoldás kb. fél méterrel alacsonyabb keverőművet eredményez.

Alak	Fokozatok száma	A módosítás tartománya	Keverőtengely fordulatszáma, ford/perc	A keverőmű nagysága és teljesítménye			
				20	25	35	45
				0,18–2,2	0,7–3,7	1,3–7,5	4–17 kW
	0	1	750–1500	20/0	25/0	35/0	—
	1	2,5–6,3	120–600	20/1	25/1	35/1	45/1
	2	16–40	18–95	20/2	25/2	35/2	45/2

7. ábra. Az egységes vegyipari keverőmű paraméterei és típusjelei



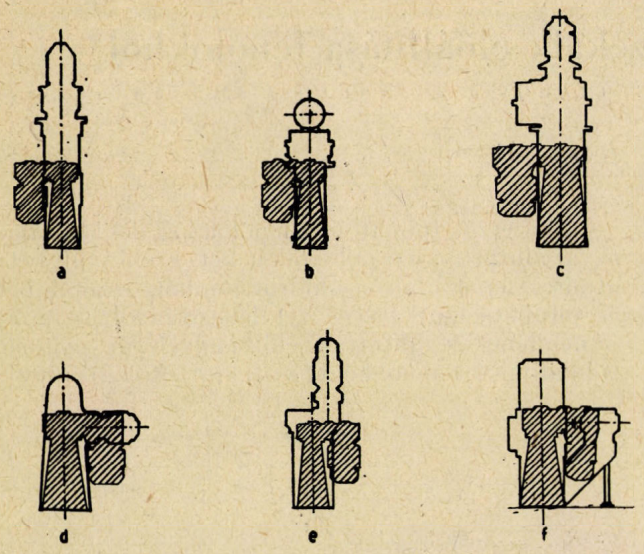
8. ábra. Közvetlen hajtású keverőmű (VEGYTERV tervezés; peremátmérő: 250)



9. ábra. Egyfokozatú keverőművek
a VEGYTERV tervezés, PB hajtóműgyári hajtómű, peremátmérő 250; *b* VEGYTERV tervezés, 4. ábra *a* szerinti elrendezés, peremátmérő 250; *c* Szovjet NIIHIMMAS tervezés, peremátmérő 250

A 9. ábra egyfokozatú keverők körvonalrajzait tünteti fel. Érdekes, hogy a PB-1 hajtóművel ellátott VEGYTERV tervezésü keverőmű és a szovjet NIIHIMMAS tervezésű keverőmű kb. egyformán nagyméretű és a javasolt keverőműnél mintegy 60 cm-rel magasabb. A 4. ábra *a* szerinti elrendezésében a VEGYTERV által tervezett keverőmű valamivel alacsonyabb, de ugyanakkor valamivel szélesebb is a javasoltnál.

A 10. ábrán a kétfokozatú hajtóművel ellátott keverőművek vannak feltüntetve. A javasolt keverőművek 2—2,5-szer alacsonyabb helyen elférnek, mint a hajtóműgyári csiga-, bolygó-, és hom-



10. ábra. Kétfokozatú keverőművek
a VEGYTERV tervezés, PB-2 hajtóműgyári hajtómű, peremátmérő 250; *b* VEGYTERV tervezés, 41.55.04 hajtóműgyári csigahajtómű, peremátmérő 250; *c* VEGYTERV tervezés, 32.50.200 hajtóműgyári homokkerekes hajtómű, peremátmérő 250; *d* Lampart tervezés, Lampart hajtómű, peremátmérő 350; *e* Szovjet NIHIMAS tervezés, peremátmérő 250; *f* Amerikai tervezés, peremátmérő 350

lokkerekes hajtóműveket felhasználó keverőművek. Ugyancsak lényegesen kisebb a helyigénye a Lampart keverőműnél és a VEGYTERV által tervezett egyéb keverőműnél. Hasonlóképpen kedvező a helyzet, ha a keverőműveinket szovjet, svájci, vagy amerikai keverőművekkel hasonlítjuk össze.

2. *Kis szerkezeti súly*, amely részben a kisebb méretek, részben pedig a célszerű szerkezeti elrendezés eredménye. A 25/2 típusú keverőmű hajtóművének súlya 86 kg. Ezzel szemben a neki megfelelő PB-2 hajtóműgyári bolygókerekes hajtómű 160 kg, a 41.55160 csigahajtómű pedig 120 kg. A 25/2 keverőmű teljes súlya 250 kg, ugyanakkor a bolygókerekes keverőmű súlya 350 kg, a csigakeverőműé pedig 300 kg.

3. *Egyszerű gyártástechnológia*, amely lehetővé teszi a keverőművek legyártását kevésbé felszerelt műhelyekben is és olcsóbbítja a gyártást. Egy keverőnagyságon és fokozaton belül a különböző áttételek esetén a hajtóműház ugyanaz marad, csupán a fogaskerekek cserélődnek. Az alkatrészek viszonylag kevés száma szintén megkönnyíti a gyártás megszervezését.

4. *A javasolt keverőműsorozat jelentős gazdasági megtakarításokat eredményez.* A már ismertetteken túlmenően a bevezetésre javasolt keverőműsorozat további beruházási megtakarításokat eredményez a hajtómű egyszerű kiképzése, valamint annak következtében, hogy sikerült kiküszöbölni a hajtómű előtt levő tengelykapcsolónak és a keverőtengely felső, külön csapágyának az alkalmazását.

5. *A fogaskerekek gyors és egyszerű cserélhetősége* lehetőséget ad a keverő fordulatszámának megváltoztatására a megváltozott technológiai követelményeknek megfelelően. Ugyancsak lehetőséget ad egy új technológia bevezetésénél a legjobban megfelelő fordulatszám kikísérletezésére.

6. *Egy nagyságon belül az egyfokozatú hajtómű fogaskerekei és a kétfokozatú hajtómű első fokozatának fogaskerekei teljesen azonosak és cserélhetők.* Ez csökkenti a gyártási költségeket és megkönnyíti a karbantartást, mivel kevesebb számú alkatrészt szükséges beszerezni, illetve raktáron tartani.

7. *Azonos nagyságú keverőműveknél*, függetlenül a fokozatok számától *egy és ugyanazon állvány kerül felhasználásra.*

IRODALOM

[1] *Dr. Keresztes Sándor:* Mechanikus keverőművek „indítási teljesítményéről" Magy. Kém. Lapja. *17*, 522 (1962).
[2] VTV 505—65 „Vegyipari keverőművek" VEGYTERV házi szabvány.

SUMMARY

Based on a critical evaluation of the principles underlying the selection of stirrers and of new economic criteria, a series of stirrer designs of a uniform construction is proposed. Economics of stirrer and driving motor operation as one unit is considered and thus driving method are chosen in this basis. Generally, constructional dimensions of the suggested stirrer apparatus are smaller than those of similar constructions on the market, adoption of the former allows r. p. m. values variously to be adjusted in the course of maintenance.

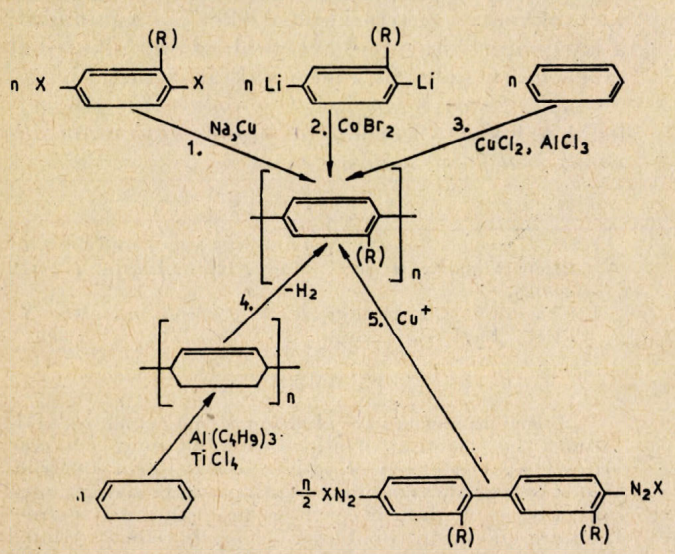
РЕЗЮМЕ

В статье разработано предложение для типизации перемешивающих устройств. Дается критика распространенных в настоящее время принципов выбора перемешивающих устройств и вводится новый экономический критерий для сравнения перемешивающих и вообще передаточных устройств. Экономичность передаточных устройств рассматривается совместно с электродвигателем и на основании этого происходит выбор передачи и двигателя для данного задания. Предлагаемые перемешивающие устройства имеют в большинстве случаев меньшие габариты, чем подобные заграничные и отечественные конструкции. Строение предлагаемых перемешивающих устройств дает возможность изменять число оборот мешалки во время перерыва работы.

Poli-fenilének és származékaik előállítása fenolokból*

JA. M. PAUSKIN—L. SZ. POLAK—O. JU. OMAROV—I. I. PATALAH—M. JE. ELJASBERG

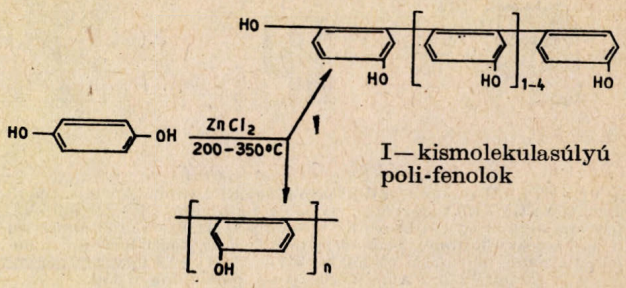
A poli-fenilének — konjugált aromás gyűrűket tartalmazó polimerek — félvezető tulajdonságokkal rendelkező hőálló anyagok. Ennek folytán a kutatók jelentős érdeklődést tanúsítanak hasonló szerkezetek szintézise és tulajdonságaik tanulmányozása iránt. A poli-fenilének és származékaik irodalomban ismertetett szintézis eljárásait az alábbi sémákkal lehet bemutatni:



Az 1. eljárás szerint a poli-feniléneket dihalogén származékokból *Wurz—Fittig* [1] vagy *Uhlmann* [2] szerint állítják elő. Ezen termékek oldhatók, elágazó szerkezettel rendelkeznek és nem kristályosak. A 2. eljárással előállított poli-fenilének (dilítium-benzollal oxidálva [3] kristályos, oldhatatlan és nem olvadó kis molekulasúlyú polimerek melyek 3—4 nagyságrenddel nagyobb villamos vezetőképességgel rendelkeznek ($\sigma_{20} = 10^{-12}$ — — 10^{-10} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$), mint a *Wurtz- és Uhlmann-féle* reakcióval előállított polifenilének. A 3. eljárás szerint a polifeniléneket benzolgyűrűk Lewis-savak és $CuCl_2$ [4] jelenlétében végzett oxidatív kationos polimerizációval állítják elő. A 4. eljárásban a polifeniléneket ciklo-hexadién-1,3 tributil-alumínium és $TiCl_4$ jelenlétében végzett polimerizációjával és klóranil jelenlétében azt követő aromatizálással [5] állítják elő. Az aromatizációs reakció nem megy teljesen végbe. *Berlin* [6] eljárása szerint a polifenilének (poli-azofenilének) láncukban bizonyos mennyiségű azocsoportot tartalmaznak. Az eljárásnak az a lényege, hogy diaminok bisz-diazónium sóit egyvegyértékű rézsók jelenlétében elbontják. A reakció alacsony hőmérsékleten megy végbe és lehetővé teszi 20—25 aromás gyűrűt tartalmazó lineáris polimerek előállítását.

*A PLASZTICSESZKIJE MASSZŰ szerkesztősége által rendelkezésre bocsájtott közleményt *Hardy Gyula* rendezte sajtó alá.

A szerzők többatomos fenolok [7] dehidratálásával állítottak elő polifeniléneket, ezenkívül kétatomos fenolokból — hidrokinonból, rezorcinból és pirokatechinből — vizet lehasítva olyan poli-oxifeniléneket állítottak elő, melyek új polimer többatomos fenolokként [8] tekinthetők, például:

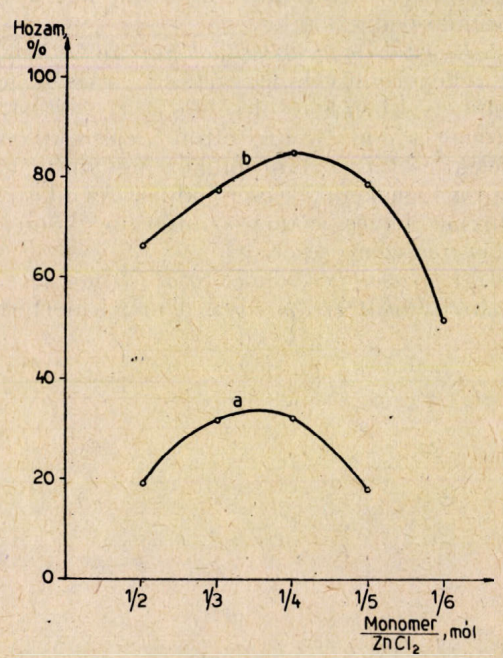


I—kismolekulasúlyú poli-fenolok

II—nagymolekulasúlyú poli-oxifenilének

Az ilyen típusú oligomerek nagy érdeklődésre tarthatnak számot, mint a szerves szintézisek kiindulási termékei, míg a nagymolekulasúlyú termékek tulajdonképpen félvezető tulajdonságokkal rendelkező hőálló polimerek. Különféle tényezőknek a polimerek hozamára gyakorolt hatását az 1. és a 2. ábra mutatja be.

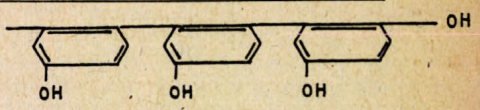
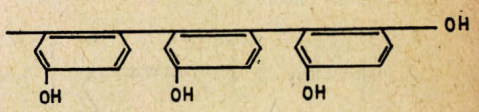
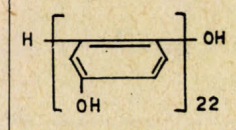
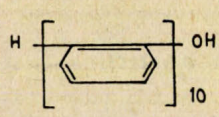
A poli-oxifenilének, akár a poli-fenilének, a reakció körülményeitől függően oldható vagy oldhatatlan sötétbarna vagy fekete színű poralakú anyagok. Az oldható frakciók molekulasúlya 300—2000. A 200°C-on előállított poli-oxifenilének részben oldódnak acetonban, fenolban, dioxánban,



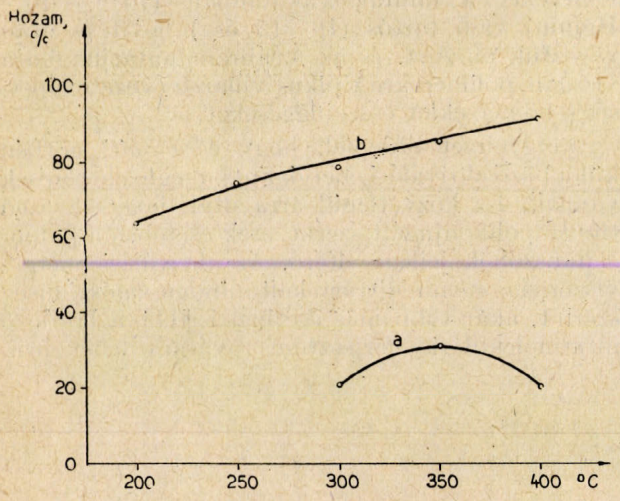
1. ábra. A poli-fenilén és poli-oxifenilén hozama a monomer: $ZnCl_2$ mólarány függvényében a) poli-fenilén hozam; b) poli-oxifenilén hozam

1. táblázat

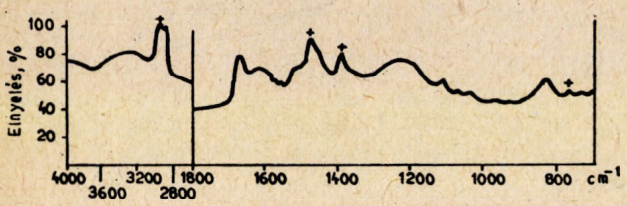
Poli-oxifenilének és poli-fenilének jellemzői

Sorszám	Molekulasúly		Olvadáspont, °C	Elementáris összetétel				Hidroxilszám		Szerkezet
	talált	számított		számított		talált		számított	talált	
				C	H	C	H			
I.	330	294	160—180	73,46	4,46	73,73	4,77	23,12	22,8	
II.	460	478	360—380	75,31	4,63	74,75	4,52	21,34	21,3	
III.	2020	2043	500	77,58	4,442	77,43	4,91	19,14	19,6	
IV.	750	778	117—120	92,56	5,39	90,71	5,23	—	—	

dimetil-formamidban pedig teljesen. A 200°C-on előállított poli-oxifenilének egyikét néhány frakcióra bontottuk szét. Ezek némelyike elemzési eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.



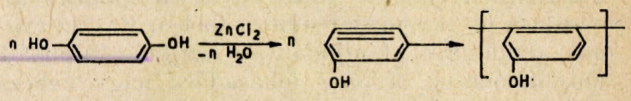
2. ábra. Poli-fenilén és poli-oxifenilén hozam a reakció hőmérsékletének függvényében
a) a poli-fenilén hozam; b) a poli-oxifenilén hozam



3. ábra. Poli-oxifenilén infravörös színképe (+ vazelinolaj elnyelési sávjai)

A poli-oxifenilén színképének vizsgálatából (3. ábra) látható, hogy 3200—3600 cm^{-1} tartományban OH-csoportok elnyelési sávjai figyelhetők meg. A színképben 1665 cm^{-1} maximum jelenléte lehetővé teszi annak feltételezését, hogy kinoid szerkezetbe részleges átizomerizálás megy végbe, mint azt a [9] közleményben megemlítették.

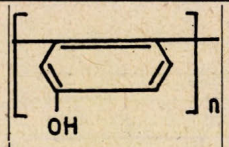
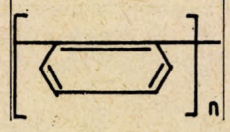
A polimerek valószínűleg dehidrobenzol keletkezésén át képződnek (mint ezt a klórbenzolban levő halogén hidroxi-csoportra való helyettesítési reakciója esetében bebizonyították) víz lehasítása után azt követő polimerizációval:

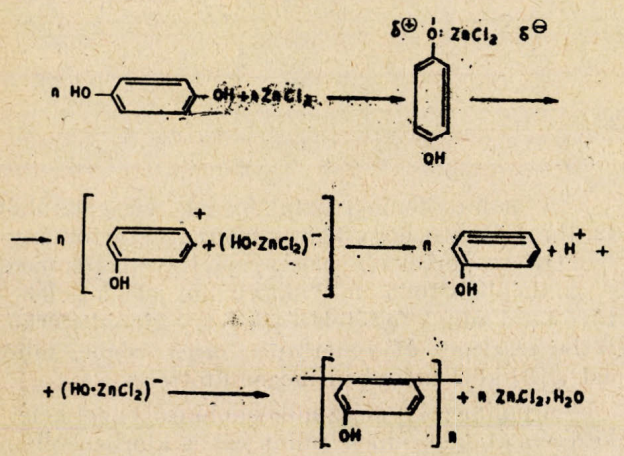


A nagymolekulasúlyú polimer minden bizonnyal biradikális alakban is képes létezni, mint azt több polimer esetében kimutatták [10], a kis molekulasúlyú tri-penta-fenilek egyik végükön két hidroxil-csoportot tartalmaznak, amit nagy hidroxilszámuk is tanúsít, mely nagyobb, mint azt a (C_6H_3OH) képletből várhatnók. Poli-oxifenilének képződése dehidrobenzolon keresztül teljességgel valószínű, mivel ismeretes, hogy fenol klór-benzol hidrolízisekor, a rezorcin diklórbenzol vagy benzoldiszulfonsavakból való képződésekor dehidrobenzol képződése a közbeeső termék. A polimer polikondenzációs képződése alig valószínű, mivel a polimer lánc növekedésének előrehaladtával valószínűleg kevésbé aktívvá válik a térbeli akadályok növekedése és a növekvő molekula csökkenő reakciókészsége folytán. A vízlehasadás mechanizmusát hidrokinonból valószínűleg a lehasadási reakciók mechanizmusa szempontjából lehet megmagyarázni:

2. táblázat

Polimerek elektrofizikai tulajdonságai

Polimer	Szerkezete	Reakció-idő	ESR	Vezetőképesség, $ohm^{-1}.cm^{-1}$						Aktiválási energia, eV
				50°C	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	
Poli-oxifenilén		4	$5{,}9.10^{18}$	$4{,}63.10^{-10}$	1.10^{-9}	$2{,}2.10^{-9}$	$5{,}5.10^{-8}$	$1{,}65.10^{-8}$	$3{,}74.10^{-8}$	0,138; 0,42
Poli-oxifenilén	—	6	$7{,}3.10^{18}$	$7{,}1.10^{-9}$	$1{,}21.10^{-8}$	$1{,}29.10^{-8}$	$5{,}32.10^{-7}$	$1{,}33.10^{-7}$	$3{,}10^{-7}$	0,13; 0,393
Poli-oxifenilén	—	8	—	$1{,}39.10^{-8}$	$2{,}55.10^{-8}$	$4{,}5.10^{-8}$	$1{,}21.10^{-7}$	$2{,}88.10^{-7}$	$6{,}13.10^{-7}$	0,12; 0,364
Poli-fenilén....		9	$3{,}4.10^{19}$	$3{,}2.10^{-9}$	$5{,}85.10^{-9}$	$1{,}32.10^{-8}$	$3{,}26.10^{-8}$	$8{,}87.10^{-7}$	$2{,}59.10^{-7}$	0,12; 0,47

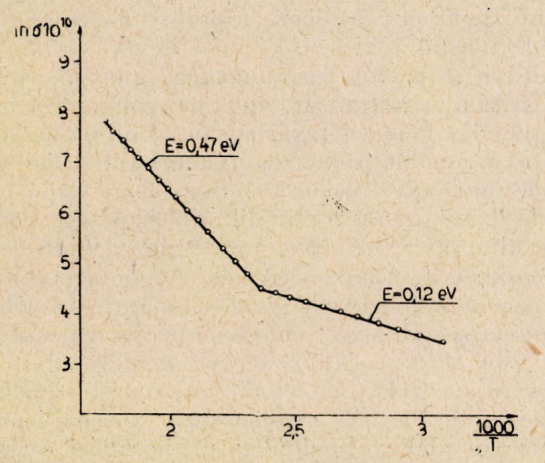


A hidroxil-csoport cink-kloriddal való támadása közben közbeeső komplex képződik, melyben a szubsztituens pozitív töltésű lesz és spontán lehasadása után a magot nyitva tartja. Bár az aromás rendszerrel konjugált s ezáltal stabilizált szubsztituensek anionos lehasadása nagy nehézséggel megy végbe, az ilyen lehasadás valószínűleg savanyú sók hatására mehet végbe magas hőmérsékleten. A képződő aromás karbokation a szomszédos atomnál tartózkodó proton kilökése útján stabilizálódik, a továbbiakban polimerizálódó dehidrobenzolt képezve.

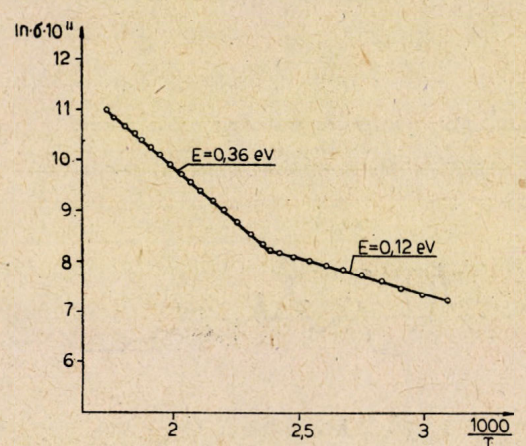
Tanulmányoztuk a polimerek elektrofizikai tulajdonságait.

Azt találtuk, hogy a kapott polimerek vezetőképességének összefüggése a hőmérséklettel a félvezetőkre jellemző exponenciális lefutású. A 2. táblázatban tüntettük fel néhány poli-fenilén és poli-oxifenilén minta villamos vezetőképességére és aktiválási energiájára vonatkozó adatokat. A méréseket a minták vákuumban (10^{-5} — 10^{-6} Hgmm) való tartós (10—15 óra) hevítése után végeztük el. A 4. és az 5. ábrán mutatjuk be a vizsgált polimerekre tipikus villamos vezetőképesség—hőmérséklet összefüggéseket.

Figyelmet érdemel, hogy a $\sigma = \sigma(t)$ görbén különböző aktiválási energiáknak megfelelő törések vannak. Ez közvetlenül arra utal, hogy az ezen típusú polikonjugált szerkezetek esetében a potenciálküszöbök jellege eltérő. Az aktiválási energia viszonylag nem nagy értékeit minden valószínűség szerint, akár több más esetben is [11], a hordozó intramolekuláris gerjesztése rovására lehet írni.



4. ábra. Villamos vezetőképesség a poli-fenilén hőmérsékletének függvényében



5. ábra. Villamos vezetőképesség a poli-oxifenilén hőmérsékletének függvényében

IRODALOM

[1] *Goldfinger G.:* J. Polymer Sci., *4*, 93 (1949).

[2] *Brandt, P.—Mohler, F. L.:* J. Research Natl. Bur., *55*, 323 (1955).

[3] *Jozefowicz M., Buvet R.:* C. r. Acad. Sci., *253*, 17, 1801 (1961).

[4] *Kovacic P., Kyziakis A.:* J. Am. Chem. Soc., *85*, 454 (1963).

[5] *Marvel, C.—Hartzell, G.:* ibid., *81*, 448 (1959).

[6] *Berlin, A. A.—Parini, V. P.:* Viszokomol. szojegy. *2*, 689 (1960).

[7] *Pauskin, Ja. M.—Omarov, O. Ju.:* ibid., *7*, 710 (1965).

[8] (Sajtó alatt) Prágai IUPAC Makromolekuláris Szimpozium anyaga.

[9] „Organyicseszkije poluprovodnyiki", „Mir", (1965) 156 old.

[10] *Berlin, A. A.:* Him. prom., 12. sz., 881 (1962).

[11] *Pauskin, Ja. M.—Polak, L. Sz.—Visnyakova, T. P.—Patalah, I. I.—Macsusz, F. F.—Szokolinszkaja, T. A.:* Viszokomol. szojegy., *6*, 545 (1964).

РЕЗЮМЕ

Авторами был разработан синтез новых полимерных многоатомных фенолов — полиоксифениленов и полифениленов — путем дегидратации соответственно двух- или одноатомных фенолов в присутствии хлористого цинка. Было изучено влияние условий реакции на полимеров. Исследовалось строение полимеров, и предложен механизм реакции. В спектре полимеров по электрон-спин-резонанции показывается узкий сигнал. Зависимость электропроводимости от температуры показывает экспоненциальный характер.

SUMMARY

A method has been developed for the synthesis of new polymer polyatomic phenols — polyoxyphenylenes and polyphenylenes — by dehydration of di- and monoatomic phenols in the presence of zinc chloride. The influence of the experimental conditions on the yield of polymers and on the structure of polymers have also been studied and a scheme proposed for the reaction mechanism. A narrow band has been found in the EPR spectrum of the polymers. The temperature dependence of the electrical conductivity has been found to be exponential.

MV

„HUNGÁRIA" MŰANYAGFELDOLGOZÓ VÁLLALAT

Budapest XXII., Nagytétényi út 216

Telefon: 469—910, 458—928

Poli(vinil-klorid) termékek

Lágyítómentes csövek és kötőidomok ipari és építőipari célokra • Mezőgazdasági öntözőcsövek gyorskapcsolású fejekkel • Lágycsövek különböző műszaki felhasználásra • Építőipari profilszalagok, redőnylécek • Keménylemezek préselt és extrudált kivitelben • Hullámlemezek védőtetők céljára • Padlóburkoló lemezek egy- és kétrétegű kivitelben • Granulátumok továbbfeldolgozásra • Fóliák átlátszó és színezésekkel fedett kivitelben • Lemezek és fóliák vákuumformázási célokra • Vákuumformázott csomagolóeszközök • Szellőzőkürtök az építőipar részére

Polietilén termékek

Fóliák csomagolási és szigetelési célokra • Csövek ipari és mezőgazdasági felhasználásra • Fröccsöntött és fúvott ipari és háztartási cikkek, valamint csomagolóeszközök

Polisztirol termékek

Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek • „Hungarocell" hő- és hangszigetelő keményhab • Ütésálló lemezek vákuumformázási, ipari célra

Polipropilén termékek

Fóliák szigetelési célokra • Csövek az ipar és mezőgazdaság részére • Fröccsöntött ipari és háztartási cikkek

Egyéb Vizes diszperziós alapú műanyag ragasztók

Felhasználásra vonatkozó szaktanácsadással a vállalat **Műszaki Tanácsadó Szolgálata** az érdeklődők rendelkezésére áll

Metakrilát alapú fotopolimer klisék

POGÁNY GABRIELLA* — BORHA ZOLTÁN*

Kutató csoportunk 1961 óta foglalkozik akrilát alapú fotopolimer klisé előállítási kísérleteivel. Célunk: nagy fényérzékenységű, jó képkialakítású, ábrahű fotopolimer klisé előállítása, mely nemcsak a képhűséget illetően teljesíti a nyomdaipar nagy igényét, hanem mechanikai tulajdonságaiban is megfelel annak az igénybevételnek, amely többszázezer nyomtatásnál fellép.

Irodalmi áttekintés

A fotopolimer klisékre vonatkozó szabadalmi irodalom már az 50-es években napvilágot látott, a fotopolimerizációs klisékészítés elméleti alapjaival foglalkozó cikkek azonban csak az utóbbi években jelentek meg.

Fotopolimerizáció

A fotopolimer klisék előállítása szempontjából azok a rendszerek érdemelnek figyelmet, melyek 200—700 mμ hullámhosszúságú fény iniciálására, telítetlen monomerekből, vagy monomer-polimer elegyekből, gyökös reakcióban érzékelhető képek, illetve reliefek léterhozására alkalmasak.

Az alkalmazott telítetlen monomerek gyökképző fotoiniciátorok (érzékenyítők) segítségével, vagy közvetlen sugárzással, növekedésre alkalmas gyökök létrehozására képesek. A monomer láncreakcióban polimerré válik.

A folyamat vázlata a következő:

$$I \xrightarrow{h\nu} I^* \qquad (1)$$

fényelnyelés,

$$I^* \longrightarrow R\cdot \qquad (2)$$

gyökképződés,

$$nM \xrightarrow{R\cdot} (M)_n \qquad (3)$$

növekedés és lánczárás.

A fényelnyelés hatására keletkező aktív iniciátor elbomlásakor szabad gyök jön létre, ezt követi a láncnövekedési, majd a lánczárási reakció.

A behatoló fény hullámhossz tartományának azonosnak kell lennie az iniciátor elnyelési tartományával, különben I* nem jöhet létre nagy hatásfokkal.

A gerjesztett állapot energiatöbblete sokféleképpen használódhat fel. Az egyes reakciók lefutását meghatározza az iniciátor szerkezete, az elnyelt fény hullámhossza, az iniciátor energiaszintje, a többi komponens szerkezete, koncentrációja.

A (3) reakcióban említett polimerizáció akkor alkalmas képkialakításra, ha n sokkal nagyobb, mint 1, továbbá, ha a monomer és a polimer között lényeges fizikai különbség van (oldhatóság, keménység, halmazállapot stb).

* Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest

A gerjesztett állapot reakciói

A gerjesztett állapot reakcióit *Woodward*, *Chambers*, és *Cohen* [1] tanulmányozták. Ezek a reakciók két csoportba oszthatók:

a) A fotopolimerizáció szempontjából hatástalan reakciók, melyek esetében a gerjesztett iniciátor energiája az eredeti energiaszintre esik vissza anélkül, hogy iniciáló gyököt képezne.

b) A fotopolimerizáció szempontjából hatásos reakciók, melyekben iniciáló gyökök jönnek létre. A fotoiniciátor képes az alapmolekulánál magasabb energiaszintű képződmény létrehozására. Ilyenkor a fotogerjesztéskor elnyelt energia nem nagyobb hullámhosszú újrasugárzás alakjában szabadul fel. Ebben az utóbbi esetben ugyanis reakcióképes termék nem keletkezne.

A fotopolimerizáció szempontjából hatásos reakciók tehát a következők:

$$I^* \rightarrow \cdot I\cdot \text{ vagy } I^* + M \rightarrow \cdot IM\cdot \qquad (4)$$

biradikális

$$I^* \rightarrow C\cdot + D\cdot \qquad (5)$$

bomlás

$$I^* + F \rightarrow I\cdot + F\cdot \qquad (6)$$

elektronátvitel

$$I^* + RH \rightarrow HI\cdot + R\cdot \qquad (7)$$

hidrogénátvitel

E reakciók illusztrálására számos példa ismeretes. Legtöbbjük sebessége nagy, s így a közbenső termékek nagyon rövid életűek. Ezért a reakciómechanizmus tisztázása sok nehézségbe ütközik.

Láncnövekedési reakció

Az iniciáló gyök létrejötte után azonnal megindul a monomer polimerizációja, s a megvilágítás megszűntével rövidesen végetér.

Megfelelő, klisé céljára is alkalmas fotopolimer előállításának szükséges feltétele, mind a szabad gyök, mind a monomer aktivitása. További követelmény a monomer iránt a stabilitás, a nagy molekulasúly és a magas forrpont. A polimerizáció során megfelelő fizikai változás elérésére polifunkciós monomerekkel keresztkötéseket, térhálós szerkezetet kell létrehozni. Ilyen polifunkciós monomerek pl. a bisz-akril-amidok, diakrilátok, dimetakrilátok stb.

Lánczárási reakció

Woodward [1] valamint *McGraw* [2] kutatásai szerint a fő lánczárási reakció a gyök-gyök rekombináció és a gyök-inhibitor (pl. O_2) reakció.

$$M_n\cdot + M_n\cdot \rightarrow M_n - M_n \qquad (8)$$

$$M_n\cdot + O_2 \rightarrow M_nO_2\cdot \qquad (9)$$

Inhibitor hiányában a (8) reakció határozza meg a növekedés mértékét. A gyökrekombináció csökkenthető a gyök-gyök ütközés korlátozásával.

Az ütközési valószínűség csökkentésének egyik lehetősége a megnövelt viszkozitás, pl. előpolimer adagolásával. A megnövelt viszkozitás csökkenti a növekvő lánc mozgékonyságát a monomerhez képest, ezzel a kedvező gyök-monomer ütközés lehetősége nő a gyök-gyök ütközéssel szemben.

Egy olyan rendszerben, ahol a gyök-gyök ütközést a minimumra csökkentették, a láncáródási reakció fő tényezőjévé a gyök-oxigén reakció válik. A reakcióban keletkezett peroxi-gyökök inaktívak. *McGraw* [2] kutatásai szerint az oxigén-koncentráció csökkentése nagyon lényeges a fotopolimer relief kialakításánál.

Fotokémiai hatékonyság

Úgy találták, hogy nagyon fontos tényező a sugárzó fényforrás és a fotopolimer rendszer összehangolása. A legtöbb fényforrás széles sávban sugároz, a fotopolimer rendszerek viszont általában szűk tartományban abszorbeálnak. A másik fontos tényező az iniciátor megválasztása. Méréseik szerint érzékelhető polimerkép akkor alakul ki, ha az iniciátor által elnyelt minden foton hatására kb. 200 monomer molekula polimeresedik. A növekvő lánc mellékreakcióit és az inhibeálást figyelembe véve, ez kb. 1000 monomer molekula polimerizálást jelenti egy-egy iniciálási aktusra.

Fotopolimer klisék

Az utóbbi években a poliamid- és a vinilvegyületek polimerizációján alapuló klisék nyertek jelentőséget. Előző közleményünkben [3] mindkét típusú klisét röviden ismertettük, most kissé részletesebben kívánjuk bemutatni a vinilpolimerizáción alapuló akrilát, illetve metakrilát nyomólemez előállítására vonatkozó kutatási eredményeket.

Érdekességként megemlíthetők a *folyékony halmazállapotú* akrilát klisék, azonban elterjedésükről nincs tudomásunk.

Megvilágítatlan állapotban ezek a fényérzékeny rétegek monomerek elegyéből, vagy monomerek és előpolimerek elegyéből állnak, hígan folyók, vagy viszkózusak. Csak előzetes műveletek után világíthatók meg. Gondoskodni kell arról, hogy a másolandó fényképészeti negatívot megvilágítás után sértetlenül el lehessen távolítani a fotopolimerről. Ezért a negatív film és a folyékony, vagy erősen ragacsos felület közé elválasztó réteget (pl. cellofán hártyát) iktatnak. A filmek végleges és pontos vastagságát ütköző gyűrűk alkalmazásával biztosítják. Fotopolimerizáció után a megvilágított területek megkeményednek. A megvilágítatlan részek eltávolítása a halmazállapot különbség miatt nagyon egyszerű. Az előhívást oldószerrel még siettetni lehet.

Ipari méretekben azok a fotopolimerek terjedtek el, melyek megvilágítatlan állapotban is szilárdak. Ezek fotopolimerizációja szilárd fázisban megy végbe. Úgy állíthatók elő, hogy a fotopolimer réteg egyik főkomponense olyan polimer, mely az egész rendszer vázát képezi. Ez a polimer biztosítja a szilárd halmazállapotot, reakcióképes csoportja pedig, — esetleg telítetlensége folytán — további reakciókra képes. A szilárd fázisú fotopolimerizáció előnyeit az előzőekben már ismertettük.

A dialkil-amino-etil-metakrilát alapú fotopolimer

Számos irodalmi — főleg szabadalmi — leírás utal jóminőségű metakrilát fotopolimer előállítási lehetőségére. Ezek azonban vagy túl bonyolult preparatív munkát (tehát költséges előállítást) igényelnek, vagy nem megfelelőek magasnyomtatási célra.

Így jutottunk arra a gondolatra — az idevonatkozó irodalmi adatokat is figyelembe véve [4]—, hogy fotopolimerünk alapját olyan polimer képezze, melynek oldallánca bázikus sóképző csoportot tartalmaz, valamint egy olyan polimerizálható monomer, melynek savas jellegű kiegészítő sóképző csoportja van. A rendszer fotoiniciátorral s a későbbiekben részletezett egyéb komponenssel bővül. A klisé működése e két fő komponenesen alapul, bár időközben a bázikus csoportot tartalmazó polimer némileg módosult.

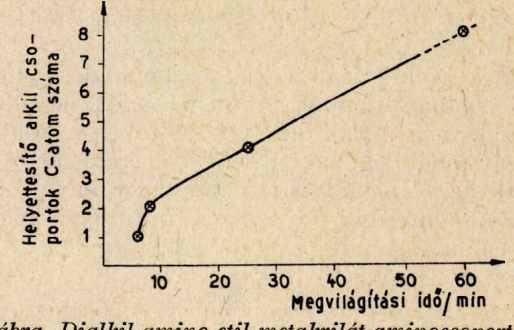
Oldalláncában sóképző csoportot tartalmazó polimerként β-dialkil-amino-etil-metakrilátot alkalmaztunk, kiegészítő sóképző csoportos savas monomerként a metakrilsavat, iniciátorként a benzoint, ill. a benzoin-metilétert találtuk a leghatásosabbnak. Feltételezésünk szerint a bázikus polimer komponens sót képez az alkalmazott monomerrel. UV fénnyel megvilágítva az iniciált rendszerben levő, sókötéssel kapcsolódó metakrilsav polimeresedik, s kialakulnak a már említett tulajdonságkülönbségek a megvilágított, illetve meg nem világított területek között. A β-dimetil-, β-dietil-, β-dibutil-, β-dioktil-amino-etil-metakrilát alapú rendszereket vizsgáltuk. Ehhez az amino-etil-metakrilát aminocsoportjának hidrogénjeit helyettesítettük különböző hosszúságú alkilcsoportokkal.

A helyettesítő alkilcsoportok növekedésével a film fényérzékenysége és szilárdsága nagymértékben csökken. Az 1. ábra az aminocsoporton levő alkilhelyettesítők szénlánchosszának függvényében mutatja be a fényérzékenység változását.

Ezekből az elővizsgálatokból egyértelműen kiderült, hogy fotopolimer klisé céljára a β-dimetil-amino-etilmetakrilát, illetve β-dietil-amino-etil-metakrilát (a későbbiekben DMMA, ill. DEMA) polimereket érdemes részletesebben vizsgálni.

β-dimetil-, és β-dietil-aminoetil-metakrilát tartalmú filmek vizsgálata

Vizsgáltuk a polimer-monomer arány, a fotoiniciátor mennyisége, az inhibitor mennyisége és a megvilágítási idő függvényében az oldhatatlan



1. ábra. Dialkil-amino-etil-metakrilát aminocsoportján levő alkillánc hossza és a térhálósításhoz szükséges megvilágítási idő közötti összefüggés
dialkil-amino csoport/metakrilsav mólarány = 1/1; fotoiniciátor 1 %

polimer maximálisan elérhető mennyiségét, illetve optimális mólarány és fotoiniciátor tartalom mellett, azt a minimális megvilágítási időt, mely 0,5 mm vastag film térhálósítására elegendő [5].

Az elvégzett vizsgálatok alapján kiderült, hogy a β-dimetil-amino-etil-metakrilát alapú fotopolimer a megvilágítás időtartamára rendkívül érzékeny. Már kismértékű (0,5—1 perc) túlvilágítás az egész réteg polimerizálását jelentheti, nemcsak teljes keresztmetszetben, hanem a megvilágítatlan területeken is. A filmek merevsége is azt indokolta, hogy további vizsgálatainkat a β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú filmekkel végezzük.

Tekintettel arra, hogy a klisék még síknyomólemez esetén is bizonyos rugalmasságot kívánnak, foglalkozni kellett a merev polimer rendszer lágyításával, illetve rugalmassá tételével.

A szokásos lágyítók itt nem alkalmazhatók. A dibutil- és dioktil-ftalát, a trikrezil-foszfát s egyéb — a rendszerbe kémiailag nem beépülő — lágyító a rugalmasságot nem befolyásolja, viszont lényegesen csökkenti a fényérzékenységet.

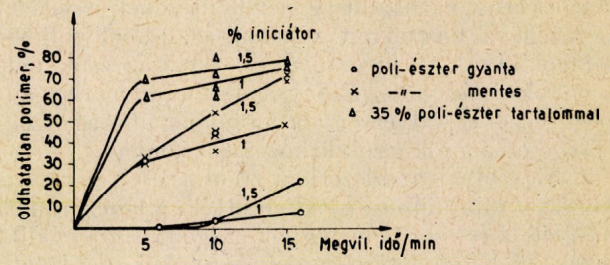
Belső lágyítás céljából előállítottunk DEMA-butil-metakrilát, DEMA-etil-metakrilát és DEMA-metil-metakrilát kopolimereket különböző monomer aránnyal. Vizsgáltuk a kopolimerek metakrilsavas adduktumainak oldhatóságát. Ebből a szempontból csak a DEMA/MMA alapú kopolimerek feleltek meg. Figyelembe kellett vennünk ugyanis, hogy a kliséelőhívás ideje szobahőmérsékletű oldószerekben 5—10 perc lehet. Hosszabb előhívás alatt, a kontúrok környéke elég erősen duzzad, s finom rajzolatú minta esetén ez hibát okozhat. A DEMA/MMA kopolimer alapú filmeket korábbi vizsgálatainknak megfelelően acetonban hívtuk elő. Sikerült azonban olyan DEMA/MMA kopolimer klisét is előállítanunk, amely nemcsak szerves oldószerrel, hanem vízzel is előhívható. A kopolimer előállítási körülményei meghatározzák a metil-metakrilát egységek eloszlását, s ez az oldhatóságra nagymértékben kihat.

Az előállított kliséanyagban a kopolimer összetétele DEMA/MMA = 1 : 1—1 : 3 arányban változott. Az amincsoportra számított metakrilsav mennyisége 1 : 1. Iniciátor 1%.

A kapott végtermékek nitrogéntartalmát mind titriméteres, mind Kjeldahl-módszerrel megmértük. Ez a kliséanyag 20°C-os vízben erősen, 30—35°C-os vízben teljesen fellazul, peptizálódik. Ilyen módon a klisé megvilágítása után a nem polimerizált rész nagyon egyszerűen, vízpermettel eltávolítható.

A kopolimerizáció csak részben oldotta meg a klisé rugalmasságának problémáját. Az előállított lemezek még így is merevek voltak, az előhívást követő néhány hónapon belül összerepedeztek, elváltak az alaplemeztől. A monomer mennyiségének csökkentése bizonyos határon túl nem lehetséges, bár a repedezés a metakrilsav polimerizációs zsugorodásának is következménye.

Olyan további komponenst kerestünk, mely a rendszer fényérzékenységét nem csökkenti, vannak fotopolimerizációra alkalmas, reakcióképes kettőskötései, de a kliséanyag polimerizációs zsugorodását nem növeli. Ebből a gondolatból kiindulva alkalmaztunk újabb partnerként telítetlen poliészter kondenzátumot, mely megvilágítva térhálósodik s az oldási viszonyokat nem befolyásolja lényegesen [6]. (Az alkalmazott poliészter maleinsavanhidrid-ftálsavanhidrid-etilénglikol-1,2-propilénglikol kondenzációs terméke.)



2. ábra. Poliészter mentes és poliészter tartalmú β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú fotopolimer fényérzékenysége
dialkil-amino csoport/metakrilsav mólarány = 1/2

A 2. ábra poliészterrel módosított, 0,5 mm vastag DEMA alapú fotopolimer film fényérzékenységi vizsgálatát mutatja be. Feltűnő a tiszta poliészter-kondenzátum, a poliésztermentes fotopolimer, és a poliészterrel módosított kliséanyag fényérzékenysége közti különbség. Ugyanolyan megvilágítási idővel és fotoiniciátor tartalom mellett a módosított metakrilát klisé oldhatatlan polimer tartalma lényegesen nagyobb, mint a poliésztermentes fotopolimeré.

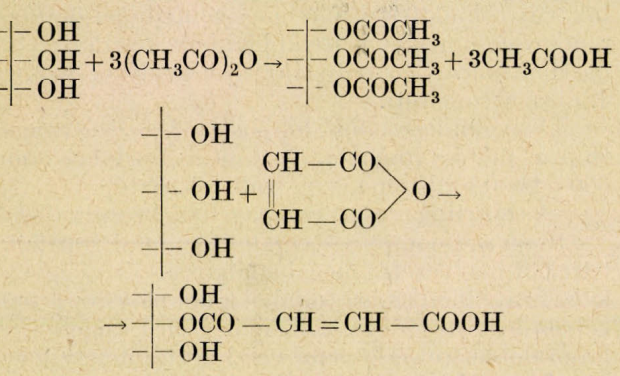
A módosítás következtében a fotopolimer rugalmassága javul. Megvilágítás utáni tárolás alatt repedezések nem jelentkeznek. Megvilágítás előtt, valamint a megvilágítás és előhívás után, az elkészült fotopolimer klisé 20 cm átmérőjű henger palástjára hajlítható.

Cellulózalapú fotopolimerek

A cellulózalapú fotopolimerekben cellulózból készült polimer tölti be a vázanyag szerepét, ez biztosítja a rendszer szilárdságát a megvilágítás előtt, majd a rendszer oldhatóságát a megvilágítás után. A másik fő komponens olyan lehetőleg polifunkciós monomer, amely szenzibilizálva a megvilágítás alatt polimeresedik és az addig oldható rendszert oldhatatlanná teszi. Az oldhatóságot a cellulóz alapú polimerbe beépített savas csoportok biztosíthatják a legcélszerűbben. Ezáltal a cellulóz már híg, vizes lúgokban is könnyen oldhatóvá válik. A savas csoportok minőségének és mennyiségének kellő megválasztásával a termék nemcsak vizes közegben, hanem szerves oldószerekben is oldható.

A cellulóz glükóz egységén 3 szabad hidroxilcsoport van. Ismeretes, hogy egy makromolekula hidrofilitása a hidroxilcsoportok mennyiségével könnyen szabályozható, oldhatósága szerves oldószerekben pedig apoláris csoportok bevitelekor fokozódik. A mi esetünkben ugyan az oldhatóságot a sóképzés biztosítja, a rendszernek mégis megfelelően hidrofilnek is kell lennie ahhoz, hogy ez a sóképzés, majd a só feloldódása vízben akadálytalanul megtörténhessék.

Az oldhatóságot szerves oldószerekben legcélszerűbben acetilezéssel tudjuk elérni. A sóképzésen keresztüli oldódást pedig — mint már említettük — savas csoportok bevitelével oldhatjuk meg. A cellulóz észterezéssel, éterezéssel, acetálozással módosítható. Ebben a munkában a módosítást észterezéssel végeztük. A semleges, apoláris csoportokat acetilezéssel, a savas csoportokat pedig valamilyen ciklikus savanhidrides acilezéssel vittük be a cellulóz molekulájába. Így például:



A szubsztitució mértékét (az egy glükóz egységre eső helyettesítő csoportok számát) a szokásos módon a helyettesítés fokával fejezzük ki. A savas és semleges csoportok arányát a következők szerint kell szabályoznunk. A kész polimer rendszernek megvilágítás után úgy kell viselkednie, hogy a megvilágítatlan részek az előhívó közegben (jelen esetben híg, vizes lúg) könnyen oldódjanak. Ehhez az szükséges, hogy a kellő hidrofilitású molekulában elegendő mennyiségű savas csoport legyen. A megvilágított rész az előhívás közben lehetőleg ne szenvedjen semmiféle változást. A monomer polimerizációja, ill. térhálósodása ezt részben biztosítja, de túlzott hidrofilitás esetén a rendszer mégis megduzzadhat (ezt nevezzük „vízérzékenységnek"). A hidrofilitás mértékét tehát korlátok közé kell szorítani. A helyettesített cellulózon elsősorban a OH-csoportok hidrofilek, beleértve a savas szubsztituens COOH-csoportjainak OH-ját is. Az OH-csoportok maximális száma tehát három.

A legmegfelelőbb hidrofilitást akkor kapjuk, ha az összes OH-csoport száma 1,00—1,75 [7].

Az alsó és felső határ között aszerint döntünk, hogy milyen a savas helyettesítő csoport minősége. Ha a csoport terjedelme kicsi (pl. maleinsav), akkor fajlagosan nagyobb szerepet vállal a hidrofilitás növelésében, növelni kell tehát a semleges (és hidrofób) csoportok számát. Csökkenteni kell azonban, ha nagyobb terjedelmű az oldalsó savcsoport (pl. ftálsav).

A cellulóz alapú fotopolimer másik fő komponense a monomer, tetszés szerint választható meg, az összeférhetőség határain belül. Legcélszerűbb olyan monomer alkalmazása, amelynek forráspontja elég magas (nagyobb, mint 150°C) és elég sok telítetlen kötést tartalmaz. Legmegfelelőbbek a di-, tri- és tetraetilén-glikol dimetakrilátjai. Fontos alkatrész még a fotoiniciátor, amelynek segítségével a monomer fotopolimerizálható, továbbá az inhibitor, amely megakadályozza a monomer hőpolimerizációját.

Cellulózalapú polimer készítése

A cellulózalapú, savas és semleges helyettesítő csoportokat tartalmazó polimer kétféle módon alakítható ki:

a) cellulózból kiindulva, pl. oly módon, hogy a cellulózba előbb savas csoportot, majd semleges csoportot viszünk be [7].

b) a cellulózt előbb pl. acetilezzük, majd részlegesen hidrolizáljuk és az így felszabadult OH-csoportok egy részét helyettesítjük savas csoportokkal [8].

Preparatív szempontból messzemenően egyszerűbb a *b)* szerinti eljárás, ezért a továbbiakban csak ezzel foglalkoztunk.

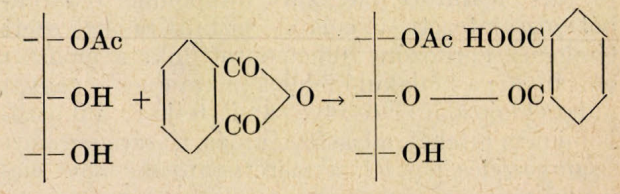
A kereskedelmi cellulóz-acetátot (Rhodialite) részlegesen hidrolizáltuk, majd a hidrolizált cellulóz-acetátot acileztük. (A Rhodialite cellulóz-acetát acetáttartalma 2,54.)

Az irodalomban számos módszert írtak le a hidrolízis végrehajtására [9]. Olyan körülményeket igyekeztünk választani, amelyek között a hidrolízis jól kézbentartható, kellő sebességgel folyik és a cellulóz lánc még nem degradálódik. Ennek érdekében a hidrolízist ecetsav-víz oldatban, kénsav katalizátor jelenlétében, enyhe melegítés közben végeztük. A cellulóz-acetátból 5—10%-os oldatot készítettünk, majd 50°C hőmérsékleten, 1—2% kénsav adagolása után megfelelő ideig hidrolizáltuk. Az idő előrehaladásával a hidrolízis foka nagyjából lineárisan nő. A kellő hidrolízis fok elérése után az oldatot kb. 10-szeres mennyiségű vízbe öntve a hidrolizált cellulóz-acetátot kicsaptuk. Szűrés után az anyagot savmentesre mostuk és megszárítottuk. Ilyen módon olyan cellulóz-acetátmintákat állítottunk elő, amelyekben az OH-csoportok száma glükóz egységenként 1,2—1,9.

A vizes kicsapás és a szűrés annál nehézkesebb, minél kisebb ez az érték. Ezekben az esetekben a kicsapást meleg vízben (kb. 60°C) végeztük, mert így jól szűrhető csapadékot kaptunk.

A hidrolizált cellulóz-acetát acilezése

A savas oldalcsoportokat legkönnyebben ciklikus savanhidridekkel történő acilezéssel vihetjük be:



Kísérleteink során változtattuk a felhasznált cellulóz-acetát hidrolízisfokát, az észterezéshez használt acilezőszer minőségét és mennyiségét.

Az észterezési reakciót rendszerint oldószeres közegben végeztük, de megvizsgáltuk a hengerszéken történő észterezés lehetőségét is.

A felhasznált savanhidridek: ftálsav-anhidrid, maleinsav-anhidrid és borostyánkősav-anhidrid.

Az oldószeres észterezést dioxánban végeztük 95°C-on, 18—40 óra alatt. A kész polimer oldatát vízben csaptuk ki.

Hengerszéken történő észterezés esetén a hidrolizált cellulóz-acetátot és a savanhidridet (továbbá valamilyen savmegkötő szert, mint katalizátort) 135°C-os hengerszéken dolgoztuk össze. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy legeredményesebben a ftálsavhelyettesítésű származékok használhatók fel. Miután a ftálsav viszonylag nagyobb terjedelmű szubsztituens, olyan hidrolizált cellulóz-acetát mintákból kellett kiindulnunk, amelyek OH-szám értéke 1,2—1,5 között változott.

A klisé-előállítás technológiája

Mind a β-dietil-amino-etil-metakrilát, mind a cellulóz-észter fotopolimerből laboratóriumi méretben állítottunk elő klisét. A klisé előállításának három fő lépcsője a következő:

a) a lapképzés;
b) a megvilágítás;
c) az előhívás.

A lapképzés

A β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú fotopolimer klisé alapanyaga metakrilát alapú polimer és monomer, ill. poliészter kondenzátum. E három fő komponens homogén elegyítése — lemezelőállítási szempontból — komoly problémát jelent. Extrudálási, hengerlési s egyéb oldószermentes feldolgozási eljárások nem alkalmazhatók, tekintettel arra, hogy a három komponens forráspontjai, ill. olvadáspontjai nagyon eltérőek. A DEMA alapú polimer lágyuláspontja 110—120°C, a poliészter kondenzátum 60—70°C-on lágyul, míg a metakrilsav monomer szobahőfokon folyékony, forráspontja pedig 163°C. A monomer (metakrilsav) a keverőrendszerek szerkezeti anyagát is megtámadja, korrodeálja. Megoldásként tehát az oldószeres homogenizálás adódott. A megfelelő alapanyagokból acetonban, dioxánban, metilén-kloridban, vagy ezen oldószerek elegyében 25—40% szárazanyagtartalmú oldatokat készítettünk. Az oldatok feldolgozását illetően többirányú kísérletsorozatot végeztünk.

A klisé öntése közvetlenül oldatból

Az előállított, megszűrt fotopolimer oldatokból vízszintezett üveglapú asztalkára helyezett fémlemez hordozóra filmet öntöttünk. A módszer hátrányai: a kialakuló felület „narancsos", nagy a buborékképződés veszélye, amit teljesen kiküszöbölni nem is lehet, a lassú száradás, a száradás alatt szennyeződés lép fel, a méretpontosság nem elegendő.

A klisé préselése porból

Az előállított fotopolimer oldatot NIRO rendszerű porlasztó-szárító készülékben elporlasztottuk, a kapott fotopolimer port préselési technikával alakítottuk nyomólemezzé.

A módszer hátránya: a porlasztásos szárítás nagyon költséges és oldószerigényes; a préselési hőmérséklet alacsony, s szűk hőfokhatárok között mozog; préseléssel csak kisméretű felületek állíthatók elő. Az előállított préselt lapok 10×10 cm-es, és 15×15 cm nagyságúak voltak. A cellulóz-észter alapú fotopolimer lapképzési problémái sok tekintetben azonosak az előzőkben leírtakkal.

Kísérleteink jelenlegi stádiumában az oldószeres homogenizálás látszik a legjobbnak.

A klisé centrifugálöntése

Az előző kísérletekből levont következtetések eredményeként intézeti műhelyünkben előállítottak egy filmöntésre alkalmas centrifugál-öntőberendezést, amelyet a továbbiakban kísérleti célra használtunk. A centrifugálöntő készüléket a 3. és 4. ábra szemlélteti.

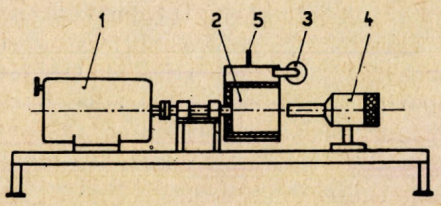
A berendezés öntődobját (*1*) 3 fázisú Srägetípusú motor forgatja. A motor fordulatszáma 600—2900 ford/min között változtatható.

A centrifugadob (*2*) szénacélból készült (belső ∅ 210 mm), finomra esztergált és utáncsiszolt felülettel. A hőelvezetés megakadályozása és az egyenletes fűtés biztosítása céljából a dobpalástot a tengelyen levő agytól textilbakelit gyűrű szigeteli. A forgó dobot külső köpeny veszi körül, amely levegővel egyenletesen fűthető, vagy hűthető.

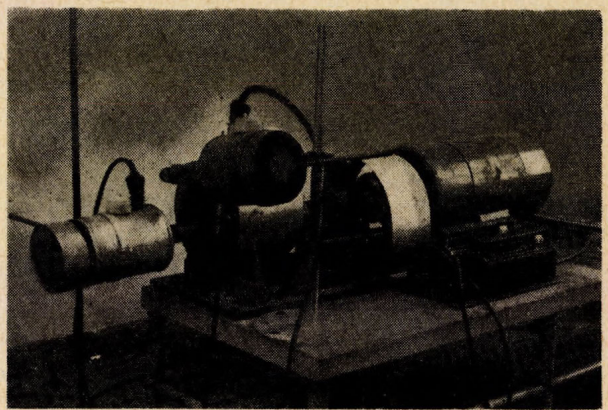
Az öntő dob fűtésére 230 W teljesítményű, 220 V üzemi feszültségű motorral meghajtott két járókerekes centrifugál ventillátor (3) szolgál, amelynek kifúvó nyílásában 700 W-os fűtőelem van. A fűtőegységen kívül a készülékhez még egy centrifugál ventillátor (4) csatlakozik, amelyben olajos levegőszűrő van elhelyezve. A befúvó ventillátor feladata kettős:

a) a forgó dobba befújt szűrt levegővel elősegíti az oldatból eltávozó oldószer gyors kiáramlását,

b) megakadályozza a lebegő por-részecskék beáramlását a dobba, és beágyazódását a polimerbe.



3. ábra. Laboratóriumi centrifugálöntő vázlata



4. ábra. Laboratóriumi centrifugálöntő

A hőmérséklet mérésére higanyos hőmérő (5) szolgál.

A készülék β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú lemez készítésére a következőképpen használható:

Eloxált felületű, 0,45 mm vastagságú alumínium hordozólemezre 1 kg DEMA alapú fotopolimer/m² a felhordandó anyagmennyiség, amennyiben a végleges fotopolimer rétegvastagság 1 mm. Ez a rétegvastagság háromszori felöntéssel alakítható ki. A klisé-komponenseket aceton—metilén-klorid elegyben célszerű oldani. Szűrés után az oldatok felöntésre készen állnak. A centrifugál öntőbe a hengerré hajlított hordozó lemez és az ütköző gyűrűk elhelyezése, majd a centrifugálöntő megindítása után, 600—700 ford/min (∅ 200 mm) sebességnél az első, második, majd harmadik réteg felönthető. A centrifugálöntő hőmérséklete a felöntés alatt 40°C. A harmadik felöntés után a fűtést kikapcsoljuk. A tökéletesen fényes felület és a buborékmentesség elérése céljából a lemezt kismennyiségű oldószerrel utánkezeljük. Az öntőkészülék forgási sebességét kb. 1500 ford/min-re növeljük. A felöntés ideje alatt portól megszűrt levegőt fúvatunk a szárítandó felületre. Egy lemez előállítási ideje 4—4,5 óra. Ezután a forgást minimumra csökkentjük, majd a készüléket leállítjuk. A henger alakú lemezt az öntőkészülékből kivéve kiegyenesítjük. Az előállított fotopolimer lemez tükörfényes felületű, buborékmentes. Öntés után a lemezt 48 órán át tompított fényben, szobahőfokon pihentetjük s csak ezután világítjuk meg. Az előállítható lemez mérete 15×65 cm, azaz kb. 0,1 m².

Cellulóz-észter alapú lemez a következő technológia alapján készül:

Az oldószer típusa a cellulóz-polimer és a monomer minőségétől függ. Cellulóz-acetát/ftalát polimer és akrilát típusú monomer esetén oldószer-elegyek alkalmazása bizonyult célszerűnek, pl. metanol—metilén-klorid—dioxán. A metanol—metilén-klorid elegy biztosítja a cellulóz-acetát/ftalát oldhatóságát (külön-külön egyik oldószerben sem oldódik), a dioxán pedig a megfelelő lassú elpárolgást.

Az általunk leggyakrabban használt fotopolimer keverék a következő adatokkal jellemezhető:

5 s. r. cellulóz-acetát/ftalát,
2—5 s. r. monomer, pl. trietilén-glikoldimetakrilát,
0,05 s. r. inhibitor, pl. hidrokinon, esetleg
2—3 s. r. lágyító, pl, dibutil-ftalát.

A fotopolimerizációra kész műanyag-lemezeket fémlemez hordozón állítottuk elő, centrifugálásos öntéssel, az előzőkhöz hasonló módon.

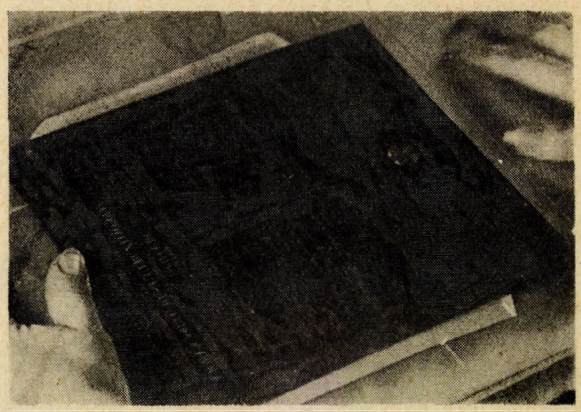
A megvilágítás

A centrifugálöntőből kivett, 48 órát pihentetett nyomólemezeket 2000 W-os Hg-gőz lámpával 12—16 percig világítjuk meg a lemezvastagságtól és a másolandó negatívtól függően. A lemezeket a lámpától 40 cm-re helyezzük el olyan vákuumkeretben, melynek zárórétegét nem üveglap, hanem áttetsző poli-etilén fólia képezi. A megvilágítás alatt a vákuumkeretet hideg levegő befúvással hűtjük, tekintettel arra, hogy hűtés nélkül 60—70°C-ra emelkedhet a fotókeret hőfoka. Ez a nagymértékű felmelegedés komoly problémát jelent elsősorban a β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú lemeznél, amely 50—60°C felett lágyul. Kísérletek folynak hideg fényű UV lámpák alkalmazásával is.

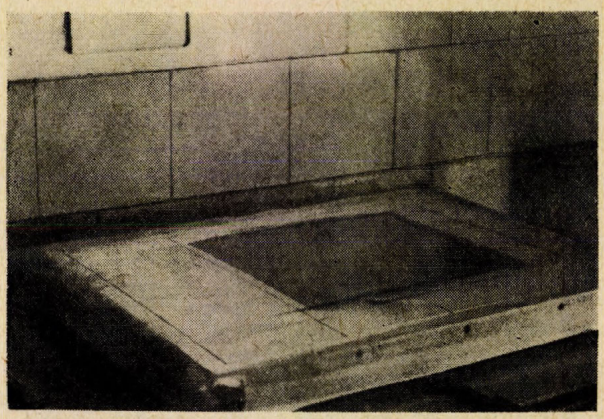
Az 5. ábra a megvilágítás előtti negatív elhelyezést, a 6. ábra a fotopolimer megvilágítását mutatja be.

Előhívás

A megvilágított nyomólemezek előhívása nagyon egyszerű.



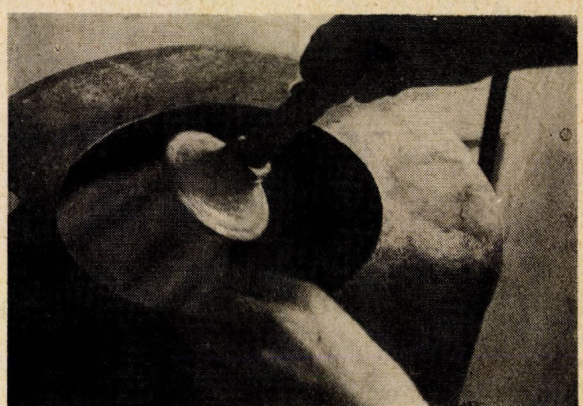
5. ábra. Klisé megvilágítás előkészítése



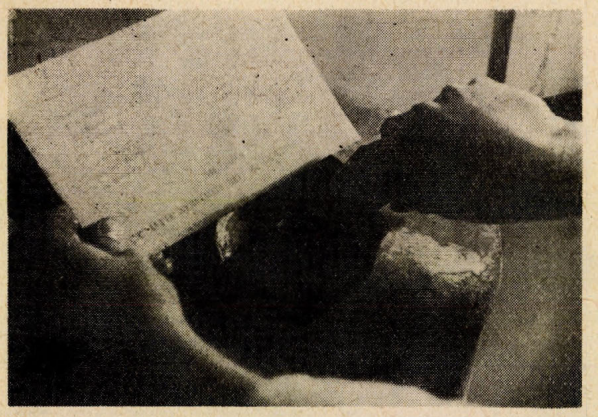
6. ábra. Klisé megvilágítás vákuumfotokeretben

A β-dietil-amino-etil-metakrilát polimer alapú lemezek előhívása 30—35°C-os csapvízzel, a cellulóz-észter alapúaké pedig szobahőmérsékletű, híg, vizes $NaHCO_3$-oldattal történik.

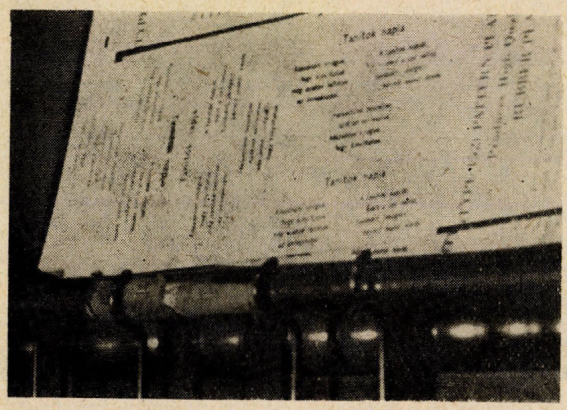
Intézetünk műhelyében olyan előhívó berendezést állítottak elő, amelyben 1 mm vastag fotopolimer teljes előhívása az alapig 5—6 percig tart. A készülék lényege: egy szivattyú, mely melegvizes tartályból szórófejben végződő tömlőn keresztül vizet, illetve híg lúgot lövell az előhívandó fotopolimerre. A fotopolimert a hívás idejére a melegvizes tartály tetején levő rácsra erősítjük. A víz hőfoka 30—35°C. A dietil-amino-etil-metakrilát alapú lemezek előhívóberendezés nélkül, folyó csapvízzel is előhívhatók a lemez enyhe dörzsölése mellett. Elő-



7. ábra. Klisé előhívása



8. ábra. Klisé előhívása



9. ábra. Nyomtatás β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú kliséről

hívás után a lemezt megszárítjuk; 2 órán belül nyomtatásra felhasználható.

A 7., 8. ábra az előhívás folyamatát mutatja be, míg a 9. ábra egy β-dietil-amino-etil-metakrilát alapú klisével való nyomtatást ábrázol.

IRODALOM

[1] *Woodward, D. W.—Chambers, V. C.—Cohen, A. B.:* Photographic Sci. and Eng. *6*, Nov.—Dec. (1963).
[2] *McGraw, W. J.:* Taga Proceedings (1965).
[3] *Pogány, G.—Szafner, A.:* Magyar Kémikusok Lapja *9*, 431 (1963).
[4] U. S. P. 2,893.868 (1959).
[5] *Pogány, G.—Borha, Z.:* Plaste und Kautschuk *12*, 728 (1963).
[6] Magyar Szabadalom 152.462 (1964).
[7] U. S. P. 2,069.974 (1937).
[8] Br. P. 807.948 (1959).
[9] *Krüger, D.:* Zelluloseazetate p. 173 (1933) (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig).

РЕЗЮМЕ

В целях получения фотополимерных клише авторами были разработаны системы, которые под влиянием ультрафиолетового света полимеризуются в твердой фазе. Получены фотополимеры на базе диалкиламиноэтилметакрилата и на базе целлюлозы. Изучалась светочувствительность этих систем, а также]ивопрос их пластификации. Разработан способ получения, освещения и проявления пластмассовых клише.

SUMMARY

To produce photopolymer printing plates, we have prepared systems which polymerize in solid phase under the influence of UV light. Products on the basis of dialkylamino-ethyl-methacrylates and the other on that of cellulose were evolved, in photosensitivity and the plasticizing problemes of these systems, were investigated. Methods have been elaborated for forming, the exposure and the developing of the photopolymer printing plate.

A Lapkiadó Vállalat hirdetéseket vesz fel az alábbi díjszabás szerint:

Egész oldalas hirdetés ára . . . . . 1440,— Ft
Féloldalas hirdetés ára . . . . . 720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára . . . . . 360,— „

HIRDESSEN A

A MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

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

A befizetéseket az MNB 46 csekkszámlára kérjük

Acetilén abszorpciója gázelegyből 1,2-diklór-etánban

BODA GÁBOR*—KISS A. SÁNDOR*—PATKÓ JÓZSEFNÉ*

Az abszorpción alapuló eljárásokat kiterjedten alkalmazzák különböző iparilag fontos gázok elkülönítésére, illetve tisztítására. Gázok vagy gázelegyek folyadékokban való oldhatóságának tanulmányozása tehát mindenekelőtt gyakorlati szempontból jelentős. Ugyanakkor az ilyenirányú vizsgálatok — természetesen — elméleti szempontból sem érdektelenek.

Az acetilénnek, mint az egyik iparilag legfontosabb gáznak különböző szerves oldószerekben való oldhatóságára vonatkozólag számos irodalmi adat ismeretes [1, 2]. A gáz 1, 2-diklór-etánban való-abszorpcióját — amely minket elsősorban érdekelt — *Kirejev* és *Romancsuk* [1, 2, 3], majd pedig *Hölemann* és *Hasselmann* [1, 4] vizsgálták 0°C-on, illetve 25°C-on. Méréseiket 0,1—1 atm. nyomású tiszta acetiléngázzal végezték. Az üzemi gyakorlatban azonban (és sokszor a laboratóriumban is) csak ritkán dolgozunk tiszta gázzal, legtöbbször a különböző acetiléntartalmú gázelegyekből történő abszorpció érdekel minket. Ezenkívül az ilyen gázelegyek össznyomása rendszerint meg is haladja az 1 atmoszférát. Fontos tudni, hogy a kísérő gázok jelenléte milyen mértékben befolyásolja az oldhatósági viszonyokat, és hogy ilyen reális gázelegyek esetén milyen mértékű az eltérés a Henry—Dalton-féle törvénytől.

Ezeknek a kérdéseknek az eldöntésére oldhatósági méréseket végeztünk olyan gázelegyekkel, amelyek acetilénen és oldószergőzökön kívül változó mennyiségű nitrogént (az acetiléntartalmú ipari gázok egyik leggyakoribb komponensét) is tartalmazták és nyomásuk 1—2 atm. volt. Ugyancsak meghatároztuk a gáz oldhatóságát több különböző hőmérsékleten a 0—25°C hőmérséklet között, hogy megismerjük eme intervallumban az oldhatóság hőmérsékletfüggését.

Olyan esetben, amikor gázelegyből történő abszorpció tanulmányozása a feladat, analitikai vagy fizikai-kémiai úton mindkét fázisban külön-külön meg kell határoznunk a vizsgált alkatrész vagy alkatrészek egyensúlyi koncentrációját. Az acetilén mennyiségének meghatározására egy ismert térfogatos módszert használhatunk, amely a

$$C_2H_2 + 3\,AgNO_3 = Ag_2C_2 \cdot AgNO_3 + 2\,HNO_3 \quad (1)$$

reakcióban keletkező salétromsav acidimetriás mérésén alapul [5, 6].

Az oldhatósági egyensúly tanulmányozására nyomásálló, hengeralakú, két végén szelepekkel ellátott duplikátort használtunk [7]. Az edény köpenyében termosztát vize cirkulált, amelynek hőmérsékletét a köpenytérbe helyezett 1/1° beosztású hőmérőn olvastuk le. A nyomást nyitott szárú higanyos, 0—2 atm méréshatárú manonéterrel mértük. Az edényt rázógépbe rögzítve a telítéshez szükséges időt intenzív rázogatással lényegesen lecsökkentettük. A termosztálást Höppler-féle termosztáttal végeztük; az acetilént dissous-gázpalackból vettük. A mérésekhez technikai tisztaságú 1,2-diklór-etánt használtunk, amelynek forráspontja 82,5—83,5°C, törésmutatója pedig $n_D^{17} = 1{,}4455$ volt. A meghatározáshoz szükséges metilalkoholos-vizes ezüst-nitrát oldatot úgy készítettük, hogy 10 g ezüst-nitrátot 100 ml vízben oldottunk, majd használat előtt 300 ml metilalkoholt adtunk hozzá. Az (1) egyenlet alapján kiváló salétromsav titrálását karbonátmentes 0,1 *n* nátrium-hidroxid oldattal végeztük, metilvörös—metilénkék keverékindikátor (Tashiro-indikátor) jelenlétében.

A mérés kivitelezése a következőképpen történt. Az evakuált telítőedénybe a folyadékszelepen keresztül beszívattunk 250 ml 1,2-diklór-etánt, majd az oldószergőzökkel két-három öblítést végeztünk. Ezt követőleg a köpenyben beállítottuk a kívánt hőmérsékletet, utána nitrogént, majd pedig acetilént nyomtunk az edénybe. A telítési egyensúlyt 2—3 órai intenzív rázogatással értük el. Az egyensúly beállta után megmértük a gázelegy nyomását és analitikai úton mind a folyadék, mind pedig a gázfázisban meghatároztuk az acetilén koncentrációját.

Az elemzés céljára a folyadékszelepen keresztül T-csap segítségével megfelelő mennyiségű telített oldatot folyattunk az előzetesen evakuált és cg-nyi pontossággal lemért kb. 250 ml-es gömblombikba, ügyelve arra, hogy mintavétel előtt a szelepet és a csapot gondosan kiöblítsük. Újabb mérlegeléssel megállapítva a minta tömegét, a lombikba 100—150 ml, Tashiro-indikátorra nézve semleges metilalkoholos ezüst-nitrát-oldatot szívattunk bele, és a csapadékos folyadékot kb. 5 perc múlva 0,1 *n* karbonátmentes nátrium-hidroxiddal átmeneti színűre titráltuk [5, 6]. Az egyenértékpont közelében a lúgot cseppenként adagoltuk és egyenletes rázogatással segítettük elő az $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$ csapadék felületén megkötött salétromsav semlegesítődését. A lúgfogyásból az (1) egyenlet alapján könnyen kiszámítható volt az acetilén mennyisége.

A gázelegy acetiléntartalmának meghatározását elvileg hasonló módon végeztük. A gázszelepen keresztül kivett és a 0,1 ml beosztású gázbürettával (zárófolyadék higany volt) bemért mintát csappal ellátott evakuált edénybe szívattuk bele, amelybe a légtelenítés előtt 50 ml metilalkoholos ezüst-nitrát oldatot vittünk be. A kettős csere-reakcióban keletkezett salétromsavat azután a fentebb ismertetett módon megtitráltuk.

A különböző összetételű nitrogén—acetilén—1,2-diklór-etán gőzelegyekkel 4, 11, 18 és 25°C-on végzett mérések eredményeit az 1. táblázat, valamint az 1. ábra tünteti fel. Az oldhatóság jellemzésére Bunsen-féle (α), ill. Kuenen-féle (β) abszorp-

* Borsodi Vegyi Kombinát

Az acetilén oldhatósága 1,2-diklór-etánban *1. táblázat*

(v_0 az m g oldószerben elnyelt gáz normál milliliterreinek száma; P a gázelegy össznyomása p az acetilén-gáz parciális nyomása; α és β a Bunsen-féle, illetve Kuenen-féle abszorpciós együttható)

t, °C	P, atm	p, atm	v_0, Nml	m, g	α, Nml/ml · atm	β, Nml/g · atm	Irodalmi adatok (α), Nml/ml · atm
	1,368	0,298	12,30	8,43	6,1	4,9	6,0 (25°C) [1, 4]
	1,511	0,300	13,20	8,97	6,1	4,9	
	1,826	0,308	14,42	9,06	6,4	5,2	
	1,675	0,322	8,66	5,19	6,5	5,2	
	1,636	0,349	15,77	8,68	6,5	5,2	
25	1,584	0,612	18,90	6,29	6,1	4,9	
	1,682	0,632	27,23	8,65	6,2	5,0	
	1,609	0,709	21,32	5,98	6,3	5,0	
	1,703	0,899	22,75	5,05	6,2	5,0	
	1,549	0,972	27,07	5,47	6,3	5,1	
	1,621	1,018	31,87	6,06	6,4	5,2	
	1,555	0,071	4,21	10,20	7,3	5,8	
18	1,575	0,363	15,16	7,05	7,4	5,9	
	1,165	0,427	19,01	7,73	7,2	5,8	
	1,765	0,465	30,56	11,69	7,1	5,6	
	1,655	0,372	25,14	10,22	8,4	6,6	
	1,341	0,381	20,24	8,52	7,9	6,2	
11	1,424	0,392	16,72	6,90	7,8	6,2	
	1,532	0,422	18,20	6,84	8,0	6,3	
	1,804	0,458	24,40	8,60	7,9	6,2	
	1,662	0,464	16,90	5,76	8,0	6,3	
	1,335	0,214	11,56	7,59	9,1	7,1	
4	1,726	0,339	19,52	7,77	9,4	7,4	
	1,359	0,298	20,76	9,60	9,3	7,3	
	1,322	0,261	18,80	9,70	9,5	7,4	9,8 (0°C) [1, 2, 3]

ciós együtthatót használtuk. A számításhoz szükséges sűrűségértékeket a

$$d = 1{,}28248 - 1{,}4217 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0{,}933 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$$

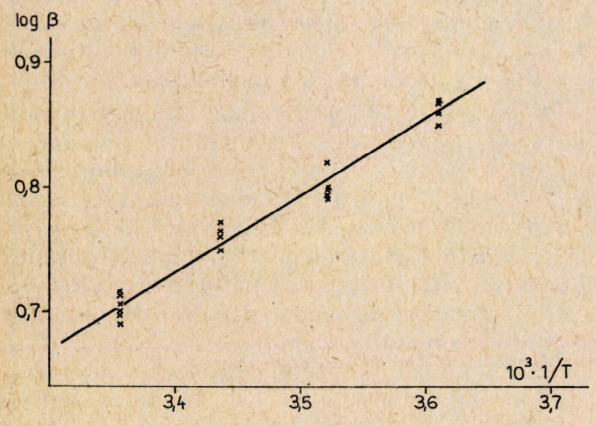
képletből [8] számítottuk, ahol d a sűrűség és t a °C-ban mért hőfok. A táblázatba összehasonlításképpen belefoglaltuk a szakirodalomban található többi, idevonatkozó adatokat is [1, 2, 3, 4]. A táblázatból kitünően az általunk talált oldhatóságok valamivel magasabbak, mint az irodalmi értékek. Tekintetbe véve azonban azt, hogy technikai tisztaságú gázzal és oldószerrel dolgoztunk, az egyezés kielégítőnek mondható.

A mérések tanúsága szerint az abszorpciós együttható hőmérsékletfüggésének egyenlete 4 és 25°C között.

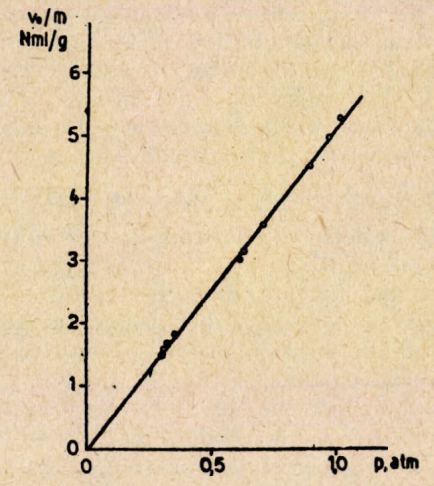
$$\ln \beta = -Q/RT + c$$

ahol a differenciális moláris abszorpciós hő: $Q = -2856$ cal/mól · fok.

A 25°C-on mért oldhatóságokat (v_0/m) az acetilén parciális nyomásának *(p)* függvényében grafikusan ábrázolva (2. ábra), ugyancsak egyenest kaptunk, ami azt mutatja, hogy a Henry—Dalton-féle törvény érvényben marad, legalábbis addig, míg az acetilén-gáz parciális nyomása nem haladja meg az 1 atmoszférát. Az egyenes iránytangenséből



1. ábra. Az abszorpciós együttható változása a hőmérséklettel



2. ábra. Az oldhatóság függése a parciális nyomástól 25°C-on

számított abszorpciós együttható nagyságára vonatkozólag a következő értékeket kaptuk: $\alpha = 6{,}34$ Nml/ml·atm, ill. $\beta = 5{,}09$ Nml/g·atm.

IRODALOM

[1] *Landolt—Börnstein:* Zahlenwerte u. Funktionen. Band II, Teil 2, Bandteil b. Springer Verlag, Berlin (1962) 1—102, 1—106.

[2] *Seidell, A.:* Solubilities of org. compounds. III ed. vol 2. D. van Nostrand Comp. Inc., New York, (1941) 75.

[3] *Kirejev, V. A.—Romancsuk, M. A.:* Zs. obscs. Him., *6.* 78 (1936).

[4] *Hölemann, P.—Hasselmann, R.:* Untersuchungen über die Löslichkeit von Acetilen in verschiedenen org. Lösungmitteln. Forschungberichte des Wirtschafts- u. Verkehrministeriums, Nordrhein-Westfalen, Nr. 109. Westdeutscher Verlag.

[5] *Mázor, L.:* Szerves kémiai analízis III. Műszaki Könyvkiadó, Bp. (1964.) 103.

[6] *Kiss, A. S.:* Nitrogénipari elemzések. Műszaki Könyvkiadó, Bp. (1964) 27.

[7] *Csekő, Gy.:* Magyar Kémiai Folyóirat, *67.* 306. (1961).

[8] International Critical Tables. Vol. III. McGraw-Hill Book Comp. Inc. New York. (1928) 28.

РЕЗЮМЕ

Авторами было изучено поглощение смешивавшегося с азотом и парами растворителей газообразного ацетилена в 1,2-дихлор-этане. Измеренные данные растворимости были необходимы для извлечения содержания ацетилена в производственных отходных газах винилхлорида путем абсорбции в 1,2-дихлор-этане. Разработанный метод можно применять в случае и других газовых смесей, содержащих ацетилен.

Результаты измерений, относящихся к различным температурам, на диаграмме „log β—$1/T$“ расположены практически по прямой линии. Вычисляемое из угла наклона прямой дифференциальное молярное тепло растворения составляло $Q = 2856$ кал./мол. град.

По результатам измерений было выяснено, что закон Генри—Дальтона при данных экспериментальных условиях остается действительным.

SUMMARY

The adsorption of a gaseous mixture of acetylene, nitrogen, and vapours of solvents in 1,2-dichloro-ethane has been studied with a view to obtain data relevant to the recovery of acetylene, contained in the tail gas of vinyl chloride production, by adsorption in 1,2-dichloro-ethane. The method evolved is suitable for other gas mixtures that contain acetylene. Data from measurements at various temperatures, plotted on a log β—$1/T$ diagram, give a straight line. Differential molar heat of solution calculated from the slope of the line was $Q = 2856$ cal·mole^{-1}·centigrade^{-1}, and it was found that the Henry—Dalton law is valid for these systems in the given experimental circumstances.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

VILÁGHELYZET, VILÁGSZÍNVONAL

Kis molekulasúlyú olefinek (etilén, propilén) gyártása és felhasználása

KOVÁTS GÁBOR* — KÖLTŐ LÁSZLÓ*

Bevezetés

A kőolaj és földgáz szénhidrogénekre, mint nyersanyagra alapozott vegyipar — petrolkémia — fejlődése a legutolsó húsz évben gyökeresen megváltoztatta a klasszikus vegyipari összképet. A petrolkémiai ipar elvetett hagyományos nyersanyagokat nem várt fejlődési lehetőségeket nyitott meg bizonyos termékek számára, általános nyersanyag- és közbenső termék-bőséget biztosított régebben el nem képzelhető alacsony árszínvonalon s általában sokoldalúan megalapozottá és dinamikussá tette éppen a legfejlődőképesebb egyéb vegyipari ágazatokat, mint pl. a műanyag- és a szintetikus szálasanyagipart.

A lehetőségek sokoldalú kihasználása eredményeképpen a petrolkémia ma már oly mértékben behatolt a vegyipar legkülönfélébb területeire, hogy egyes szerzők jogosnak érzik a ,,petrolkémiai termékek'' helyett a ,,vegyipari termékeket'' emlegetni [1]. A petrolkémiai nyersanyagok, eljárások félkész- és késztermékek vertikális és horizontális elterjedése az egész vegyiparban megnehezíti viszont mindazok dolgát, akik ennek a területnek a világszínvonaláról óhajtanak képet adni. A MKL-ban e cikksorozat keretében eddig szó volt a nitrogéniparról, az alkáliklorid elektrolízisről stb. [2]. Ezek a területek sok szempontból egységesen kezelhetők, a termelési és műszaki színvonal mérése lehetséges.

A petrolkémia világszínvonalának mérésére — az egységesebb területeken alkalmazható módszerekkel — természetesen nem vállalkozhatunk. A mennyiségi mérést és vizsgálatot nagymértékben zavarja

— az egységes statisztikai elvek hiánya,

— a vertikális továbbfeldolgozás következtében bizonyos adatok többszöri megjelenése,

— az alternatív nyersanyag-, eljárás- és terméklehetőségek konkurrenciája,

— az eljárások sokfélesége és összemérhetetlensége stb.

Ahhoz, hogy mégis képet alkothassunk a petrolkémia szerepéről és színvonaláról, korlátozásokat kell alkalmaznunk és kompromisszumokat kell kötnünk, a nagy területet pedig lehetőleg jobban kezelhető területekre kell osztanunk.

A kőolajfeldolgozó iparral való szoros kapcsolódások miatt indokolt külön kezelni az aromás szénhidrogének termelési és feldolgozási problémáit [3]. Elhatárolható a szintézisgázgyártással összefüggő hatalmas terület (ammónia, metanol, formaldehid stb.). Külön cikkben foglalkozunk a műkaucsukgyártás monomer kérdéseivel (diénkémia) és a szintetikus elasztomerek gyártásával. E cikkünkben e kizárások alapján lényegében a legfontosabb kismolekulasúlyú olefinekkel — az etilénnel és propilénnel —, valamint az ezekre támaszkodó olefinkémiával foglalkozunk, természetesen megteremtve a kapcsolatot — ahol ez indokolt — az acetilénkémiával is.

A vizsgálatot az olefinkémia természetéből következően nem tudjuk a műszaki paraméterek fejlődéséhez rendelni, hanem elsősorban a fejlődés dinamikájának, az ipar területi eloszlásának, nyersanyaghelyzetének, a továbbfeldolgozás diverzifikálódásának, az üzemi nagyságrendek alakulásának bemutatásával kísérelünk meg átfogó képet felvázolni.

A petrolkémia mennyiségi fejlődése

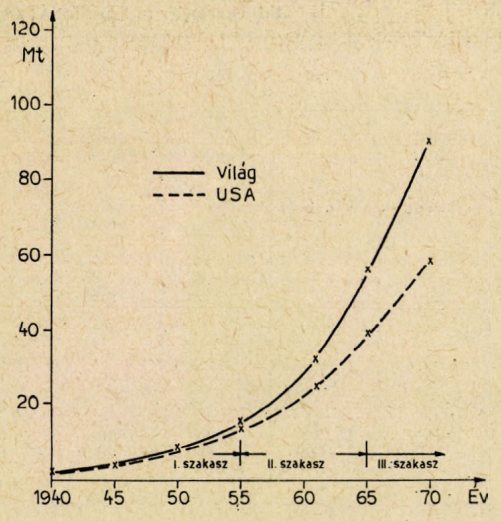
A teljesség igénye nélkül megkíséreltünk néhány olyan számsort összeállítani, amely tájékoztatást nyújthat a petrolkémia általános fejlődéséről.

Az adatok összeállítása során igen nagy problémát jelent, hogy a fellelhető irodalmi adatok sem módszertanilag, sem nomenklatúra szempontjából nem kezelik egységesen a petrolkémiát, a hivatalos statisztikai feldolgozások pedig általában nem is ismerik az adatgyűjtés e kategóriáját.[1]

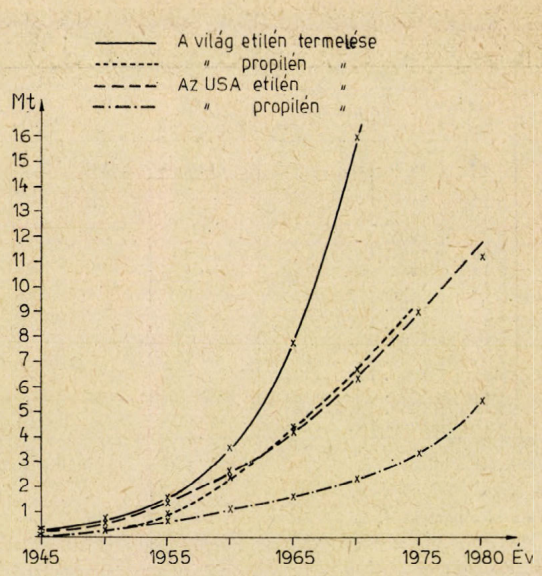
Az 1. ábrán mutatjuk be a világ petrolkémiai termelésének alakulását jellemző görbét, amelyet számos helyről származó adat felhasználásával állítottunk össze [4]. A görbe I. szakasza (1955-ig) lényegében az Egyesült Államok petrolkémiai adataira épül. A világ egyéb részeinek hozzájárulása a petrolkémiai termeléshez eddig az időpontig oly jelentéktelen, hogy az Egyesült Államok adatainak módosítása ezekkel a számokkal a görbén még észlelhető változást nem eredményez. Az elmúlt 10 esztendő azonban Nyugat-Európában és Japánban rohamos, a világ más részein pedig többé-kevésbé jelentős fejlődést hozott magával s így az Egyesült Államok adataira épült görbe lényegesen módosul, ha számbavesszük az egyéb országok fejlődését is. Így pl. 1957-ben mintegy 2 Mt, 1965-ben pedig mintegy 20 Mt a világ egyéb részeinek petrolkémia

* Vegyiműveket Tervező Vállalat

[1] Örvendetes viszont, hogy legalább egyes országok statisztikai hivatalai (pl. Franciaország) néhány éve a fontosabb vegyipari termelési adatok között mérik a felhasznált petrolkémiai eredetű alapanyagok mennyiségét is.



1. ábra. A világ és az Egyesült Államok petrolkémiai termékeinek mennyisége 1940—1970 között [4]



2. ábra. A világ és az Egyesült Államok etilén- és propiléntermelésének alakulása 1945—1980 között [5]

eredetű terméke. Ez azt jelenti, hogy amíg 1955-ben a korrekció az Egyesült Államok termelésének 5%-át sem érte el, 1957-ben már 11%, 1965-ben pedig több mint 50% ennek a korrekciónak az értéke. Az ábrán igen jól látható, hogyan válik el egyre jobban az 1955 utáni II. szakaszban a „világ összesen" görbe az Egyesült Államok görbéjétől.

Meg kell még említenünk, hogy a szocialista tábor petrolkémiai termelését az 1960-ig terjedő periódusra korrekcióként nem vettük figyelembe, mert az általunk ismert adatok ilyen korrekció végrehajtását nem indokolnák. Az 1965-ig terjedő szakasz adataihoz becslés alapján, az 1970-ig terjedő előbecslési szakaszhoz pedig az általunk ismert tervszámok alapján a szocialista tábor várható termelését is számításba vettük.

A III. azaz prognózis szakasz bizonytalansága azonban elég nagy. Az Egyesült Államok prognózisának határértékei 60—90 Mt 1970-ben (± 25% középértékhez). Még nagyobb a várható hiba az egyéb területek becslésénél, így a prognózis csak a fejlődés további töretlenségét hivatott illusztrálni, a jóslás igénye nélkül. Az ábrán csak az alsó határértékeket tüntettük fel.

A teljes petrolkémiai termelésre vonatkozó adatok magukban foglalják a szervetlen termékeket (NH_3, S) is, ezenfelül ki nem szűrhető halmozásokat is tartalmazhatnak.

Az etilén- és propiléntermelés alakulása

A mai értelemben vett petrolkémia kezdetének egyes szerzők az első izopropanol-üzem megépítését tekintik (USA, 1922—23)[2].

Ez krakkgázok propiléntartalmát alakította át kénsavas hidratációval izopropanollá. A krakkgázok etiléntartalmának hasznosítása a harmincas években indul meg.

[2] Más szerzők szerint az első petrolkémiai üzemet a Cities Service Oil Co. (Tallant, Oklahoma) építette kismolekulasúlyú parafinszénhidrogének oxidációjára (metanol, formaldehid stb. előállításához).

A petrolkémia tehát mint olefinkémia indul meg, és ma is az olefinkémia a legpregnánsabban korszerű, nagy volumenű, nehéz szervesvegyipar, amely lényegében az elmúlt harminc évben fejlődött ki. (Az aromás szénhidrogének felhasználása, az acetilénkémia, a szintézisgáz felhasználása, stb. szintén sokat fejlődtek mind volumenben, mind módszerekben, de az alapozás már megtörtént a korábbi időszakokban. Az említett egyéb ágazatokban az elmúlt harminc év fejlődésének jellegzetes vonása a petrolkémiai alapanyagokra való átállás.)

A kismolekulasúlyú olefinek (etilén, propilén) termelésének fejlődési dinamikáját a 2. ábrán mutatjuk be. A görbék a világ és az Egyesült Államok etilén, ill. propilén termelési adataira épültek fel [5].

Ezt a példát dolgoztuk ki részletesen annak bemutatására, hogy milyen problematikus ma még két ilyen fontos és közismert alapanyag esetében is a statisztikai adatok összegyűjtése és interpretálása.

Az etilén és propilén termelésre világviszonylatban teljes összefoglaló adatok nem állnak rendelkezésre. Számos statisztikai adatot találunk viszont az Egyesült Államokra vonatkozóan. Ezeket feldolgozva az 1. táblázat adatsoraihoz jutunk.

A táblázatban feltüntetett adatokat grafikusan ábrázolva meglehetősen szóró ponthalmazt nyerünk, különösen az 1958—1965 közötti időszakban. A szórás ellenére a fejlődés tendenciája jól látható és grafikusan az adatsorok kiegyenlíthetők. A kiegyenlítés eredménye a 2. ábrán az Egyesült Államok etilén termelési görbéje.

Az ábrázolás természetéből (egyenletes vastag vonal alkalmazása) következik, hogy a görbe első szakasza leolvasásra, az értékek meghatározására nem alkalmas (relatív hiba 30—40%). A fejlődés exponenciális jellegének eredményeképpen viszont a meredek felfutási tartományban (1955 után) jól definiált pontok helyett ugyancsak határértékek olvashatók le, s a leolvasási tartomány egyre szélesebb, mennél meredekebb szakaszon kell leolvas-

Etiléntermelés az Egyesült Államokban

Sor-szám	Forrás	Közzététel időpontja	1940	1945	1950	1954	1955	1956	1957	1958	1959
1.	5.1	1960. III.	136	340	680		1360			1900	
2.	5.3	1958. IX.		235	540		1350		1800	*2000*	
3.	5.13	1960. IV.		315	630		1350				
4.	5.4	1965. IX.			720						
5.	5.2	1965. V.				1040	1270	1680		1814	
6.	5.16	1964. IX.								1900	
7.	5.14.15	1962—66.									2230
8.	5.12	1965. IV.									
9.	5.9	1965. III.									
10.	5.8	1964. IV.								1880	
11.	5.10	1963. VI.									
12.	5.5	1964. V.									
13.	5.6	1965. IX.									
14.	5.7	1965.									
15.	5.11	1966. VI.									
16.	5.17	1966. IV.									
Kiegyenlített adatsor			100—150	275—350	625—700	1175—1275	1375—1500	1525—1650	1700—1850	1850—2000	2075—2225
Eltérés a középértéktől, %			40	28	12	8	9	8	8,5	8	7

nunk. A leolvasási hiba azonban nem jellemzi az adat bizonytalanságát (l. a táblázat utolsó sorát). Az előbecsült adatok (1970—1980) bizonytalansága ugyanis legalább ±15—30%, szemben a leolvasás ±4—6%-os toleranciájával.

Hasonló módon dolgoztuk fel az Egyesült Államok propiléntermelésének adatait is. A lényeges különbség, hogy

a) jóval rövidebb idősor áll rendelkezésünkre,

b) az adatok még jobban szórnak.

Az adatok egy része az összes, a kőolajiparban termelt krakk-propilénre, más része csak a vegyipari célra hasznosított propilénre vonatkozik. Éppen ezért homogén adatsort nehezebb is összeállítani.

Az Egyesült Államok etilén és propilén adatainak tisztázása után lehetett csak hozzáfogni a Világ összesen adatsorok kidolgozásához. Az e célra rendelkezésre álló források eléggé szétszórtan, egy-egy országra vagy gazdasági egyesülésre tartalmaznak adatokat.

A lehetőség szerint ezeket az adatokat rendeztük és ezek alapján állapítottuk meg az etilén-propilén termelésének adatait.

Az 1. táblázatból még több más figyelemreméltó szempontot kell kiemelnünk. Különösen érdekesek a dőlt számokkal szedett értékek, melyek részben korábbi előrebecslések (prognózis) eredményei. Ezek egy része — így az 1., 2., 3. sor 1965. évi és az 1. sor 1963. évi adata — ma már tényszámokkal összevethető, s megállapítható, hogy a valóság ezeket a becsléseket jóval meghaladta. Egyébként ez jellemző a sokkal rövidebb távra vonatkozó előbecslésekre is (pl. 1., 2., 3. sor 1960. évi adata). Előrelátható, hogy hasonlóan alakul a helyzet a közeljövő adataival is. Így pl. a 11. sor 1967. évi becsült adatát már az 1965. évi tényleges etilén termelés is 20%-kal felülmúlja s nem kétséges, hogy a 8. sor 4350 et/év adatát is 10—20%-kal fogja meghaladni az 1967. évi tényleges adat.

A kiegyenlített adatsorból számítható a fejlődés üteme is.

Ötéves ciklusokra számítva és a felfutást az évekre egyenletesen elosztva a következő képet kapjuk:

1945—1950...	120%	5 évre	24%/év
1951—1955...	120%	5 évre	24%/év
1956—1960...	66%	5 évre	13,6%/év
1961—1965...	68%	5 évre	13,8%/év
1966—1970...	58%	5 évre	11,6%/év
1971—1975...	40%	5 évre	8%/év
1976—1980...	24%	5 évre	4,8%/év

Látható, hogy a növekedési ütem mind a mai napig rendkívül magas és csak az 1970 utáni időszakban számolnak lényegesebb csökkenésével.

Az etiléntermelés egész világra vonatkozó adatai e tekintetben a következőképpen alakulnak:

1945—1950...	120%	24%/év	(NH_3 20%/év)
1951—1955...	120%	24%/év	(NH_3 19%/év)
1956—1960...	250%	50%/év	(NH_3 13%/év)
1961—1965...	208%	41,6%/év	(NH_3 13%/év)
1966—1970...	185%	37%	(NH_3 24,6%/év)

Világviszonylatban tehát az etiléntermelés az elmúlt 10 évben minden egyéb termék felfutási ütemét meghaladó módon fejlődött, s ez a rendkívül gyors expanzió gyakorlatilag alig csökken a következő években. Összehasonlíthatóság kedvéért az egyes ciklusoknál közöltük az ammóniatermelés alakulásának jellemző tény, ill. várható adatait. Igaz, hogy a világ ammóniatermelése abszolút mennyiségben 1965-ben mintegy háromszorosa a világ etiléntermelésének, azonban ez utóbbi növekedési üteme lényegesen magasabb.

Az Egyesült Államok szerepe a világ etiléntermelésében értelemszerűen csökkenő tendenciát mutat, így az Egyesült Államok részesedése a világ etiléntermelésében

1945-ben	~100%
1950-ben	~100%
1955-ben	~100%
1960-ban	~ 67%
1965-ben	~ 54%
1970-ben	~ 46%

A propiléntermelés dinamikájáról csak kevésbé határozottan beszélhetünk. Ez adataink lényegesen nagyobb fokú bizonytalanságának eredménye. Az

1. táblázat

különféle források szerint (et) [5]

1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1970	1975	1980
2250			*2700*		*2930*						
2350					*2900*						
2200					*2930*				5900—		
				3800					—*6750*		
2495	2722	2812	3629								
2400		2520		2930		*3650*		*4950*	*5850*		
2460	2570	2850	3400	3900	*4100*	*4300*					
2520				3600			*4350*		*5400*		
2470	2570	2850	3410								
	2570										
2450	2570	*2780*					*3520*				
		2800	3220	*3630*					*4930*		
					3860				*5000*	*7000*	
			3080						*4840*		*8 500*
2660	2930	3150	3500	3830	4100				*6100*	*9000*	*11 300*
					3680				*5400*	*7850*	
2300—	2550—	2850—	3250—	3575—	3875—	4400—	4875—	5250—	6250—	8850—	11 000—
—2500	—2775	—3100	—3500	—3825	—4200	—4725	—5250	—5625	—6650	—9300	—11 450
8	8,5	8,5	7,5	7	8	7	7,5	7	6,2	5	4

Egyesült Államokban a propilén petrolkémiai felhasználásának növekedése ötévenként:

1950—1955	100%	20%/év
1956—1960	78%	15,6%/év
1961—1965	54%	10,2%/év
1966—1970	47%	9,4%/év
1971—1975	25%	5,0%/év

A felfutást jellemző görbe jellege hasonlít az etilén görbéhez, a fejlődést jellemző növekedési értékek azonban eleve kisebbek, s hamarabb érik el az alacsonyabb tartományt. Lényegében ez az analógia a világviszonylatra érvényes adatokra is fenntartható, így ezt a görbét külön nem tárgyaljuk.

Az etilén- és propiléntermelés területi megoszlása

Az etiléntermelés területi eloszlásának, ill. az eloszlás változásának vizsgálatához elegendő adat nem áll rendelkezésre. Ezért csak 1963. ill. 1966—67. évre vonatkozó kapacitás-adatokat mutatunk be. Ezek az adatok nem tartalmazzák a KGST országok adatait [6].

2. táblázat

Etilén-kapacitások területi megoszlása [6]

Világrész	Kapacitás			
	1963		1966—67	
	et	%	et	%
Európa	~1950	29,2	3 700	33,6
Észak-Amerika	4115	61,4	5 650	51,6
Dél-Amerika	35	0,5	120	1,1
Ázsia, Ausztrália	575	8,65	1 445	13,2
Afrika és Közép-Kelet	15	0,25	55	0,5
Összesen	>6690	100	10 970	100

A földrészek közül Észak-Amerika vezet (Egyesült Államok és Kanada), de vezetőszerepe csökken. Európában a sorrend NSzK, Egyesült Királyság, Franciaország, Olaszország. E négy államban van 1963-ban az európai kapacitás 96%-a, 1967-ben 88%-a. Az ázsiai országok közül Japán dominál (1963-ban 88%, 1967-ben 91%).

Első közelítésben azt lehetne állítani, hogy a propiléntermelő kapacitások területi eloszlásával nem érdemes külön foglakozni, hiszen az etilén és a propilén általában ikertermékek (PB és benzinpirolizis, krakkolás), s így az etilénkapacitások eloszlása jellemző a propilénkapacitás eloszlására is. Részletesebb vizsgálat ezt a véleményt nem támasztja alá elsősorban azért mert a propilén a komplex kőolajfinomítókban a krakkgázban is elég nagy mennyiségben áll rendelkezésre.

A 3. táblázatban összefoglaltuk a propilén kapacitások területi eloszlását [7]. A fenti táblázat más képet mutat, mint az etilénkapacitások eloszlását tartalmazó 2. táblázat. Meglepően nagyok az európai számok, szemben az észak-amerikaiakkal s ugyancsak kimagaslik az Ázsia—Ausztrália sor is. Mindkét területen az olefintermelésben a benzinpirolizis terjedt el. A kép kiegészítésére közöljük a kőolajfinomítókban rendelkezésre álló propilénmennyiségeket is (4. táblázat).

3. táblázat

Propilén-kapacitások területi megoszlása [7]

Világrész	Kapacitás			
	1965		1967—70	
	et	%	et	%
Európa	1840	42,80	3550	47,80
Észak-Amerika	1460	35,45	2000	26,80
Dél-Amerika	15	0,35	25	0,33
Ázsia, Ausztrália	780	18,80	1765	23,73
Afrika és Közép-Kelet	25	0,60	100	1,34
Összesen	4120	100	7440	100

Szembetűnő különbségek mutatkoznak a 3. és 4. táblázatban látható eloszlások és az időbeni változások tekintetében. Először is, amíg a finomítói propilén mennyiségének változása az egyes területeken nem számottevő, az egyéb propilénkapacitások világszerte erőteljesen nőnek, kivéve Észak-Amerikát, ahol a növekedés mértéke viszonylag nem nagy.

Annak ellenére, hogy a táblázatok — sajnálatos módon — nem azonos időszakokra vonatkoznak, megállapítható, hogy van korreláció az etilén- és a propilénmennyiségek növekedése között. Feltehető, hogy az észak-amerikai adatok kivételével

4. táblázat

A finomítókban rendelkezésre álló propilén mennyisége [7]

Világrész	Kapacitás			
	1965		1967—70	
	et	%	et	%
Európa	950	9,65	1 000	10,0
Észak-Amerika	7900	80,00	>8 000*	79,0
Dél-Amerika	540	5,49	670	6,4
Ázsia, Ausztrália	350	3,55	360	3,4
Afrika és Közép-Kelet	130	1,31	130	1,2
Összesen	9870	100	10 160	100

* Az irodalmi forrás nem közli, mivel nem tartja eléggé megbízhatónak, mi a teljesség kedvéért — tekintettel arra, hogy az arányokban lényeges változást nem okoz — a táblázatban szerepeltetjük.

az összes többi adatot az etilén—propilén együttes termelésére alkalmas nyersanyag és technológiai rezsim feltételek alapján határozzák meg.

Teljesen külön kezelendő ebből a szempontból Észak-Amerika, ill. az Egyesült Államok, ahol a kőolajfeldolgozó ipar extrém szerkezete igen nagy mennyiségű finomítói propilént biztosít, másrészt az etiléntermelés zömmel etán és propán krakkolásra épül fel s így szükségszerűen alacsonyabb az etilén mellett keletkező propilén aránya.

Az acetiléntermelés helyzete

Az acetiléntermelésről és vegyipari felhasználásról összefüggő, az egész világ helyzetét tükröző adatokat nem találtunk. Ennek oka elsősorban az a körülmény, hogy az acetilén jelentős része hegesztésre és vágásra kerül felhasználásra. 1963-ban pl. a világon termelt mintegy 7,5 Mt karbidból előállítható kb. 2,5 Mt acetilén 27%-át használta fel a fémipar hegesztésre és vágásra, s így 73% jutott vegyipari felhasználásra [8]. A petrolkémiai alapon termelt acetilén egy részét, igaz, hogy jóval kisebb hányadát, nem a vegyipar használja fel.

A teljesség igénye nélkül, néhány ország acetiléntermelésének adatait az 5. táblázatban foglaltuk össze.

Az összes adatok azt mutatják, hogy nem olyan gyors az acetiléntermelés fejlődése, mint az olefineké, s éppen ezért nem érthető egyes szerzők [8] azon megállapítása, hogy pl. az USA-ban 1961—1964 között az acetiléntermelés növekedése meghaladta az etiléntermelés növekedését. Az is jól látható, hogy a prognózisokban is igen óvatosan számolnak termelés emelkedéssel. Ez szorosan összefügg az acetilénnek fontos „klasszikus" felhasználási területekről való kiszorulásával. A legfőbb versenytársak az etilén a vinil-klorid, acetaldehid stb., a propilén az akril-nitril és a *n*-bután a szintetikus kaucsukok gyártásában.

Az acetilén-felhasználásnak új lendületet adhatnak a kombinált acetilén-etilén gyártó (HTP, Wulff stb.) és fogyasztó (Kureha stb.) eljárások [12].

Legújabb közlés [14] szerint ez év őszén indult meg az Egyesült Királyságban az első petrolkémiai acetilén üzem. A British Oxigén Co. Ltd. részére építette a Fluor (England) Ltd. 8,5 M$-ért (Maydown, Észak Írország). Ez az első nagyüzem, amely a már mintegy 40 éve kidolgozott Wulff-eljárást hasznosítja. Eredetileg csak acetilén előállítására tervezték, de építés közben végrehajtott módosítások eredményeképpen etilént is fog előállítani. Nyersanyaga benzin, kapacitása 30 000 t/év acetilén és 15 000 t/év etilén. Állítólag az etiléntermelést egészen 60 000 t/év-ig lehet fokozni. Az üzemben termelt acetilént a Du Pont szomszédos 30 000 t/év kapacitású kloroprén kaucsuk üzeme, az etilént a British Oxigén által 1968-ban építendő 50 000 t/év kapacitású diklóretán üzem fogja felhasználni. Az Egyesült Királyságban hamarosan még további két Wulff acetilén üzem fog működni.

Az etilén- és propilén felhasználása

Az egyre nagyobb tömegben gyártott etilén és propilén felhasználásáról számos adattal rendelkezünk. A 6. táblázatban összefoglaltuk az etilénfelhasználás világviszonylatban összesíthető adatait 1963. és 1966/67. évekre.

A legnagyobb felhasználó ma és a közeljövőben a polietiléngyártás. Az elasztomerekkel együtt 1966/67-ben a teljes etilénmennyiségnek majdnem a felét (46,6%) a nagy- és kisnyomású polietiléngyártás fogyasztja el. Nagy súllyal szerepel a fogyasztók között az etilén-oxid, bár részaránya az összes felhasználásból 24,8%-ról 19,6%-ra csökken.

E két termék, ill. termékcsoport a teljes etilénmennyiség 2/3 részét fogyasztja el, s így a felsorolt többi hat termék között már csak az etilénfogyasz-

5. táblázat

Néhány ország acetiléntermelésének alakulása egyes években (et)

Ország	1949	1950	1953	1955	1959	1960	1962	1965	1966	1970	1980
Egyesült Államok		170		270		380	410	520	570	500	530
ebből petrolkémiai eredetű, %						25	30	39			
Egyesült Királyság	70		80	110	135		150				
NSzK						280	280		290		
ebből petrolkémiai eredetű, %						33	48		69		
Franciaország (csak petrolkémiai)								30		50	

Forrás: [5. 1, 7, 13, 14], [8], [9], [10], [11]

6. táblázat

A világ etilén felhasználása fontosabb termékenként [6]

Termék	Fajlagos etilén-felhasználás, t/t	1963			1966/67		
		termelés, et/év	etilén-felhasználás, et/év	hányad, %	várható termelés, et/év	etilén-felhasználás, et/év	hányad, %
Acetaldehid	0,69	>320	>220	3,8	>550	>390	4,9
Alfol	1,0	100	100	1,7	>250	>250	3,2
Diklór-etán (DKE)	0,31	>1060	>330	5,7	>1300	>400	5,0
Etanol	0,65	>1000	>650	11,2	>1100	>710	9,0
Etilén-oxid	1,07	>1330	>1430	24,8	>1430	>1550	19,6
Poli-etilén, kisnyomású	1,05	540	570	9,8	>800	>840	10,6
Poli-etilén, nagynyomású	1,05	>1800	>1900	32,8	>2600	>2750	34,7
Poli-etilén—propilén	0,65	86	55	0,9	>160	>100	1,3
Sztirol	0,3	>1650	>500	8,6	>2350	>730	9,2
Vinil-klorid és PVC	0,5	50	25	0,4	>280	>140	1,8
Egyéb		>20	>20	0,3	>50	>60	0,7
Összesen			5800	100		7920	100

tás 1/3 része osztható fel. Figyelembe kell vennünk azonban azt a körülményt is, hogy ezek a termékek már fajlagosan lényegesen kevesebb etilént fogyasztanak (DKE, sztirol, etanol) s így annak ellenére, hogy termelésük volumene szintén meghaladja a millió tonnát, etilénfogyasztásuk a mérlegben lényegesen kisebb szerepet játszik.

Hasonló összeállítást közlünk a világ propilénfelhasználásáról a 7. táblázatban. Forrásunk azonban már kevésbé részletes adatokat tartalmaz, s így a fajlagos fogyasztásokat saját adatainkkal pótolva kellett a propilén felhasználást kiszámítanunk. Egyes termékek fajlagos propilénfelhasználására több, eléggé szóró adatunk van. Ezek közül a valószínűleg reális vagy átlagos értékekkel számoltunk. Nem volt lehetőség az adatokat halmozás szempontjából ellenőrizni, bár határozottan gyanus tételek (dodecil-benzol—propilén oligomerek) is akadnak táblázatunkban.

A 7. táblázatból jól látható, hogy a nagyobbszámú felhasználó között kisebb tételekben oszlik el a propilén és nincs oly markánsan kiemelkedő felhasználási terület, mint az etilénfelhasználók között a poli-etilén. Abszolút értelemben jelentős mennyiségi növekedést az akril-nitrilnél, az oxotermékeknél és a poli-propilénnél találunk.

Jelenleg a legtöbb propilént az izo-propanol gyártásra használják fel. Az izo-propanol kapacitások szonban gyakorlatilag nem fejlődnek a következő években, s így a legtöbb propilént a jövőben az akril-nitrilgyártás fogja fogyasztani.

Nem érdektelen az olefinkémia időbeli fejlődésének, a fontosabb termékek petrolkémiai eredetű hányadának és bizonyos belső arányoknak a vizsgálata az Egyesült Államok adatsorai alapján (8. táblázat).

A 8. táblázat adatai között vannak olyanok, amelyek meghaladják a 6. táblázatban az azonos

7. táblázat

A világ propilénfelhasználása termékenként [7]

Termék	Fajlagos propilén-felhasználás, t/t	1965			1967/70		
		termelés, et/év	propilén-felhasználás, et/év	hányad, %	termelés, et/év	propilén-felhasználás, et/év	hányad, %
Aceton (izopropanolból)	0,88	>152	136	2,8	>152	152	2,2
Akril-nitril	1,45	>360	520	10,7	>880	1370	20,0
Akrolein	0,84	16	13	0,3	32	27	0,4
Alkil-fenolok	0,5	50	25	0,5	58	29	0,4
Allil-klorid	0,7	—	—		4	3	—
Dodecil-benzol	0,4	395	160	3,3	460	185	2,7
Epiklór-hidrin	0,76	50	40	0,8	64	50	0,7
Etilén-propilén terpolimerek	0,3	80	25	0,5	230	70	1,0
Glicerin	0,84	130	110	2,3	135	114	1,5
Heptének	1,1	50	55	1,1	50	55	0,8
Izoprén	1,9	45	85	1,7	45	85	1,2
Izopropanol	0,93	>1200	1120	22,8	>1400	1300	19,1
Kumol	0,4	940	380	7,8	970	390	5,7
Oxo-termékek	1,1	760	830	16,8	1150	1270	18,7
Perklór-etilén	0,3	>70	21	0,4	83	25	0,4
Poli-propilén	1,05	470	490	10,0	700	735	10,7
Propilén-oligomerek	1,1	280	310	6,4	290	320	4,7
Propilén-oxid	0,92	630	580	11,8	730	670	9,8
Összesen			4900	100		6850	100

8. táblázat

Etilén, propilén, acetilén és különféle származékaik termelése az USA-ban 1959—1966 között [5.14,15]

Termék	Termelés, et/év								Petrolkémiai eredetű, %-ban		
	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965[1]	1966[1]	1960	1962	1964
Monoolefinek											
Etilén	2230	2460	2570	2850	3400	3900	4100	4300	100	100	100
Propilén (+prop. tart. elegyek)	1140	1120	1210	1450	1460	1620	1630	1720	100	100	100
Acetilén	370	380	360[1]	410	460	510	520	570	25	30	39
Aromás közbenső termékek											
Etil-benzol	650	750	880	910	1110	1340	1500	1720	65	70	80
Sztirol	710	790	800	880	980	1170	1130	1220	80	85	90
Kumol	...	...	130	175	240	250	290	320	...	...	90
Fenol	310	350	350	370	420	500	520	540	72	94	97
Polimerek											
Poli-etilén	540	610	730	910	1030	1180	1500	1630	100	100	100
Poli-propilén	9	19	44	66	90	120	150	170	100	100	100
Poli-sztirol+kopolimerek	...	...	...	...	680	780	910	1040	...	...	90
Poli-[(vinil)klorid]+kopolimerek	...	...	...	...	630	740	910	1090	...	...	85
Alifás termékek											
Acetaldehid	430	440	440	470	480	480	520	520	90	80	80
Aceton	330	345	340	385	430	480	520	570	80	85	85
Akril-nitril	105	100	110	160	210	250[2]	320	410	100	100	100
Butanolok	250	280	270	280	290	340[2]	340[2]	360	75	85	85
Diklór-etán	520	570	590	800	810	1000	1090	1180	...	...	100
Ecetsav	290	340	350	440	480[2]	500	540	570	99	99	99
Ecetsav-anhidrid	500	500	570	560	580	640	680	730	99	99	99
Etanol	770	890	940	1030	1110	1090	1180	1180	87	74	85
Etilén-glikol	550	590	520	550	750	820	840	860	94	98	95
Etilén-oxid	630	670	590	690	860	980	1000	1040	97	99	99
Etil-klorid	250	250	230	240	270	300	295	330	...	...	100
Fluorszármazékok	110	130	130	155	170	180	180	180	100	100	100
Izopropil-alkohol	510	540	540	430	660	680	730	760[2]	100	100	100
Metil-etil-keton	90	100	100	...	110	115	120	125	100	100	100
Oxo-termékek	...	110	130	160	220	250	270	290	90	100	100
Perklór-etilén	90	95	100	150	150	170	170	180	...	...	80
Propilén-glikol	70	70	65	80	90	110	115	120	100	100	100
Propilén-oxid	130	140	160	200	230	260	280	320	100	100	100
Triklór-etilén	160	160	140	160	170	170	180	180	...	...	40
Vinil-acetát	110	115	120	115	180	200	230	240	...	...	61
Vinil-klorid	440	470	470	590	650	730	820	910	...	...	85

[1] Becslés alapján.
[2] Korrigált adatok.

évre világviszonylatban feltüntetett számokat (pl. etanol, acetaldehid, vinil-klorid). Ennek oka elsősorban, hogy az USA adatai az adott termékek teljes termelését tartalmazzák, tehát a különféle, nem petrolkémiai eredetű azonos termékek mennyiségét (erjesztési alkohol), ill. a nem etilénből származó mennyiségeket is (vinil-klorid). A 8. táblázat adataiból jól látható, hogy egyes termékek fejlődési üteme az Egyesült Államokban már lelassult. 1961—1965 között a növekedés üteme az évi 10%-ot a következő termékeknél haladta meg: etilén, kumol, poli-etilén, poli-propilén, aceton, akril-nitril, butanolok, diklór-etán, oxo-termékek, perklór-etilén, propilén-glikol, propilén-oxid, vinil-acetát, vinil-klorid. Ugyancsak a dinamikusan expandáló termékek közé tartozik még a poli-sztirol, és a poli[(vinil)-klorid] régi és új kopolimerjeikkel együtt.

R. N. Rickless az Egyesült Államok vegyiparának távlati fejlődésének vizsgálata során prognózist ad jónéhány olyan termékre is, amely a 8. táblázatban szerepel [5·7]. Ezeket a prognózisokat a 9. táblázatban mutatjuk be azzal, hogy az 1963. évi termelési adatokat, mint e prognózisok bázis-számát szintén feltüntetjük elsősorban azért, mert egyes helyeken eltérés mutatkozik a 8. táblázat és a 9. táblázat 1963. évi adata között.

Az olefinkémiai termékek árviszonyai

Bevezetésképpen a 10. táblázatban bemutatjuk néhány fontosabb olefinkémiai termék árának alakulását az USA-ban 1960—1965 között [5.14]. Az árak meglehetősen szilárdak és lényegében véve általában alacsonyak. A legnagyobb áresést a fenol, a vinil-acetát, vinil-klorid és az akril-nitril esetében láthatjuk, minden egyéb gyakorlatilag 5—8 év óta állandó árszinten maradt. Az adatok tovább-vizsgálásakor nem tekinthetünk el azonban attól a körülménytől, hogy ún. „posted price", azaz hivatalosan jegyzett áradatokkal állunk szemben, ami azt jelenti, hogy rendszeres, nagy

9. táblázat

Az Egyesült Államok néhány fontos nehéz szerves-vegyipari termékének prognózisa 1970. és 1980. évre [5.7]

Termék	Termelés, et/év		
	1963	1970	1980
Monoolefinek			
Etilén	3070	4800	8500
Propilén (+ prop. tart. elegyek)	1480	2500	5450
Acetilén	428	500	530
Aromás közbenső termékek			
Sztirol	960	1440	2450
Kumol	255	380	550
Fenol	380	550	880
Polimerek			
Poli-etilén	1000	1900	3900
Poli-propilén	75	540	2000
Poli-sztirol + kopolimerek	650	1140	2250
Poli-[vinil)klorid] + kopolimerek	640	1280	2450
Alifás termékek			
Acetaldehid	360	455	650
Aceton	425	540	770
Akril-nitril	205	300	675
Etanol	770	840	900
Etilén-glikol	640	810	1180
Etilén-oxid	770	940	1360
Izopropilalkohol	580	700	1000
Oxo-termékek	225	380	730
Propilén-glikol	90	120	225
Propilén-oxid	210	310	600
Vinil-acetát	160	270	525
Vinil-klorid	600	1200	2300

tételű vásárlások esetén a vevő szerződésileg 10—20% engedményt is elérhet. Az engedményeket azonban nem minden termékre lehet azonos szintre hozni, így az egyes tételek közötti reális arányokat még csak becsülni sem tudjuk.

Azt azonban láthatjuk, hogy az alapvető tendencia az árak csökkenése a lassú infláció ellenére is. Az inflációnak lehet tulajdonítani azt a hatást, amely a stabil árszínvonalon álló termékek esetében az árcsökkenést megakadályozza, annak ellenére, hogy e termékek termelési volumene is nő. Az áreséseket lehetne magyarázni a termelés növekedésének nagyobb ütemével, mert kétségtelen, hogy az árindex kisebb értékei és a termelés növekedés nagyobb indexei többé-kevésbé egybeesnek. Azonban éppen a nagyobb áreséseket csak a termelés növekedésével indokolni véleményünk szerint helytelen volna. Pl. a fenol esetében a több mint 30%-os áresést nem az évi mintegy 10%-os termelésnövekedés, hanem a petrolkémiai eredetű olcsóbb benzol nagy tömegben való megjelenése, valamint a fenol eljárások (klórozás, kumolos stb.) közötti verseny támasztja jobban alá. Ugyancsak az eljárások közötti verseny eredménye az akril-nitril és a vinilszármazékok lényeges árcsökkenése a piac jelentős expanziójával egyidejűleg. Ez utóbbi esetekben ui. az eljárások közötti verseny eredményeképpen lehetővé vált árcsökkenés következménye a nagyobb expanzió. Az olcsóbb monomerek (AN, VC, VAc) gazdaságossá tehetnek olyan alkalmazásokat, felhasználásokat is, amelyek magasabb árszínvonal esetén nem elvi, hanem tisztán költség okokból nem jöhetnek számításba.

Ehhez a képhez még annyi megjegyzést kell fűznünk, hogy ezek az árak és árarányok világviszonylatban nem érvényesek. Minden államban, még zártabb földrajzi körülmények között is a vegyipar fejlettségétől, az energiaár és bérszínvonaltól, adózási feltételektől függő belső árarányok alakulnak ki, amelyek ráadásul az export piacon az állami export-támogatás mértékétől és a védővámrendszerektől függően tovább alakulnak.

A különbségek érzékeltetésére bemutatjuk a 10. táblázatban szereplő termékek 1966. január 1.-én néhány európai államban jegyzett árát (11. táblázat).

Az árak szórása alapján egyértelműen nem állíthatjuk, hogy egyik vagy másik országban alacsonyabb vagy magasabb az árszínvonal.

10. táblázat

Néhány fontosabb olefinkémiai termék árának alakulása az Egyesült Államokban 1960—65 között [5.14,15]

Termék	1960	1961	1964	1965	Árváltozás indexe $\frac{1965}{1960} \cdot 100$	Termelésnövekedés indexe $\frac{1965}{1961} \cdot 100$
	III. n. év		nov. 1.			
	$/t					
Acetaldehid*	220	220	220	220	100	118
Aceton	176	154	143	143	82	153
Akril-nitril	500	385	375	375	75	292
Diklór-etán	...	...	200	200	...	184
Ecetsav**	220	220	220	220	100	154
Ecetsav-anhidrid*	310	310	310	310	100	119
Etanol***	160	160	160	160	100	126
Etilén-glikol	295	295	295	295	100	142
Fenol	365	357	248	248	68	148
Izopropanol	135	148	135	135	100	135
Vinil-acetát	340	340	264	242	71	190
Vinil-klorid	242	165	176	176	73	174

* 1956 óta állandó
** 1957 óta állandó
*** 1959 óta állandó

11. táblázat

Néhány fontosabb olefinkémiai termék ára európai országokban 1966. jan. 1-én [15]

Termék	Anglia	Franciaország	NSzK	Olaszország
	$/t			
Acetaldehid	265	285	203	272
Aceton	162	133	112	112
Akril-nitril	366	500	440	466
Ecetsav (80%-os)	285	155	166	202
Ecetsav-anhidrid	285	—	264	313
Etanol, denaturált	183	222	240	318
Etilén-glikol	292	266	300	292
Fenol (szintetikus)	236	246	208	217
Izopropanol (99,5%-os)	175	144	126	153
Vinil-acetát	358	370	276	256
Vinil-klorid	...	...	188	178

12. táblázat

Főbb szervestermékek árindexének alakulása [16]

Ország	Bázis	1963. évi index
Egyesült Államok	(1957—1959) = 100	89,1
NSZK	1958 = 100	77,6
Anglia*	1958 = 100	91,8
Olaszország*	1958 = 100	97,9
Japán	1960 = 100	64,4

* Szerves és szervetlen vegyipari termékek együttes ndexe

Az olefinkémiai termékek időbeni áralakulására ugyan európai adataink nincsenek, de következtethetünk az általánosan csökkenő tendenciára a „főbb szerves termékek" árindexének alakulásából (12. táblázat) [16].

A kismolekulasúlyú olefinek, elsősorban az etilén árának, önköltségének alakulása

Az olefinek ára

Kézenfekvő a fentiekből arra következtetni, hogy az olefinkémiai termékek stabil vagy csökkenő árainak kialakulásában, az alapanyagok, az etilén és propilén árának, ill. önköltségének csökkenő tendenciája is tükröződik.

Vizsgálatainkban eleve két elhatárolást kell tennünk:

a) következtetéseink szempontjából élesen el kell határolnunk az árakat, ill. az önköltségeket,

b) az etilénre vonatkozó megállapításaink helyi adottságoktól és különféle körülményektől függően nem alkalmazhatók a propilénre.

A világszerte termelt etilén egy részét a termelők nem használják fel, hanem eladják. Ez a helyzet elsősorban az Egyesült Államokra jellemző, de számos példát európai viszonyok között is találhatunk [4.7]. Az Egyesült Államokban a termelt és továbbfeldolgozásra eladott olefinek mennyisége, ill. aránya az elmúlt időszakban [17] a 13. táblázatban rögzített adatok szerint alakult.

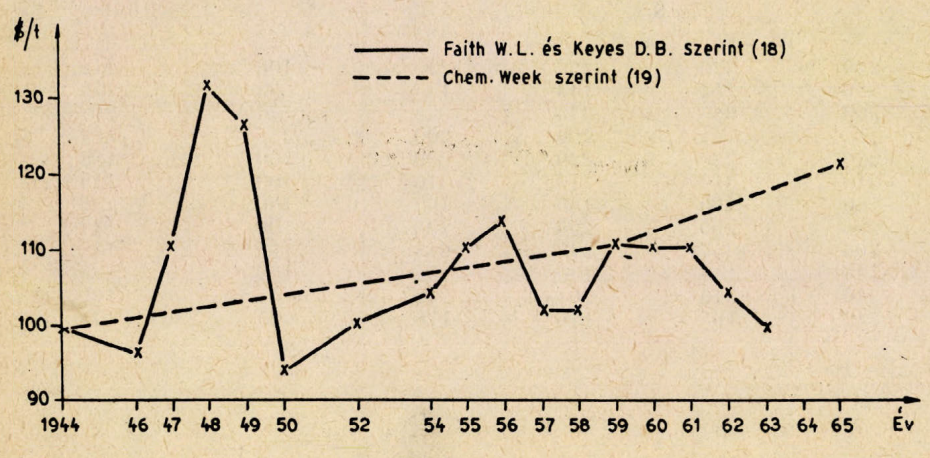
A 13. táblázat érdekes adatai azt bizonyítják, hogy az Egyesült Államok vegyiparában az olefinkémia területén is gyors integráció folyt le az elmúlt években. Annak ellenére, hogy 1960—64 között az etiléntermelés kereken 1,5 millió tonnával nőtt meg, az etiléneladás 400 et-val csökkent. Ez azt jelenti, hogy az eddigi etilénvásárlók berendezkedtek saját etiléntermelésre, ugyanakkor az etiléntermelő cégek is berendezkedtek etilénszármazékok gyártására. Ennek egyik markáns kifejeződési formája pl. a kőolajfeldolgozó- és földgázipar egyre nagyobb részesedése a vegyiparban.

Az etilén eladási ára az Egyesült Államokban (csővezetéken elosztva) meglehetősen ingadozik évről évre [18], de határozott, enyhén emelkedő ártrend árrendet is sikerült megállapítani [19], amint az a 3. ábrán látható is. Lényegében az elmúlt 10 évben az etilén ára 100—110 $/t körül mozgott és nem-

13. táblázat

Az Egyesült Államokban termelt és eladott olefinek mennyisége [17]

Termék	1960			1964		
	Termelés, et	Eladás, et	Eladás a termelés %-ában	Termelés, et	Eladás, et	Eladás a termelés %-ában
Etilén	2470	1475	59,7	3920	1080	27,5
Propilén	1120	620	55	1620	660	41



3. ábra. Az etilén áralakulása az Egyesült Államokban 1944—1965 között [18, 19]

hogy jelentős árcsökkenést nem mutatott, hanem inkább enyhén emelkedett. Ebből következik, hogy a vásárolt etilénből dolgozó üzemek etilénszármazékaik árát nem az alapanyag árcsökkenése, hanem egyéb tényezők alapján csökkenthették csak.

A propilén árára vonatkozóan kevésbé egyértelmű a helyzet. Különféle koncentrációjú propán—propilén frakciók kerülnek eladásra fűtőértékártól (1,5$/10^6 cal) a koncentrált propilén áráig (kb. 65—70 $/t) terjedő határok között.

Az olefinek önköltsége és a kapacitás

Az etilén önköltségének alakulására ható legfontosabb tényezőket:

a kapacitás nagyságát,
a műszaki fejlesztési eredmények realizálását,
a melléktermékek célszerű értékesítését

a MKL a közelmúltban részletesen taglalta [20]. Éppen ezért ezeket a tényezőket itt csak annyiban érintjük, amennyiben újabbat tudunk mondani.

Az etilénüzemek kapacitása állandóan nő. Az Egyesült Államokban *King* adatai szerint [21] 1950-ben kilenc vállalat 14 üzemben 720 et etilént állított elő, tehát az átlagos üzemnagyság kereken 50 et/év volt. 1960-ban 17 vállalat 36 üzemének több mint 2,7 millió t/év etilén volt a kapacitása, üzemenként tehát már 75 et/év. Az 1960—67. periódusban épülő üzemek átlagkapacitása több mint 100 et/év etilén. Azt is meg kell itt azonban jegyezni, hogy a kapacitáskihasználás az 50-es években 85% volt, 1961/62-ben 78% és 1965—66-ra 68—70%-kal számolnak.

A 14. táblázatban 1964. évi és 1967-re bejelentett adatokat mutatunk be [5.11].

Ha a 14. táblázat adatai mellett figyelembe vesszük, hogy nemcsak az Egyesült Államokban, hanem Európában is újabban egyre nagyobb etilénüzemeket építenek (pl. az ICI wiltoni IV. sz. etilénüzemének kapacitása 250 et és tervezik az V. sz. üzemet 450 et kapacitásra), jogosnak tarthatjuk, hogy az újabban megjelenő cikkekben a gazdaságossági összehasonlításokban 100 et/év—300 et/év kapacitások szerepelnek [22—26, 29].

A nagy kapacitású üzemben a terméket terhelő állandó költségek alacsonyabbak s a jobb energetikai megoldások alkalmazhatósága következtében az üzemköltségekben is lehet megtakarítást elérni.

Így az etilén önköltsége a kapacitástól, — de természetesen egyéb tényezőktől függően — lényegesen alacsonyabbra adódik, mint az eladási ár. Nehéz lenne a különféle forrásokban található kalkulációkat közös nevezőre hozni, de az abszolút érvényesség igénye nélkül a 15. táblázatban tüntetünk fel néhány adatot.

Látható, hogy a számítások eredménye nemcsak a kapacitás függvénye, hanem egyéb tényezőké is. A 21,5 $/t önköltség a 250 et/év kapacitásnál nyilvánvalóan túlzott optimizmussal készült számítás eredménye, s nem lehet reális.

A nagy kapacitások azonban élesebben vetik fel a kapacitáskihasználás problémáját. Viszonylag egyszerű számításokkal lehet meghatározni azokat a kritikus kihasználási értékeket, illetőleg felfutási ütemet, amelyek esetében a nagyobb kapacitás nyújtotta előnyt a kisebb terhelésből szár-

14. táblázat

Etilénüzemek kapacitása az Egyesült Államokban [5.11]

Körzet	Cég	Telephely	Kapacitás, et/év 1965	Kapacitás, et/év 1967 után
1	Enjay	Bayway, N. J.	80	80
	Sunolin	Claymont, Del.	50	50
	Union Carbide	Institute, W. VA. S. Charleston, W. VA.	340	340
	1. Körzet összesen		470	470
2	Chemplex	Clinton, Iowa	...	230
	Dow	Bay City, Mich.	32	32
		Midland, Mich.	68	68
	Olin Mathieson	Brandenburg, Ky.	40	40
	B. F. Goodrich	Calvert City, Ky.	113	110
	Union Carbide	Whiting, Indiana	102	100
	U. S. I.	Tuscola, Illionis	150	150
	2. Körzet összesen:		505	730
5	Richfield	Watson, Calif	45	45
	Shell	Torrance, Calif.	35	35
	Union Carbide	Torrance, Calif.	70	70
	5. Körzet összesen:		150	150
3	Allied-Wyandotte	Geismar, La.	...	270
	Continental	Lake Charles, La.	...	225
	Dow	Freeport, Texas	320	640
		Plaquemine, La.	140	140
	Du Pont	Orange, Texas	30	340
	Gulf	Port Arthur, Texas	190	190
		Cedar Bayou, Texas	180	180
	Humble (Enjay)	Baton Rouge, La.	330	460
		Baytown, Texas	40	40
	Jefferson	Port Neches, Texas	80	205
	Mobil	Beaumont, Texas	170	170
	Monsanto	Chocolate Bayou, Texas	230	225
		Texas City, Texas	45	45
	PCI	Lake Charles, La.	170	170
	Phillips	Sweeny, Texas	250	250
	Phillips-Hous. Nat.	Sweeny, Texas	...	225
	Shell	Houston, Texas	125	150
		Norco, La.	...	225
	Sinclair-Koppers	Houston, Texas	...	225
	Texas Eastman	Longview, Texas	100	205
	El Paso-Rexall	Odessa, Texas	105	205
	Union Carbide	Taft, La.	...	410
		Texas City, Texas	340	340
		Seadrift, Texas	410	635
	3. Körzet összesen:		3255	6170
	Egyesült Államok összesen:		4380	7520

15. táblázat

Etilén önköltség számított adatai

Üzem kapacitása, et/év	Irodalmi hivatkozás	Nyersanyag	Etilén-önköltség, $/t
20*	[24]	Benzin	227
50	[22]	Benzin	60
100	[22]	Benzin	52
100	[24]	Benzin	90
125	[26]	Benzin	81
200	[22]	Benzin	46
200	[24]	Benzin	70
250	[23], [25]	Benzin	21,5
300	[22]	Benzin	44
450	[29]	Benzin	45
450	[29]	Propán	34
450	[29]	Etán	42

* 1955. évi viszonyokra érvényes.

mazó hátrányok felemésztik [26, 28, 29]. Ugyancsak vitatható a kapacitásnövelés bizonyos fizikai határokon felül elsősorban gép- és készülékgyártási többletköltségek miatt [27].

Olefinüzemi kapacitások megoszlása nagyság szerint

Nem érdektelen említést tenni az etilénkapacitások nagyság szerinti megoszlásáról. Többékevésbé teljes adathalmaz áll rendelkezésre 1963. évre és 1965/69-re bejelentett bővítésekre, fejlesztésekre [6]. Ezeknek az adatoknak analízisével állítottuk össze a 16. táblázatot.

A 16. táblázatból látható, hogy az üzemek nagyobb részének (1963-ban 56 db, fejlesztés után 64 db) kapacitása 100 et/év alatt van, viszont ez a nagy számú üzem az összes kapacitás viszonylag kis hányadát adja (41%, ill. 36%). Külön topográfiai vizsgálattal azonban az is megállapítható, hogy a nagykapacitású üzemek (150 et/év felett) az Egyesült Államokban és néhány fejlett ipari államban vannak. A kisebb országokban, ill. a vegyipari fejlesztésük kezdetén levő országokban lényegében csak kisebb kapacitások épültek ezideig.

Az olefingyártás melléktermékeinek értékesítése

A kapacitások növelésénél is fontosabb tényező általában a melléktermékek hasznosítása. E kérdés jelentőségével lapunk kellő részletességgel foglalkozott [20]. Itt csak arra az összefüggésre kell nyomatékosan rámutatnunk, hogy mennél nagyobb kapacitású az üzem

a) annál kevésbé áll rendelkezésre nyersanyagként a melléktermék gyakorlatilag nem eredményező etán, s annál inkább a cseppfolyós szénhidrogének (benzin),

b) annál több melléktermék ésszerű felhasználásáról kell gondoskodni.

16. táblázat

A világ etilénüzemeinek nagyság szerinti megoszlása [6]

Kapacitástartomány, et/év	1963			1965/69 fejlesztés utáni állapot		
	üzemek száma, db	összes kapacitás, et/év	átlag-kapacitás, et/év/üzem	üzemek száma, db	összes kapacitás, et/év	átlag-kapacitás, et/év/üzem
—25	14	190	13,6	13	200	15,4
26—50	18	700	39,0	18	710	39,5
51—100	24	1730	72,0	33	2430	74,0
101—150	9	1200	134,0	12	1570	130,0
151—200	5	870	175,0	8	1350	169,0
201—300	3	760	252,0	4	1100	275,0
301—400	3	980	325,0	3	1000	333,0
401—	—	—	—	1	820*	820,0
Összesen ...	76	6430	85,0	92	9180	100

* Az adat biztosan téves (sajtóhiba, átszámítási hiba). Forrásunk szerint a Dow Co. Freeport-i üzemére vonatkozik, márpedig ott 14. táblázatunk szerint kisebb lesz a kapacitás.

17. táblázat

Etiléntermeléssel összefüggésben gyártott butadién mennyisége Európában [30]

Ország	Etiléntermelés, et		Butadién-termelés, et	
	1965	1967/68	1965	1967/68
Anglia	570	930	120	160
Franciaország ...	230	940	30	130
NSZK	750	1570	136	250
Olaszország	300	580	90	90
Belgium	45	280	—	30
Hollandia	40	260	—	40
Svédország	55	55	12	12
Spanyolország ...	—	130	—	8
Dánia	30	30	—	—

Az is kétségtelen viszont, hogy a nagyobb üzemekben már hasznosítható mennyiségek keletkeznek olyan értékes frakciókból is, amelyek felhasználásra kis kapacitások esetén még nem kerülhetnek.

Példaképpen az etiléntermeléssel összefüggő butadiéngyártást érdemes szemügyre venni (17. táblázat). A butadiéntermelés az etiléngyártás gazdaságosságát lényegesen javíthatja. Legalább ennyire fontos azonban az etilén mellett keletkező propilénnek felhasználása, már pedig a propilén alapú termékek növekedési üteme elmarad az etilénbázisúaké mögött. A propilén hasznosítására előttünk kissé abszurdnak tűnő megoldásról is tettek említést [31]. Állítólag az NSzK-ban foglalkoznak azzal a gondolattal, hogy a propilént

propánná hidrogénezik, s így nagy etilén és viszonylag kis propilénhozammal pirolizálható nyersanyagot nyernek.

Sokkal vonzóbbnak tűnik a Phillips Petroleum Co. eljárása [14], amely a propilénből alumíniumoxid hordozóra felvitt molibdén-hexakarbonil katalizátoron etilént és butiléneket állít elő. A közlemény szerint 1 t propilénből mintegy 280 kg. etilén és kb. 700 kg butilén állítható elő, tehát az átalakítás kitűnő hozammal hajtható végre. Az eljárást a Shawinigan Chemicals Ltd Varennes-i üzemének bővítése során bevezette.

Az olefingyártás nyersanyag-kérdései

Nem független az etiléngyártás önköltsége az alkalmazott nyersanyagtól. Nemcsak arról van szó, hogy a különféle nyersanyagok beszerzési ára változó, hanem ezenkívül arról a komplex hatásrendszerről is, amit az egyes nyersanyagok a hozamokon, a melléktermékeken és a műszaki megoldási lehetőségeken keresztül visznek át az etilén önköltségére. Régebbi közlés [5.1] szerint a hozamok egyes nyersanyagok pirolízisekor a 18. táblázat szerint alakulnak.

18. táblázat

Etilén-, propilén- és pirobenzin-hozam különféle nyersanyagok pirolízisekor [5.1]

Nyersanyag	Etilén	Propilén	Pirobenzin
	nyersanyagra vetített *s*%		
Etán	80—85	1—2	—
Propán	44—45	15—20	5—15
n-Bután	32—35	17—22	6—9
Benzin	27—30	12—16	25—30

Ma már eléggé ismert, hogy a 85%-os hozamot etánból sem igen lehet elérni, s a benzinpirolízist korszerű kemencék és kvencselés alkalmazásával lehet úgy vezetni, hogy az etilénhozam meghaladja a 30%-ot és az etilén—propilén összes hozama az 55%-ot. Ilyen rendszer pl. a Lummus cég rövidutas pirolízise, amelyet a BASF-nél épített fel, vagy a Stone és Webster cég USC (ultraszelektív krakkolás) nevű pirolízise, amelyet a Shell Chemical UK Ltd carringtoni telepén kísérleti üzemi méretben valósítottak meg [32].

A hozamok abszolút értékének kisebb változásától eltekintve azonban jól látható, hogy mennél kisebb molekulasúlyú nyersanyagot pirolizálunk, annál kedvezőbb a helyzet mind a nyersanyag kihasználása, mind a szükséges beruházás és a melléktermék volumene szempontjából. Az árviszonyokon túlmenően ez magyarázza legjobban az USA etiléntermelésre felhasznált nyersanyagainak megoszlását, amit a 19. táblázatban mutatunk be [5.11].

Közhelyként hat ma már, ha az európai és az észak-amerikai szénhidrogénellátási viszonyok közötti gyökeresen eltérő helyzetet említjük. Európai viszonyok között csak a könnyű benzinpárlatok szolgálhatnak az etilén tömegtermelés alapjául. Ennek ellenére azonban a 19. táblázat adatai szorítanak bennünket is abba az irányba, hogy ha szerencsés adottságaink folytán lehetségessé válik etánt vagy propánt etiléngyártásra felhasználni, ezt a lehetőséget ne hagyjuk kihasználatlanul.

IRODALOM

[1] *Sidoroff, E. N.:* Changes in the marketing of chemicals (Trends in Petrochemicals). AICHE New York. 1965. 13.

[2] *1. Szántó A.:* MKL *21*, 17 (1966).
2. Szántó A.: MKL *21*, 82 (1966).
3. Csurgai L.: MKL *21*, 373 (1966).
4. Kónya—Horváth: MKL *21*, 430 (1966).
5. Futó L.: MKL *21*, 585 (1966).

[3] *Vajta László:* MKL *20*, 272. (1965).

[4] *1. Schmeling, F.:* Erdöl u. Kohle *14*, 765 (1961).
2. Holzrichter, H.: Erdöl u. Kohle *12*, 516 (1959).
3. Kotter, E.: Erdöl u. Kohle *12*, 17 (1959).
4. Tramm, H.: Erdöl u. Kohle *13*, 331 (1960).
5. ENI Energy and Hydrocarbons 106 (1961).
6. Krüger, S. R.: Chem. Eng. Progr. *57*, 79 (1961).
7. Kováts G.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *21*, 21 (1964).
8. Anon.: Chem. Eng. *72*, 93 (1965).
9. Sawyer, G.: Petr. Ref. *44*, 108 (1965). *45*, 162 (1966).

[5] *1. Davenport, C. H.:* Petr. Ref. *39*, 126 (1960).
2. Sommer, N. B.: Chem. Eng. Progr. *61*, 37 (1965).
3. Hatch, L. F.: Petr. Ref. *37*, 215 (1958).
4. Sweeney, R. C.: Oil and Gas J. *63*, 112 (1965).
5. Anon.: Chem. Week *94*, 67 (1964).
6. Anon.: Oil and Gas J. *63*, 112 (1965).
7. Rickles, R. N.: Future Chem. Growth Pattern 1970—1980.
8. Anon. Chem. Techn. *16*, 374 (1964).
9. Theurer, A.: Chem. Ind. *17*, 108 (1965).
10. Theurer, A.: Chem. Ind. *15*, 334 (1963).
11. Lewis, N. J.: Petr. Ref. *45*, 197 (1966).
12. Laibe, J. W.: Chem. Eng. Progr. *61*, 30 (1965).
13. Anon. Chem. Week *90*, 46 (1960).
14. Katzen, R.: Petr. Ref. *41*, 159 (1962). *41*, 121 (1962). *43*, 128 (1964).
15. Sawyer, G.: Petr. Ref. *44* 108 (1965). *45*, 162 (1966).
16. Brooks, K. W.: Oil and, Gas J. *62*, 112 (1964).
17. Anon. Oil and Gas J. *64*, 103 (1966).
18. Anon. Chem. Ind. *18*, 544 (1966).

19. táblázat

Az etiléntermelés nyersanyag szerinti megoszlása az Egyesült Államokban [5.11]

Év	Finomítói etilén, et	%	Etánból, et	%	Propánból, et	%	Egyéb szénhidrogénből, et	%	Összesen, et
1965	430		2000		1140		530		4100
1960	410		1420		600		200		2630
Növekmény 1960—1965 között	30	1	580	41	540	36	330	22	1470
Új kapacitások 1970-ig	70	2	1630	54	1060	35	280	9	3040

[6] Anon. ECN, Survey: Ethylene and its derivates, London (1964).
[7] Anon. ECN, Survey: Propylene and its derviatives, London (1966).
[8] *Schirmer—Lojack:* Chem. Techn. *18*, 66, 77 (1966).
[9] *Hodge, H. P.:* Chem. Eng. Progr. *57*, 17 (1961).
[10] *Steinhofer, A.:* Petr. Ref. *44*, 135 (1965).
[11] Anon. L'Ind. Chimique *53*, 217 (1966).
[12] *Sherwood, P. W.:* Erdöl u. Kohle *19*, 511 (1966).
[13] Anon. Chem. Ind. *18*, 532 (1966).
[14] Anon. Chem. Ind. *18*, 554 (1966).
[15] Anon. ECN *9*, 10—16 (1966).
[16] *Klinov, V. G.:* Bjul. inosztr. kom. inf. 4 (1966).
[17] *Theurer, A.:* Chem. Ind. *17*, 771 (1965).
[18] *Faith—Keyes:* Industrial Chemicals. New York. John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 365 (1965).
[19] Anon. Chem. Week 55 (1960. III. 26.).
[20] *Reis, Th.:* MKL *21*, 260 (1966).
[21] *King, W. C.:* Chem. Eng. Progr. *59*, 26 (1963).
[22] *Wynn—Rutherford:* ECN Large Plants Supplement, 36 (1964. okt. 16.).
[23] *Frank—Lambrik:* Petr. Ref. *45*, 199 (1966).
[24] *Braber, P.:* Oil and Gas Int. *5*, 45 (1965).
[25] *Guccione, E.:* Chem. Eng. *73*, 136 (1966).
[26] Anon. ECN 26 (1963. máj. 10.).
[27] *Janes, D. A.:* ECN Large Plants Supplement 35 (1966).
[28] *Bates—Allen:* ECN Large Plants Supplement 64 (1966. szept. 30.).
[29] Anon. Oil and Gas J. *64*, 94 (1966).
[30] *Graulich, W.:* Rev. Gen. du Cautchouc 645 (1966).
[31] *Kamptner, Th.:* Előadás a MKE-ben (1965).
[32] Anon. ECN *9*, 34 (1966).

РЕЗЮМЕ

Оценке мирового уровня нефтехимической промышленности препятствует отсутствие в данной отрасли химической промышленности единых статистических принципов, а также то обстоятельство, что различие применяемых технологий иногда настолько велико, что делает их сопоставление невозможным.

Для составления приблизительной картины роли и мирового уровня нефтехимии была подвергнута анализу одна из частей этой крупной отрасли, характерная для нефтехимии в целом —, олефины (этилен-пропилен).

При изучении тенденции изменения производственных параметров и данных себестоимости олефинов можно установить, что хотя в настоящее время они не входят в число химических продуктов, производимых в наибольшем количестве и с наиболее низкой себестоимостью, но можно ожидать, что в ближайшее время они приобретут решающую роль в химической промышленности.

SUMMARY

It is difficult to measure the world standard of petrolchemical industry because there are no unified statistical principles for this field of chemical industry. A further difficulty is that the procedures are so much different that they are sometimes incomparable.

In order to get an approximate picture of the role and standard of petrolchemical industry the olefins (ethylene—propylene) have been studied as typical representatives of the field. Examining the trends of production and costs of olefins it can be stated that — although they are not among chemical products manufactured in greatest amounts and at lowest costs — they will play a leading part within a short time.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTIKUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

ANALITIKAI KÖZLEMÉNYEK

Kupolósalakok Al(III)-, Ca(II)-, Fe(III)-, Mg(II)-, és Mn(II)-tartalmának gyors meghatározása Na_2-EDTE mérőoldat segítségével

SZARVAS PÁL* — KORONDÁN IRÉN* — RAISZ IVÁN*

Kupolósalakok fémtartalmának meghatározására az irodalomban igen sok módszert találunk. E módszerek közös nehézsége azonban az, hogy a felsorolt komponensek meghatározására többféle titrimetriás és gravimetriás metódust kell alkamazni, s emiatt a meghatározás ideje a legegyszerűbb minták esetén is 24—36 óra.

Az intézetünkben folyó kutatások szükségessé tették egy olyan eljárás kidolgozását, mely az analízis idejét lényegesen lerövidíti anélkül, hogy a meghatározás pontossága a klasszikus módszerekhez képest csökkenne. Céljainknak legjobban a komplexometriás eljárás felelt meg a következő okok miatt:

a) Az analízishez egyetlen egy mérőoldat [Na_2-EDTE] szükséges.

b) Többféle fémindikátort és maszkírozó anyagot használva egy oldatban két, illetve több kation is meghatározható.

c) Az analízis idejét (a salakok feloldásától számítva) másfél-két órára csökkenthetjük.

Az analízis elve

1. A salakok Fe(III)- és Al(III)-tartalmát 3,5 pH-jú oldatban eriokrómcianin R indikátor segítségével határoztuk meg. Ez az indikátor — amelyet *Sajó I.* [1], alkalmazott először Al(III) közvetett meghatározására, *Fritz J. S.* és *Fulde M.O.* [2] pedig Zr(IV) mérésére — az említett pH értéknél a Fe(III)-ionokkal kék színű komplexet képez. Amint az oldat vastartalmát a mérőoldat komplexbe vitte, az Al(III) eriokrómcianin R komplex vöröses-ibolya színe tűnik elő. A színátcsapás tehát az első lépésben kék-vörösesibolya. Ha az oldatot ezután felforraljuk, s a titrálást 100°C-on folytatjuk, a próba Al(III)-tartalma is meghatározható. A színátcsapás a jelen esetben vörösesibolya-sárga. A jelenlevő Ca(II)-, Mg(II)-, Mn(II)-ionok a meghatározást EDTE komplexeiknek kisebb stabilitási állandója miatt nem zavarják.

Az oldat Ca(II)-tartalmát 12-es pH értéknél murexid indikátor segítségével mértük meg. Mivel az analízist az oldat Fe(III)-, Al(III)- és Mn(II)-tartalma zavarja, a felsorolt ionokat maszkírozni kell. Maszkírozóanyagként trietanol-amint használtunk. E lépés előtt a Mn(II)-vegyületeket Mn(III)-á kellett oxidálni, mivel csak a Mn(III) trietanol-amin komplexe megfelelő stabilitású. Az oxidációt brómos vízzel végeztük. Megjegyezni kívánjuk, hogy ez az eljárás csak akkor alkalmazható, ha a próba Mn(II)-tartalma nem több 2—3 mg-nál. Ellenkező esetben ugyanis a Mn(III)-trietanol-amin komplex sötétzöld színe megakadályozza az indikátor átcsapásának észlelését.

Ismeretes, hogy a Mg(II)-ionok zavarják a Ca(II) meghatározását. Ha azonban az oldat pH-ját 12-re növeltük, a $Mg(OH)_2$ kivált és így az analízist elvégezhettük.

A Mn(II) meghatározás eriokrómfekete A indikátor segítségével történt. Az indikátor, — amelyet először *A.A.Abd-El-Raheem* és munkatársai használtak Zn(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Cu(II) komplexometriás meghatározásra [3] — előnye az eriokrómfekete T indikátorral szemben, hogy Mn(II) jelenlétében élesebb színátcsapást biztosít, és meleg oldatban is használható. A titrálandó oldathoz hidroxil-amint és borkősavat is adtunk.

A hidroxil-amin a Mn(II)-ionok oxidációját, a borkősav pedig a $Mn(OH)_2$ kiválását akadályozta meg. Az oldat pH-ját ezután pontosan 11-re állítottuk be. Az indikátor átcsapás ugyanis csak szűk pH-intervallumban éles. Az oldatban levő Ca(II)- és Mg(II)-ionokat a titrálás előtt NH_4HF_2-oldattal maszkírozni kellett. A titrálás eredménye ezután az Al(III)-, Fe(III)- és Mn(II)-koncentráció összegét adta meg. Mivel a Fe(III)-és Al(III)-tartalmat az előzőkben meghatároztuk, az oldat Mn(II)-tartalmát kiszámíthattuk.

A Mg(II) meghatározást úgy végeztük, hogy az oldat összes fémiontartalmát meghatároztuk Na_2-EDTE-oldattal eriokrómfekete A indikátor segítségével, s az Al(III)-, Fe(III)-, Ca(II)- és Mn(II)-koncentráció ismeretében a Mg(II)-tartalmat kiszámítottuk. Mivel a titrálást lúgos közegben végeztük, a Mn(II)-ionok oldatban tartására a jelen esetben is szükség volt.

Az analízishez használt vegyszerek

0,1 *M* Na_2-EDTE mérőoldat: 37,2100 g etilén-diamin-tetraecetsavat (p. a. Reanal) analitikai mérlegen lemértünk, s néhány szemcse NaOH-ot tartalmazó desztillált vízben oldottunk, majd az oldatot egy literre kiegészítettük.

Eriokromcianin R (p. a.) 0,1%-os vizes oldat.

Eriokromfekete A (p. a.). Szilárd alakban NaCl-dal 1 : 100 arányban elkeverve használtuk.

Murexid (p. a. Lachema.) Adagolás: szilárd alakban 1 : 100 arányban NaCl-dal eldörzsölve.

1 : 10 és 1 : 3 HCl p. a. Merck HCl-ból (fs: 1,18) készült.

* Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet, Debrecen

Konc. HNO_3 (p. a. Chinoin).
1,0 *M* NaOH (p. a. Lachema).
1,0 *M* nátrium-acetát: 272 g $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ (p. a. Chinoin).
pH 11-es glikokoll puffer-oldat: 75,05 g glikokollt, 58,5 g NaCl-dot és 40 g HaOH-ot oldottunk desztillált vízben, majd az oldatot egy literre kiegészítettük.
Telített brómosvíz (p. a. Reanal).
Trietanol-amin (p. a. Finomvegyszert Készítő KSz.).
Borkősav (p. a. Reanal).
Hidroxil-amin-HCl (pss. Chinoin).
NH_4HF_2 (p. a. Finomvegyszert Készítő KSz.).

Az eljárás receptúrája

A salakok feloldása

Az analízishez előkészített mintából 1 g-ot analitikai pontossággal lemértünk. A mintát 50 ml 1:3 arányú HCl és 2,0 ml cc. HNO_3 elegyében oldottuk, majd 20,0 ml cc. HCl hozzáadása után homokfürdőn 120°C-on szárazra pároltuk. A maradékot 1:10 hígítású HCl-al felvettük, majd az oldatot 120°C-on ismételten bepároltuk. Az eljárást háromszor megismételve a SiO_2-tartalmat szűréssel eltávolítottuk s a mosófolyadékkal egyesített szűrletet 500 ml-es mérőlombikban desztillált vízzel 500 ml-re kiegészítettük.

Vasmeghatározás

10 ml törzsoldathoz 2 ml telített brómosvizet adtunk, majd a bróm fölöslegét forralással eltávolítottuk. A mintegy 30—40°C-os oldat pH-ját 1M nátrium-acetát oldattal 3,5-re állítottuk be, majd 1 ml eriokrómcianin R indikátor hozzáadása után 0,1 *M* Na_2-EDTE mérőoldattal a kék szín vörösesibolya átcsapásáig titráltuk. A titrálás eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Kupolósalakok vas-tartalmának meghatározása komplexometriás eljárással

Minták száma	Mért érték	Valódi érték	Hiba
	%		
1	1,972	2,000	—1,4
	1,982		—0,9
	1,972		—1,4
2	3,510	3,530	—0,6
	3,493		—1,0
	3,493		—1,0
3	3,722	3,760	—1,0
	3,729		—0,8
	3,731		—0,8

(A táblázatban közölt valódi értékeket minden esetben a megfelelő MSZ szabvány leírása szerint határoztuk meg.)

Al-meghatározás

A vas meghatározásához használt próbát felforraltuk, s a mérőoldattal forralás közben titráltuk, míg az indikátor vörösibolya színe sárgába csapott át. Mivel az Na_2-EDTE az indikátor alumíniumkomplexét 100°C-on is igen lassan bontja el, célszerű megközelítő pontosságú titrálás elvégzése után a szükséges mérőoldat 3/4 részét a próbához adni, s az oldatot a titrálás előtt 5 percig forralni. Az így elvégzett meghatározás eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Kupolósalakok alumínium-tartalmának meghatározása komplexometriás eljárással

Minták száma	Mért érték	Valódi érték	Hiba
	%		
1	16,895	16,9	—0,03
	16,895		—0,03
	16,910		+0,06
2	14,740	14,700	+0,3
	14,750		+0,3
	14,700		+0,0
3	10,197	10,200	—0,03
	10,217		+0,2
	10,197		—0,03

Ca-meghatározása

A törzsoldat 10 ml-éhez 2 ml telített brómosvizet adtunk, majd a Br_2 fölöslegét forralással elűztük. A még meleg oldathoz 3 ml trietanol-amint adtunk, s 1,0 *M* NaOH-oldattal pH = 12,0 értékig lúgosítottuk. A pH-t Diophan finomskálás indikátorpapírral ellenőriztük, 0,1 g murexid indikátor hozzáadása után a szobahőmérsékletre hűtött oldatot Na_2-EDTE mérőoldattal, piros-ibolya színátcsapásig titráltuk (3. táblázat).

3. táblázat

Kupolósalakok kalcium-tartalmának meghatározása komplexometriás módszerrel

Minták száma	Mért érték	Valódi érték	Hiba
	%		
1	28,35	28,40	—0,2
	28,38		—0,08
	28,38		—0,08
2	37,20	37,10	+0,3
	37,22		+0,3
	37,09		—0,03
3	37,74	37,70	+0,1
	37,79		+0,2
	37,73		+0,08

Mn-meghatározás

10,0 ml törzsoldathoz 0,2 g hidroxil-amint, 0,2 g borkősavat, 1 g NH_4HF_2-ot és 20 ml pufferoldatot (pH = 11) adtunk. 0,2 g eriokrómfekete A indikátor hozzáadása után az oldat piros színének kékbe történő átcsapásáig titráltuk. A kapott titrálási eredmény az oldatban levő Fe(III), Al(III), Mn(II) összegét adja, melyből az első két ion koncentrációjának ismeretében a Mn(II)-tartalom kiszámítható. Az analízis eredményét a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

Kupolósalakok mangán-tartalmának meghatározása komplexometriás módszerrel

Minták száma	Mért érték	Valódi érték	Hiba
	%		
1	1,455	1,470	—1,0
	1,455		—1,0
	1,457		—0,9
2	1,341	1,340	—0,08
	1,343		+0,2
	1,337		—0,2
3	2,121	2,110	+0,5
	2,109		—0,05
	2,121		+0,5

5. táblázat

Kupolósalakok magnézium-tartalmának meghatározása komplexometriás módszerrel

Minták száma	Mért érték	Valódi érték	Hiba
	%		
1	1,950	1,930	+1,0
	1,940		+0,5
	1,944		+0,7
2	1,868	1,850	+1,0
	1,874		+1,3
	1,860		+0,5
3	1,691	1,700	—0,5
	1,689		—0,6
	1,689		—0,6

Mg-meghatározás

Az analízist a Mn(II) meghatározásához hasonlóan végeztük, azzal a különbséggel, hogy a titrálandó oldat NH_4HF_2-ot nem tartalmazott. Ily módon az oldatban levő 5 fémion koncentráció értékének összegét határoztuk meg, amelyből a Mg(II)-tartalomhoz számolás útján jutottunk.

A kapott eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

IRODALOM

[1] *Sajó I.:* Magyar Kémiai Folyóirat 59, 319 (1953).
[2] *J. S. Fritz—M. O. Fulde:* Anal. Chem. *26*, 1206 (1954).
[3] *Abd El Raheem—Abd El Aziz Amin:* Anal. Chim. Acta *19*, 327 (1958).

РЕЗЮМЕ

Мы выработали способ для скорого определения содержания Al (III), Fe (III), Ca (II), Mn (II) и Mg (II) ваграночных шлаков комплексометрическим методом.

Наши исследования показали, что у шлаков, содержащих перечисленные катионы в измеримом количестве, анализ можно произвести в течение 90 минут, и ошибка определения вобщем не выше 1 процента.

SUMMARY

A process was elaborated by us for the rapid determination of Al(III), Fe(III), Ca(II), Mn(II) and Mg(II) content of cupole slags by a complexometric method.

Our experiments have shown that the analysis of slags containing the listed cations in measurable quantity can be carried out within 1.5 hours and that the error of the determination does not generally exceed 1 per cent.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

Felületaktív alkil-szulfátok valamint alifás, aromás és alkil-aromás szulfonsavak aktívanyagtartalmának meghatározási módszerei

PÁLYI GYULA*

Az ún. felületaktív anyagok csoportjába tartozó alkil-szulfátok, alifás-, aromás és alkilaromás szulfonsavak analitikai vizsgálatára az utóbbi két évtizedben — mióta e vegyületek ipari jelentősége igen nagy mértékben megnőtt — számos módszert dolgoztak ki. A kérdés iránti nagy érdeklődést számos összefoglaló közlemény [4, 8, 14, 27, 38, 43, 48, 67, 90, 95, 107, 110] megjelenése és az alkalmazott módszerek sokfélesége is bizonyítja.

E vegyületcsoportok gyártmányellenőrzési analitikai vizsgálata meglehetősen sokrétű. A legújabb beszámolók szerint [8, 10, 14, 95, 110, 117] a következő vizsgálatokat végzik a termékek minőségi jellemzésére: víztartalom, szerves oldószerekben (pl. etanolban) oldódó és nem oldódó rész, szabad zsíralkohol (ill. nem szulfonálódott rész), aktívanyagtartalom, szervesen kötött SO_3, összes SO_3, hidroxilszám, savszám, el nem szappanosítható rész, nem ionosodó rész, pH, hamutartalom, szulfát és kloridtartalom meghatározása. Ezen vizsgálatok legtöbbjét egyébként az idevágó Magyar Szabványok [120-133] valamint az e vegyületeket — hazai viszonylatban — legnagyobb mennyiségben előállító vállalat az Egyesült Vegyiművek háziszabványai [23] is előírják. Németországban pl. a minőségi vizsgálatok nincsenek szabványosítva, hanem a „Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft" munkaközössége által kidolgozott előíratokon alapulnak [69, 103, 118]. E vizsgálatokon kívül némely esetben szükséges lehet minőségi próbák elvégzése is.

A minőségi vizsgálatok részletesebb ismertetését e helyen nem tekintjük célunknak — jelentőségük is lényegesen kisebb, mint az egyes jellemzők mennyiségi meghatározásaié. Mindössze utalni kívánunk arra, hogy a felületaktív anyagok minőségi vizsgálatára elég részletes módszereket dolgoztak ki [3, 41, 47, 62, 88, 106, 109], melyek csoportpróbákon [57, 88] e vegyületek ultraibolya spektrumának lényeges eltérésein [88] különböző oldószerekben való eltérő oldhatóságukon [3, 41], valamint egyes sajátos reakcióikon pl. jellemző színű komplex, ill. addíciós vegyületek képződése egyes színezékekkel [47, 106], alapulnak.

Az ismertetett mennyiségi eljárások javarésze igen általánosan használt módszer, elvi megoldásuk és kivitelezésük nem fejlődött lényegesen az utóbbi időben. A vizsgálatok közül a legkomolyabb problémát az aktívanyag-meghatározások jelentik és a minőségi jellemzés szempontjából egyben ezek a legfontosabbak is.

Az aktívanyag meghatározásánál tulajdonképpen azt a vegyületet (ill. azokat a vegyületeket) határozzuk meg a termékben, melyek annak azon tulajdonságait okozzák, amik felhasználásakor jelentősek. A jelen problémakörben ez az általános megfogalmazás úgy realizálódik, hogy a termék felületaktivitását okozó anyagokat igyekezzünk a készítményt alkotó keverékben szelektíven és mennyiségileg meghatározni, vagyis a keveréket alkotó vegyületek közül az alkil-szulfátokat, ill. alkil-, aril- és alkilaril-szulfonsavakat és e vegyületcsoportokon belül is azokat, melyek a felületaktív hatás hordozóinak tekinthetők. Tekintettel arra, hogy e keverékekben a szulfonált rész is keverék — izomerek és különböző mólsúlyú homológok elegye —, melyek közül némelyik már kívül van azon a határon, melyet a kielégítő felületaktivitás szerkezeti feltételei szabnak meg (pl. lauril-szulfát esetében a $C_nH_{2n+1}SO_4H$ izomerelegyből az $n \geqq 10$ tagok). A szerkezeti határok megállapítása céljából kiterjedt vizsgálatokat végeztek e vegyületcsoportok egyes homológ sorainak [15, 30, 41, 46] vagy keverékeinek [20] szétválasztását és az így nyert anyagok felületaktivitásának vizsgálatát illetően [5, 28, 61, 68, 71, 76, 111]. A legutóbbi időben egyre inkább elterjedő gázkromatográfiás módszerek is kiváló lehetőséget nyújtanak az egyes homológok meghatározására [59, 98] és a módszer preparatív kivitelezése [98] pedig a kiindulási anyagkeverékek szétválasztása révén a készterméket alkotó egyes komponensek elkészítését teszi lehetővé.

A szóban forgó vegyületek reakcióinak, valamint fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálata során számos olyan lehetőséget sikerült találni, amely az aktívanyag meghatározást eléggé szelektíven és többé vagy kevésbé pontosan megoldja. Az alábbiakban ezek rövid összefoglalására törekszünk az egyes módszereket jellegük szerint csoportosítva.

Klasszikus analitikai (térfogatos és súlyszerinti) módszerek

Színezékekkel való komplex vegyület képződésén alapuló eljárások

Az e csoportba sorolható térfogatos módszerek közül a legelterjedtebbek az ún. kétfázisos titrálások. Ezek alapját a következő jelenség képezi.

A tárgyalt vegyületek egyes szerves színezékekkel jól definiált komplex vegyületeket adnak. Ezek a komplex vegyületek elbonthatók oly módon, hogy a szulfonsav (ill. kénsavészter) vizes oldatához valamely olyan $R_1R_2R_3R_4NX$ ammóniumvegyületet adunk, ahol R_1 valamely hosszú szénláncú (pl. dodecil, hexadecil) alifás csoport, R_2, R_3, R_4 pedig rövidebb szénhidrogén (pl. metil-, vagy etil-csoport) esetleg R_2, R_3, R_4 egy piridinmolekula

* Egyesült Vegyiművek. (Jelenleg: MTA Petrolkémiai Kutató Csoport, Veszprém)

szénhidrogén részének felel meg, vagy H. Ezek az ammónium vegyületek ugyanis a színezéknél stabilabb komplex vegyületet képeznek a szulfonsavakkal (ill. kénsav-észterekkel), amely gyakran vízben oldhatatlan és így csapadék formájában kiválik. Ha a szulfonált terméket és színezéket tartalmazó oldat fölé valamely alkalmas szerves oldószert rétegzünk és végrehajtjuk a színezék-komplex elbontását az ammóniumvegyülettel, akkor a szerves fázisban a színezék színe észlelhető lesz. Ha a koncentrációkat úgy választjuk meg, hogy a színezéknél lényegesen kisebb legyen (0,1—1,0 mól%) a szulfonált termékhez képest, akkor az ammóniumvegyület természetesen először a szabad szulfonsavakkal (ill. szulfátokkal) fog reagálni és csak ha ezek elfogytak történik meg a komplex felbontása, amely a színezéknek a szerves fázisba való átoldódása révén a reakció végpontját jelzi.

Az első ilyen típusú módszert *Epton* [24—25] dolgozta ki, színezékként metilénkéket, titráló ágensként hexadecil-piridinium-bromidot, oldószerként kloroformot használva. A titrálást kénsavval enyhén megsavanyított közegben kell végezni és az egyenértékpontot az jelzi, mikor a kloroformos fázis kék színe és a vizes fázis kék színe egyforma lesz.

Ennek a módszernek a továbbiak során számos változatát dolgozták ki, részben apróbb módosítások [50, 51, 108], részben pedig más titrálóágens, oldószer, ill. színezék alkalmazásával.

Titrálószerként kipróbáltak számos kvaterner amint, így pl. cetil-trimetil-ammónium-bromidot [2, 64], dodecil-piridinium-szulfátot [20,] Lissolamin A-t, Fixanolt [116] de tercier [9] és primer [6] aminokat is.

Oldószerként legáltalánosabban kloroformot használnak [2, 9, 20, 24, 25, 44, 45, 50—52, 64, 108, 116], de történtek próbálkozások szén-tetraklorid [6, 52] és más oldószerek [52] alkalmazására is. Megállapítható volt azonban, hogy — legalább is metilénkék és hasonló szerkezetű színezékek esetében — a kipróbált kloroform, szén-tetraklorid, butilalkohol, benzol, nitro-benzol és etilacetát közül a kloroformos módszer szolgáltatta a legjobb eredményeket [52].

Széles skáláját használták a legkülönbözőbb színezékeknek. Megállapítható volt, hogy mind savas, mind bázisos színezékek alkalmazhatók [66]. A kipróbált sok indikátor közül a bromfenolkék alkalmazása [67] esetén az egyenértékpontot akkor érjük el, ha a kék szín éppen megjelenik a szerves fázisban. A szerves fázisban megjelenő szín — az egyenértékpont elérésekor — eozin esetében rózsaszín [6], brómfenol-szulfoftalein esetében kék [20], eritrozin [44] és toluidinkék [45] esetében karmazsinvörös, metilsárgánál [64] citromsárga, Potamin Fast Red 8BNL-nél narancsvörös [66, 116]. Az említett színezékeken kívül kielégítő eredménnyel használtak még dimetil-amino-azobenzolt [9] Methylene Blue NNX-et, Fast Blue R-et [52] és Brillant Blue FCF-et [66].

A módszerek jól reprodukálhatóak 0,001 m méretben 0,1 ml-re [24], igen érzékenyek és pontosak így pl. 30—300 γ aktívanyag meghatározása még $\pm 2{,}4\%$ hibahatáron belül végezhető el, sőt 10—30 γ is meghatározható $\pm 10\%$-on belül. A módszer szelektivitása is megfelelő. Sikerült kimutatni, hogy a meghatározás alapját képező reakcióban a szulfonált terméknek legalább 11 szénatomot kell tartalmaznia [116] és ez éppen megegyezik a megfelelő felületaktivitás határával.

A színezékekkel való komplex képződését más módon is kihasználják analitikai célokra. A fenti módszerekhez hasonló *Dolezil* [16—19] módszere. Ő azt a jelenséget használja ki, hogy egyes indikátorok pl. nátrium-eozinát ultraibolya fényben mutatott fluoresszenciája megváltozik, ha a szulfonált termékkel alkotott komplexet kvaterner aminnal elbontjuk. A kvaterner aminban levő hosszú szénláncú gyöknek legalább 8 szénatomot kell tartalmaznia. A módszer aktívanyag meghatározás szempontjából eléggé szelektív, mivel $C_nH_{2n+1}OSO_3A$ (ahol A = H- vagy fémion) típusú vegyületeknél az esetben alkalmazható, ha $n \geqq 8$. A módszer hibája 5%-on belül van.

Ha anionogén felületaktív anyagot valamely kationogén felületaktív ágenssel titrálunk, brómfenolkék indikátor jelenlétében az egyenértékpontban vörösből kékbe történő átcsapást észlelünk [40], amely jelenség szintén alkalmas mennyiségi meghatározásra. Az átcsapás annak következménye, hogy színezéknek az anionogén anyaggal alkotott komplexe más színű, mint a szabad színezék.

Egyes kolloid oldatot képező felületaktív anyagok esetében (pl. nátrium-dodecil-szulfát) megfelelő színezékek (pl. anizolin, pinaciol-klorid) jelenlétében, ha elérjük a kritikus micellakoncentrációt (KMK), megváltozik a szín, vagy a fluoreszcencia [60], amely ugyancsak kihasználható mennyiségi meghatározás céljára. Ha a meghatározandó felületaktív anyag koncentrációja a KMK ($\sim 10^{-5}$ m) felett van, a színezékkel célszerű titrálni, ha alatta, akkor a felületaktív anyag oldatával. Kationogén felületaktív anyagokhoz anionos, anionogénekhez kationos színezéket kell használni. A titrálást legcélszerűbb sötétben végezni, úgy, hogy a titrált oldat vékony rétegére keskeny éles fénysugarat bocsátunk. A módszer reprodukálhatósága 2—3%-on belül van.

A színezékkomplexeken alapuló módszereknél kihasznált másik folyamatot — az ammónium-vegyületekkel való reakciót — alkalmazza *Ullmann*, *Thoma* és *Dörflinger* [102] eljárása. Eszerint zsíralkohol-szulfát oldatát titráljuk Rivanol (etoxi-diamino-akridinium-laktát) oldatával. Az egyenértékpont elérését a habzás megszűnése és a reakciótermék flokulálása jelzi. A módszer előnye szelektivitása: csak nagy szénatomszámú szulfátoknál alkalmzaható pl. nátrium-hexadecil-szulfát, nátrium-oktadecil-szulfát esetében, de pl. nátrium-dodecil-szulfátnál már nem kapunk éles végpontot.

Bizonyos mértékig ide sorolható *Praeger* és *Ramos* [87] meglehetősen nehézkes eljárása, akik szerint az anionaktív-anyagot Quartolan-nal [(benzil-dimetil-ammónium) ecetsav-laurilamid kloridja] titráljuk. Indikáláshoz használhatunk brómfenolkéket, ekkor az átcsapás meglehetősen bizonytalan szürkés-ibolyából, ibolyán világoszöldön, majd kékeszöldön át kékbe s ezzel egyidejűleg zavaroso-

dás, majd kiválás kezdődik meg, a szerzők szerint egyenértékpontnak legcélszerűbb a kiválás megkezdődését tekinteni. Másik indikálási módszer amit e szerzők javasolnak az, hogy a meghatározandó felületaktív anyag oldatához kevés szudánvörössel színezett triklór-etilént és brómfenolkéket adunk erős keveréssel a triklór-etilén egy részét emulgeáljuk, majd a Quatrolan-oldattal titrálunk. Ha az oldat színe rózsaszínből kékbe vált át, már közel van az egyenértékpont, aminek elérését piros triklór-etilén cseppek kiválásáról ismerjük fel. A triklór-etilén kiválását a titráló lombik alatt elhelyezett tükörben észleljük. Ez utóbbi módszer az előzőnél ugyan pontosabb eredményeket szolgáltat, de meglehetősen nehézkesnek mondható, relatív hibája ±1,8%.

p-Toluidinnel képzett vegyületeken alapuló módszerek

Régóta ismeretes, hogy szerves szulfonsavak és kénsav-félészterek egyes aromás aminokkal jól definiált vegyületeket adnak [78, 97], melyek rendszerint vízben oldhatatlanok. Ezek mennyiségi meghatározás céljára való felhasználása úgy történik, hogy a szulfonált termék vizes oldatából megfelelő aminnal (p-toluidin a legelterjedtebb) lecsapjuk a csapadékot, ezt valamely szerves oldószerben feloldjuk és a kiszorításos titrálás elve alapján az így elkülönített szulfonsav (ill. kénsav-félészter)-amin vegyületet valamely erős bázissal megtitráljuk.

A módszer alapjait *Marron* és *Schifferli* [75] dolgozták ki. Szerintük oldószerként szén-tetrakloridot célszerű használni. Az acidimetriás titrálást *m*-krezolvörös indikátor mellett végzik. A módszer pontossága ±0,25%-on belül van.

Marron és *Schifferli* módszerét számos szerző módosította többé-kevésbé. Az oldószert illetően *Stüpel* és *Segesser* [96] megállapították, hogy míg szulfonált alkil- és alkil-aril származékokhoz szén-tetraklorid, addig zsíralkohol-szulfátoknál etiléter a legalkalmasabb. Más szerzők általában szén-tetrakloridot használnak [85, 112, 113, 115]. Az acidimetriás titráláshoz használt alkáliát (KOH, vagy NaOH) vízben vagy etilalkoholban szokás oldani, indikátorként a *m*-krezolvörösön kívül timolszulfo-naftalin [115] is használatos. Az acidimetriás meghatározást általában 0,1 *n* méretben szokásos elvégezni.

A vonatkozó magyar szabványok [23, 132, 133] e módszernek az etiléteres kirázással kombinált válfaját alkalmazzák, ami üzemi laboratóriumokban biztonsági szempontból meglehetősen kényelmetlen és a *p*-toluidines módszerek közül is csak zsíralkohol-szulfátok esetében indokolt. E szabványok — mint ezt a jelen összefoglalásban igyekszünk kimutatni — az adott analitikai probléma jelenlegi állása mellett már elavultnak tekinthetők, még az esetben is, ha a mérést mindenképpen klasszikus — és nem műszeres — úton kívánjuk megoldani.

A *p*-toluidines módszerhez igen hasonló *Harada* és *Kimura* [35, 36] eljárása, amely szerint aromás aminként *p*-toluidin helyett 4-amino-4'-klórbifenilt használunk.

Egy másik — ugyancsak *p*-toluidin só képződésén alapuló — eljárást [77] a műszeres meghatározási módszerek között fogunk ismertetni.

Komplexometriás eljárások

Harada és *Kimura* [31, 32, 34] dolgoztak ki módszert, amely azon alapszik, hogy szerves szulfonsavak vagy kénsav-félészterek Ba-sóját készítik el, majd ezt kipreparálva a Ba-tartalmat etiléndiamin-tetraecetsav-dinátriummal (Komplexon III., Selecton B_2) Eriokrómfekete T indikátor jelenlétében megtitrálják. A meghatározást 30% *i*-propilalkoholt tartalmazó vizes közegben célszerű elvégezni. Indikátorként *o*-krezolftalein-bisz (metilimino)diacetát, Naftol Green B és trietalaurin is alkalmas [32]. A meghatározás elvégezhető dietilén-triamin-pentaecetsavval mint komplexképző titráló szerrel is, *o*-krezolftalein-bisz(metilimino)diacetát indikátor mellett, 50%-os *i*-propilalkoholos közegben [34].

A komplexometriás Ba-meghatározás alkilszulfátok analízisénél felhasználható olymódon, hogy a Ba-meghatározás közvetítésével meghatározzuk a termék szulfát-ion tartalmát, majd lúgos hidrolizisnek vetjük alá az észtert és újbóli szulfátmeghatározás alapján az észterben kötött szulfát-ion határozható meg [32]. E módszernek aktívanyag meghatározás szempontjából hátránya az, hogy nem szelektív, a szénlánc hosszúságát illetően.

Igen jó komplexometriás eljárást dolgozott ki *Renault* és *Gautier* [29, 89]. A meghatározás azon alapul, hogy erősen ammóniás közegben (4—10 m) a nikkel(II)ionok tetramin-komplexe reakcióba lép a jelenlevő nagyobb szénatomszámú szulfonsavakkal, illetve kénsav-félészterekkel és $[Ni(NH_4)_4(ROSO_3)_2]$ összetételű vegyületet alkot, amely vízben (pl. $R=C_nH_{2n+1}$; $n\geqq 10$ esetben) gyakorlatilag oldhatatlan. A csapadék leszűrése után a nikkel(II)-ionok feleslege murexid indikátor jelenlétében etiléndiamin-tetraecetsav-dinátriummal meghatározható és így a felületaktív anyaggal képzett csapadékhoz elfogyott nikkel(II)ionok mennyisége kiszámítható. Sikerült igazolni, hogy a csapadék sztöchiometrikus összetételű és így a fogyott Ni mennyiségén keresztül — a termék átlag-molsúlyának ismeretében — az aktívanyag tartalom kiszámítható. A képződött csadapék összegyűjtése, kiszárítása és mérése a módszer súlyszerinti megoldására ad lehetőséget és a komplexomertiás titrálás eredményével összevetve pedig az átlag-molsúly meghatározására. A módszer hibája a szénatomszám függvénye (a csapadék oldékonysága $n<10$ esetben már igen jelentős) $n=10$—12 esetben 1,3 százalékon, $n>12$ esetben 1%-on belül van. Ez a tény viszont éppen a módszer szelektivitását és aktivanyag-tartalom meghatározására való alkalmasságát eredményezi [15]. A súlyszerinti meghatározás hibája ennél természetesen kisebb. A térfogatos módszer igen alkalmas aktívanyag meghatározására, vizes közegben, az indikátor éles színátcsapása, gyorsasága és pontossága miatt. A súlyszerinti megoldás — bár pontosabb — de csak átlag-molsúly meghatározásra ajánlható, mivel igen lassú. *Renault* és *Gautier* vizsgálatai szerint ugyanis

a csapadék hőállósága nem túl nagy, csak 85°C-ig, tekinthető viszonylag állandónak, a kiszárításnál pedig nem célszerű 35°C fölé menni. Ez tartós szárítást tesz szükségessé.

Acidi-alkalimetriás módszerek

Néhány szerző az aktívanyag meghatározás problémáját acidi-alkalimetriás módszerekre vezette vissza. (Ilyen módszereknek tekinthetők egyébként alapjában véve a már tárgyalt *p*-toluidines eljárások.) A probléma két másik megközelítési lehetőségét itt ismertetjük.

Etienne [26, 27] módszere szerint RSO_3H vagy $ROSO_3H$ típusú termékeket erősen savas (3*n* HCl) közegben etiléterrel extrahálunk, a nem-szulfonált rész eltávolítása végett. A vizes fázis normál lúggal metilnarancs mellett, majd kálium-kromát indikátor jelenlétében ezüst-nitráttal meghatározzuk a kloridion tartalmat. A két titrálás különbségéből a szulfonált termék mennyisége kiszámítható. A módszer alkil-aril-szulfonsav esetében 1%-kal alacsonyabb értéket ad, ennek éteroldhatósága következtében. A módszer hátránya az, hogy nem szelektív a szénatomszám szempontjából.

Egy másik módszer szerint [7, 39, 94] a szulfonált termékek C-S kötését nátrium-hidroxiddal hevítve bontjuk el, a keletkezett szulfitot hidrogénperoxiddal szulfáttá oxidáljuk, majd a mintát 500—550°C-on izzítjuk. Az izzítási maradékot titráljuk kénsavval (lúgfölösleg visszamérése). A módszer hátránya — mint az előzőé is —, hogy a rövid szénláncú vegyületeket is méri, így nem pontosan az aktívanyag tartalmat adja meg.

Fizikai és fizikai-kémiai módszerek

Az előzőekben ismertetett klasszikus analitikai módszereken kívül kidolgoztak a probléma megközelítésére számos fizikai és fizikai-kémiai módszert is. Ezeket az eljárásokat az előzőektől némileg eltérően nem a mérés alapjául szolgáló kémiai folyamat, hanem az alkalmazott mérési elv szerint csoportosítva foglaljuk össze. (E csoportosítás ugyanis — nézetünk szerint — az anyag gyakorlati szempontjából való áttekintésére alkalmasabb.)

Felületi feszültség mérésén alapuló módszerek

Mint erre a már bevezetőben utaltunk a szóbanforgó vegyületcsoportok — gyakorlati szempontból — leglényegesebb sajátsága, hogy igen nagy mértékben megváltoztatják oldószerük felületi feszültségét, a felületi rétegben való rendeződési képességük [5, 21, 28, 61, 76] következtében. Ez a hatás nagymértékben függ az oldott felületaktív anyag koncentrációjától. Ennek alapján lehetőség van arra, hogy megfelelő módszerekkel mérve az oldat felületi feszültségét, kalibrációs diagram alapján a felületaktív anyag koncentrációjára — tehát az aktívanyag tartalomra — következtessünk.

A legelterjedtebb ilyen módszer a sztalagmometriás felületi feszültség meghatározáson [28, 37, 68, 71—73] alapszik. A módszer elve az, hogy megfelelően konstruált kapillárisból csepegtetjük ki a felületaktív anyag oldatát és mérjük az adott számú csepp lehullásához szükséges időt. Mivel egy csepp átlagos élettartama, állandó, vagy mindig ugyanazon függvény szerint változó, hidrosztatikus nyomás, állandó hőmérséklet és azonos készülék esetében, csak a felületi feszültségtől függ, így ez a módszer alkalmas a felületi feszültség meghatározására.

Más szerzők [1] e célra más módszereket használtak, így a kapilláris emelkedés mérését, vagy gyűrűtenzitométert [42]. E módszerek előnye, hogy szelektívek, hiszen éppen a felületi feszültségben okozott változás az, amelynek alapján meghatározták, hogy mely vegyületek tekinthetők „aktívanyagnak". Kivitelezésük gyors, de nem nagyon pontosak, így gyors tájékozódó vizsgálatok elvégzésére alkalmasak.

Adszorpciós módszerek

Alkil-szulfátok igen jól elválaszthatók és meghatározhatók papírkromatográfiás módszerrel, felszálló papírkromatográfiás technikát alkalmazva [60]. Oldószerként 15% etanolt tartalmazó víz, futtatószerként 40% etanolt tartalmazó víz alkalmazható. A kromatogramot Pinacryptol Yellow vizes oldatával bepermetezve ultraibolya megvilágítás mellett értékeljük.

Számos különböző oldószert és adszorbenst alkalmazva eluciós kromatográfiás meghatározás is elvégezhető [92]. A kromatogramot folyamatos mérésre módosított Abbé-refraktométerrel vesszük fel, kihasználva azt a jelenséget, hogy a felületaktív anyagok az oldószer törésmutatóját befolyásolják.

Itt említünk meg egy ioncserélő gyanta alkalmazásán alapuló módszert [30], amely kiválóan alkalmas a szulfonált termékek „le nem szulfonált" részének elválasztására, ez ugyanis megfelelő gyanta esetén oldószerrel együtt változatlanul áthalad az oszlopon, a szulfonált rész pedig megkötődik. A megkötött rész eluálásával a szulfonált rész és ennek egyes frakciói is meghatározhatók. A módszer hibája ~5%, ami elég tetemes, de nagy előnye szelektivitása. Mint említettük preparatív célokra is alkalmas.

Kiváló eredménnyel használható az előzőekben már említett gázkromatográfiás módszer [59, 98], amely folyamatos üzemi ellenőrzést és automatizálást is lehetővé tesz.

Kolorimetriás módszerek

Felhasználva a szulfonált termékek színes vegyületekkel való reakcióit, számos módszert dolgoztak ki az aktívanyag-tartalom kolorimetriás meghatározására.

Jones [53] dolgozta ki az első ilyen jellegű aktívanyag meghatározást, amely azon alapszik, hogy a szulfonált termék metilénkékkel komplexet képez. Enyhén savas közegben feleslegben metilénkék vizes oldatát adják a meghatározandó anyaghoz, majd a metilénkék el nem reagált részét kloroformmal extrahálják és 652 mμ-nál a szerves fázis metilinkék-tartalmát kolorimetriásan meghatározzák.

Ebből a felületaktív anyagra fogyott metilinkék mennyisége kiszámítható. E módszernek számos változatát dolgozták ki, részben lényegtelenebb módosításokkal [22, 26, 70, 100], részben más színezékek pl. brómfenolkék [13], eozin, eritrozin [44], toluidinkék [45], rozanilin és pararozanilin [58] felhasználásával. Oldószerként általában kloroformot használnak [13, 22, 26, 44, 45, 53, 70], a rozanilines, illetve pararozanilines módszernél kloroform és etil-acetát 1:1 arányú elegyét [58]. A meghatározások igen pontosak, így pl. a rozanilines módszer hibahatára $5 \cdot 10^{-6}$ m alkil-szulfát-oldat meghatározásánál sem haladja meg a 2%-ot.

Bármely hosszú szénláncú szulfát vagy szulfonát meghatározható *Powell* és *Taylor* [86] módszere szerint, akik azt a jelenséget használták ki, hogy e vegyületek befolyásolják vas-(II)-ionok α,α'-bipiridillel, illetve orto-fenantrolinnal, valamint króm-(VII) difenil-karbaziddal alkotott komplexének víz és kloroform közötti megoszlási egyensúlyát. A szerves fázis komplex tartalmának mérése révén következtethetünk a vizes fázis felületaktívanyag-koncentrációjára.

Egy másik közvetett módszer [99] kihasználja, hogy hosszabb szénláncú alkil-szulfátok gátolják keményítő és valamely nem-ionos felületaktív anyag (pl. poli-oxietilén) reakcióját. A felületaktív anyag oldatát keményítő és a nem ionos ágens oldatával elegyítik, majd ehhez az elegyhez KI_3-oldatot adnak. A jód a szabad keményítővel kék szín képződése közben reagál és ennek kolorimetriás (610 mμ) meghatározása alapján következtetnek az oldatban jelen volt felületaktív anyag mennyiségére.

Hasonlóan eléggé bonyolult *House* és *Darragh* [48] eljárása, akik alkil-szulfátok szervesen kötött kéntartalmát olymódon határozzák meg, hogy az észter hidrolizise után fölöslegben báriumkloridot adnak az oldathoz, majd a bárium-ion feleslegét határozzák meg kálium-rodizonát jelenlétében 550 mμ-nál kolorimetriásan.

A kolorimetriás módszerek nagy előnye, hogy gyorsak, eléggé pontosak és a legutóbb említett [48] kivételével eléggé szelektívek is. Itt említünk meg két másik fényelnyelés-mérésen alapuló módszert is:

Lambert [63] hasonló módon jár el, mint a klasszikus eljárásoknál említett zavarosság-észlelésen alapuló módszer [102], azzal a különbséggel, hogy az oldat fényáteresztőképességét fotocellával műszeresen regisztrálja.

Wickbold [114] kationogén felületaktív anyagot (cetil-piridinium-kloridot) használ titrálószerül és a zavarosodást titráló koloriméterrel [65] észleli. Az egyenértékpont a fényelnyelési maximumnál van, a titrálószer fölöslegétől aggregáció következtében az oldat gyorsan kitisztul. A meghatározás hibája ±0,2%.

E két módszer gyorsasága és pontossága, a meghatározások nyilvánvaló szelektivitásával együtt igen alkalmas aktívanyag meghatározási módszerré teszi őket.

Rövidebb szénláncú kénsav-félészterek és arilszulfátok infravörös- és Raman-spektrumának értékelésére is történtek kisérletek [11, 12, 91], melyeknek alapján úgy látszik, hogy ezekben a hullámhossz-tartományokban is ki lehetne dolgozni alkalmas és igen szelektív analitikai eljárásokat.

Elektrokémiai módszerek

E felületaktív anyagok meghatározására számos elektrokémiai lehetőség van, melyek közül eddig a polarográfiát aknázták csak ki alaposabban.

Vezetőképesség mérésén alapszik *Niewiadomski, Zwierzykowski* és *Ploszinski* [77] eljárása, amely szerint a meghatározást úgy végezzük, hogy valamely szulfonsav pl. hexadecil-benzolszulfonsav, di-izo-butil-naftalin-szulfonsav, valamely szekunder alkil-szulfonsav vizes oldatát orto-toluidinnel titráljuk meg és közben ellenőrizzük a vezetőképességet. A módszer eléggé gyors, szelektív és szervetlen anyagok jelenléte nem zavarja.

Polarográfiás módszert sokat dolgoztak ki felületaktív anyag meghatározására, de egy kivételével — amely szulfonsav-észterek redukciós hullámát használja fel [74] — valamennyi közvetett módszer.

A klasszikus analitikai módszerek között tárgyalt eljárások némelyike kiegészíthető polarográfiás meghatározással, pl. a *Renault* és *Gautier*-féle módszernél a nikkel polarográfiás visszamérésével [80], vagy színezék-komplex esetén a színezékfölösleg (pl. metilinkék) polarográfiás meghatározása révén [80].

Más szerzők a felületaktív anyagoknak a higanycsepp felületén végbemenő adszorpcióját és ennek következtében elektroinaktív felületaktív anyagoknak más, elektroaktív anyagok maximumára, illetve hullámára gyakorolt hatását használják fel [49, 81, 82, 93, 101, 104, 119].

Nekal BX, Hungekal BXA (butil-naftalinszulfonsavak) típusú termékek meghatározására jó, és elég érzékeny eljárást szolgáltat *Thiesse* és *Bellon* [101], valamint *Pasciak* [81] módszere, amely e termékek aktívanyag-tartalmának az oxigén maximumra gyakorolt leszorító hatását használja fel mérésre.

Péter és munkatársai [82] szerint zsíralkohol-szulfátok aktívanyag tartalma határozható meg jó eredménnyel aromás nitrovegyületek hullámára gyakorolt hatásuk alapján. A zsíralkohol-szulfátok a nitrocsoport redukciós hullámát részben negatívabb potenciálra tolják el. Az eltolódott hullámrész nagysága, valamint bizonyos mértékig félhullámpotenciálja is függ a koncentrációtól. Így megfelelő kalibrációs görbe felvétele révén a szulfonált termék koncentrációja meghatározható.

A váltóáramú oszcillopolarográfia dE/dt—E görbéi igen alkalmasak alkil-szulfátok, aril- és alkil-aril-szulfátok meghatározására [54, 79, 83, 84]. E vegyületek a higanycsepp felületén lejátszódó adszorpciójuk révén, illetve deszorpciójuk következtében a dE/dt—E diagramon jól definiált kapacitív bevágást okoznak, ennek mélysége az aktívanyag koncentrációjával bizonyos határokon belül lineárisan változik és ebben a tartományban gyors és eléggé érzékeny koncentrációmérést tesz lehetővé.

Felhasználhatók az adszorbeálódó anyag koncentrációjának meghatározására a differenciálka-

pacitás görbéi is, melyeket pl. oktil-, decil- és dodecil-szulfát esetében *Eda* [21] tanulmányozott. Csepegő higany elektródot használva, a méréseket 1kHz frekvencián végezve a katódos görbén egy hullámot, az anódos görbén egy csúcsot kapott, melyeknek eredetét az adszorpcióval hozza kapcsolatba. *Jehring* [54—57] a *Breyer*-féle váltóáramú polarográfiát használta fel legutóbb felületaktív anyagok vizsgálatára.

A közvetett — adszorpción alapuló — polarográfiás, valamint az oszcillopolarográfiás módszerek nagy előnye ezek gyorsasága — különösen az utóbbiak esetében — feltehetően eléggé szelektívek is, de erről, valamint pontosságukról nem ismeretesek pontos adatok, így a módszerek hibáját csak a polarográfiás eljárások szokásos 1—5%-os hibájával jellemezhetjük.

A használatos eljárások értékelése

A fent bemutatott eljárásokkal szemben — mint ezt a dolgozat bevezetésében is említettük — tulajdonképpen három követelményt támasztunk: a szelektivitást, a pontosságot és a gyorsaságot, melyek a feladat természetéből és az üzemi körülményekből következnek.

A probléma jelenlegi állásánál nem mondhatjuk, hogy a felsorolt eljárások bármelyike is mindhárom követelménynek megfelel, de egy-egy követelmény szempontjából már találhatunk optimális eljárásokat.

A *szelektivitás* szempontját véve szemügyre, úgy találjuk, hogy a módszerek nagy többsége ennek a követelménynek felel meg a legkevésbé, mivel a meghatározások alapjául felhasznált kémiai és fizikai-kémiai sajátságok az egyes homológ sorokban (pl. $C_nH_{2n+1}SO_3H$ szulfátok) nem mutatnak ugrásszerű változást az ipari gyakorlatban használatos homológ-tagok környezetében. A kérdés mai állása mellett a gázkromatográfiás [59, 98] vizsgálattal kombinált aktívanyag-tartalom meghatározások valamint a papírkromatográfiás módszerek [60, 92] azok, melyek e követelménynek teljes mértékben megfelelnek. A gyakorlati szempontból támasztott igényeket azonban a fent említett valamennyi eljárás kielégíti.

A *pontosság* követelményének leginkább a súlyméréssel is kiértékelhető módszerek [29, 31, 32, 34, 89] felelnek meg ezek hosszadalmassága azonban, különösen olyan esetben, mikor a mérendő csapadék hőérzékeny [29, 89], üzemi viszonylatban előnytelen.

A *gyorsaság* követelményének elsősorban a fizikai — kémiai módszerek felelnek meg. Ezek alkalmazási területe elsősorban az üzemi gyártásközi ellenőrzés, ahol igen gyors, tájékozódó jellegű eredményekre van szükség. Erre a célra leginkább néhány elektrokémiai módszer [21, 54—57, 82, 84] mondható különösen alkalmasnak.

Az eljárások általában kompromisszumot igyekeznek teremteni a fent említett három kívánság kielégítése között. Ilyen szempontból meglehetősen jónak mondhatók a szinezékkomplex képződésén alapuló módszerek, különösen a kolorimetriás kiértékelésű megoldások [13, 22, 26, 44, 45, 53, 58, 70, 100]. Igen szerencsés kompromisszumot teremt *Gautier* és *Renault* [29, 89] módszerének titrimetriás változata, a módszer műszeres kiértékelése használhatóságát még javítja.

Összefoglalóul megállapítható, hogy az egyes, szulfonálás útján előállított anionaktív felületaktív termékek aktívanyagmeghatározása, bár eléggé problematikus feladat, de meglehetős alaposan kikutatott terület is. Mindazonáltal legyen szabad két megjegyzést fűznünk az elmondottakhoz.

A hazai szabványok és üzemi MEO-módszerek a kérdés jelenlegi állásánál nem ütik meg a nemzetközi színvonalat, így szükségesnek látszik korszerűbb módszerek bevezetése.

Itt kívánjuk még felhívni a figyelmet arra, hogy egyes módszereknél — különösen a legkorszerűbb (műszeres) kivitelűeknél — nincsen eléggé bizonyítva az eljárások kellő szelektivitása, amely pedig a megfelelő aktívanyagmeghatározási eljárások egyik fő követelménye. E tanulmánysorozat keretében éppen ezért később ez utóbbi problémát is igyekszünk kissé közelebbről megvizsgálni.

A szerző kötelességének tartja, hogy köszönetet mondjon *Horváth Lajosné* vegyészmérnökhallgatónak az irodalmi adatok gyűjtésében nyújtott értékes segítségért.

IRODALOM

[1] *Ashton, A. B.—Stead, N. J.:* Metallurgia *32*, 53 (1945).
[2] *Barr, T.—Oliver, J.—Stubbings, W. V.:* J. Soc. Chem. Ind. (London) *67*, 45 (1948).
[3] *Bergeron, J.—Derenemesnil, R.—Ripert, J.—Monier, G.:* Bull. mens. inform. ITERG *4*, 118 (1950)
[4] *Bert, P.:* Congr. mondial detergence et prods. tensioactifs ler, Paris, 1954, *1*, 185 (Publ. 1956).
[5] *Betts, J. J.—Pethica, B. A.:* Trans. Faraday Soc. *56*, 1515 (1960).
[6] *Blümel, G.:* Chem. Techn. (Berlin) *12*, 545 (1960).
[7] British Pharmacy *(1948)*, 473.
[8] *Burton, D.—Robertshaw, G. R.—Pearson, C. H.:* J. Soc. Leather Trades' Chemists *40*, 248 (1956).
[9] *Carkhuff, E. D.—Boyd, W. F.:* J. Am. Pharm. Assoc. *43*, 240 (1954).
[10] *Ceamis, M.—Kiritescu, A.:* Rev. Chim. (Bukuresti) *7*, 56 (1956).
[11] *Chiara, G.:* Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) *6*, 114 (1958).
[12] *Chiara, G.:* Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) *6*, 988 (1958).
[13] *Chung, H.-Ch.—Chou, T.-T.:* Hua Hsüeh Shih Chieh *13*, 128 (1958).
[14] *Crockett, R. H.:* J. Soc. Cosmetic Chemists *6*, 124 (1955).
[15] *Desseigne, G.—Mathieu, M.:* Memorial services chim. Etat (Paris) *31*, 347 (1944).
[16] *Dolezil, M.—Bulandr, J.:* Chem. listy *51*, 255 (1957).
[17] *Dolezil, M.—Bulandr, J.:* Coll. Czechoslov. Chem. Communs. *24*, 70 (1959).
[18] *Dolezil, M.:* Coll. Czechoslov. Chem. Communs. *22*, 396 (1957).
[19] *Dolezil, M.:* Chem. listy *50*, 1588 (1956).
[20] *Duperray, J. N.:* Bull. mens. inform. ITERG *7*, 325 (1953).
[21] *Eda, K.:* Nippon Kagaku Zasshi *81*, 689 (1960).
[22] *Edwards, G. R.—Evers, W. E.—Mansfield, W. W.:* Analyst *77*, 205 (1952).
[23] Egyesült Vegyiművek. Háziszabvány, Budapest, 1952.
[24] *Epton, S. R.:* Nature *160*, 795 (1947).
[25] *Epton, S. R.:* Trans. Faraday Soc. *44*, 226 (1948).
[26] *Etienne, H.:* Ind. chim. belge *17*, 373 (1952).

[27] *Etienne, H.:* Bull. centre belge etude et document. eaux (Liege) No. *16*, 128 (1952).
[28] *Frotschner, H.:* Chemie und physikalische Chemie der Textilhilfsmittel, VEB Verlag Technik, Berlin, 1955.
[29] *Gautier, J. A.—Renault, J.:* Chim. anal. *39*, 189 (1957).
[30] *Ginn, M. E.—Church, C. L.:* Anal. Chem. *31*, 551 (1959).
[31] *Harada, T.—Kimura, W.:* Yukagaku *7*, 77 (1958).
[32] *Harada, T.—Kimura, W.:* Yukagaku *7*, 142 (1958).
[33] *Harada, T.—Kimura, W.:* Yukagaku *7*, 149 (1958).
[34] *Harada, T.—Kimura, W.:* Yukagaku *7*, 195 (1958).
[35] *Harada, T.—Kimura, W.:* Yukagaku *7*, 200 (1958).
[36] *Harada, T.—Kimura, W.:* Yukagaku *7*, 345 1958).
[37] *Harmon, J. P.:* Bur. Mines (USA) inform. Circ. No. 7351 (1946).
[38] *Harris, J. C.:* Chem. Abstr. *52*, 15098h (1958).
[39] *Hart, R.:* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *3*, 413 (1953).
[40] *Hartley, G. S.—Runnicles, D. F.:* Proc. Roy. Soc. (London) *A 168*, 420 (1938).
[41] *Hempel, H.—Hintermaier, A.:* Fette und Seifen *57*, 185 (1955). Henkel CIE G. M. b. H., Belga Szabadalom 451.242 (1943. júl.).
[42] *Hettche, H. O.:* Vom Wasser *20*, 137 (1953).
[43] *Hintermaier, A.:* Angew. Chem. *A 60*, 158 (1948).
[44] *Hoki, M.—Iwayama, Y.:* Yakugaku Zasshi *79*, 522 (1959).
[45] *Hoki, M.—Iwayama, Y.:* Yakugaku Zasshi *79*, 526 (1959).
[46] *Holness, H.—Stone, W. R.:* Nature *176*, 604 (1955).
[47] *Holness, H.—Stone, W. R.:* Analyst *82*, 166 (1957).
[48] *House, R., Darragh, J. L.:* Anal. Chem. *26*, 1492 (1954).
[49] *Hubbard, H. M.—Reynolds, C. A.:* J. Amer. Chem. Soc. *76*, 4300 (1954).
[50] *Izava, Y.—Kimura, W.:* Yukagaku *9*, 69 (1960).
[51] *Izava, Y.—Kimura, W.:* Yukagaku *9*, 124 (1960).
[52] *Izava, Y.—Kimura, W.:* Yukagaku *9*, 296 (1960).
[53] *Jones, J. H.:* J. Assoc. Offical Agr. Chem. *28*, 398 (1954).
[54] *Jehring, H.:* Chem. zvesti *18*, 313 (1964).
[55] *Jehring, H.:* Z. physik. Chem. *225*, 116 (1964).
[56] *Jehring, H.:* Z. physik. Chem. *226*, 59 (1964).
[57] *Jehring, H.:* Abh. d. DAW zu Berlin, *(1964)*, 472.
[58] *Karush, F.—Sonenberg, M.:* Anal. Chem. *22*, 175 (1950).
[59] *Kirkland, J. J.:* Anal. Chem. *32*, 1388 (1960).
[60] *Klevens, H. B.:* Anal. Chem. *22*, 1141 (1950).
[61] *Kondo, T.—Meguro, K.—Sukigara, S.:* Yukagaku *9*, 63 (1960).
[62] *Kortland, C.—Dammers, H. F.:* J. Am. Oil Chemists' Soc. *32*, 58 (1955).
[63] *Lambert, J. M.:* J. Colloid Sci. *2*, 479 (1947).
[64] *Láng B.—Tolnay L.:* Gyógyszerészet *5*, 414 (1961).
[65] *Lange, B.:* Fa. Berlin—Zehlendorg, NDK.
[66] *Lewis, G. R.—Herndon, L. K.:* Sewage and Ind. Wastes *24*, 1456 (1952).
[67] *Lewis, G. R.:* Dissertation Abstr. *18*, 982 (1958).
[68] *Lindner, K.:* Fette und Seife *52*, 613 (1950).
[69] *Linsenmeyer, K.:* Melliand Textilber. *21*, 468 (1940).
[70] *Longwell, J.—Maniece, W. D.:* Analyst *80*, 167 (1955).
[71] *Lottermoser, A.—Stoll, F.:* Kolloid-Z. *63*, 49 (1933).
[72] *Lőrinc, A.—Péter, F.—Palkó, I.:* Magyar Kém. Folyóirat *69*, 473 (1963).
[73] *Lőrinc, A.—Péter, F.—Palkó, I.:* Magyar Textiltechnika *15*, 252 (1963).
[74] *Marjanovszkij, Sz. G.—Nejman, M. B.:* Dokl. Akad Nauk. SzSzSzR. *87*, 805 (1952).
[75] *Marron, T. U.—Schifferli, J.:* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *18*, 49 (1946).
[76] *Matalon, R.:* J. Soc. Cosmetic Chemists *2*, 122 (1951).
[77] *Niewiadomski, H.—Zwierzykowski, K.—Ploszinski, M.:* Chem. Anal. (Warszawa) *4*, 995 (1959).
[78] *Norton, T. H.—Westenhoff, J. W.:* Am. Chem. J. *10*, 1929 (1888).
[79] *Pályi, Gy.—Péter, F.:* Magyar Textiltechnika *14*, 277 (1962).
[80] *Pályi, Gy.:* Magyar Kém. Folyóirat, sajtó alatt.
[81] *Pasciák, J.:* Előadás. Die Polarographie in der Chemotherapie, Biochemie u. Biologie. Szimpozium, Jena, 1962. szept. 13—15.
[82] *Péter, F.—Palkó, I.—Lőrinc, A.:* Magyar Kém. Folyóirat *69*, 255 (1963).
[83] *Péter, F.—Pályi, Gy.:* Magyar Textiltechnika *14*, 294 (1962).
[84] *Péter, F.—Pályi, Gy.:* Textil—Praxis *20*, 831 (1965).
[85] *Podsibjakina, K. D.:* Teksztil. Prom. *21*, No. 3. 63 (1961).
[86] *Powell, R.—Taylor, C. G.:* Chemistry and Industry *(1954)*, 726.
[87] *Praeger, K.—Ramos, V.:* Olaj, Szappan, Kozmetika *13*, 21 (1964).
[88] *Reid, V. W.—Alston, T.—Young, B. W.:* Analyst *80*, 682 (1955).
[89] *Renault, J.—Gautier, J. A.:* Bull. soc. chim. France *(1957)*, 208.
[90] *Schwerdtner, H.:* Chem. Techn. (Berlin) *2*, 361 (1950).
[91] *Simon, A.—Kriegsmann, H.:* Chem. Ber. *89*, 1718 (1956).
[92] *Spengler, G.—Wöllner, E.:* Fette und Seifen, Ausstrichmittel *56*, 775 (1954).
[93] *Stackelberg, M. von—Schütz, H.:* Kolloid-Z. *105*, 20 (1943).
[94] *Stehlik, A.—Novarik, B.:* Cekoslov. Kozarstvi *3*, 56 (1953).
[95] *Stillman, R. C.:* Chem. Abstr. *52*, 15098h (1958).
[96] *Stüpel, H.—Segesser, H. von:* Fette und Seifen *53*, 260, 327 (1957).
[97] *Suter, C. M.:* Organic Chemistry of Sulfur. J. Wiley Sons, New York, 1944, p. 384.
[98] *Szepesy, K.:* Gázkromatográfia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
[99] *Takayama, Y.—Kaneki, N.:* Kogyo Kagaku Zasshi *59*, 663 (1956).
[100] *Takayama, Y.:* Kogyo Kagaku Zasshi *60*, 872 (1957).
[101] *Thiesse, X.—Belon, S.:* Compt. rend. *223*, 794 (1946).
[102] *Ullmann, E.—Thoma, K.—Dörflinger, W.:* Deuts. Apoth. Ztg. *100*, No. 2. 33 (1960).
[103] *Van der Hoeve, J. A.:* J. Soc. Dyers and Colourists *70*, 145 (1954).
[104] *Vavruch, I.:* Anal. Chem. *22*, 930 (1950).
[105] *Vodrazka, Z.:* Chem. listy *46*, 208 (1952).
[106] *Walker, G. T.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse *86*, 527 (1960).
[107] *Walker, G. T.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse *86*, 595 (1960).
[108] *Weatherburn, A. S.:* J. Am. Oil Chemists' Soc. *28*, 233 (1951).
[109] *Weber, E.:* Fette und Seifen *52*, 477 (1950).
[110] *Weeks, L. E.—Lewis, J. T.:* J. Am. Oil Chemists' Soc. *37*, 138 (1960).
[111] *Wemelle, R.:* J. Chem. Phys. *53*, 96 (1956).
[112] *Wickbold, R.:* Fette und Seifen *54*, 394 (1952).
[113] *Wickbold, R.:* Fette und Seifen *57*, 164 (1952).
[114] *Wickbold, R.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse *85*, 415 (1959).
[115] *Widaly, N.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse *78*, 143 (1952).
[116] *Wijga, P. W. O.:* Chem. Weekblad *45*, 477 (1949).
[117] *Winnacker, K.—Kühler, L.:* Kémiai technológia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963. II. köt. 230 l.
[118] *Wurzschmitt, B.:* Z. anal. Chem. *130*, 105 (1950).
[119] *Zuman, P.:* Chem. zvesti *8*, 789 (1954).

Szabványok

[120] MSZ 3632—50
[121] MSZ 3633—50
[122] MSZ 3634—50
[123] MSZ 3666—50

[124] MSZ 3629—52
[125] MSZ 361—54
[126] MSZ 19965—55
[127] MSZ 2387—56
[128] MSZ 2554—56
[129] MSZ 2855—56
[130] MSZ 20532—56
[131] MSZ 19813—57
[132] MSZ 19835—57
[133] MSZ 7084—60

РЕЗЮМЕ

В работе дан краткий обзор важнейших методов определения активных веществ в некоторых важных с промышленной точки зрения — по их поверхностно-активным свойствам — алкильных, арильных и алкиларильных сульфоновых кислотах, а также в некоторых алкилсульфатах типа $ROSO_3^-$. Классические методы были сгруппированы по характеру использовавшегося химического процесса, а физические и физико-химические методы — согласно примененному принципу измерения. Автор по возможности старался указать данные по быстроте, точности и селективности отдельных методов.

SUMMARY

A brief survey is given of the more important methods of the determination of major sulphonic acid derivatives and $ROSO_3$-type organic sulphates utilized by industry because of their surface active properties. Classical methods are classified according to the character of the chemical process, and physical or physico-chemical methods according to the underlying principles of measurement. Rapidity, accuracy, and specificity of the methods are considered.

!

Lapunk példányonként megvásárolható:

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz.

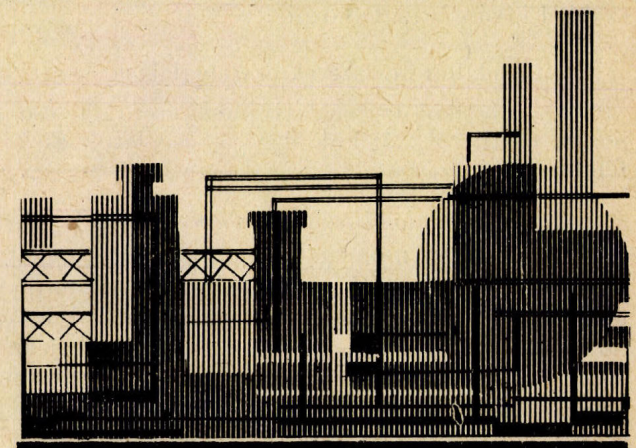
alatti

HÍRLAP-BOLTOKBAN

PEC

FRANCIA MŰSZAKI HÉT
BUDAPESTEN

VEGYIPARI BERENDEZÉSEK
TERVEZÉSE ÉS GYÁRTÁSA



A legnagyobb alkalmazási területű
a leggazdaságosabb
szulfátos,
karbonátos,
foszfátos
KOMPLEX NITROGÉNMŰTRÁGYÁK
GYÁRTÁSI ELJÁRÁSAI
PIGMENTEK
KADMIUM, SZELÉN
festékekhez
és műanyagokhoz
Kiváló minőségek

Potasse et Engrais Chimiques
10 avenue George V 75 Paris 8 Franciao.
359 85 78
Telefon 225 44 46
225 05 11
Távirat ENGCHIM PARIS
Telex Paris 25792

PEC

Adalékolt motorolajok adaléktartalmának meghatározása

NAGYPATAKI GYULA*

A forgalomba kerülő olajok mind nagyobb része adalékolt vagy adalékokat tartalmaz. Az olajokkal szemben támasztott megnövekedett igények miatt kell az adalékokat alkalmazni és azt a tényt, hogy keresettek a piacon, mutatja az elmúlt 30 évben szabadalmaztatott, gyártott és forgalomba hozott adalékok nagy száma. Az adalékok elterjedésével párhuzamosan felmerült az adalékok olajokban történő kimutatásának és meghatározásának szükségessége.

A motorolaj-adalékok között jelentőségben és mennyiségileg egyaránt a viszkozitási index növelők, az oxidációgátlók és a detergens hatású adalékok állnak az élen, közleményemben ezért csak ezekkel kívánok foglalkozni.

Irodalmi módszerek összefoglalása

Az adalékok vizsgálati módszerei két csoportra oszthatók: 1. különleges vizsgálatok és 2. fémmeghatározások.

Különleges vizsgálatok

1953-ban *Emil Poti* és munkatársai [1] tollából jelent meg közlemény a 4-metil-2,6-di-terc.-butilfenol infravörös abszorpcióval történő meghatározásáról. *W. S. Levine* és *W. A. Marshall* [2] az adalékot, esetükben a fenil-naftil-amint diazoltált *p*-nitro-anilinnal reagáltatták és a keletkezett kék ibolya színeződést fotométerrel mérték. Ugyancsak fenil-naftil-amint határozott meg *Nicholas Feldman* [3]. Az adalékot extrahálással különítette el, majd ciklo-hexános oldatban mérte az amin abszorbcióját 338 mμ-nál. Mások, mint pl. *R. B. Delves* [4] a papírkromatográfia segítségével határozta meg az ilyen és ehhez hasonló adalékok mennyiségét. *S. W. Nicksic* és *S. H. Judd* [5] a dioktil-difenil-amin meghatározására dolgozott ki megfelelő módszert. Ez a vizsgálat a furfurollal történő rakción és a keletkezett komplex vegyület kolorimetriás meghatározásán alapszik. A ditio-foszfátok azonosítása a vékonyréteg kromatográfiával lehetséges [6], a mennyiségi meghatározásukat pedig *P. R. Elsa Lewkowitsch* [7] dolgozta ki.

A viszkozitási indexet növelő polimerek meghatározásával többek között *Groszek* [8] foglalkozott. Az adalékot kromatográfiásan különítette el az olajtól és határozta meg mennyiségüket. Vizsgálatait 10 000-nél nagyobb molekulasúlyú polimerekkel végezte és megállapította, hogy az eluálószerként használt *n*-heptán első részlete tartalmazza az adalékot. Magyarországon a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet [9] foglalkozott metakrilátok oszlopkromatográfiás meghatározásával és azt infravörös spektrometriás mérésekkel bővítette.

* Komáromi Kőolajipari Vállalat

Fémmeghatározások

Adalékként általában savak fémsóit használják, ezért lehetséges az adalék meghatározását a jellemző fém meghatározására visszavezetni. A legfontosabb szóba kerülő fémek: a bárium, a kalcium és a cink. Ebbe a csoportba sorolható a nem fém, de sok adalékra jellemző foszfor. Ezek a módszerek általános jellegüknél fogva igen elterjedtek, nem egy közülük szabványosítva van.

A legpontosabb eljárások közé a súlyszerinti módszerek számítanak. Leginkább ezek a módszerek vannak szabványosítva is. A szovjet GOSZT 7187—58 szerint az olajból a báriumtartalmat az olaj elfüstölése után bárium-szulfát alakjában kell meghatározni. Az amerikai ASTM D 1091—57 a foszfort kénsav, salétromsav és hidrogén-peroxid elegyében történő feltárása után magnézium-ammónium-foszfát alakjában méri. Az angol IP 110/60 szabvány szerint hamvasztás vagy perklórsavas feltárás után a báriumot szulfát formájában célszerű meghatározni. Ugyancsak súlyszerinti módszert használ az IP 117/53 a cink meghatározására: a cinket cink-ammónium-foszfát vagy cink-hidroxi-kinolát alakjában méri.

Igen gyakran találkozunk a szakirodalomban az adalékok kolorimetriás meghatározásával. A foszfort szinte kizárólag ilyen úton határozzák meg. Az olajat oxigén atmoszférában bombában, vagy ún. Schöniger-lombikban égetik el. *J. E. Barney* és munkatársai [10] a foszfort foszformolibdén-vanadáttá alakították és az abszorbciót 465 mμ-nál mérték. Hasonló eljárást alkalmazott *V. P. Muzicsenko* [11] és *C. Liddell* [12]. Ez az elve az IP 148/58 angol szabványnak is, azzal a különbséggel, hogy elégetés helyett kénsav, salétromsav és perklórsav elegyében történő feltárást ír elő. Azonos elven alapszik az ASTM D 1091—59 szabványban rögzített kolorimetriás módszer is. *S. J. Gedansky* [13] a foszfort foszfor-molibdenát formájában ugyancsak spektrofotometriásan méri. *Bert L. Vallee* [14] 1954-ben közzétett cikkében gyors cinkmeghatározásról számolt be. Az olajat etilénglikol-metiléterben oldotta és ditizonnal reagáltatta a cinktartalmú adalékot. Az abszorbciót 525 mμ-nál határozta meg. *Thomas L. Marple* és munkatársai [15] a cinket ditizonnal benzol-metilalkoholos közegben titrálták.

A kedvelt vizsgálati módszerek közé tartoznak a komplexometriás titrálások. *Kenneth D. Fleischer* és társai [16] 1958-ban közleményükben foszformeghatározási eljárásról tudósítottak. Az olajat Schöniger lombikban égeték el. A foszfort magnéziamixturával lecsapták, majd szűrés és sósavas oldás után 8—10 pH mellett EDTA-t adtak feleslegben és eriokróm-fekete indikátor jelenlétében magnézium-kloriddal visszatitrálták. *Ralph T. Ber-*

tolacini [17] sósavval extrahálta az adalékolt olajat, majd a vizes közegben EDTA-oldattal titrált. E módszerrel báriumot, kalciumot és cinket határozott meg, sőt súlyszerinti analízis kombinálásával az egymás melletti meghatározást is sikerrel oldotta meg. *W. Fisher* [18] alkoholos sósavas extrakció után timolkék indikátor jelenlétében titrált. *A. L. Hensley* és *J. G. Bergman* [19] a cink, bárium és kalcium meghatározásához az extrakciót trifluor-ecetsavval végezte. *P. B. Gerhardt* [20] elhagyta az extrakciót és közvetlenül acetonos közegben titrált el 0,01 *n* EDTA feleslegben való alkalmazása után magnézium-kloriddal. A szabványok közül komplexometriás módszert tartalmaz az ASTM Appendix VI. 1961 a bárium, kalcium és cink meghatározására.

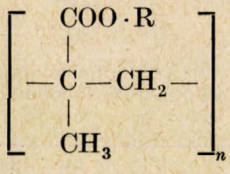
Az analitikai vizsgálatok között szerepelnek továbbá — anélkül, hogy a jelen közleményben részleteznem —, spektroszkópot, spektrográfot stb. alkalmazó eljárások. A fel nem sorolt módszerek műszerigényük vagy az eljárások bonyolultsága miatt inkább a kutatás vonalán hasznosíthatók, az adalékolt olajok gyors ellenőrzéséhez, vagy minősítéséhez jelenleg még nem. Vizsgálataimnak célja éppen az volt, hogy gyors és egyszerű módszert adjak a minőségellenőrző laboratóriumok kezébe, mellyel a motorolaj adalékos szintjét a szükséges pontossággal meg tudják állapítani.

Néhány hazai adalékanyag vizsgálata

E tárgykörbe tartozó adalékok közül a Magyarországon forgalomba hozott motorolajok hármat tartalmaznak:

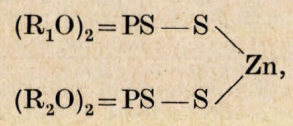
1. Vindex NK (viszkozitás index növelő),
2. M-200 (oxidációgátló inhibitor),
3. M-167 (detergens és oxidációgátló).

A *Vindex NK* hatóanyaga a policetil-metakrilát, az alábbi általános képlettel:



A hatóanyag kozmetikai vazelinolajban oldva kerül forgalomba.

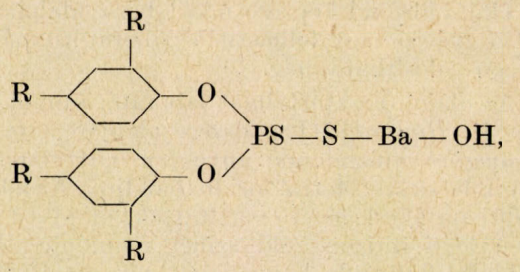
Az *M-200* hatóanyaga a diizo-butil-diizo-amil-ditio-foszforsav cink sója, amely lakklerakodásgátló és kopásgátló oxidációs inhibitor. Képlete:



ahol R_1 izo-butil gyök
R_2 izo-amil gyök

A forgalomba kerülő vazelinolajjal hígított adalék cinktartalma 5—6,5%, foszfortartalma 5,0—6,0%, kéntartalma 10—12%.

Az *M-167* adalék hatóanyaga a 1,1'-d-dialkil-fenol-ditio-foszforsav bázisos bárium sója. Képlete:



ahol R kb. 26 C-atomot tartalmazó alkil lánc. A forgalomba kerülő vazelinolajjal hígított adalék báriumtartalma 4—6%, kéntartalma 1,5—2,0%, foszfortartalma 0,7—0,9%.

Az 1. táblázat a jelenleg forgalomban levő benzin- és gázolaj üzemű motorok olajainak adalékolási szintjét, és az adalék által meghatározott minőségi jellemzőket tartalmazza.

A táblázat adataihoz meg kell jegyezni, hogy a szuperolajok import adalékot tartalmaznak, ezért a táblázatban nem szerepelnek.

A Vindex NK tartalom meghatározására nincs érvényben levő magyar szabvány. A legkézenfekvőbbnek a kromatográfiás módszer bevezetése látszott. Vizsgálatainkat 50 cm hosszú 20 g szilikagélt tartalmazó kolonnában végeztük. A szilikagél átmérője 0,15—0,30 mm, pórusainak átlagos mérete kb. 44 Å.

5 g vizsgálandó olajat 10 ml *n*-heptánban oldottunk, majd további *n*-heptánnal eluáltuk. A kolonna aljáról távozó első 30—32 ml oldatot vízfürdőn, majd 105°C-on szárítószekrényben bepároltuk és mértük a maradékot. Az ellenőrző mérések során kapott eredményeink 0,1—0,3%-kal ingadoztak a tényleges adaléktartalom körül. Ez a pontosság a kívánalmaknak általában megfelel.

Az M-200 adalék kimutatására és mennyiségi meghatározására az adalékolt olaj cinktartalmának mérése látszik a legmegfelelőbbnek. A foszformeghatározás, mivel a másik adalék, az M-167 is tartalmaz foszfort, nem célravezető. Érvényben levő magyar szabvány még nincs, csak szabványtervezet. Eszerint az olajat elhamvasztjuk, és a hamut káliumnátrium karbonáttal feltárjuk Ammóniával a cinket hidroxid alakban lecsapjuk és szűrjük. Ezzel a művelettel az esetleg jelenlevő báriumtól elválasztjuk. A csapadékot sósavban oldjuk, majd 5 pH melltt, metiltimolkék indikátor jelenlétében 0,02 mólos komplexon III mérőoldattal

1. táblázat

Motorolajok adalékolásának mértéke és az adaléktól függő minőségi jellemzői

Megnevezés	MMA olajok	MDA olajok
Vindex NK%, max.	0,5, ill. 1,5	0,5, ill. 1,5
M-200%, min.	1,5	1,0
M-167%, min.	—	5,0
Bárium%, min.	—	0,20
Cink%, min.	0,07	0,05

titráljuk. A módszer pontos és döntő vizsgálatokhoz megfelel, de a 25 g olaj elhamvasztása, feltárása és a cink-hidroxid képzése miatt hosszadalmas és ezért a gyártó vagy felhasználó laboratóriumában nehezen valósítható meg.

Az olajok cinktartalmát laboratóriumunkban *Jesse M. Howard* [21] módszere alapján határozzuk meg. A vizsgálandó anyagból 0,01—0,05 g-t mérünk be és szén-tetrakloridban oldjuk. Az adalékot ditizon feleslegével reagáltatjuk, majd a feleslegben levő ditizon zöld színét ammónium-hidroxiddal eltüntetjük. Az így kapott piros színű oldat abszorpcióját 530 mμ-nál spektrofotométerrel mérjük. Kalibrációs görbe segítségével számítjuk ki az olaj cinktartalmát. A vizsgálat az ellenőrzés céljainak megfelelő pontosságú, reprodukálhatósága ±0,002—0,003%. A hosszadalmas feltárás elmaradása miatt, a vizsgálati idő igen rövid, mindössze 20 perc. Összehasonlító méréseink során megállapítottuk, hogy a súlyszerinti módszerekkel kapott eredményekkel ez a módszer azonos eredményt ad. A cink mellett esetleg jelenlevő bárium vagy kalcium nem zavar.

Az M-167 adalék meghatározására a bárium-tartalom mérése a legalkalmasabb. A hatóanyag elméleti báriumtartalma 7,2%, a valóságban az adalék 10—12% báriumot tartalmaz [22]. Ezt a tényt a módszertől elvárható pontosságnál feltétlenül érdemes figyelembe venni. A báriumtartalom meghatározására magyar szabvány kidolgozása folyamatban van. A szabvány szerint az olaj feltárása és az esetleg jelenlevő cink, hidroxid formában történő eltávolítása után a báriumot bárium-kromát alakjában súlyszerinti módszerrel határozzuk meg.

Ebben az esetben is szükség mutatkozott egyszerű és gyors eljárás kidolgozására. Az elmúlt időszakban már alkalmaztuk a következő gyorsított módszert: A vizsgálandó olajból szulfáthamutartalmat mértünk és ebből számítottuk ki az olaj báriumtartalmát. E módszer azonban nem elég rövid, reprodukálhatósága nem megfelelő és a valóságos báriumtartalomnál minden esetben nagyobb értéket ad, amely az olajba a finomítás során oldott kalcium vegyületektől, főleg naftenátoktól, származik. Kísérleteink alapján ezt az alábbi módszert tartjuk megfelelőnek:

Kvarctégelybe 2—5 g-t mérünk a vizsgálandó olajból. Az anyagot elégetjük és kb. 1 órára 800°C hőmérsékletű izzító kemencébe helyezzük. Pár csepp tömény kénsavat csepegtetünk a maradékra, lángon óvatosan felmelegítjük, majd 200—250 ml desztillált vizet tartalmazó főzőpohárba mossuk. A kénsav csepegtetését és az oldott maradék bemosását megismételjük. A főzőpohár tartalmát 500 ml-es normál lombikba mossuk és jelig feltöltjük desztillált vízzel. Kb. 10 perc állás után a bárium-szulfáttól zavaros oldat zavarosságának mértékét nefelométer vagy fotométer segítségével meghatározzuk. A módszer reprodukálhatósága méréseink szerint kb. ±0,02%. A kapott eredmények egyezést mutatnak a súlyszerinti módszerekkel kapott eredményekkel. Az eljárás igen nagy előnye, hogy a vizsgálati idő mindössze 2,5—3 óra. Az esetleg jelenlevő cink vagy kalcium a gyakorlatban előforduló mennyiségekben nem zavarnak.

A leírt három módszer segítségével a gyártó és felhasználó laboratóriuma igen rövid időn belül tájékozódhat az olaj adalékolásának mértékéről. Az egyik adalék a másik vizsgálati módszerét, és fordítva, nem zavarja. A vizsgálatoknál megfelelő pontosságot lehet elérni. Úgy gondolom, e módszerek hathatós eszközökké válhatnak az ásványolaj analitikai gyakorlatban.

IRODALOM

[1] *Poti—Gent—Pomatti—Levin:* Anal. Chem. *25*, 1461 (1953).
[2] *Levine—Marshall:* Anal. Chem. *27*, 1019 (1955).
[3] *Feldman N.:* Anal. Chem. *32*, 1449 (1960).
[4] *Delves, R. B.:* J. Inst. of Petrol. *48*, 283 (1962).
[5] *Nicksic—Judd:* Anal. Chem. *30*, 2002 (1958).
[6] *Geldern, L.:* Erdöl u. Kohle *7*, 544 (1965).
[7] *Lewkowitsch, E.:* J. Inst. of Petrol. *48*, 221 (1962).
[8] *Groszek, A.:* J. Inst. of Petrol. *43*, 184 (1957).
[9] *Vámos—Simon:* MÁFKI 291. kiadvány (1963).
[10] *Barney—Bergman—Tuskan:* Anal. Chem. *31*, 1394 (1959).
[11] *Muzicsenko—Calabjova:* Him. Techm. Topliv. i Maszel *6*, 61 (1962).
[12] *Liddell, C.:* J. Inst. of Petrol. *48*, 24 (1962).
[13] *Gedansky—Bowen—Milner:* Anal. Chem. *32*, 1447 (1960).
[14] *Vallee, B. L.:* Anal. Chem. *26*, 914 (1954).
[15] *Marple—Matsuyama—Burdett:* Anal. Chem. *30*, 937 (1958).
[16] *Fleischer—Southworth—Hodecker—Tuckerman:* Anal. Chem. *30*, 152 (1958).
[17] *Bertolacini, R. J.:* Petr. Refiner *37*, 147 (1958).
[18] *Fisher, W.:* J. Inst. of Petrol. *84*, 290 (1963).
[19] *Hensley—Bergman:* Anal. Chem. *35*, 1318 (1963).
[20] *Gerhardt, P. B.:* Anal. Chem. *29*, 1223 (1957).
[21] *Howard, J. M.:* Anal. Chem. *37*, 596 (1965).
[22] *Bencze—Babóczkyné:* MÁFKI közleményei *5*, 38 (1964).

РЕЗЮМЕ

В последнее время приняло большое определение важнейших присадков моторных масел (повышающих показатель вязкости, окислительные ингибиторы и детергенты). В литературе описано много аналитических методов, однако не многие из них являются достаточно простыми и быстрыми. В работе приведены методы быстрого количественного определения трех присадочных компонентов, применяемых в ВНР.

SUMMARY

The determinations of the most important lubricating oil additives (Viscosity Index Improvers, Oxydation Inhibitors and Detergents) in oils have become important in the last decade. The technical literature is very rich in review of analytical methods, but simple and rapid methods are less known.

The study is reporting rapid quantitativ analytical methods of three additives used in Hungary.

Eljárás lizin meghatározására fehérje-hidrolizátumokban és fermentlevekben

PATTHY MIKLÓS*

A takarmányélesztő takarmányértéke esszenciális aminosavak, pl. lizin dúsításával jelentősen emelhető. Ezt különböző táptalajokon, különböző prekurzorok hozzáadásával érik el. Az élesztősejtben ilyen módon bekövetkező lizintartalom-változás ellenőrzése kvantitatív lizin meghatározást igényel.

Szakirodalmi áttekintés

Fehérjehidrolizátumokból történő lizin meghatározásra az eddig elterjedt módszerek közül az aminosavak oszlopkromatográfiás teljes szétválasztása, majd a ninhidrin színreakción alapuló fotometriás meghatározás kínálkozott, [3] de hosszadalmassága miatt új módszer kidolgozására végeztünk kísérleteket. Számos további irodalmi módszert próbáltunk ki, de nem találtunk célkitűzésünknek megfelelő, tehát viszonylag egyszerű, jól reprodukálható és megkívánt pontosságú eljárást. Végül *Storherr* lizin kimutatására közölt reakcióját tettük vizsgálatunk tárgyává, amely jégecetes közegben lizinre közel specifikus furfurol reakció [1]. *Storherr* munkáját az a tanulmány indította el, amely szerint furfurolt határoznak meg az anilinnel adott színreakciója alapján [2]. Vízmentes jégecetben az aminosav karboxil-csoportjának disszociációja visszaszorul, gyakorlatilag aminként viselkedik. Ebben az esetben a furfurol-anilin reakcióval analóg folyamat játszódik le jégecetben az aminosav és a furfurol között, az egyes aminosavakra többé-kevésbé jellemző módon. Az aminosavak közötti szerkezeti különbség jól észlelhető, kvalitatív szempontból felhasználható. Jégecetes közegben a reakció kromofor csoportokat eredményez, melyek spektrofotometriásan differenciálhatók.

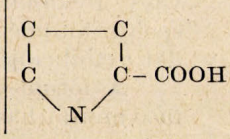
Storherr szerint a furfurol a legtöbb aminosavval reagál, és legalább két abszorpciós maximum látható a 340—600 nm közötti tartományban. Ezek közül az egyik 360—380 nm között van általában, a másik ez alatt vagy e-fölött. Minél távolabb van egymástól a két maximum, annál jobban értékelhető analitikai szempontból. Tájékoztatásul az 1. táblázat néhány aminosav abszorpciós értékeit ismerteti.

Az összeállításból látszik, hogy az 525 nm körüli maximum csak az $\overset{\alpha\text{-}\varepsilon}{\text{O-}\square}$, $\overset{\alpha\text{-}\delta}{\text{O-}\triangle}$ helyzetű diaminosavak esetében jelenik meg, az $\overset{\alpha\text{-}\gamma}{\text{O-}\square}$ már nem adja a színreakciót. Szükséges tehát, hogy a két aminocsoportot legalább két metiléncsoport válassza el egymástól.

* Gyógyszerkutató Intézet

1. táblázat

Aminosavak abszorpciós értékei

Aminosav	Szerkezet	Maximumok, nm	
Lizin	$C-C-C-C-C(NH_2)-COOH$	363	525—530
Ornitin	$C-C-C-C(NH_2)-COOH$	370	515—520
Diamino-pimelinsab (DAP)	$HOOC-C(NH_2)-C-C-C-C(NH_2)-COOH$		520—530
2,4-diamino-vajsav	$C-C(NH_2)-C(NH_2)-COAH$	340—390	
Arginin	$NH=C(NH_2)-NH-C-C-C-C(NH_2)-COOH$	Ultraibolya	
α-alanin	$C-C(NH_2)-COOH$	Ultraibolya	
Prolin		375	

Lizintartalmú fermentlevek gyakori kísérője a DAP, kísérleteink szerint közel háromszor kisebb reakciókészséget mutatott a lizinnél, ezért a karboxil-csoport bizonyos gátló szerepe feltételezhető.

A furfurol-lizin reakció specifikusságát csak az ornitin és a DAP rontja, de savas hidrolízist alkalmazva az előbbi nem kerül a hidrolizátumba, mivel az arginin-bomlás vizsgálataink szerint ebben az esetben nem mutatható ki [4, 5].

Legújabban 2,5-dimetoxi-tetrahidro-furánt ajánlanak aminosavak, alifás és aromás primer aminok fotometriás meghatározására [7]. A reakció itt is jégecetes közegben, de *p*-dimetilamino-benzaldehid jelenlétében megy végbe, és minden esetben két abszorpciós maximumot eredményez 510 és 570 nm között. A módszer primer aminok meghatározására érzékeny és szelektív, ezenkívül betekintést nyújt a reakció mechanizmusára vonatkozóan.

Kísérleti rész

Storherr eljárásának kvantitatívvá tételét akadályozta az a körülmény, hogy a hidrolizátumokban jelenlevő egyéb aminosavak már kb. ötszörös koncentráció aránynál az eredményt jelentősen növelik. Ennek okát jelenleg még nem látjuk tisztán, annál is inkább, mivel azzal a szokatlan jelenséggel állunk szemben, hogy a fenti aminosavak különkülön, hasonló körülmények között gyakorlatilag nem befolyásolnak.

A zavaró aminosavak eltávolítása céljából a Dakin-féle [6] butanolos elválasztással próbálkoztunk, de az nem vezetett kielégítő eredményre. Később a lombikban való gyantás megkötés-leoldást vizsgáltuk. Ily módon sikerült ugyan a zavaró aminosavakat elválasztani, de a lizin kvantitatív visszanyerése bizonytalan volt. Ezután egyszerű és gyors kationcserélő oszlopkromatográfiával kielégítő eredményt kaptunk, egyúttal a DAP zavaró hatását is kiküszöböltük.

Az ioncserés kromatográfia kvalitatív ellenőrzésére vékonyrétegkromatográfiát használtunk [8].

Megemlítjük, hogy az egyéb aminosavak kromatográfiás eltávolítása az említett kvalitatív kimutatást [1] is megbízhatóbbá teszi, mert nagy feleslegük itt is zavar. (Az 525 nm-es maximum 510 nm-nél jelentkezik.)

Készülékek, reagensek:

Spektrofotométer (Jouan CDF modell vagy Unicam SP-500),
Villamos fűtésű szárítószekrény,
Vákuumexszikkátor,
Vákuumbepárló készülék,
Kromatografáló cső (25 cm hosszú, 1 cm belső átmérővel),
Dovex-50-X4-X8 kationcserélő gyanta nátrium alakban,
Hidrolizáló savelegy (sósav + hangyasav, mindkét savra nézve 6*n*),
10 *n* és *n* NaOH,
n HCl,
pH 5-ös tompítóoldat [3],
pH 9,2-es tompítóoldat [3],
Jégecet p.a.,
Egyszer 100°C alatt frissen vákuumdesztillált furfurol,
2-propanol 98—99%-os,
Pb-acetát p.a.,
Aktív szén Ph. Hg. V.,
KOH p.a.

A hidrolízist bombacsőben végezzük: 10—12 ml-es csőbe 100—400 mg kiszárított és elporított fehérjetartalmú anyagot teszünk, és 2 ml hidrolizáló saveleggyel 115°C-on 24 órán át szárítószekrényben hidrolizáljuk. Ezután a hidrolizátumot (üveggyöngyöket alkalmazva) pár ml vízzel óraüvegre mossuk, és egy éjszakára KOH betétes vákuumexszikkátorba helyezzük a savfelesleg és a víz eltávolítása céljából.

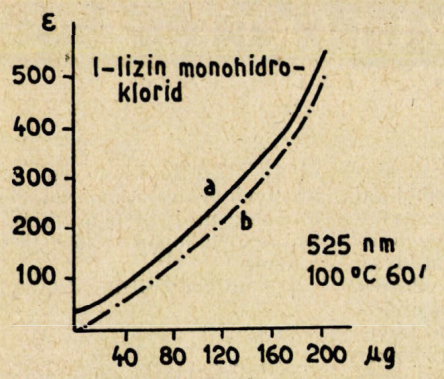
A kiszáradt anyagot 3—8 ml desztillált vízben felvesszük és pH-ját 10 n NaOH-al 4-re állítjuk, majd hozzáadunk kb. 0,1 g aktív szenet, és félórán át többször összerázzuk. Kis tölcséren szívatva, vattapamaton tisztára szűrjük.

A kromatografáló csövet 15—20 cm magasságban megtöltjük Dowex 50 kationcserélő gyantával és kb. 35 ml *n* HCl-al, majd ugyancsak kb. 35 ml *n* NaOH-al, ezt követően pedig desztillált vízzel addig mossuk, míg a lecsepegő folyadék pH-ja kb. 5 nem lesz. Az így átmosott oszlopra felöntjük a tisztára szűrt oldat megfelelő mennyiségét (lizinre 2—10 mg). A savas és semleges aminosavak nagy részének eltávolítása céljából 25 ml pH 5-ös tompítóoldatot öntünk az oszlopra és a leoldást kb. 0,5 ml/min sebességgel végezzük. Az így kapott oldatot elkülönítjük. Ezután pH 9,2-es tompítóoldatból 40 ml-t öntünk az oszlopra, és ennek első 10 ml-ét szintén elöntjük, a következő 30 ml-es frakciót pedig felfogjuk. Ez tartalmazza a lizint és a többi bázisos aminosavat. Utóbbiak az eredményt nem befolyásolják, mert összemennyiségük általában nem éri el a lizin mennyiségének ötszörösét. Ebbe a frakcióba kerülne a triptofán is, amely zavarna — a lizinnél hatszor gyengébben ugyan —, mert adja a színreakciót 515 nm-es maximummal, de a savas hidrolízis körülményei között teljesen elbomlik [6].

A felfogott 30 ml-es frakció pH-ját a hidrolizáló saveleggyel visszaállítjuk 4-re, majd az egész oldatot vízfürdőn, vákuumban kevesebb mint 1-ml-re bepároljuk.

A bepárlási maradékot jégecettel 50 ml-es mérőlombikba mossuk, és ebből az oldatból végezzük el a meghatározást. Egy-egy próbához a jégecetes oldat 0,10—1,0 ml-ét használjuk fel, de mindig kiegészítjük jégecettel 1,0 ml-re. A jégecetes oldathoz 0,10 ml 4%-os jégcetes ólomacetátot, 0,10 ml vákuumban frissen desztillált furfurolt és 2,0 ml 2-propanolt adunk. A reakcióelegyet forró vízfürdőben 1 órán át melegítjük, majd hűtjük, és 8,0 ml desztillált vízzel elegyítve, desztillált vízzel vagy üres oldattal szemben 525 nm-nél alkalmas spektrofotométeren leolvassuk az ibolyásszínű oldat extinkcióját.

A fotometriás méréshez két-három párhuzamos mintát használunk, és ellenőrzés céljából lizin-



1. ábra. l-Lizin monohidroklorid kalibrációs görbéi deszt. vízzel, ill. üres oldattal szemben mérve

a kalibrációs görbe deszt vízzel; *b* üres oldattal szemben mérve. Célszerű a kalibrációs görbe 20 µg-tól 160 µg-ig terjedő szakaszán dolgozni, mert az jól reprodukálható

ből standard, jégecetből pedig üres oldatokat készítünk a leírt módon.

Fermentlevek esetében centrifugálás után a szupernatánst kívánt térfogatra bepárologtatjuk és kromatografálással folytatjuk a meghatározást a megadott módon.

A módszer pontossága ±5%.

Az eljárás egyszerűsített változata

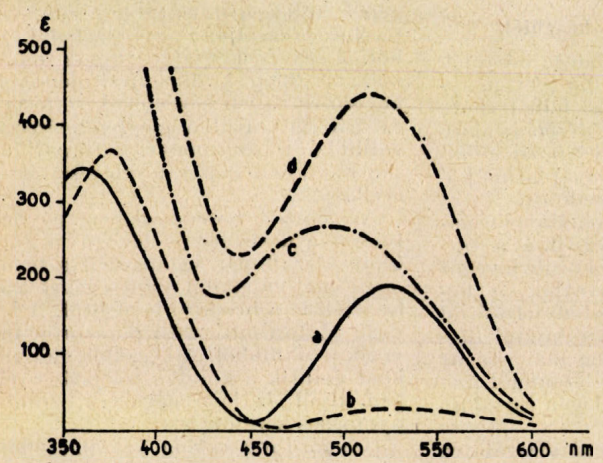
Jó tájékoztató eredményt adhat a közvetlen, tehát kromatografálás nélküli meghatározás is, itt azonban bizonyos korrekciós faktorokat kell megadnunk — tisztán empirikus alapon —, amellyel a

2. táblázat

Korrekciós faktorok*

Egyéb aminosavak koncentrációaránya	Lizin	Korrekciós faktor
5	1	0,85
10	1	0,65
20	1	0,45

* A faktorok tájékoztató jellegűek. A koncentráció-arányra a N-tartalomból és egy közvetlen lizin-mérésből következtethetünk



2. ábra. Lizin és tiszta aminosavelegyek, valamint aminosavelegy és lizin együttes abszorpciós görbéi

a 100 µg lizin; *b* 200 µg prolin; *c* 1700 µg aminosav-elegy; *d* 100 µg lizin + 1700 µg aminosav-elegy

kapott eredményt szorozzuk (2. táblázat). Ezáltal kompenzáljuk az egyéb aminosavak extinkció-növelő hatását. Ezt a hatást magyarázni nem tudjuk, mert csak a prolin és triptofán mutat csekély maximumot 525, ill. 515 nm-nél, a többi semleges aminosav nem, az utóbbi, mint már előbb említettük a savas hidrolízisnél el is bomlik (2. ábra). Feltételezésünk szerint a reakció során olyan kondenzáció zajlik le, melynek során aminocsoportok megfelelő

$$\alpha\text{-}\varepsilon$$

helyzetbe kerülve 0-□-aminosavhoz hasonlóan reagálnak, de 510—520 nm-es maximummal. Erre vonatkozóan azonban bizonyító kísérleteink nincsenek.

A meghatározáshoz üvegdugós kémcsöveket használunk a hosszú melegítés miatt. Lehetőleg kerülnünk kell a vízfürdő melegítésére a gázláng használatát, mert nem ad egyenletes hőeloszlást, a kapott hőmennyiség pedig nagyban befolyásolja a reakciót. Célszerű tehát villamos főzőlapot vagy még inkább ultratermosztátot használni. Ha az egy órás melegítés után a reakcióelegy zavaros, a hígítás után centrifugálással ülepítjük és utána mérünk 525 nm-en.

Ólomsó (ólomacetát formájában) kiemeli a lizingörbét, így növeli a mérés pontosságát. A reakcióidő növelése is emeli az extinkciót, de ez hosszadalmasabbá tenné a meghatározást. Hasonlóan hat az egy vagy két napja desztillált furfurol is, mert állás közben oxidálódik, mélyül a színe, sőt erősen sárga furfurol az 525 nm-es maximumot 490—500 nm-ig eltolhatja. Ezért egyszer vákuumdesztillált furfurolt használunk, amely gyengén sárga. Ismételt desztillációval színtelen furfurolt nyerhetünk, de az ezzel kapott értékek nem jól reprodukálhatók.

Az extinkció csökken, ha a víztartalom 1%-nál több, nagyobb mennyiségű víz jelenlétében pedig a reakció nem megy végbe.

IRODALOM

[1] *Storherr, R. W.:* Analytical Chemistry, *31*, 268. (1959).
[2] *Stilling, R. A.—Browning, B. L.:* Ind. Eng. Chem. Anal. E. D., *12*, 499. (1940).
[3] *Moore, S.—Stein, W. H.:* J. Biol. Chem., *192*, 664—. (1951).
[4] *Curzon, G.—Giltrow, J.:* Nature, *172*, 356. (1953).
[5] *Curzon, G.—Giltrow, J.:* Ibid., *173*, 314. (1954).
[6] *Brukner, Gy.:* Szerves kémia. Tankönyvkiadó, Budapest (1952) I. 585.
[7] *Sawicki, E.—Johnson, H.:* Chemist-Analyst, *55*, 101. (1966).
[8] *Randerath, K.:* Thin-layer Chromatography. Verlag Chemie, Academic Press, New York (1964).

РЕЗЮМЕ

В Научном Институте фармацевтической химими был разработан сравнительно простой, быстрый и довольно точный метод определения лизина в гидролизатах белков. Основой метода определения служила качественная реакция, описанная Сторерром, которая, скомбинировав ее с отделением на упрощенной ионнообменной колонке, была превращена в количественный метод. Этим исключили ошибку, возникающую присутствием других аминокислот, находящихся в избытке.

SUMMARY

A relatively simple and rapid method of satisfactory accuracy has been developed for the determination of lysine in protein hydrolysates. The reaction reported by Storherr was used as a basis for the determination. The reaction was made quantitatvie by mean sof a simplified chromatographic separation on an anion-exchange column, so eliminating the error due to the presence of other amino acids.

ÚJ GÉPEK ÉS KÉSZÜLÉKEK

Ultrahang-generátor általános használatra

Az ultrahang ipari alkalmazásának elterjedésével kapcsolatban egyre több cég jelentkezik a piacon különböző teljesítményű ultrahang-generátorokkal. A *Macrosonics* amerikai vállalat a következő alkalmazási lehetőségeket hirdeti ultrahang generátorra: kémiai reakciók katalizálása, élelmiszeripari sterilizálás, műszálak festése, emulgeálás és diszpergálás.

A generátor a hálózati váltóáramot nagyfeszültségű, 800—1000 Hz rezgésszámú váltóárammá alakítja. Ezt az energiát koaxiális hajlékony kábelen keresztül hengeres piezoelektromos transzduktorba vezetik, mely a nagyfrekvenciájú elektromos rezgéseket nagy amplitudójú mechanikus rezgéssé alakítja. A transzduktor élettartamát folyamatos üzem esetén több mint 5000 órában adja meg a gyártó.

[Chem. Eng. *7*, 90. (1966)]

M. G.

Folyadékszint-ellenőrző

Az ultrahangot használja fel az az új készülék, mely folyadékszint ellenőrzésére szolgál. Itt az érzékelő fejben egymástól kis távolságra együtt van beépítve az ultrahang adó- és vevő. Amint a folyadékszint az érzékelőt eléri és az adó és vevő közti teret megtölti, az ultrahang-rezgéseket a folyadék teljes intenzitással közvetíti a vevőhöz. Innen a jelet elektromos úton továbbítják a jelző, vagy vezérlő berendezéshez. Mind az adó, mind a vevő kvarckristály, az érzékelőfej robbanásbiztos, és a kibocsátott jel késleltetési ideje 6 miliszekundum. Bármilyen folyadék esetében használható, nem kíván be- vagy utánállítást és független a környezeti behatásoktól.

[Chemiker Zeitung *10*, 326. (1966)]

M. G.

Korrózióálló tartályok műanyagból

A műanyagból készült tartályok vegyipari alkalmazása a hazánknál nyersanyaggal jobban ellátott országokban is egyre inkább terjed. Így pl. az Egyesült Államokban ez időszerint évi kb. 4 millió dollár értékben gyártanak — túlnyomórészt üvegszál-erősítésű poliészter—tartályokat és ez az érték 1970-re várhatóan eléri az évi 15 millió dollárt.

Az Egyesült Államokban — 1966. évi árszinten — végzett költségösszehasonlításból kitűnik, hogy az üvegszálvázas poliészter tárolótartályok a 8 m³-es méreten felül már olcsóbbak a gumibéléses szénacélnál, 10 m³-en felül pedig olcsóbbak az alumíniumnál. A korrózióálló acélokkal minden nagyságrendben versenyképesek. Az összehasonlítást ugyanolyan kivitelű, pontosan ugyanolyan számú és méretű csonkkal ellátott tartályokra készítették el, és abban csak a beszerzési árat vették figyelembe, a karbantartási költségeket (korrózióvédelem) nem, ami további előnyt jelent a műanyag-készülékek javára.

Az üvegszállal erősített műanyag tartályok tervezésénél a vegyszerállóság és az üvegszál: gyanta arány megállapításán kívül az alábbiakra kell még figyelemmel lenni:

1. A hengeres tartályok végeit lezáró tartályfenekek megfelelő kialakítása a szilárdsági követelmények figyelembevételével.
2. A nem egybe tekercselt, hanem több darabból összeállított tartályok esetén a ragasztási helyek megfelelő méretezése és kialakítása.
3. Cső- és szerelvénycsatlakozások kiképzése, különös tekintettel azok könnyű szerelhetőségére.
4. A ragasztóanyag megfelelő megválasztása úgy, hogy annak vegyszerállósága egyezzen a tartály anyagáéval és ugyanakkor nyíró-szilárdsága is megfelelő legyen.

Üvegszál-erősítésű műanyag tartályok méretezésére, szerkezeti kialakítására és műszaki átvételére vonatkozó szabványok nemcsak nálunk, hanem még iparilag fejlettebb országokban (USA) sem kerültek eddig kidolgozásra. A tervezők ezért helyesen járnak el, ha a szilárdsági értékek és biztonsági tényezők megválasztásánál az acéltartályokra már kidolgozott adatokat veszik alapul, mint minimális értékeket, hogy így gyártmányaik versenyképességét biztosítsák.

[Chem. Eng. *7*, 150. (1966)]

M. G.

Szivárgásvizsgáló készülék

Ez az új hordozható készülék olyan érzékeny, hogy 0,5 g/év nagyságrendű szivárgás is felfedezhető vele. A készülék működésének alapelve, hogy platina felület pozitív ionjainak száma megnő, ha a platina körüli levegő halogént tartalmaz.

A mérőelemként szolgáló platinafelületet 800°C-ra melegítik és a tartály, vagy csővezeték körüli levegőt kis ventillátorral ráfúvatják. A készülék állandó hang- és fényjelzést ad és a levegő halogén-tartalmától függően változtatja a hang magasságát és a fény intenzitását. Ezenfelül mérőműszer mutatja a halogén-tartalom nagyságát is.

A készülék szivárgásvizsgálatra minden további nélkül használható olyan tartályokhoz és csövekhez, amelyek üzemszerűen halogéntartalmaznak; más esetben a vizsgálat tartamára halogén-töltést kell alkalmazni.

[Chemiker Zeitung *10*, 326. (1966)]

M. G.

Szűrőgyertya polipropilénből

Gyertyás szűrőkhöz való szűrőbetéteket készítenek polipropilénből. Az új megoldástól az élettartam növekedését is várják, de előnye még, hogy nem törékeny, mint a keramikus anyagú szűrők. A polipropilén szűrőket 1—14 pH érték között lehet használni. Két fokozatban készülnek. A finom fokozatú kivitel polipropilénnemezt használ szűrőanyagnak, amely folyadékok szűrése esetén a 25 mikron feletti szennyezéseket 100 százalékig, az 5—20 mikron közöttieket 98%-ig visszatartja. Gázok szűrése esetén 0,1 mikron felett 98%-os az eredmény.

A durvább fokozatú szűrő anyagát polipropilén monofil-szálból szövik, és folyadékokból 60 mikron feletti szennyezések kiszűrésére használják.

[Ind. Eng. Chem. *3*, 67. (1966)]

M. G.

Kompakt pneumatikus szállítóberendezés

Porok, pelyhes és granulált anyagok üzemen belüli szállítására fejlesztette ki egyik angol cég az olyan pneumatikus szállító berendezést, amely a levegőszolgáltató egységgel összeépítve, kisméretű, könnyen áttelepíthető egységet képez. A lehetséges legnagyobb szállítási távolságot 50 méterben adják meg.

A berendezést ötféle nagyságban készítik 5—1200 kg/h szállítási teljesítményre. Ezeknek felhasználását a gyártó főleg extruderek és fröccsöntő gépek, töltőgépek és tablettázók etetéséhez javasolja. Nagyobb, helyhezkötött egységeket is gyártanak maximálisan 3000 kg/h teljesítménnyel, keverő és egyéb készülékek töltésére és ürítésére. Külön megrendelésre a szállítási teljesítményt automatikusan mérő és regisztráló kiegészítéssel is ellátják.

Az összes berendezésben egyöntetűen atmoszférikus levegővel történik a szállítás. Az anyagot a fogadóállomáson ciklon segítségével választják le a hordozó levegőtől. A levegő ezután öntisztító porszűrőn távozik a ciklonból. A készülék előnyeként említik a könnyű telepíthetőségen kívül az igen egyszerű, gombnyomásos kezelést is.

[Chem. Process Eng. *6*, 290. (1966)]

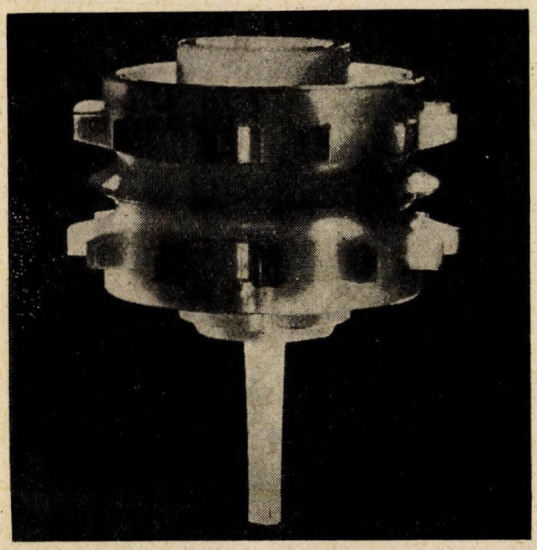
M. G.

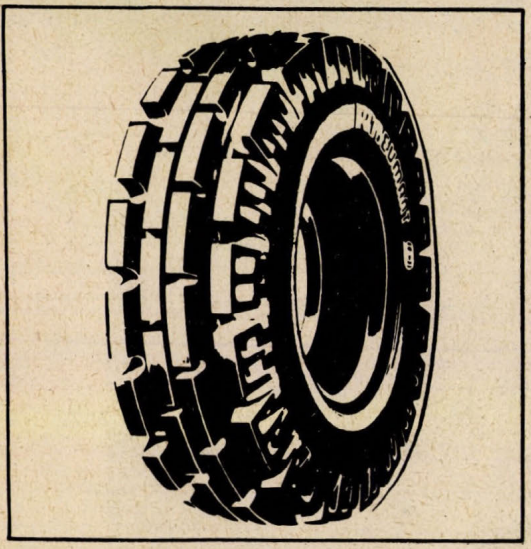
nünchritzer silikone

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz 2, Kreis Riesa

silikontrennmittel





Szilikonos leválasztószereink biztosítják a kifogástalan formakibontást

Elsősorban a műanyag- és gumifeldolgozó ipar részére szállítjuk a következő típusokat:

- Szilikonolajok NM 1
  (eddigi megjelölés Silikonöl MO)
- Szilikonolaj-emulzió NE 5
  (eddigi megjelölés MOE 60/T)
- Szilikonolaj-oldat NM 50
  (eddigi megjelölés OEL 6014)
- Szilikon-spray
  (eddigi megjelölés Silikon-Spray 200/T)
- Szilikonzsír NP 13
  (eddigi megjelölés F 4203 F)

Leválasztó és formakibontó szereink különleges jellemzői és előnyei:

- Egyszeri használatuk többszöri formakibontást tesz lehetővé.
- Az olajfilm a legbonyolultabb formák felszínét is bevonja.
- Az idomdarabok játszi könnyedséggel válnak le a formáról.
- A mintázóforma maga ragyogóan tiszta marad.

Szereink használata a munkát racionálisabbá és eredményesebbé teszi, a termelést fokozza.

VEB Chemiewerk Nünchritz
8401 Nünchritz, Kreis Riesa
Német Demokratikus Köztársaság

Exportügyekben felvilágosítást ad:
Chemolimpex
Budapest V., Bécsi utca 4.

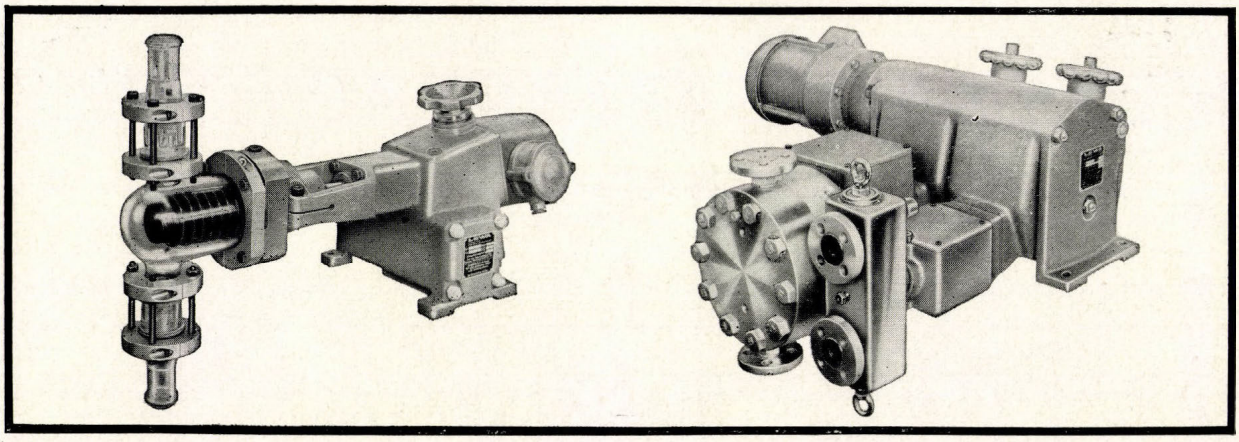
BIOGAL
GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Minden adagolási feladathoz a megfelelő adagolószivattyút



A modern technikában az adagolószivattyúk működési feltételei igen eltérőek, és velük szemben szokatlanul sokrétű igényeket támasztanak.
Ezért a LEWA adagolószivattyú-programot átfogóan és az építőkocka elvnek megfelelően, variálhatóan állították össze.
Ez a program magába foglal: szivattyúelemenként 0,001 l/órától 50 000 l/órán felüliig terjedő továbbítóteljesítményt, 3000 atü-ig terjedő nyomásokat, valamint mindenfajta szivattyúfejet, minden szükséges üzemanyagkombinációt és szabályozástechnikai pótberendezéseket. Alkalmazhatók minden üzemelési körülményhez. Mindez hosszú évek fejlesztési munkájának eredménye, amelyet intenzív kutatás és a felhasználókkal folytatott állandó tapasztalatcsere támaszt alá.

Használja fel tapasztalatainkat adagolási problémái megoldásánál.

1967. április 5. és 7. között a budapesti „Technika Házában" kiállítjuk néhány berendezésünket és szakelőadást tartunk.

Az érdeklődőket kérjük, forduljanak a Magyar Kémikusok Egyesületéhez, Budapest, az előadás időpontjára vonatkozó kérdésükkel.

LEWA

LEWA Herbert Ott, 725 Leonberg bei Stuttgart, BRD.

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA

ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



1961 APR 20.

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

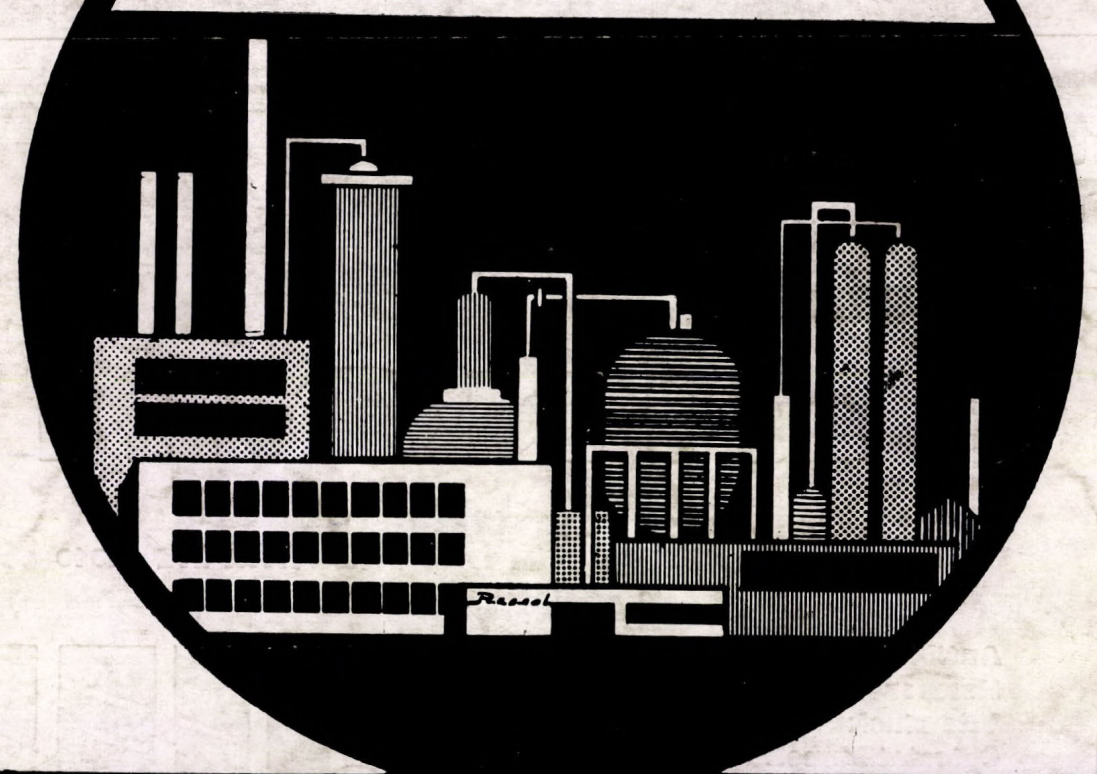
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

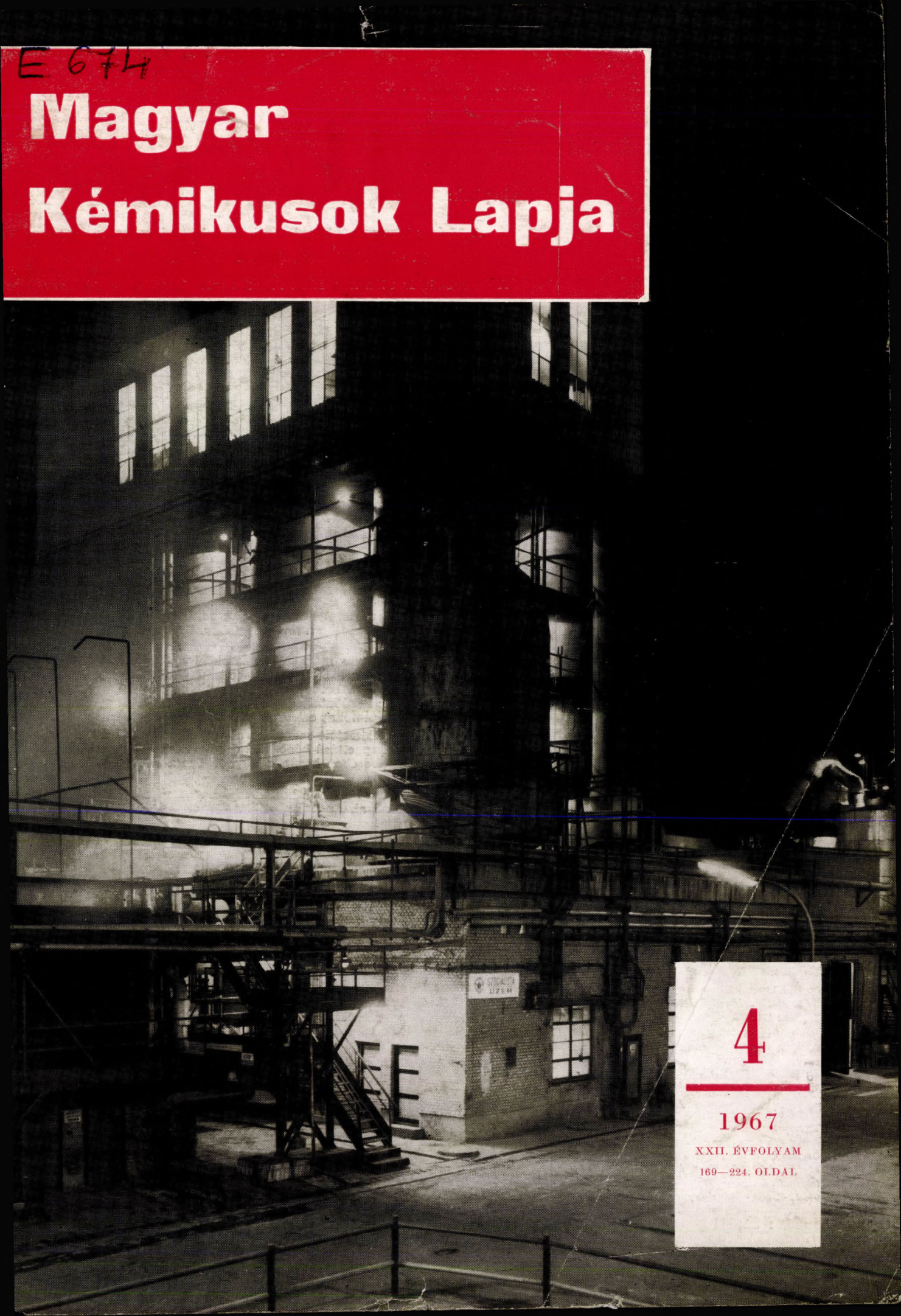
„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR,
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E 674

Magyar Kémikusok Lapja



4

1967

XXII. ÉVFOLYAM

169—224. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 4. - 3940 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 4. SZÁM

1967. ÁPRILIS

KÖZLEKEDÉSTUDOMÁNYI DOKUMENTÁCIÓS VÁLLALAT 1983

Címképünk:

A 15 éves Tiszamenti Vegyiművek „szovjet" kénsavgyára

(A vállalat 15 éves jubileuma alkalmából)

A felszabadulás után megindult fejlődés szükségessé tette a kénsavgyártás növelését. A különböző iparágak és a műtrágyagyártás kénsavigényét új üzem építésével kellett biztosítani.

Az Országos Tervhivatal 1950 májusában hozott határozata alapján Szolnokot jelölte meg az új létesítmény telephelyéül. 1951 áprilisában a Tervhivatal jóváhagyta az első kénsavgyár tervfeladatát. Az építészeti munkák 1950 augusztusában kezdődtek el, a szerelést 1951 augusztusában kezdte el a Vegyiműveket Szerelő Vállalat. A terveket és gépi berendezéseket a francia KREBS cég szállította. A Népgazdasági Tanács 1951 márciusában határozatban rendelte el a Tiszamenti Vegyiművek létrehozását. Az *első kénsavüzem* „A" oldala 1952 júniusában, „B" oldala 1953 januárjában indult. A beruházási munkák 1953 végére fejeződtek be. A gyár kapacitása 65 000 t/év monohidrát volt. A vállalat 1958 évben lett először nyereséges, amit a vezetők és dolgozók fokozatosan gyarapodó tapasztalata, az üzem állagának javulása, a tervszerűbb, előrelátóbb munka eredményezett.

A vállalat nagyarányú fejlesztését célzó beruházási munkák 1959-ben indultak meg. A feladat az első, 1952-ben épült piritbázisú kénsavüzem intenzifikálását, 200 000 t/év kapacitású porított és 100 000 t/év kapacitású szemcsézett szuperfoszfát üzem építését írta elő.

A *szuperfoszfát üzem* 1962 I. negyedévében, a *szemcséző üzem* 1963 szeptemberében indult. A szuperfoszfát gyártásnál felszabaduló fluórgáz hasznosítására *nátrium-sziliko-fluorid* üzem épült, amelyet 1962 II. negyedévben helyeztek üzembe. A kénsavüzem intenzifikálási munkái 1959—1963. között kerültek folyamatosan megvalósításra. Ezzel a kénsavkapacitás elérte a 90 000 t monohidrát/év mennyiséget.

Az 1959 augusztusában megkötött államközi egyezmény alapján a Szovjetunió vállalta egy évi 120 000 t kapacitású *kénbázisú kénsavüzem* dokumentációjának és főbb berendezéseinek szállítását. Az üzem építése 1960. III. negyedévében kezdődött el, a próbaüzemeltetés 1963. áprilisában. Az üzem a tervezett mutatókat elérte.

1962 februárjában létrejött szerződés alapján Lengyelország vállalta az újabb évi 100 000 t kapacitású *kénbázisú üzem* szállítását. A kivitelezési munkákat 1962 decemberében kezdték. A próbaüzemeltetés 1964. decemberében kezdődött meg.

A két kénbázisú üzem mellé a hulladékhő hasznosítására *erőmű* épült 2 db 4,5 MW-os turbinával. Az erőmű az üzemek energia-igényének jelentős hányadát biztosítja.

1962 decemberében került jóváhagyásra a szuperfoszfát üzem bővítésének és a *kriolit üzem* létesítésének beruházási programja. A kivitelezési munkák 1963. októberében kezdődtek el. A *II. szuperfoszfát üzem* próbaüzemeltetése 1965. novemberében kezdődött meg. A szuperfoszfát üzemek kapacitása 480 000 t/év, 18%-os v. o. P_2O_5 hatóanyagban számolva.

A *szemcséző üzem* kapacitása a bevezetett újítások, módosítások következtében 200 000 t/év mennyiségre emelkedett.

1963 októberében került jóváhagyásra az évi 12 000 t, 89-fajta *porfestéket* előállító üzem beruházási programja. Az üzem építése 1965. I. negyedévében kezdődött el. Tervezett üzemindítás: 1968 I. negyedév.

1967 februárjában kezdődött meg az évi 8000 t *mosószert* előállító üzem építése. Tervezett indítási határidő 1968. II. negyedév.

A szuperfoszfát üzem bővítésével párhuzamosan felépült kriolit üzem üzembehelyezése folyamatban van. Az üzem kriolitot, nátrium-fluoridot és nátrium-sziliko-fluoridot fog előállítani.

1966-ban felépült a 8000 t 60%-os *óleumot* és 100%-os SO_3-ot előállító üzem, amelynek beindítása folyamatban van.

1967 márciusában megkezdődött az évi 8000 t kapacitású *biszulfitlúg* előállító üzem építése, amely a III. negyedévben kezdi meg a termelést.

A vállalat eddigi beruházásai meghaladják az 1 milliárd forint értéket.

Az ország össz-termelésének szuperfoszfátból kb. 60%-át, kénsavból kb. 80%-át termeli a Tiszamenti Vegyiművek.

1966-ban 293 300 t monohidrátot és 461 000 t szuperfoszfátot termelt a vállalat.

Jó munkájának elismeréseként a vállalat több ízben elnyerte az „Élüzem" címet. Kiemelkedő eredményeiért 1965-ben megkapta a Minisztertanács és a SZOT Elnökségének Vörös Vándorzászlaját.

E674

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

TARTALOM

Somló György: Vegyiművek generálelrendezéséről I. Kémiai technológiai morfológia 169
Zöllner Gyula: Technológiai analízis 2-metil-imidazol példáján 181
Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása II. Az első főtétel általánosítása .. 187
Zakar Pál: A propános bitumen felhasználása 194
Thurzó György: Új irányzatok a PVC és a vinilklorid alapú kopolimerek gyártástechnológiájában 200
Kirschke—Rösener—Zeplichal: Természetes és szintetikus kaucsuk, valamint keverékeik reológiai vizsgálata bikonikus nyírótárcsás plasztométerben 208
Domokos Gyula 217
Proszt János akadémikus 75 éves 218
A Magyar Kémikusok Egyesületének 1967. évi munkaterve 219
Műszaki-gazdasági érdekességek 224

СОДЕРЖАНИЕ

Дьёрдь Шомло: О генеральном плане химических заводов I. Морфология химических технологий 169
Д. Цельнер: Разработка технологии, моделью служило производство 2-метилимидазола 181
П. Солчани: Динамизирование термодинамики II. Обобщение первой аксиомы термодинамики 187
П. Закар: Использование пропанового битума 194
Д. Турзо: Новые тенденции в технологии производства сополимеров на основе полихлорвинила и хлорвинила 200
К. Киршке—В. Рёзенер—Ф. Цеплихал: Реологическое испытание натурального и синтетического каучука, а также их смесей при помощи биконического пластометра со срезывающим диском 208
Г. Хедяляи Киш: Рабочий план Общества Венгерских Химиков для г. 1967. ... 219

CONTENTS

Gy. Somló: On the General Lay-out of Chemical Plants I. A Morphology of Chemical Technology 169
Gy. Zöllner: Elaboration of a Technology, the Production of 2-Methylimidazole being used as a Model 181
P. Szolcsányi: Dynamization of Thermodynamics. II. Generalization of the First Law 187
P. Zakar: Application of Propane — containing Bitumen 194
G. Thurzó: New Trends in the Manufacture of Polyvinylchloride and Vinylchloride-based Copolymers. 200
K. Kirschke—W. Rösener—F. Zeplichal: The Rheological Behaviour of Natural and Synthetic Rubbers and their Mixture Studied by means of a Schearing-disc Viscometer with Biconical Rotors 208
G. Hegyaljai Kiss: ‚Program of the Hungarian Chemical Society' 219

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Somló György: **Vegyiművek generálelrendezéséről I. Kémia-technológiai morfológia**

Általános szempontok ismertetése vegyiművek generálelrendezésének kialakításánál. A gyárterület felosztása eltérő funkciójú és elrendezésű zónákra, úgymint: termelő, szolgáltató, igazgatási és szállítási-raktározási zónákra.

A vegyipari technológiák hasonlósága alapján, kémia technológiai termelőüzemi morfológia kialakítása és a 4 technológiai elrendezési főtípus ismertetése, úgymint: szilárd közegekkel, áramló közegekkel dolgozó folyamatok, szakaszos gyártások, alakmódosító technológiák.

A gyári elrendezés technológiai elemeinek dinamikus vizsgálata a műszaki fejlődés és a társadalmi igények növekedésének tükrében és ebből az elrendezések különböző mértékű és módú bővítésére vonatkozó konzekvenciák levonása.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 169. (1967)] 66.01:658.23(082.1)66.01—9:658.2

Zöllner Gyula: **Technológiai analízis 2-metil-imidazol példáján**

Az állapotjelzők és kapcsolatjellemzők a technológiai analízis vizsgált változói. A gazdasági kapcsolatjellemzők kijelölik a technológia alapjául szolgáló eljárást, megszabják a termelő üzem méretét. A technológiai analízis a legkedvezőbb állapotjelzők és kapcsolatjellemzők meghatározásából és az egy-egy lépés végrehajtásához szükséges géptípus kijelöléséből áll. Példának a 2-metil-imidazol gyártás technológiai analízisét mutatják be.

547.781.1:66/67.014 66/67.014:658.511
[Magy. Kém. Lapja *22*, 181. (1967)]

Szolcsányi Pál: **A termodinamika dinamizálása II. Az első főtétel általánosítása**

A szerző az egyensúlyi és a nemegyensúlyi állapottér felvázolása után bemutatja, miként fogalmazzák meg a termosztatikában az energiamegmaradás törvényét a képzeletbeli reverzibilis folyamatok segítségével. Párhuzamosan gondolatkísérletek útján szemlélteti, hogy milyen energetikai folyamatok mennek végbe nemegyensúlyi rendszerekben. Az „áramló mennyiség" fogalmának kapcsán felírja a mérlegegyenleteket a tömegre, impulzusra, belső energiára. Ezeket, az időt is tartalmazó egyenleteket összehasonlítja a termosztatikai első főtétellel és annak dinamikai általánosításaként rámutat, hogy a hő — belső energia áram, a munka — belső energia forrás.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 187. (1967)]
536,7:536.721(082.1)536.72:536.755:536.721

Zakar Pál: **A propános bitumen felhasználása**

A közvetlen előállítású propános bitumen kivételes esetektől eltekintve nem felel meg a szokásos minőségi és kereskedelmi előírásoknak és ezért továbbfeldolgozást igényel. Kivételes lehetőség a kötőanyagos brikettgyártás területe, ahol a romaskinói nyersanyagból előállított propános bitumen közvetlenül felhasználható. A magyar brikettgyártási kísérletek a brikettipar romaskinói propános bitumen használatára való átállásának minőségi és technológiai kérdését kívánták tisztázni.

A propános bitumen desztillációs maradékokkal, extrakt és más olajféleségekkel keverve a szokásos penetrációs előírású termékek gyártásához, vagy fúvatott bitumen előállításához felhasználható. E lehetőségek figyelembevételével a romaskinói propános bitument előállító üzemeket továbbfeldolgozó bitumenes üzemrésszel kell kiegészíteni.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 194. (1967)]
665.455.2 665.613.=3.004.14:665.637.8

Thurzó György: **Új irányzatok a PVC és a vinilklorid alapú kopolimerek gyártástechnológiájában**

A műanyagipar fejlődési üteme lényegesen meghaladja az egyéb vegyipari ágazatok, az acélipar és más alapanyagot gyártó iparágak utóbbi években elért átlagértékeit. A PVC gyártás, várakozás ellenére, nemcsak abszolút mennyiségben, hanem az évi fejlődési ütemben is az USA-t és Angliát kivéve az első helyen maradt. Ennek oka, az olcsó nyersanyagbázis, a kiforrott gyártástechnológia és a termékválasztéknak, valamint a gyártástechnológiának olyan fejlődése volt, melynek révén a PVC nemcsak megtartotta korábbi felhasználási területeit, de a különleges típusok révén ezeket jelentősen bővítette is. A cikk a polimerizációs technológia, a gazdaságos üzemi nagyságrend, az újabb kopolimerek és polimer keverékek területén elért és iparilag is megvalósított fejlődést ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 200. (1967)] 678.743.22.02

Kirschke, K.—Rösener, W.—Zeplichal, F.: **Természetes és szintetikus kaucsuk, valamint keverékeik reológiai vizsgálata bikonikus nyírótárcsás plasztométerben**

A nagymolekulájú polimerek plaszticitásának mérésére szolgáló konvencionális eszközök csupán egypontméréseket tesznek lehetővé; mivel azonban a kaucsuk, kaucsuk-keverékek és termo-plasztikus műanyagok anomális folyási tulajdonságokat mutatnak, szükség van a folyási tulajdonságok jellemzésére szélesebb tartományban. A szerzők eljárást dolgoztak ki, amely szélesebb tartományban lehetővé teszi a plaszticitás mérését, egyértelműen meghatározott sebességgrádienseknél és ezzel lehetővé válik a folyási viselkedés jobb megítélése és az optimális feldolgozási körülmények meghatározása.

A folyási tulajdonságoknak a hőmérséklettől és a sebességgrádienstől való függését viszkogramban ábrázolják és tárgyalják: a nulla sebességgrádiensre extrapolálva megadhatók a kaucsuk-keverékek vulkanizációs viselkedésének jellemzésére szolgáló a műszertől független értékek.

[Magy. Kém, Lapja *22*, 208. (1967)] 678.017:532.135:620.176
678.4.017+678.7.017:532.137

Hegyaljai Kiss Géza: **A Magyar Kémikusok Egyesületének 1967. évi munkaterve**

Egyesületünk 1967. évi munkatervét központi bizottságaink, budapesti szakosztályaink és területi csoportjaink javaslatai alapján készítettük el. A Központi Bizottság tervezési, munkaszervezési, oktatási kérdésekkel és a fiatal kémikusokra váró feladatok ismertetésével foglalkozik. Az egyesületi folyóiratok részben a hazai tudományos kutató munka eredményeinek publikálásával, részben vegyiparunk fejlesztésével összefüggő kérdések ismertetésével segítik a kémikusok munkáját. Az ágazati szakosztályok szakterületüknek megfelelő témakörben előadások, tanfolyamok és nagyobb rendezvények szervezésével biztosítják a tagság szakmai fejlődését. A területi csoportok a helyi problémák feltárásával, a terület szakembereinek tömörítésével, tapasztalatcsere látogatások szervezésével aktívan támogatják az Egyesület célkitűzéseit.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 219. (1967)]
061.232.051.439:54+66"1967"54(061:232.051)(439)"1967"

Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra

Kiterjedés, térfogat, tömeg

Az M—004 sz. nomogram segítségével a kiterjedés, térfogat és tömeg angolszász mértékegységben megadott mennyiségének metrikus egységben kifejezett megfelelő értéke közvetlenül leolvasható a napi gyakorlat számára kielégítő pontossággal.

A nomogram mindkét tengelyének számértékeit a tíz egészszámú hatványaival egyidejűleg növelve vagy csökkentve, használhatósága minden nagyságrendre kiterjeszthető.

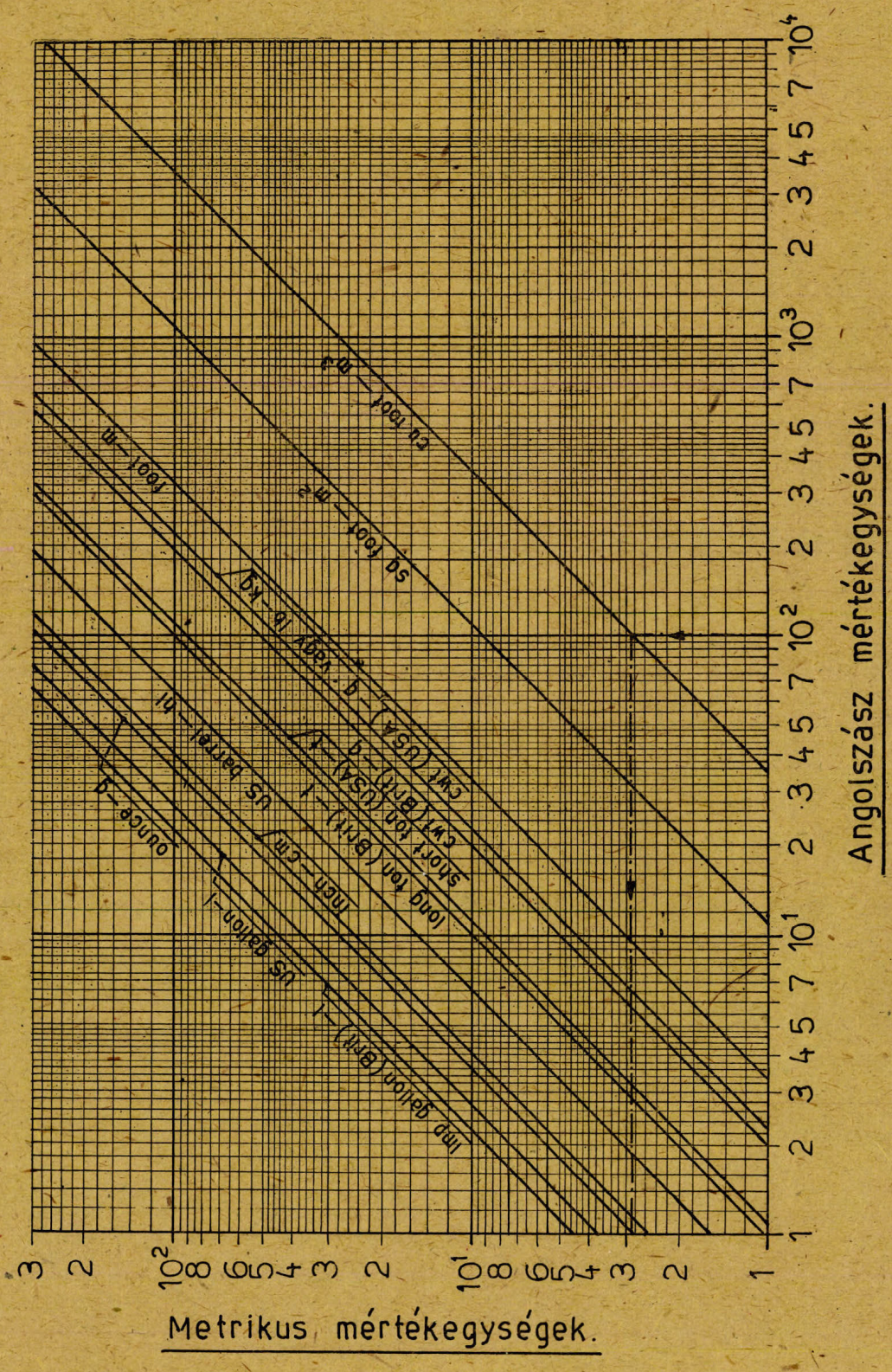
Példa: 100 cubic feet (köbláb) hány köbméterrel egyenértékű?

Megoldás: Az angolszász mértékegységek skálájára a 10^2 értéktől merőlegest emelünk a „cu. foot-m^3" jelzésű egyenesig; a metszéspontból ismét merőlegest húzunk a metrikus mértékegységek skálájára; ez metszi a keresett értéket, ami a példa esetében 2,83 m^3.

Forrás: Szekeres Gábor szerk.: Üzemi vegyészek kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1962.

E674

M.K.E. vegyipari gépészeti szakoszt.	Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra. Kiterjedés, térfogat, tömeg.	M-004.



1967.	Szerkesztette: Mátéffy Géza.	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 4. SZÁM

Vegyiművek generálelrendezéséről I.

Kémiai—technológiai morfológia

SOMLÓ GYÖRGY*

A generálelrendezésről általában

Termelőművek generálelrendezése a termelőfolyamat részeinek térbehelyezését, e részek egymásközötti technológiai- és ellátási kapcsolatának módját és vonalvezetését, valamint a mű egészének területi elhelyezését és kapcsolatát jelenti a környezettel, utóbbit társadalmi értelemben is, figyelembe véve a mű kapcsolódását a régiójából igénybe vett szolgáltatásokhoz (munkaerő, szállítópályák, energiaellátó létesítmények és hálózatok, szennyvíz befogadó stb.).

A generálelrendezésnek tehát az alábbi hármas műszaki funkciója van:

— a technológiai folyamat lefolytatását kell lehetővé tennie,

— a mű működéséhez szolgáltató és ellátó létesítményeket és hálózatokat kell biztosítania,

— a művet a környezetbe kell kapcsolnia.

Egy gyártóműnek társadalmi feladata is van: technikai eszközökkel, gazdaságos módon, társadalmi igényeket kell kielégítenie. E társadalmi feladat — mint minden társadalmi feladat — a társadalom mozgásához, fejlődéséhez kapcsolódik, így nem egyszer s mindenkorra meghatározott társadalmi szükségleteket változatlan társadalmi határfeltételek között elégít ki, hanem a gyártóműnek élettartamán belül követnie kell a népgazdasági igények, a társadalmi feltételek, a gazdasági körülmények fejlődését.

Egy gyártómű telepítése maradandóan megváltoztatja azt a területet, amelyre települ. Ez a hatása túlterjed a tulajdonképpeni gyárkerítésen. A mű telepítésénél egyszeri befektetéssel maradandóan változtatják meg a telephely temészetes arculatát vasúti pályák, útrendszerek, épületcsoportok létesítésével. A gyártóművek elrendezésének feladata, hogy feloldja azt az ellentmondást, ami a területhez kötött létesítmények maradandósága és a társadalmi-technikai fejlődés dinamizmusa között fennáll. A nyolcvanéves Ruggyantaárugyárnak, vagy az ötvenéves Chinoin Gyógyszergyárnak ma is korszerű termékeket kell szolgáltatnia. A vegyipar mintegy 100 éve jelentős ipar a világon és számítanunk kell arra, hogy most létesülő üzemeink 100 év múlva is ugyanazon a helyen fognak termelni, alkalmazkodva az időközben bekövetkező társadalmi és technikai változásokhoz.

A termelés leginkább változó eleme a technológia. Amíg a vegyipari termékek avulása (minőségi paramétereikkel szemben támasztott követelmények jelentős növelését értve ezalatt) csak több évtized múlva következik be, addig a vegyipari eljárások avulásának ideje manapság 5—20 év attól függően, hogy a gyártási ág rohamosan fejlődik-e az adott időszakban [1, 2].

Az előbbiekben vázoltak miatt az elrendezés bizonyos elemeit műszaki funkciók szerint célszerű csoportosítani, mert ezek a csoportok egyúttal másmás igényeket elégítenek ki; ugyanakkor fejlődésük dinamikája is különbözik, tehát az alkalmazott konkrét megoldások korszerű élettartama is más.

Az elrendezéscsoportok a következők:

— a termelő létesítmények elrendezése,

— a gyári belső szolgáltatások elrendezése,

— a művet a környezetbe kapcsoló létesítmények elrendezése.

E három csoport közül a termelő létesítmények elrendezése kapcsolódik leginkább a fejlődéshez, a környezetbe kapcsolódás viszonylag a legállandóbb és a szolgáltatások elrendezése, a korszerű élettartam szempontjából is, a kettő között foglal helyet, ily módon korszerű élettartamával a fizikai elhasználódás időtartamának nagyságrendjébe esik (néhány évtized).

Amikor változó körülményekre kell megoldást találni, elvileg kétféle szélső lehetőség közötti választásra van módunk (a gyakorlatban természetesen számos átmenet lehetséges):

— kizárólag az adott pillanatra megfogalmazott feladat kielégítése,

— előre becsülhető fejlődés megelőlegezése.

* Vegyiműveket Tervező Vállalat

A pillanatnyilag ismert feladat kizárólagos kielégítése jár mindig a legkisebb beruházási ráfordítással és oldható meg műszakilag a legpontosabban; ugyanakkor azt a veszélyt rejti magában, hogy amennyiben az elhatározás időpontjában a konzekvenciák gazdasági mérlegelésénél az önköltség számításban amortizációs teherként figyelembe vett megtérülési idő elégtelen volt — mert a technikai haladás következtében az előbecsült korszerű élettartam előtt válnak jelentős korszerűsítő módosítások szükségessé —, úgy végeredményben egy előrelátóbban és kezdetben nagyobb beruházási terhet igénylő megoldás helyesebb lett volna.

Az előre becsülhető fejlődést az alábbi módszerekkel lehet megelőlegezni:

— előre beépített tartalékokkal,

— flexibilis és univerzális megoldásokkal.

Megjegyezhető, hogy az elrendezés maradandóbb elemeinél, tehát a környezeti kapcsolódásnál és szolgáltatásoknál mindig eleve bizonyos megelőlegezésre és univerzalitásra helyes törekedni, az elrendezés gyorsan fejlődő elemeinél, a technológiai résznél pedig — technológiai korszerű élettartamától és a technológia korszerűsítésének várható tendenciájától függően — a létesítés időpontjában felmerülő igények közvetlen kielégítésére, illetőleg univerzalitásra. Soha sem szabad szem elől tévesztenünk, hogy az elrendezés minden része fejlődik:

— a technológia komplexebbé válik gépészeti megfogalmazásában, bonyolultságában és a melléktermékek feldolgozása miatt,

— a szolgáltatások üzemi biztonságukban, kapacitásukban és minőségi paramétereikben fejlődnek,

— a környezeti kapcsolódások volumenükben, intenzitásukban és a környezetre gyakorolt (rendszerint káros) hatásukban.

Az elrendezési funkciók közül a legkorlátozottabb és emiatt viszonylag legjobban áttekinthető a környezeti kapcsolódással járó funkció, mert a hazánkra jelenleg jellemző társadalmi-természeti viszonyok között a település-sűrűség, a rendelkezésre álló munkaerő, az országos szállítópályák és a szennyvíz befogadók telítettsége módosul a leglassabban. Ezért is foglalkoznak az elrendezés környezetbe kapcsoló részeivel elsősorban a hatóságok és a termelési cél szerint nem specializált építészek.

Vegyipari termelő folyamatok típusai az elrendezés nézőpontjából

A vegyipar környezeti kapcsolódási és szolgáltatási funkciói valószínűleg nagyobb hiba nélkül egységesen kezelhetők, sőt ebben a vonatkozásban általános ipari szempontok is vannak. A vegyipar technológiai inhomogenitása azonban a termelőfolyamatok elrendezésénél kevésbé ad módot sommás kezelésre, így talán helyesebb — eltérve a megszokott iparági rendszerezéstől — az alábbi négyféle, a vegyimű technológiai részének *elrendezésére* vonatkozó típust megkülönböztetni:

—szilárd anyagot átalakító nagyteljesítményű folyamatos eljárásokat végző üzemek (pl. kokszolók, műtrágya üzemek, cementgyárak),

— áramoltatható gáz, illetőleg cseppfolyós közegeket átalakító nagyteljesítményű folyamatos eljárásokat végző üzemek (pl. ásványolajfinomítók, ammóniagyárak, petrolkémiai üzemek, savgyárak),

— szakaszos eljárással nagy termékválasztékot kisvolumenben előállító üzemek (pl. gyógyszergyárak, vegyszerüzemek, színezék gyárak),

— alakrahozó üzemek (pl. műanyagfeldolgozás, gépkocsiabroncs gyártás, gyógyszer kiszerelés).

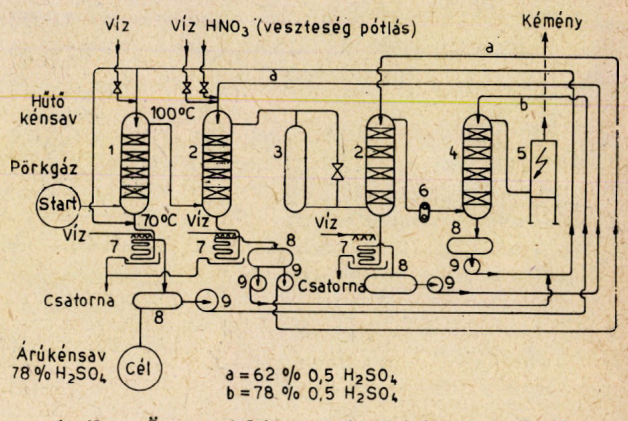
Ezek a technológiai elrendezés-típusok nem fordulnak elő külön-külön, hanem a vertikális technológiai üzemsorban, egyazon gyártelepen belül együttesen is jelentkeznek. Így pl. a Borsodi Vegyi Kombinát berentei PVC üzemében a klóralkáli üzemben a sótárolás-sókezelés, az acetilén előállítás földgázból (az üzem építés alatt — a szerk.) és a vinil-klorid előállítás, a vinil-klorid polimerizációja PVC-vé és végül PVC granuláló üzem rendre a fenti csoportosítást követve más-más technológiai üzemtípushoz tartozik.

Ez a technológiai elrendezési csoportosítás természetesen nemcsak a vegyiparban lelhető fel. Így a szilárd anyagot átalakító típushoz tartozók szerintem az ércelőkészítés, a kohászat, a papírgyártás farönkből a facsiszolat készítéséig stb. A folyadékokkal dolgozó folyamatos technológiák típusait a folyamatokat levezető többi iparágban is felleljük, pl. sörfőzés, cserzés, szappangyártás. Az alakrahozó vegyipari technológiák a gépipari és villamosipari tömegcikkek gyártásával rokonok.

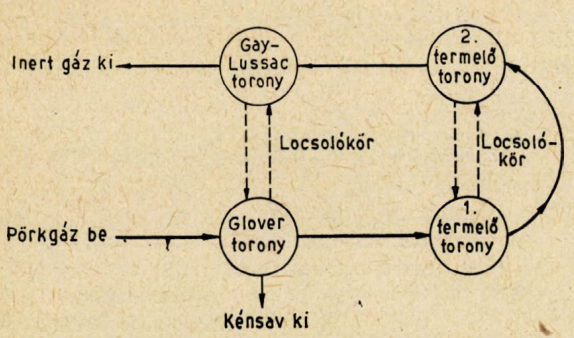
A technológiai folyamatábra és a gépelrendezés kapcsolata

A termelőfolyamat térbeli elrendezése az épület és a technológiai tartószerkezet (készülékállványok) elrendezésének alakjában jelenik meg, ezek viszont a gépek és készülékek diszpozíciójának folyományai, mely diszpozíció viszont a technológiai folyamatábra kényszerű logikáján alapszik [3].

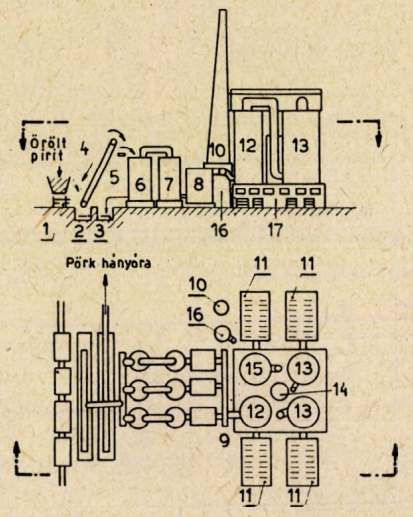
Ezzel a kérdéssel később még külön közleményben szeretnék foglalkozni, itt csak az összefüggések megvilágítására öttornyú kénsavgyár elvi folyamatábráját, az egyes tornyok locsoló savforgalmából és gázoldali kapcsolatából adódó elvi toronyelrendezést és piritalapú toronykénsavgyár elvi elrendezését közlöm, amikor is a folyamatter-



1. ábra. Öttornyú kénsavgyár elvi folyamatábrája
1 Glover-torony; *2* termelő torony; *3* oxidáló torony; *4* Gay-Lussac torony; *5* elektromos ködtelenítő; *6* gázfúvó; *7* csörgedező hűtők; *8* keringető kénsavtartályok; *9* kénsavkeringető szivattyúk



2. ábra. Toronykénsavgyár tornyainak elvi elrendezése (felületnézet)



3. ábra. Piritalapú toronykénsavgyár elrendezése

1 piritrakodóvágány; *2* piritszalagakna; *3* pörkszalagakna; piritelevátor; *5* piritelosztószalag; *6* mechanikus pörkölőkemence; *7* hőhasznosító kazán; *8* villamos portalanító; *9* pörkgázgyűjtő vezeték; *10* kémény; *11* csörgedező hűtő tálca; *12* Glover-torony; *13* termelőtorony; *14* oxidáló torony; *15* Gay-Lussac torony; *16* elektromos ködtelenítő; *17* gázfúvó, locsolókör, keringető szivattyúk; a keringető savtartályok tornyok alatt épületben

vezésben megszokott, a pörkgáz főanyagáramra lineárisan felfűzött rendszertani ábrázolásmódról (1. ábra), a nem kevésbé fontos savkörforgalmi mellékáramokat visszaadó alaprajzra (2. ábra) és végül a párhuzamosan működő azonos rendeltetésű technológiai főberendezéseket is feltüntető térbeli elrendezésre térek át (3. ábra).

Szilárd anyagokat átalakító termelőfolyamatok elrendezése

A vegyipari generáltervezés problémáival foglalkozó korábbi közleményünkben [4] szuperfoszfát üzem és kaprolaktám üzem példáján ezzel az elrendezéssel már foglalkoztunk és az e technológiákra jellemző egyik épülettípusról, a nagyméretű ömlesztett anyagok raktárait tárgyalja másik közleményünk [5].

A szilárd anyagokat folyamatos eljárással átalakító technológiák jellemző műveleteit és ennek berendezéseit szuperfoszfát üzem példáján megvilágítva a 4. ábra szemlélteti. Ezek a következők:

1. Nagyteljesítményű vasúti vágányhálózat és gépesített *kirakodó berendezések* a lökésszerűen beérkező nyersanyagot szállító irányvonatok rakományának kirakásához. A vagonkirakó berendezésnek a várható vasúti csúcsforgalomhoz kell igazodnia (pl. géplapát, vagonbuktató berendezés).

2. Átmeneti *nyersanyag-tárolás*, amely a következő részekből áll (mindezek a részek egyetlen tömegbe összeépítve a vasúti pálya mellé):

— *Puffer tárolótér* a lökésszerű vagonürítés és folyamatos anyagelszállítás között (pl. résbunker).

— *Folyamatos szállítóberendezés* (pl. szállítószalag, markoló daru), amely alternative dolgozhat közbeeső anyagtároló helyre vagy egy aprító berendezésre, ha a technológiához finom-szemcsés nyersanyag szükséges, viszont ez esetleg darabosan érkezik. Utóbbi esetben további folyamatos szállítóberendezésre van szükség, az őrölt nyersanyagnak az aprítóberendezésről a közbeeső tárolóba juttatására.

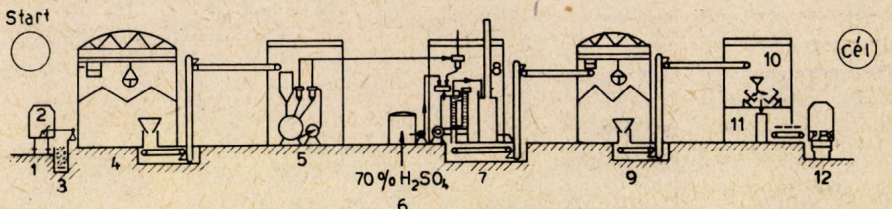
— *Közbeeső tároló*, a technológiai folyamatnak megfelelő állapotba hozott szilárd nyersanyag ömlesztett tárolására. A tároló az anyag jellegétől függően szabadtéri (pl. kéntárolótér), félszabadtéri (pl. flotált piritraktár), vagy zárt terű lehet; utóbbi hombár (síló vagy bunker), illetőleg raktárépület jellegű (magas támfalú medence, vagy a szabad ömlesztett anyaghalom alakját követő terheletlen, csak az időjárás-védelmet szolgáló lefedéssel). Példa erre a Tiszamenti Vegyiműveknél felépült alumínium szerkezetű nyersfoszfát raktár.

3. A kémiai reakciót lefolytató *technológiai főberendezés* és segédberendezései (pl. Moritz—Standaert nyersfoszfát feltáró kamra, fluor abszorber, ezek adagoló berendezései).

A technológiai berendezés konstrukciójától függ, hogy a szabadba helyezhető-e vagy ehhez funkcionális célépületet igényel.

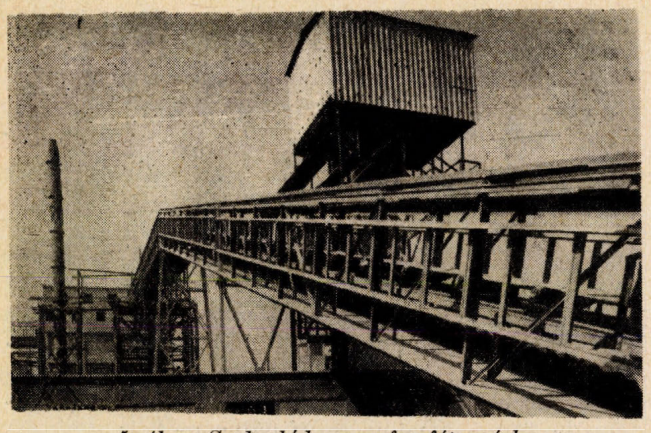
A kémiai technológia épületét nem kell közlekedő pálya mellé helyezni, az anyagot azonban folyamatos szilárd anyagszállító berendezésen, rendszerint szállítószalaghídon (nehogy a felszíni közlekedést gátolja), kell a kémiai technológia épületbe juttatni, illetőleg onnan az utókezelő berendezésbe hozni.

A kémiai technológia épületében a szállítóberendezéses etleges üzemzavara elhárításának idejét



4. ábra. Szuperfoszfát gyár elvi folyamatábrája

1 nyersfoszfát vagon; *2* géplapát; *3* nyersfoszfát szállítószalag; *4* nyersfoszfát raktár; *5* nyersfoszfátörlő; *6* feltárókénsav tartály; *7* Moritz-Standaert feltárókamra; *8* fluorabszorber; *9* szuperfoszfát érlelő raktár; *10* szemcsézó tányérok; *11* zsákológép; *12* szuperfoszfát vagon



5. ábra. Szalaghíd szuperfoszfát gyárban

(néhány órát) meg nem haladó kapacitású gravitációs ürítésű bunker szükséges.

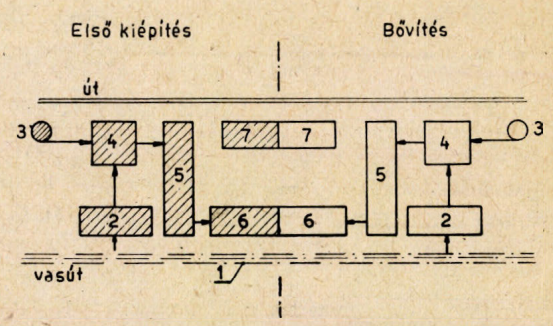
4. *Utókezelő berendezés.* A kémiai technológiai művelet után még részben kémiai, részben alakrahozó műveleti lépcsők szükségesek (pl. műtrágyaérlelés, granulálás). Ezek mindenképpen anyagmozgató berendezéssel ellátott egyszintes raktárjellegű épületet és többszintes technológiai épületet követelnek meg. A kémiai technológia épületével folyamatos szállítóberendezés, rendszerint szalaghíd köti őket össze.

Ezt a technológiai egységet sem szükséges ugyan szállítópálya mellé telepíteni, kívánatos azonban összeépítése a készáruraktárral, ez esetben természetesen a készáruraktár miatt kerül a szállítópálya közelébe.

5. *Készáruraktár*, amely helyesen a zsákraktárt, zsákoló berendezést, esetleg, magát a zsákgyárat tartalmazza. A zsákoló berendezés kapacitása a kiszállítási csúcsforgalomnak feleljen meg. A készáruraktár egyszintes, a szállító berendezéssel ellátott zsákoló többszintes épületrészben foglaljon helyet. Az épület a vasúti pálya mellé települjön és közúti oldalról is legyen megközelíthető.

6. Üzemi *szolgáltató létesítmények*, mint öltöző, műhely, labor, kéziraktár, transzformátorház egy épületbe összevonva vagy az egyéb technológiai üzemegységekkel, illetőleg a közeli összgyári létesítményeknél összeépítve.

Mindezek következtében erre a technológiára olyan területet kell az üzemen belül kiválasztani,



6. ábra. Szuperfoszfátüzem üzemrészeinek elrendezése
1 vasúti rakodóvágány; *2* nyersfoszfátraktár; *3* kénsav-tárolás; *4* feltárás; *5* érlelőraktár; *6* granuláló, zsákoló; *7* szociális épület; *8* út

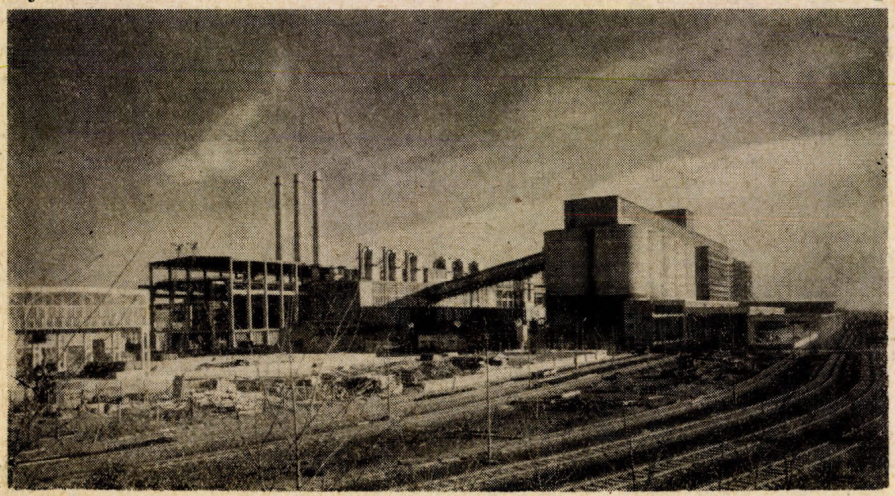
amelyik a vasúti pálya mentén fekszik. A vasúti pályának üzemoldali részét be- és kitárolásra kell berendezni. A vasúti pálya mellett helyezkedjék a a nyersanyagraktár és a készáruraktár, utóbbi a közúti oldalról is legyen elérhető. Maga a technológia a raktárak mellé, néhány nagyméretű épületben, hajtű alakú vonal mentén épüljön fel. Az egyes épületeket egymással szállítószalaghidak kötik össze (5. ábra).

A szalaghidak költsége miatt az egyes technológiai épületeket nem szabad egymástól túl távolra telepíteni. E technológiai blokkban (melynek mérete 2—4 ha) helyezkedjék el a szociális-szolgáltató épület is. Amennyiben a kapacitást a későbbiek során bővíteni kell, az első üzemegység mellé második azonos üzemegység analóg módon elhelyezhető (6. ábra).

Jellemző üzemi képet — ezúttal cement- és mészmű fényképét — mutatja be a 7. ábra.

Áramoltatható közegekkel dolgozó termelőfolyamatok

A vegyipar jelenlegi világméretű előretörése azzal magyarázható, hogy kifejlődtek az olcsó, elsősorban petrolkémiai nyersanyagokból kiinduló, folyadék és gáz halmazállapotú közegekkel dolgozó, nagy termelő kapacitású eljárások. A hazai gyakorlatban ehhez az üzemtípushoz tartoznak az olajfinomítók, a gazolin telepek, a nitrogén-műtrágyagyárak salétromsavig bezárólag, az acetilén előállítás földgáz parciális oxidációjával, az etilén előállítás benzin pirolízisével, a kénsavgyártás stb.



7. ábra. Cement- és mészmű

A feldolgozott közegekre figyelemmel, ezen üzemek jellemző veszélye a *tűzveszély és mérgezés veszélye*. A technológiai jellemző *berendezéseit* csőhálózatokkal összekötött edényrendszerek alkotják, amelyekben az anyagok célszerű pályán áthaladnak és itt változatos — gyakran viszonylag szélsőséges — termosztatikai állapotokba jutnak (pl. nagy nyomás, magas hőmérséklet, rövid tartózkodási idő). A tulajdonképpeni kémiai reakciók nagyméretű reaktorokban játszódnak le, gyakran katalizátorok fölött, e reaktorokban a reakció egyensúlyi állapotát rendszerint teljesen nem érik el, illetőleg a főreakció mellett mellékreakciók is lejátszódnak, így a szintézis egyes kémiai reakciói közé elválasztó műveletek kapcsolódnak (pl. abszorbció, rektifikáció, hőcsere), amelyeknek készülékei ugyancsak edényjellegűek, nagyméretűek és a reaktorokhoz hasonlóan, lényeges szerkezeti anyag- és szilárdsági problémák megoldását követelik meg.

A készülékek rendszerint a szabadban elhelyezhetők [6]. A készülékeket sok *csővezeték* köti össze és méretük a készülékhez képest nem hanyagolható el.

Az egyes kémiai lépcsők és az elválasztó fizikai műveletek berendezésegységeiből képzett edényrendszerek között a közegeket *áramlástani gépek* (kompresszorok, szivattyúk) szállítják; ezek gyakran speciális kiképzésűek, nagy teljesítménnyel (pl. óriáskompresszorok az ammónia szintézisgáz-gyártásban) és különleges szerkezeti anyagból készültek.

A nagyteljesítményű folyamatos üzemsorokat a gáz és cseppfolyós halmazállapotú közegek *tárolótelepei* (tartálypark, gáztartók) egészítik ki.

E technológiai jellemvonások következtében az üzemek egyik jellemző része egy-egy technológiai lépcső edényrendszerét magába foglaló, szabadtérre telepített készülékcsoport önhordó kivitelben vagy vasszerkezetű, illetőleg vasbeton állványon (8. ábra).

Egy műveletcsoporton belül a készülék-elrendezés tömör, hogy az üzemegységen belüli vezetékhálózat minél rövidebb legyen. Ezeket az önmagukban tömören telepített műveleti egységeket az egyéb üzemrészektől a tűztávolság betartásával (30—50 m) kell telepíteni (9. ábra).

Az áramlástani munkagépek rendszerint gépcsoportokba vannak összefogva, az értékes gépek miatt gyakran épületben (szivattyúházak, kompresszorházak; a fejlődés itt is a szabadtéri telepítés felé halad). Az épületszerkezetek szerelődarukat hordanak (10. ábra).

Amennyiben a hőközlés csőkemencés, úgy e berendezések a technológiai készülékcsoporttól elkülönítve, tűztávolságon kívül helyezkednek el és füstgázaikat rendszerint rájuképített kémények távolítják el. Különösen távol kell a fáklyákat telepíteni.

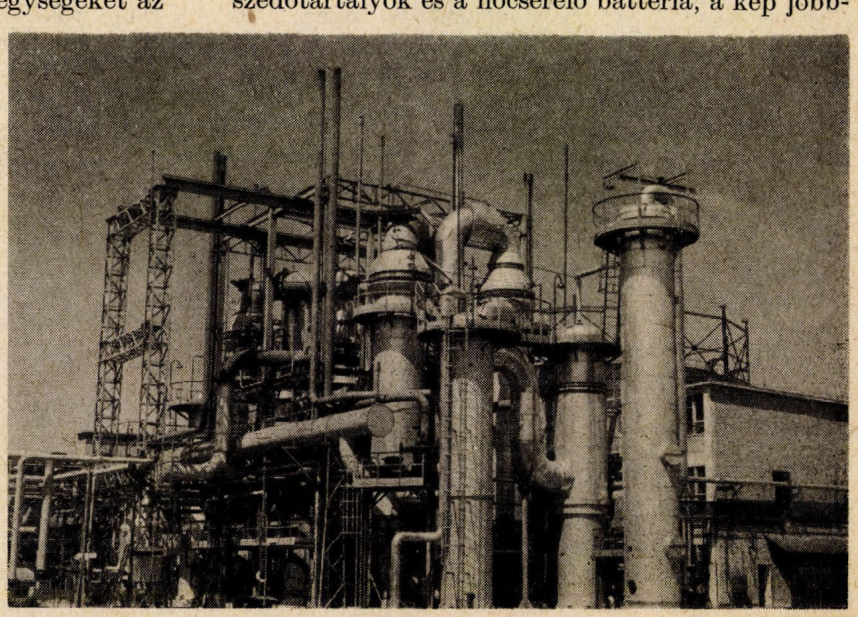
A tárolótelepek a tűzrendészeti szabályok szerint települnek a technológiai berendezéstől elkülönítve, gyakran a gyárkerítésen kívül, külön telepben összefogva (11. ábra).

Az áramlástani gépek, a technológiai készülékek és a tárolótelepek között a közegeket csövekben áramoltatják. Ezek a csőcsordák pályák mentén haladnak. A pálya jellemző megjelenési formája hazánkban a csőhíd [7]. (Lásd a 9. ábra baloldalán.) Nagyobb tűztávolságok és nagyobb áramló mennyiségek esetén, mint például az olajfinomítókban, a csőcsordát földre fektetik (12. ábra).

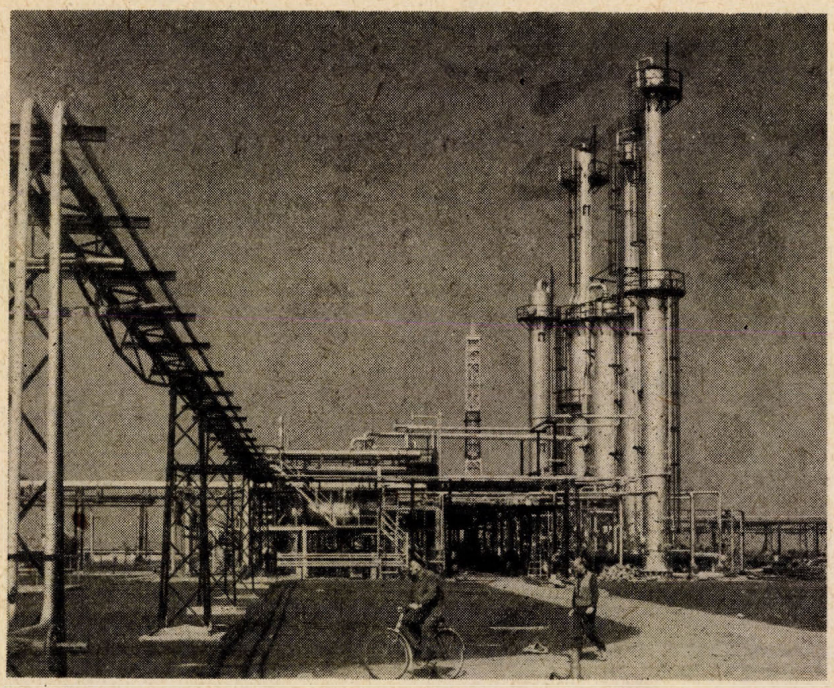
Utóbbi esetben azonban, kétszintes kereszteződés biztosítására helyes a főközlekedő utak pályaszintjének kiemelése a technológiai blokkok rendezett terepszintje fölé.

Jellemző berendezése még ennek a technológiai típusnak a *vezénylőterem*, amely a jelző és szabályozó műszereket valamint automatikát foglalja magában, külön épületben, gyakran az üzemegység igazgatási létesítményeivel összevonva (13. ábra).

Olajfinomító jellemző termelőegységét mutatja be a 14. ábra. Az ábrán balról jobbra jól kivehető a hőközlést szolgáló tűztávolságra telepített csőkemence, kéményével, az önhordó kivitelben készült technológiai főberendezések, ez esetben desztillációs kolonnák, a melléjük, illetőleg eléjük telepített készülékjellegű segédberendezések, mint szedőtartályok és a hőcserélő battéria, a kép jobb-



8. ábra. Atmoszferikus földgázbontó



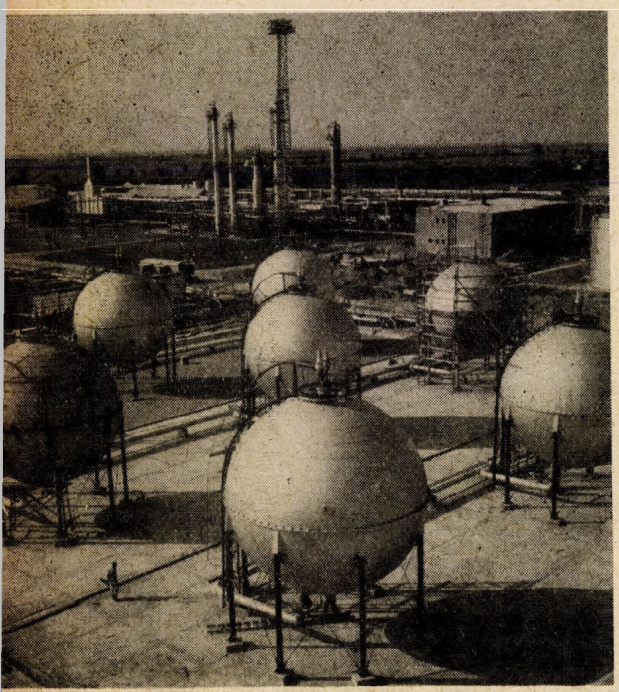
9. ábra. Gazolinkivonó egységek

oldalán az üzemegység egyetlen épülete, a transzformátort, az üzemigazgatást, a kompresszort és a vezénylő-termet magába foglaló üzemigazgatási épület. A hőcserélő battéria és az üzemigazgatási épület között szabadtéren helyezkednek el a szivattyúk. Az anyagszállító csővezetékek a kép jellegzetes részét képezik.

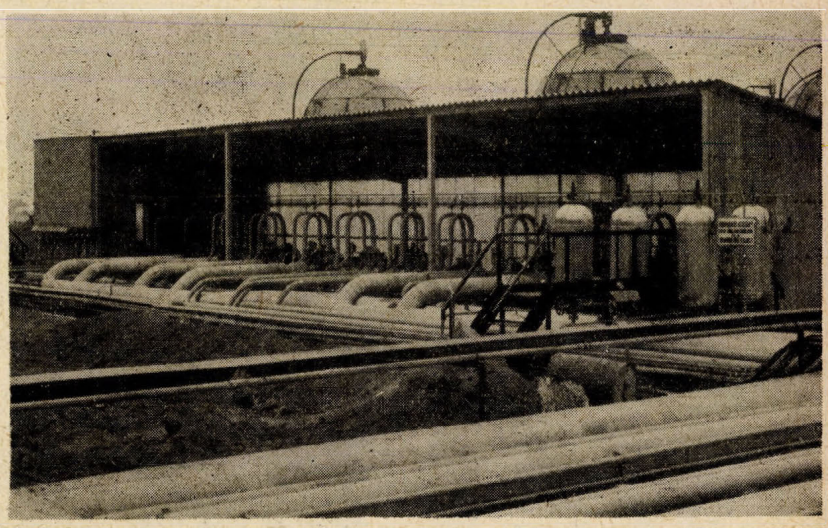
Petrolkémiai üzemegység jellemző elrendezését a 15. ábra adja vissza. Ennél az üzemtípusnál fejlődik leggyorsabban a technológia. Mivel termelő-berendezések beruházási költsége nagy, a technológiai fejlődést általában nem úgy követik, hogy a csökkent korszerűségű üzemet leállítják, hanem egyrészt igyekeznek a meglevő üzemet kor-



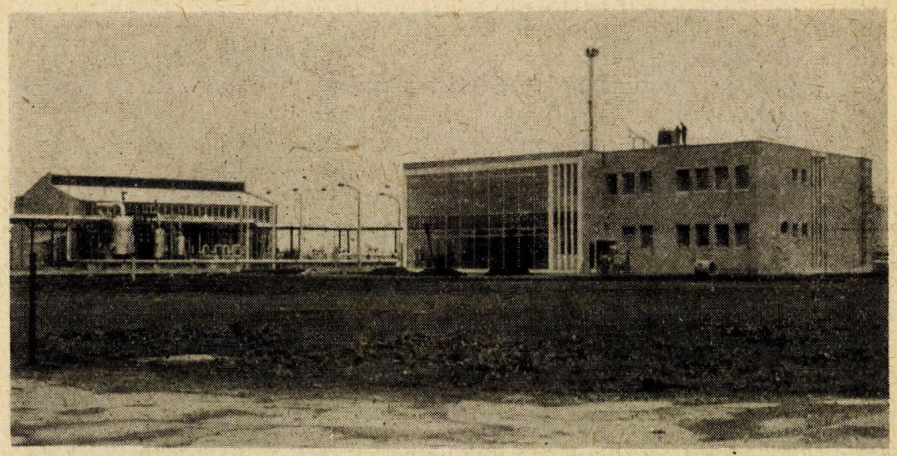
10. ábra. Kompresszorcsarnok



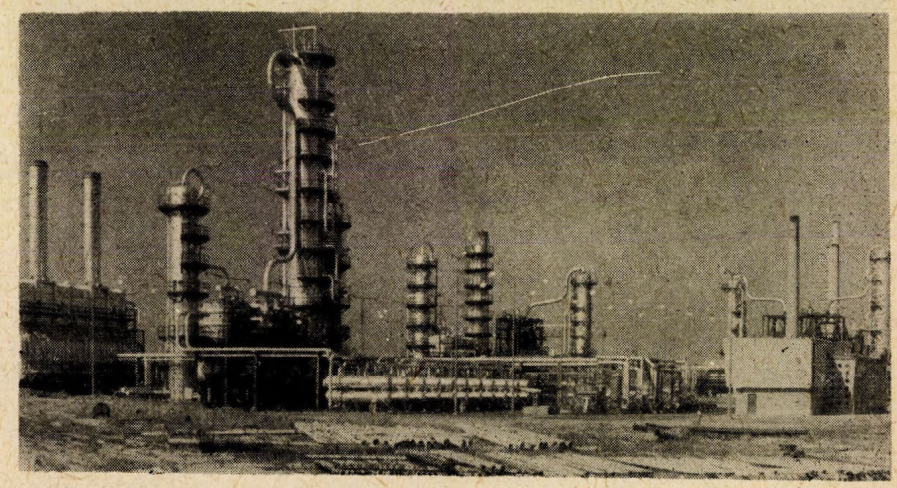
11. ábra. Propán-bután tárolók



12. ábra. Földre fektetett csőcsorda szivattyúház előtt



13. ábra. Központi vezénylőterem. Háttérben a kompresszor-ház látható



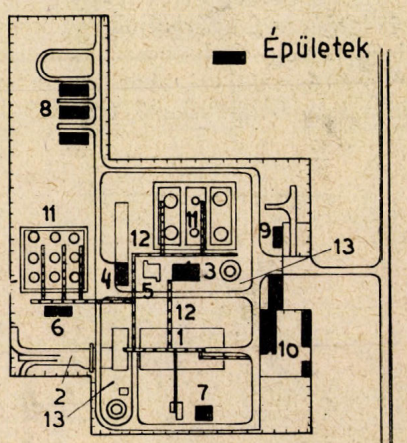
14. ábra. 1 millió tonnás atmoszferikus desztilláció

szerűsíteni, másrészt újabb korszerű üzemegységet építenek, de párhuzamosan továbbüzemeltetik a régit is.

Az eljárás korszerűsítése rendszerint kapacitásnövekedéssel és a melléktermékek jobb hasznosításával jár, ami a maga részéről újabb technológiai lépcsőket vagy készülékcsoportokat jelent (pl. poli-etiléngyártás céljából létrehozott benzinpirolízis üzemek mellett propilén tisztítási lépcső, propilén feldolgozási technológia létesítése; ammóniaszintézisben gőztermelő konverterek alkalmazása stb.).

A régi berendezés felhasználásának gazdasági szükségessége abban az irányban hat, hogy a régebbi technológia tovább éljen, szinte konzerválja a technológiát és ezért a technológiai fejlesztés területén konzervatív. Hazai példa erre egyik nitrogénművünk bővítése. Gazdasági értelemben ez a konzervativizmus indokolt, mert a rekonstrukciókkal járó kapacitásbővítés az egységre eső költségeket, így az önköltséget is csökkenti.

A technológiák fejlődése általában a készülékméretek növelésével és a szükséges készülékszám, illetőleg technológiai és műveleti lépcsők csökkenésével jár együtt. Ezért szabadba telepített készülékcsoportoknál gyakran van mód menetközbeni eljárás-korszerűsítések és korlátozott kapacitásbővítések végrehajtására a már kialakított elrendezésen belül. Minél kevésbé zárt az összüzemi elrendezés és minél inkább építették elrendezésileg bővíthetőre a rendszerint nem nagyítható, csak sokszorozható berendezések üzemegységeit (pl. kompresszorházak, elektrolízisüzemek), annál inkább van mód jelentős eljárás-módosításra, ill. kapacitásbővítésre rekonstrukciók kapcsán. Így jelenlegi ismereteink szerint egyik kombinátunk nitrogénművénél az eredetileg alkalmazott technológiát a zárt elrendezés miatt csak kétszeresére tudjuk bővíteni és meg kell tartanunk a tízéves technológiát (16. ábra). A technológiai készülékek zárt udvaron helyezkednek el és az áramlástani



15. ábra. Petrolkémiai üzemegység elrendezési rajza

1 technológiai berendezés; *2* nyersanyag beérkezése csőhídon; *3* műszerház; *4* kompresszorház; *5* technológiai segédberendezések; *6* tárolótelep szivattyúháza; *7* kazánház (mellette technológiai csőkemence); *8* felvonulási telep; *9* garázs; *10* igazgatás; *11* tárolótelepek; *12* csőhíd; *13* tűzivíz medence

munkagépek épületei bütüsen illeszkednek egymásra.

Egy másik kombinátunk eredeti telepítése kevésbé zárt. Ennek következtében, lényegében ugyanazon a területen, módunk volt az eredetileg kokszalapon folyó szintézisgázgyártást földgázalapra átállítani, az atmoszferikus földgázbontást nyomás alattira és oxigénmentesre módosítani és a kapacitást megötszörözni, de módunk van még további kapacitásnövelésre is. E kombináti szintézisgáz előállító és ammóniaszintézis része elvi elrendezésének 1958 és 1966 között bekövetkező módosulását mutatja be a 17. ábra.

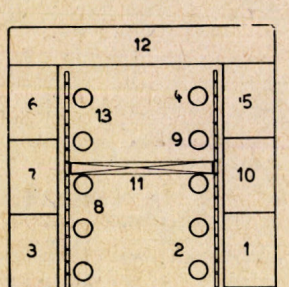
Amikor az üzem technológiai része új eljárásokkal bővül, általában nincs mód a régi termelőterületen belüli fejlődésre, hanem szomszédos új területeket kell igénybe venni.

Amikor az eljárások lényeges módosulása következik be, vagy lényeges kapacitásbővítésre van szükség, mindig megfontolandó, hogy indokolt-e a régi termelőegységhez egyáltalában hozzányúlni és nem helyesebb-e a jobb új eljárási egységet külön létesíteni. Ez természetesen könyvelési szemlélet kérdése is. Ma nálunk az állóeszközöket bruttó értékük után amortizálják és ez a körülmény az önmagában véve még működőképes, de kevésbé gazdaságos berendezések kiselejtezése ellen hat.

A régi üzemegységek átalakítása ellen szól a folyó termelés fenntartásának igénye. Ezek az üzemtípusok folyamatos- és nagyvolumenű gyártásúak. Termeléskiesésük gyakran lényeges mértékben befolyásolja a devizamérleget.

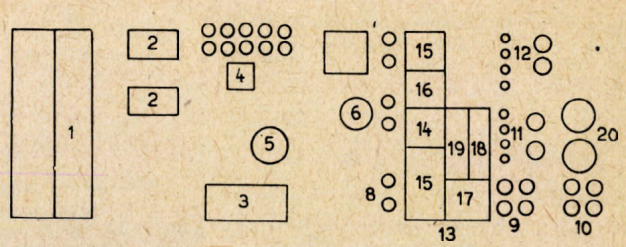
Rekonstrukcióknál sajnos mindig számítani kell az ütemterv hátrányos módosulására. Megszívlelendő tapasztalatokra tettünk szert két nitrogénművünk most folyó kapacitásbővítésénél és technológiai korszerűsítésénél.

Az egyik nitrogénmű bővítésekor a meglevő technológiai berendezések módosításából indultunk ki. Így a vizes szénsavmosás tornyát felhasználtuk a forró karbonátos mosáshoz, az óriáskompresszorokat kizárólag nagynyomásúvá ikresítettük, a régi rézlúgmosást bővítettük. A forró karbonátos szénsavmosás üzembehelyezésekor mutatkozó nehézségek lehetetlenné tették, hogy a vizes mosás forgógépeit idejében felszámoljuk és elképzeléseink átdolgozását tették szükségessé, nem is beszélve a szénsavmosás és az új szintézis konverter kezdeti nehézségei miatt bekövetkező termelés-kiesésről.



16. ábra. Zárt szintézis blokk elrendezés

1 földgázbontó gépháza; *2* földgázbontás és CO konverzió készülékei; *3* óriás kompresszor gépház; *4* szénsavmosás készülékei; *5* szénsavmosás gépház; *6* levegőszétválasztó berendezések; *7* cseppfolyós nitrogénes mosás gépház; *8* cseppfolyós nitrogénes mosás készülékek; *9* ammóniaszintézis; *10* ammóniaszintézis gépház; *11* portáldaru készülék szereléshez; *12* üzemegység igazgatás; *13* levegőszűrők



17. ábra. Szintézisgázgyártás és ammóniaszintézis nyitott elrendezésének módosulása 1958—1966. között. (Az egyes tételek után írt évszámok a létesítés, illetve bővítés évét jelentik)

1 gázgenerátor, 1958; *2* kéntelenítés, 1958; *3* oxigénüzem, 1958; *4* atmoszferikus földgázbontó, 1962; *5* szintézis gáztartó atmoszferikus, 1958; *6* szénsavmosás, 1958, 1966; *7* földgázbontás nyomás alatt, 1966; *8* szénmonoxid konverzió, 1958; *9* rézlúgmosás, 1958, 1962; *10* rézlúgregenerálás, 1958, 1962; *11* ammóniaszintézis, 1958, 1962; *12* ammóniaszintézis, 1966; *13* kompresszorház, 1958, 1962; *14* szénsavmosás Peltongépcsoportjai, 1958; *15* óriáskompresszorok, 1958, 1962, 1966; *16* levegőkompresszorok, 1966; *17* rézlúg mosás keringető szivattyúi, 1958, 1966; *18* ammóniaszintézis keringető kompresszorai, 1958; *19* kompresszorok, 1958; *20* ammóniatárolás, 1958, 1966

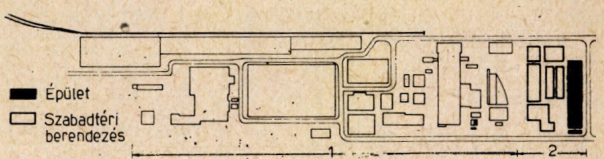
A másik nitrogénművünk bővítésénél teljesen új ammóniaszintézist és gázgyárat építünk. Ennek természetesen elsősorban technológiai okai vannak, mert ez a gázgyár és szintézis korszerűtlenebb, hiszen az 1930-as évek elején indult az üzem. A rekonstrukcióhoz a jelenlegi szintézis mellett egy szabad blokkot létesítettünk és oda építjük fel a jelenlegi gázgyártástól és szintézistől teljesen függetlenül az új ammóniagyárat, a szintézis terén egyetlen termelőegységben, a jelenlegi üzemben képest négyszeres kapacitással. Erre módot adott a nitrogénipar technológiai fejlődésén kívül a nyersanyagbázis átállítása lignitről földgázra. A telepítési viszonyokról és az új és régi üzem helyfoglalásáról a 18. ábra ad számot.

Szakaszos kémiai technológiák elrendezése

Ez az üzemtípus jellegzetesen a gyógyszeripar kémiai jellegű gyártásainak sajátja és az ipar hazai jelentőségére tekintettel, gyógyszergyáraink rekonstrukciója mentén, ismételten alkalmazott megoldásokat dolgoztunk ki a VEGYTERV-ben, amelyeket gyógyszergyári export terveinknél is hasznosítunk.

Így elrendezési elképzeléseinknek megfelelően épül Jugoszláviában egy gyógyszergyár. Az üzemtípust korábban már ismertettük [4, 8]. A helyszíni elrendezés jellemző elemei a következők:

Többszintes termelő csarnoképület, fixen beépített, de változtatható födémekkel, a gép beemelés számára nyitható külső homlokzattal; a csarnokba párhuzamosan telepített eljárások terei lefalazással külön választhatók, központi belső szolgáltatások (villamosáram, szellőzés stb.) gerincjelleggel húzódnak végig. A kialakult épülettípus középpil-



18. ábra. Új és régi szintézisgázgyárak és ammóniaszintézisek elhelyezése

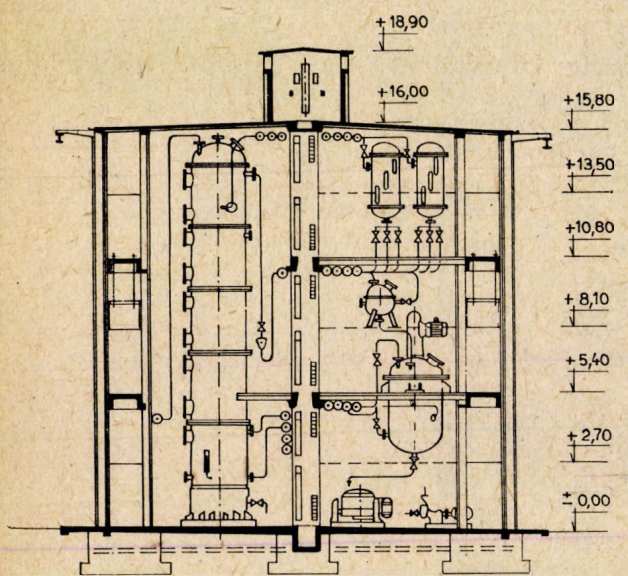
1 lignitalapú ammóniagyártás 110 t/nap kapacitással; *2* földgázalapú ammóniagyártás 400 t/nap kapacitással

léres, 3 szintes, 5,40-es szintmagasságokkal és 2,70-es segédszintekkel, az épület szélessége 16 m, kétoldalt 1 1/2 m széles közlekedő járdákkal, a hossza kb. 40 m. A középpillér, illetve a középpillérek vonala egyúttal a szolgáltatások függőleges, illetve vízszintes elosztását is szolgálja. Az épület alkalmas arra, hogy benne nagyságrendben 2 m^3-es edényzetig, gravitációs anyagáramlási sorban, mintegy 3 lépcsőben, összekapcsolt technológiai műveletkomplexumok legyenek megvalósíthatók; egy csarnokban mintegy 10—20 különálló technológia. A gyógyszeripari termelési volumen növekedésével szükségesnek mutatkozott, a csarnok alapvető jellemvonásainak megtartása mellett nagyobb készülékek elhelyezése. A „gyógyszeripari típuscsarnok"-nak nevezett termelőépület jellemző keresztmetszetét a 19. ábra mutatja be.

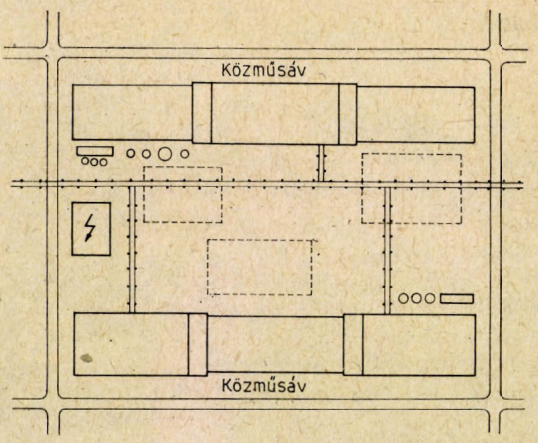
A csarnok jellegéből következik, hogy az üzemeltetéshez szükséges segédberendezések gépházának, valamint a függőleges irányú gépesített anyag- és személyszállításnak, továbbá az igazgatási és üzemellenőrzési funkcióknak (laboratóriumok) külön helyet kellett biztosítani. A csarnok oldalhomlokzatát szabadon kellett tartani, hiszen ezt a természetes bevilágításon kívül gépbeemelésre vettük figyelembe azért, hogy a csarnok egy szekciójának átszerelésekor a termelés a csarnok többi részében folytatható legyen.

A csarnok hossztengelyének meghosszabbításában helyeztük el a függőleges közlekedést biztosító lépcsőházat és ezen túl az ún. *kiszolgáló épületet*, amely hűtőközpontot, gőzelosztót, préslevegő telepet, szárítószekrényeket, irodákat és laboratóriumokat foglalt magába. A telepítést egyébként úgy fejlesztettük, hogy két termelőcsarnok-épületet egy kiszolgáló épület közbeiktatásával folyamatosan összeépítettünk, mintegy 120 m hosszban.

A technológiai csarnok nagyon sokféle technológiát fogad magába, ez sokféle nyersanyag felhasználásával jár, a nyersanyagok jelentős része ismételten felhasználható oldószer, ezért a gyógy-



19. ábra. Gyógyszeripari típuscsarnok termelő részének jellemző keresztmetszete



20. ábra. Gyógyszeripari termelőblokk elrendezése

szercsarnokokhoz szervesen hozzátartozik egy — tűzvédelmi okokból rendszerint földbe helyezett — *tartálypark*.

A helyszínrajzi elrendezés azáltal alakult ki, hogy mintegy 150×200 m méretű, utakkal körülhatárolt üzemi blokk két útmenti hosszoldala mentén helyeztük el a termelőcsarnokokat a nyaktagokkal összeépítve és a két épületsor közötti szabad udvarra (fórum) telepítettük a tartályparkot. A tartálypark és az üzemépületek között, valamint a gyár többi része közötti kapcsolatot *csőhídon* elhelyezett *anyagvezetékek* biztosították. E csőhidak azonban csekélyebb teherbírásúak, mint a folyamatos kémiai technológiát lefolytató nagyüzemek csőhídjai. Ilyen termelőblokk elrendezését mutatja be a 20. ábra, a termelő-csarnoknak a tartályudvar felőli képét pedig a 21. ábra.

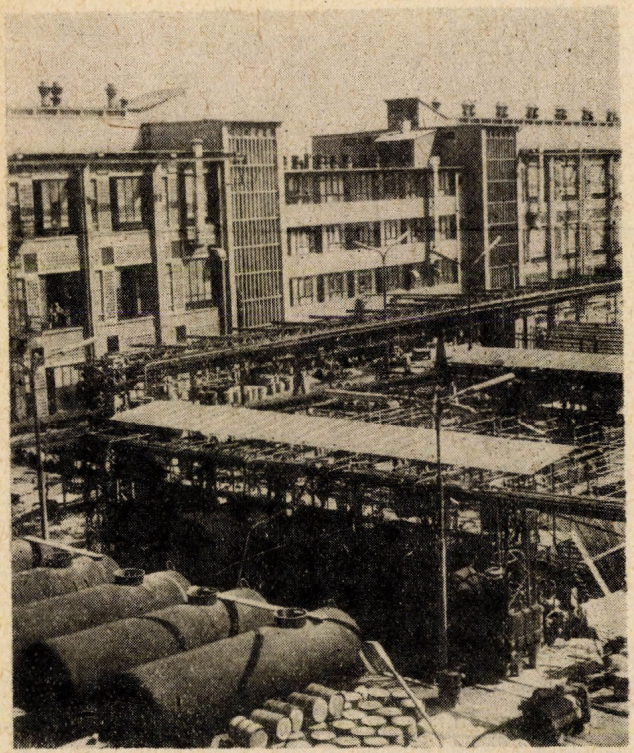
Ezt az elrendezést az utóbbi években azzal fejlesztettük tovább, hogy a nyaktag középvonalába raktári funkciót is elhelyztünk, így a nyaktag háromhajóssá válhat két párhuzamos hosszanti közlekedőfolyosóval, amelyek a termelőcsarnok közlekedőfolyosóinak folytatásai.

A gyógyszeripari típuscsarnoknál határfeltételként egyrészt átlagosan három gravitációval egymáshoz kapcsolódó műveleti lépcsőből, másrészt a berendezések gyakori átszerelésének szükségességéből indultunk ki. Amennyiben ezek a feltételek nem forognak fenn, az univerzalitás más módszerrel is biztosítható.

Porfestékgyári tervezésünkben is univerzalitásra törekedtünk [9].

A jellemző üzemen belüli gépelrendezést a 22. ábrában megismétlem.

Jelenleg azzal foglalkozunk, hogy a gyógyszeripari és preparatív szerves vegyipari rendeltetéssel hasonló jellegű termelőüzemi csarnokot dolgozzunk ki, amely azt jelenti, hogy a temelőcsarnok-rész nagyobb alapterületű, (18 m mélységű) 12×18 pillérosztású, kétszintes; a vertikálisan egymás után kapcsolható műveleti lépcsők száma 2, az elválasztó technológiai lépcső jellemző berendezése a centrifuga. Ennek következtében a gépházakat, raktárakat, laboratóriumokat, irodákat magában foglaló kiszolgáló épületet nem kell a csarnok hossztengelyében elhelyezni, hanem ez közvetlenül a csarnok egyik hosszoldala mentén vele összeépíthető,

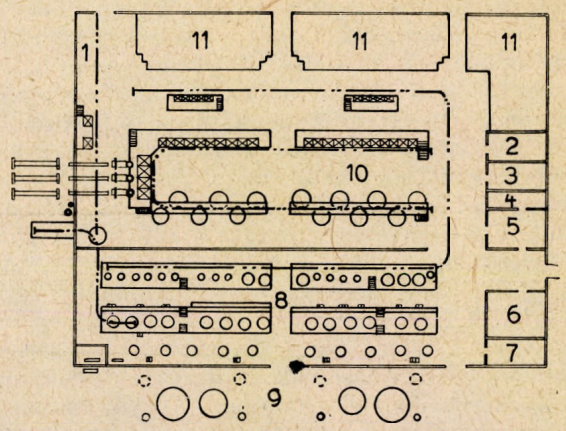


21. ábra Gyógyszeripari termelőcsarnok tartályparkkal

így a gyógyszeripari csarnok üzemeltetői részéről terhesnek érzett vízszintes, hosszú, közlekedő és szilárdanyag szállító pályák lényegesen megrövidülnek. Az épület alaprajza majdnem négyzetalakú.

Hasonló elvek alapján dolgoztuk ki 1964-ben a Biogal Gyógyszergyár központi kiszerelőüzemének terveit. Kétszintes „lepényépületben" a földszinten helyeztük el a raktárakat és az emeleten a kiszerelő gépsorokat. Ez az elrendezés-típus átmenetet képez az alakrahozó technológiák nagykiterjedésű egyszintes épülettípusához.

A gyógyszeriparban 1949 óta a termelési volumen az ötvenszeresére növekedett, így régi

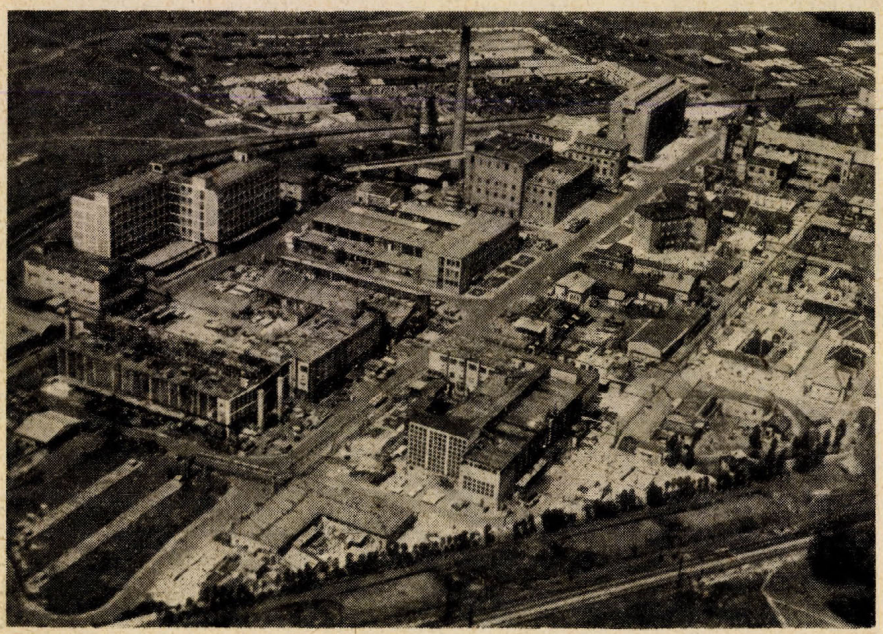


22. ábra. Porfestékgyári üzemi csarnok gépelrendezési rajza
1 szállító függőpálya; *2—7* üzemi igazgatási helyiségek; *8* keverős készülékek kémiai technológiához; *9* porlasztó szárítók szabadtérben; *10* görgőjáratok száraz technológiákhoz; *11* raktárhelyiségek

gyógyszergyáraink lényeges rekonstrukciójára került sor. A rekonstrukciót könnyebben tudtuk végrehajtani azokban az esetekben, amikor a gyár mellett szabad terület állt rendelkezésre (Chinoin, Egyesült Gyógyszergyár), mert itt szomszédos területeket vettünk igénybe és a régi elaprózott gyár mellé egy új, modern gyárat építettünk fel.

A 23. ábrán az Egyesült Gyógyszergyár légifelvételét mutatom be, az új üzemegységek oldaláról nézve. A jobb felső sarokban az Y alakú alaprajzú régi igazgatási épületig terjedően helyezkedett el az eredeti gyár. A Chinoin Gyógyszergyár alaprajzán (24. ábra) jól kivehetők az egymást követő bővülések. Megfigyelhető a jelenleg kiépítés alatt álló új Chinoin gyári terület lényegesen nagyobb rendszeressége és a típuscsarnok-párok által határolt új technológiai üzemi blokk is.

Amikor szabad terület nem áll rendelkezésre, a fejlesztés előbbiekben vázolt módját nem lehet követni, tehát a szomszédos területen új súlypontot nem lehet képezni vagy azt csak kevésbé lehet kialakítani. A gyár bővítése sokkal kötöttebb és még az új rész is szükségszerűen hagyományosabb tele-



23. ábra. Az Egyesült Gyógyszergyár légifelvétele 1966-ban



24. ábra. A Chinoin Gyógyszergyár elrendezése

1 terület az első világháború előtt; *2* bővülés az első világháború alatt; *3* fejlődés a két világháború között; *4* fejlődés 1945—1958-ig; *5* fejlődés 1958 óta; *a* tartálypark; *b* raktárak; *c* szociális részek; *d* technológiai termelőblokkok

pítésű. Ezt mutatom be a Kőbányai Gyógyszerárugyár légifelvételén (25. ábra), ahol a gyár szanálás útján jelentős új területen bővült ugyan, de a régi területen, amely a kép elején látható, a telek sűrű körülépítését fent kellett tartani; a kép hátterében levő újabb területen is szükségszerűen összefonódtak és összetömörültek a termelés, a raktározás és az igazgatás létesítményei.

Alakrahozó üzemek elrendezése

E technológiák jellemző példája a szintetikusszál-iparban, a műanyagfeldolgozó iparban, a gumiabroncs iparban található. A termelőfolyamatokra jellemző, hogy a nyersanyag először a gyár egész további termelését kiszolgáló előkészítő gépeken megy keresztül, ahol technológiai módosítással különböző minőségű közbeeső termékeket állítanak elő (pl. banburyken és hengerszékeken a gumiiparban; polimerizálókban és szálképző gépeken a műszáliparban), ezután pedig párhuzamosan többféle — lineáris méretében nagy kiterjedésű — alakrahozó gépsor következik, ahol rokon terméket gyártanak. (Pl. végtelenszálak, vágottszálak, különféle titerű szálak szintetikus szálüzemekben, különböző méretű gépkocsi abroncsok gumiüzemekben, különböző méretű csövek és lemezek műanyagfeldolgozó üzemekben.) E kidolgozó gépek kapacitása nem minden esetben teljesen kiterhelt, hiszen a választék szezonális ingadozását a gépek átállításával, illetőleg más-más gépsorok működtetésével elégítik ki.

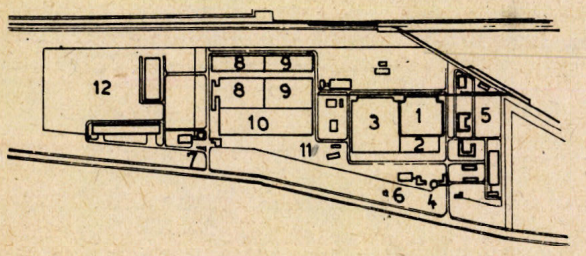
Az előkészítő üzemrészek általában gravitációs anyagszállítású gépsorokat, tehát többszintes épületeket kívánnak, a kidolgozó műveletek pedig nagy alapterületű, földszintes csarnokot, melynek légterét esetleg kondícionálni is kell.

E feladatoknak megfelelő üzemtípus a „lepényépület", egyik szélén fejépület résszel. Ez a lepényépület a továbbiak során rendszerint két irányban bővíthető. Ilyen jellegű elrendezéssel már foglalkoztunk az Országos Gumiipari Vállalat szegedi műszaki gumigyára példáján [4]. Azóta már az üzem bővítését tervezzük. A bővítés elrendezésének rajzát mutatom be a 26. ábrán.



25. ábra. A Kőbányai Gyógyszergyár légifelvétele 1966-ban

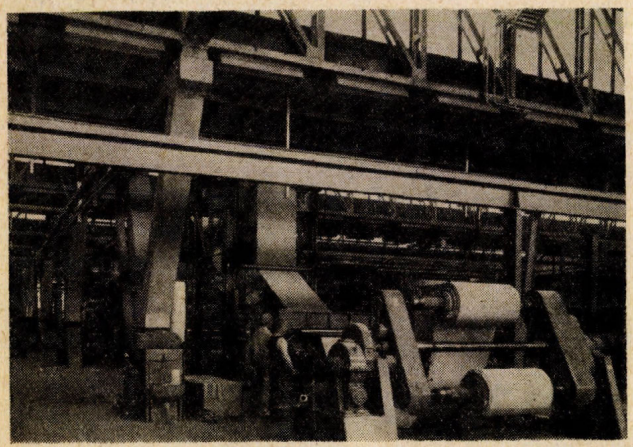
E „lepényépületek" nagy kiterjedésűek (27. ábra). Egyik irányukban 100—200, másik irányukban 200—600 m hosszúak. Belmagasságuk attól függően, hogy az anyagmozgatás függesztve történik-e vagy a padlón, illetőleg klimatizálásra szükség van-e vagy sem, 5—9 m között váltakozik. A pillérosztás tágas, a gépelrendezés szabadsága miatt, hiszen egyrészt a csarnok tervezésekor



26. ábra. Gumiipari üzemek elrendezése
1 Műszaki Gumigyár alapberuházás *2* Műszaki Gumigyár első bővítése; *3* Műszaki Gumigyár második bővítése; *4* Műszaki Gumigyár igazgatási létesítményei; *5* Műszaki Gumigyár segédüzemei; *6* kutató intézet; *7* gépkocsi abroncs gyár; *8* gépkocsi abroncs gyár első kiépítés; *9* gépkocsi abroncs gyár segédüzemei; *10* gépkocsi abroncs gyár második kiépítés; *11* gépkocsi abroncs gyár kiszolgáló létesítményei; *12* újrafutózó üzem

még nem pontosan ismertek a beszerzendő gépek, másrészt a csarnok pillérosztását a későbbi bővítésnél fenn kell tartani. Ha mód van rá, a 12×18 és a 18×24 m pillérállást részesítjük előnyben. A „lepényépületnél", a nagy kiterjedés miatt, a klímától függetlenül is — figyelemmel, hogy az üzem éjjel-nappal dolgozik — előnyös a teljesen zárt, mesterségesen megvilágított és mesterségesen szellőztetett épülettípus. A 27. ábrán látható tetővilágítás-kialakítás hózugokat képez és hazai kivitelezési viszonyok között zápor esetén sem zár tökéletesen.

Az épületek jelentős alapterülete miatt a gyári elrendezési problémák épületen belüli elrendezési problémákká válnak. Így raktárakat, transzformátor helyiségeket és öltözőket helyes a termelőépülettel egybeépíteni és különös gondot kell fordítani a szállítási módok és a belső szállítópályák kialakítására, mert ez jelentősen kihat az épületszerkezetre és az épületen belüli gépelrendezésre. Így például utánfutókkal padlón történő szállítás esetén, a padlócsatornákat kerülni kell.



27. ábra. Ruggyantaárugyár termelő-csarnok épületének belső képe

*

Közleményem folytatásában vegyiművek generálrendezésének általános részeivel, a szolgáltató-üzemekkel, a regionális kapcsolattal, valamint a KGST Vegyipari és Építőipari Állandó Bizottságának munkájával vegyiművek elrendezésénél kívánok foglalkozni.

IRODALOM

[1] *Korach Mór:* The Science of Science. London, Toronto, Souvenir Press (1964). „The Science of Industry" 179.
[2] *Somló—Kováts:* Közg. Szemle. *10*, 200 (1963).
[3] *Dr. Somló György:* Kémia Technológia I. (Egyetemi Jegyzet) Budapest, Tankönyvkiadó (1966) 139.
[4] *Somló—Kováts:* Magy. Kém. Lapja. *17*, 433 (1962).
[5] *Somló—Polonszky:* Magy. Kém. Lapja. *21*, 354 (1966).
[6] *Dr. Somló György:* Magy. Kém. Lapja. *15*, 333 (1960).
[7] *Debreczeny Elemér:* Magy. Kém. Lapja. *18*, 555 (1963).
[8] *Száva—Arányi:* Magy. Kém. Lapja. *14*, 361 (1959).
[9] *Somló—Laziczius:* Magy. Kém. Lapja. *18*, 357 (1963).

РЕЗЮМЕ

Статья содержит ознакомление с общими точками зрения разработки генеральных планов химических заводов. Разделение территории завода на зоны различного назначения и размещения, а именно на производственную зону, зону обслуживания, административную и транспортно-складскую зоны.

На основе аналогии в технологиях химической промышленности разработана морфология химических технологий производственных цехов и описаны четыре основных типа технологического размещения, а именно процессов, работающих с твердыми средами, процессов, работающих с поточными средами, периодических процессов и технологий, сопровождающихся изменением формы.

Динамическое исследование технологических элементов заводского размещения в свете технического развития и роста общественных потребностей и выводн относительно имеющего различную степень и характер расширения генеральных планов.

SUMMARY

Discussion of general principles governing the general lay-out of chemical plants. Distribution of the factory site into zones of various lay-out and functions such as production, services, administration, storage and transport.

On basis of similarity in chemical processes the development of morphology in process plants and the discussion of the 4 main types of lay-out in technology such as processes for solids, processes for flow media, batch processes and shape modifying processes.

The dynamic study of process elements of the plant lay-out in the light of technical progress and increase of social requirements and therefrom drawing of conclusions on the different scales of extension and the various patterns of lay-out.

Technológiai analízis 2-metil-imidazol példáján

ZÖLLNER GYULA*

A vegyipari termelés feladata a kiindulási anyagok kémiai átalakítása továbbfelhasználásra alkalmas termékekre. A termelési menet, vagy technológia kialakítása a gyártástechnológia tervezés. A tervezés alapjai a kémiai, gazdasági és technológiai feltételek összefüggéseinek meghatározása. Az összefüggések tisztázására végzett munka a technológiai analízis.

A technológiai analízis módszere

Egy-egy fizikai, ill. kémiai művelet a gyártástechnológia egy-egy fázisa. Ezekben a fázisokban a megoldandó feladat egy-egy jellemző berendezési tárgyat igényel, pl. hőcserélőt, reaktort, rektifikáló oszlopot stb. A gyártástechnológia egy-egy fázisát a berendezési tárgyra vonatkozó adatsorral írjuk le. Ezek két csoportba oszthatók. Az állapotjelzők és kapcsolatjellemzők csoportjára.

Az egyes berendezési tárgyak a munkaanyaggal együtt első közelítésben egyensúly felé tartó zárt rendszernek tekinthetők, melyek a komponensek és a fázisok ismeretében az állapotjelzőkkel jellemezhetők. A Gibbs-féle fázis-szabály szabadsági fokainak száma szerint kiválasztható állapotjelzők a műveletet leíró egyenletek változói. Intenzív tulajdonságúak és a geometriai mérettől függetlennek tekinthetők. Ilyen állapotjelző pl. a hőmérséklet, a nyomás, a mólarány.

A gyártástechnológia több egységből álló gépsort igényel. A nyersanyag és a késztermék minősége, ára a termelés fontos tényezője. Ezért a nyersanyagbázis és termékfelvevő piac a termelési menet egy-egy lépésének tekinthető. A termelési menet fázisai egymástól nem függetlenek. Összetartozásuk leírására olyan anyag-, energia- és gazdasági mérlegadatok szolgálnak, melyek extenzív tulajdonságúak és ezért méretmeghatározók. Ezek az adatok írják le az egyes elválasztott fázisok kényszerkapcsolatait. Összefoglalóan tehát joggal nevezhetők kapcsolatjellemzőknek. Szűkebb értelemben anyag, energia és gazdasági kapcsolatjellemzőkről is beszélhetünk. Ilyen kapcsolatjellemzők pl. a reaktánsnak, terméknek, a recikulációnak tömegárama, a hőáram, a piaci ár, az önköltség. A komponensáram, energiaáram, impulzusáram összekapcsolja a termelési menet gépegységeit. Ezért az egyik helyen már megválasztott érték az általa összekötött gépsoron állandó marad, így a többi helyen megválasztható állapotjelzők, kapcsolatjellemzők számát csökkenti.

A technológiai analízis nem választható el a gazdasági kérdésektől. Fontos mutatója a termék önköltsége. Ez a nyersanyag, az energia, az amortizáció, a munkabér és a rezsi ismeretében határozható meg. A felsorolt tényezők a hely, az idő és a gyártó berendezés méretének függvényei. A hely- és időfüggvény első közelítésben állandó értékű. Hosszabb — több éves — távlatban változásuk hatása az önköltségre nem hanyagolható el. Az önköltségtényezők és a technológiai berendezés méretének összefüggését vizsgálva megállapítható, hogy utóbbitól a nyersanyag ára gyakorlatilag független, míg az energia-, az amortizáció-, a munkabér és a rezsiköltségek csökkenő függvényei a méretnek. Az önköltség tényezői alapján a nyersanyagbázis, a termékfelvevő piac és technológiai folyamat összefügg. Ezért lehetséges a különböző eljárások nyersanyagárainak összehasonlításával az eljárások közötti választás, tehát a technológia alapjainak kijelölése.

A termelőberendezés méretének meghatározására az energia-, amortizáció-, munkabér- és rezsifüggvények nyújtanak lehetőséget. Segítségükkel meghatározható a termelés minimális mérete. A technológiai folyamat, a nyersanyag és a termékpiac kapcsolatjellemzője az ár, ill. önköltség. Külföldi piac és hazai gyártás gazdasági összefüggéseinek vizsgálata csak azonos pénzegységben lehetséges. Ezért nem térhet ki a technológiai analízis az idegen pénzegységben való számítás elől.

A technológiai analízisnél nem szükséges az összes állapotjelző és kapcsolatjellemző felmérése, a technológiai berendezést leíró minden összefüggés megállapítása. Az egyes berendezések méretezését, működésének vizsgálatát egyértelműen a klasszikus vegyipari művelettanban utalhatjuk. A gyártástechnológia megtervezéséhez és leírásához elégséges azoknak a tényezőknek kiválasztása, amelyek a leggazdaságosabb gyártás jellemzői. Ezek az intenzív tulajdonságú állapotjelzők és a gazdasági kapcsolatjellemzők.

A 2-metil-imidazol előállítás technológiai analízise

Sok javaslatot ismertettek az imidazol és homológjainak ipari felhasználására. Alkalmas kiinduló anyagnak találták szintetikus mosószerek, textilappretúrák, poli-akril-nitril-kopolimerizátumok, fungicidek előállítására, fémvédőbevonatok készítésére. Úgy tűnik, hogy ezeket a vegyületeket napjainkig azért nem alkalmazták intermedier termékként, mert még hiányzik az előállításukra alkalmas gazdaságos üzemi módszer. Ezért nem található az irodalomban előállításuk mélyreható vizsgálata. Az imidazol-sor egyik iparilag érdekesnek látszó tagja a 2-metil-imidazol. A következőkben a 2-metil-imidazol gyártás technológiai analízisével foglalkozunk.

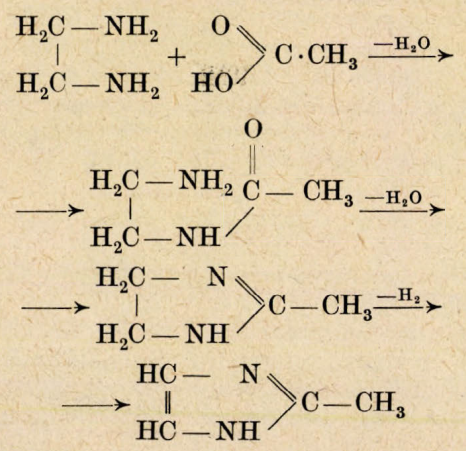
Az eljárás kiválasztása

A gyártás nyersanyagbázisát a rendelkezésre álló ismert szintézis utak nyersanyag árai alapján választhatjuk ki. Aldehid-ammóniából és glioxálból vagy 2-metil-imidazol származékokból [1] indul ki

* Szerves Vegyipari Kutató Intézet

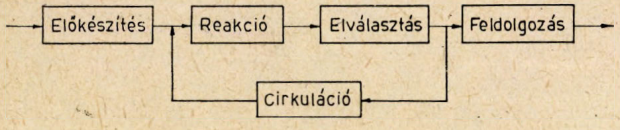
a szintézisek egyik része. Másrészről alkilén-diaminból és szerves savból, vagy savszármazékból juthatunk el imidazol, pirimidin és származékaik sorához [2].

Etilén-diaminból, ecetsavból, szilárd dehidrociklizáló katalizátorral 2-metil-imidazolt nyerünk. A szintézis folyamán etilén-diamin és ecetsavgőzökből sóképzés, gyűrűzárás közben 2-metil-imidazolin, majd dehidrogénezés közben 2-metil-imidazol képződik. A vázolt reakciósor tehát a következő:



Az aldehid-ammóniából és glioxálból, vagy a 2-metil-imidazol származékokból kiinduló szintézis utak nyersanyag ára többszörösen meghaladja a etilén-diaminból és ecetsavból kiinduló szintézis kb. 2 $ összegű nyersanyag árát. A diaminos út igéri a magasabb kitermelést, ami fontos tényezője a 2-metil-imidazol előállításának. Nehézségekkel jár ugyanis az alacsonyabb konverziónál visszamaradó reaktánsoktól és közbenső termékektől a 2-metil-imidazol megtisztítása. A nyersanyag árnak, mint gazdasági kapcsolatjellemzőnek segítségével egyértelműen meghatározható a nyersanyag és a reakció kivitelének módja.

A diaminból kiinduló 2-metil-imidazol gyártás folyamatos, álló katalizátorágyas csőreaktorral valósítható meg. A reaktor előtt a kiindulási anyagok állapotjelzőit a kémiai átalakulás feltételeinek megfelelően kell beállítani. A reaktor után a termék kinyerése, tisztítása következik. Szükség esetén a termékből a változatlan kiindulási anyagokat a kémiai átalakulásba visszavezetjük. Ezzel a termelési menetet felbontottuk anyagelőkészítési, reaktoros, termékelválasztási, tisztítási és recirkulációs részfeladatokra. Ennek a folyamatnak blokk-sémáját ábránkon közöljük. A továbbiakban technológiai analízisünket a blokk-sémában feltüntetett részfeladatokra írjuk le. A részfeladatokat munkafázisokra bontjuk fel. Az egyes fázisoknál megvizsgáljuk a technológiai elemzéshez szükséges állapotjelzőket, ill. gazdasági kapcsolatjellemzőket és megadjuk a jellemző berendezési tárgyat is.



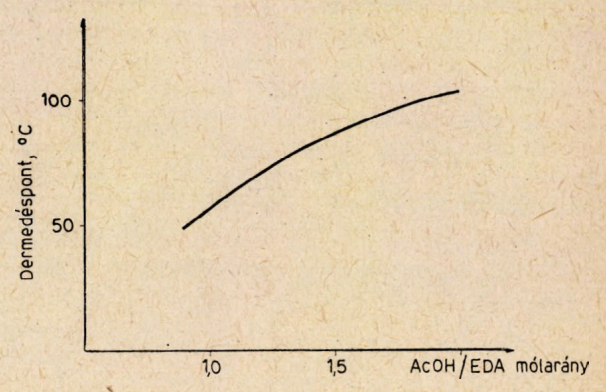
1. ábra. Blokk-séma

A reaktánsok előkészítése

Az állapotjelzők függvényében az irodalom ismerteti a tiszta anyagok változását. Ezek vizsgálata tehát szükségtelen. A tiszta komponensek keverékéről nem áll megfelelő adatmennyiség rendelkezésre. Ezért annak eldöntésére, hogy tiszta komponenseket folyadék-, vagy gőzfázisban keverjünk, ill. párologtassunk el, méréseket kellett végezni. Megállapítottuk, hogy az ecetsav — etilén-diamin keverékek olvadáspontja a mólarány függvényében hogyan változik. Az összefüggést a 2. ábrán tüntettük fel. A tiszta ecetsav, ill. diamin 17 és 8,5°C-on olvad. Keverékeik a számbajövő mólarányoknál 55—105°C között olvadnak és igen magas viszkozitásúak. A szükséges mólarányt, mint állapotjelzőt, a konverziós lépés vizsgálata alapján kell kiválasztani. A teljes termelési soron keresztül ugyanis kényszerkapcsolat áll fenn a komponensáramokra. Az így adódó mólarányhoz tartozó olvadásponttal számolunk, mint minimális hőmérséklettel az anyagelőkészítésnél, a keverőben, az adagolóberendezéseknél, a csővezetékben. A keverék felmelegítésénél 140°C felett a dehidratálódás miatt gőzképződés is megindul. Az anyag főtömegének elgőzölögtetésével 200°C felett számolhatunk. A keverék melegítésénél, elpárologtatásánál melléktermékként kátrány is képződik. A tiszta anyagok szobahőmérsékleten cseppfolyósodnak, 120°C-ig elpárolognak. Túlhevítésük 300°C-ig az anyagok károsodása nélkül megoldható. A gőzáramok egyesítés után felszabaduló reakcióhő energiamérlegünket előnyösen befolyásolja. Mind a folyamat, mind az installációs költségek szempontjából utóbbi eljárás előnyös, melynek jellemző készüléke a komponensáramok vonalába épített hőcserélő. A reakciófeltételek biztosításához szükséges hidrogén előkészítése művelettani szempontból vizsgálatot nem igényel. A betáplált hidrogén előkészítése a reakció-hőmérsékletre való melegítésből áll, melyre hőcserélő szolgál. A hidrogén minőségére a cirkulációnál még visszatérünk.

A reakció vizsgálata

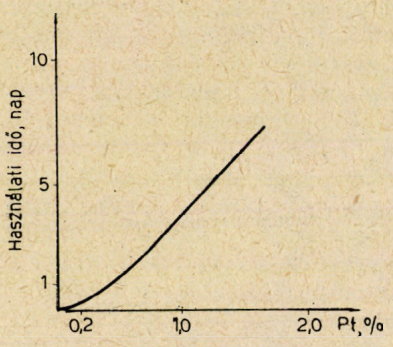
A kémiai átalakulás vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a γ—Al_2O_3-ra vitt Pt-tartalmú dehidrociklizáló katalizátoraink rövid idő alatt dezaktiválódnak. Regenerálásuk levegőáramban leégetéssel lehetséges, de az első leégetés után csökkent



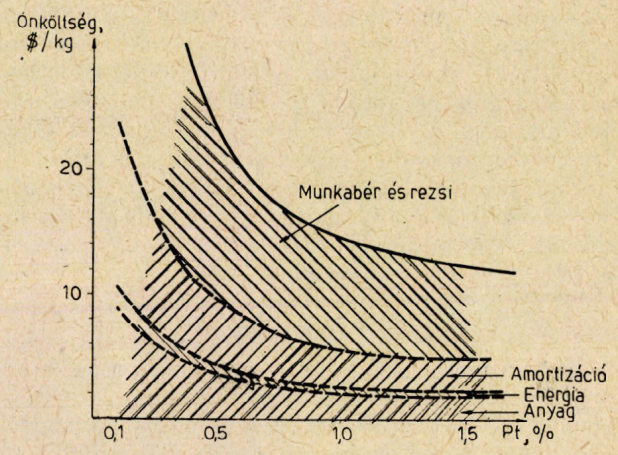
2. ábra. Ecetsav-etiléndiamin mólarány és a dermedéspont összefüggése

aktivitással működnek tovább. Az ismételt regenerálások után további aktivitás csökkenés már nincs. A kezdeti katalizátor aktivitás időtartama fokozható, ha a katalizátor Pt-tartalmát növeljük. A 3. ábrán a Pt-tartalom és a regenerálás nélküli aktív időtartam összefüggése található. A Pt-tartalom növelése magasabb kitermeléshez, jobb energiafajlagosokhoz is vezet, ami messzemenő hatással van a termék önköltségére. Ennek szemléltetésére 5 liter katalizátorral működő üzem önköltség alakulását a 4. ábrán mutatjuk be.

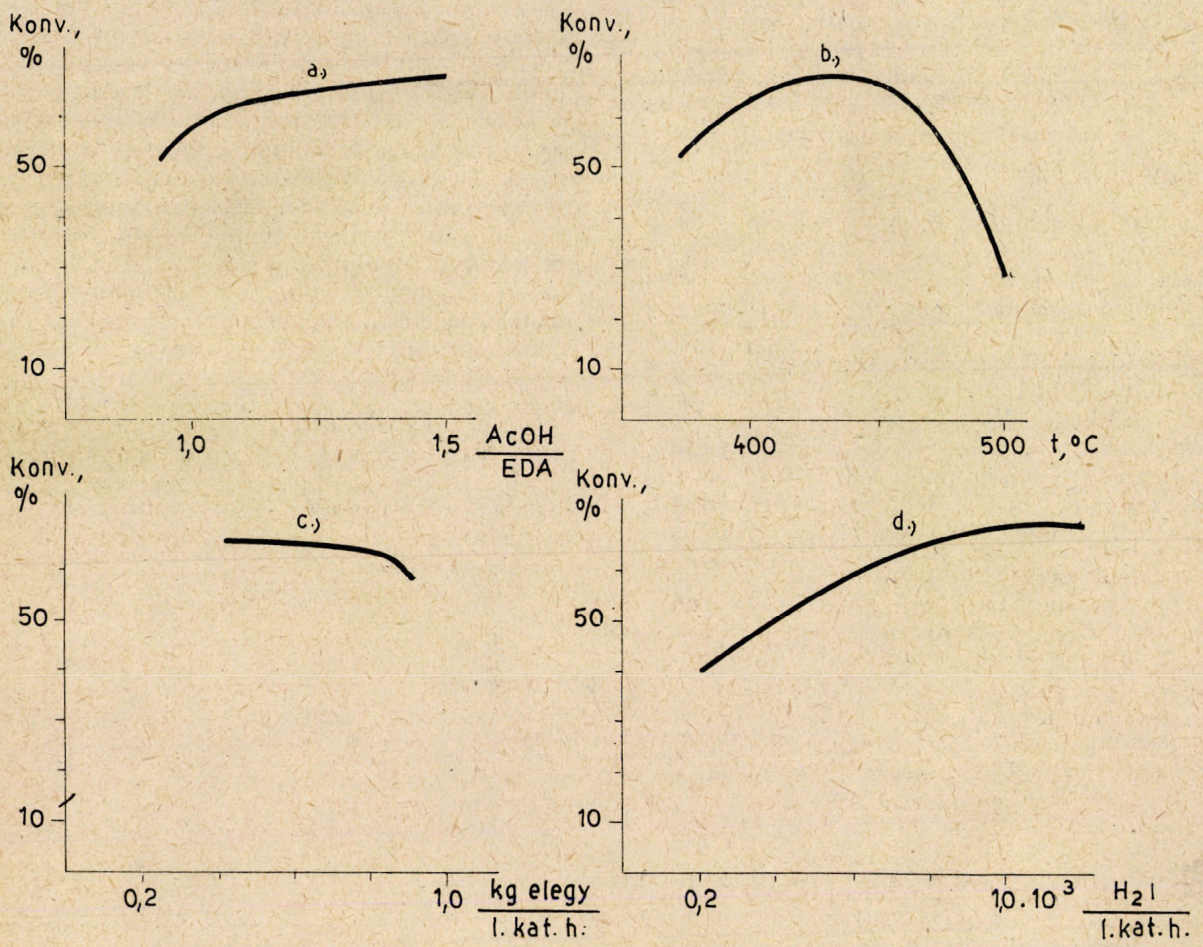
A Pt-tartalom függvényében az aktív időtartam, ill. önköltségcsökkenési vizsgálatokat a legmegfelelőbbnek talált állapotjelzők mellett végeztük. Ennek megítélésére előzőleg a folyamatos heterogén reakció állapotjelzői közül a hőmérséklet-, az ecetsav/etilén-diamin mólarány-, a keverék térsebesség-, a hidrogén térsebesség—konverzió függvényeket is meghatároztuk (lásd az 5. ábrát). A reakció vizsgálata arra mutatott, hogy a közel +20 kcal/mól 2-metil-imidazol reakcióhő mellett a folyamat kis hidrogén cirkuláció esetében izotermhez közelálló csőreaktorban valósítható meg.



3. ábra. *Pt-tartalom aktív működése—időtartam függvény*



4. ábra. *Pt-tartalom—önköltség összefüggése*



5. ábra

a) Ecetsav/etilén-diamin mólarány—konverzió; *b)* Hőmérséklet—konverzió; *c)* Térsebesség—konverzió; H_2 térsebesség—konverzió

A termékelválasztás

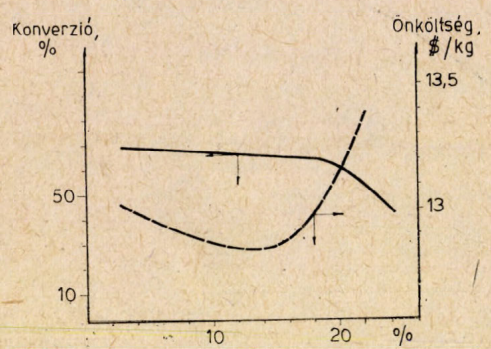
A reaktorból érkező anyagáram 2-metil-imidazolt, hasonló mólsúlyú szennyezéseket, vízgőzt, hidrogént és több szobahőmérsékleten is gázhalmazállapotú reakcióterméket tartalmaz. A kondenzációs hőmérséklet alsó határát a 2-metil-imidazol 144°C-os o. p.-ja szabja meg. Ilyen feltételek mellett a tenziógörbe, ill. gázösszetétel függvényében adott hőmérsékleten az imidazol megoszlása a kondenzátum és gázáram között egyértelműen meghatározható. A kondenzálás célszerűen 160°C-on valósítható meg, amikor a távozó gáz 5—8% 2-metil-imidazolt visz magával. Ezt vizes mosással távolítják el, amit az adott hőmérséklethez tartozó gáz és oldat egyensúlyi megoszlással jellemezhetünk. Az abszorbcióban tehát az elválasztásnak második lépése valósul meg. A mosót elhagyó véggáz főtömegében hidrogén, melynek visszavezetése a folyamat elejére gazdaságilag indokolt. A szeparálás két lépésére jellemző készülék a hőcserélő és a vizes mosó-oszlop.

A cirkuláció

A reakció vizsgálatánál megállapítottuk, hogy 1 liter katalizátoron óránként minimum 1 m^3 hidrogént kell keresztülvezetni. A termelés növekedésének arányában a hidrogén igény fokozódik. A hidrogénforrás minősége változhat (pl. gázpalack vagy helyi elektrolízis), de a felhasznált mennyiség ára miatt mindenképpen visszahat a termék önköltségére. A hidrogén költségét csökkenteni lehet, ha a reaktorból távozó szennyezett gáz részben, vagy egészben felhasználható. Ezért vizsgáltuk, hogy az elválasztás után a szennyezett hidrogén milyen mennyiségben vezethető vissza a reaktorba. A mosót elhagyó gáz szennyezése metán, aceton, szén-monoxid, szén-dioxid, ammónia és víz. A szennyezés összes mennyisége 6%. A cirkuláció következtében növekszik a szennyezés mennyisége. A kísérleti tapasztalatok azt mutatták, hogy a szennyezés hányadának emelkedésével csökken a 2-metil-imidazol kitermelés. Így a szeparált véggáz visszavezetése költségcsökkentő tényező, de a kitermelés csökkenés ellentétes irányba hat. A szennyezés növekedtével a két ellentétes irányú változó eredő függvénye minimumon halad át. Ez az önköltség minimum meghatározott szennyezésszinthez tartozik, amely érték gazdasági optimumot jelent. Az optimum 12%-os szennyezésnél jelentkezik, mint az a 6. ábrán látható. Kiszámítható, hogy az összes cirkulációban levő gáz 50%-ának lefúvatása esetén az egy menetben képződő 6%-nyi szennyezés 12%-ra szaporodik fel. A folyamat azonban hidrogént is termel és ez friss betáplálásnak felel meg, így a frissgáz-bevetés a termelt hidrogén mennyiségével csökkenthető. Esetünkben a friss hidrogén minimális értéke az egész cirkuláló gázmennyiségnek 25%-a. A lefúvatott gáz mennyisége a betáplált friss, ill. termelt hidrogén mennyiségével egyenlő.

A termékfeldolgozás

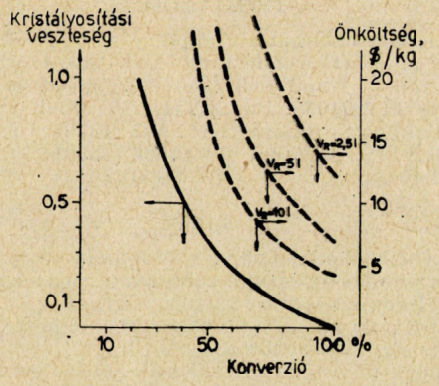
Számos lehetőség áll rendelkezésre. Ezek összehasonlítása a kémiai, ill. gazdasági korlátok figyelembevételével történhet meg. A nyerstermék 2-metil-imidazolból, imidazolinból, reaktánsokból, kátrányos szennyezésekből és vízből áll. Ezek keveréke tág határok között homogén oldat. Feldolgozásukra megvizsgáltuk a kristályosítást, desztillációt, a kristályosítással egybekötött azeotrop desztillációs vízmentesítést. Közvetlen kristályosítás nem vezetett eredményre, mivel a rendelkezésre álló olcsó oldószerek igen kedvezőtlen tulajdonságúak. A desztilláció a 144°C-os o. p. miatt költséges készülékeket, biztonsági berendezéseket kíván. Ezek a költségek a berendezés növelésével számottevően csökkennek, de hozzávetőleges adatok azt mutatták, hogy a desztilláció néhány kg/h termelésnél még nem veszi fel a versenyt a kristályosítással egybekötött azeotrop desztillációs vízmentesítéssel. Ennek lényege az, hogy benzol segítségével a vizet azeotrop feltét alkalmazásával eltávolítjuk a kemence-olajból. Az azeotrop feltétből a benzol változatlan mennyiségben visszatér a berendezésbe. A desztilláció üstjében a forró benzol a vízmentesített reakciókeverék minden komponensét feloldja. Az oldat elvezetése és kihűlése után a 2-metil-imidazol kiválik. A kiszűrt 2-metil-imidazol minősége és mennyisége összefüggésben van az oldat benzol-nyerstermék arányával, ill. a konverzió százalékával. A benzol-nyerstermék arány függvényében változó minőségre a 7. ábra ad felvilágosítást. Itt feltüntettük a benzol-nyerstermék arány függvényében a termelt 2-metil-imidazol minőségére jellemző nitrálásos feldolgozás kiterme-



6. ábra. Hidrogén inert tartalom—konverzió—önköltség függvények



7. ábra. Benzol/nyerstermék arány—nitro-imidazol kitermelés összefüggése

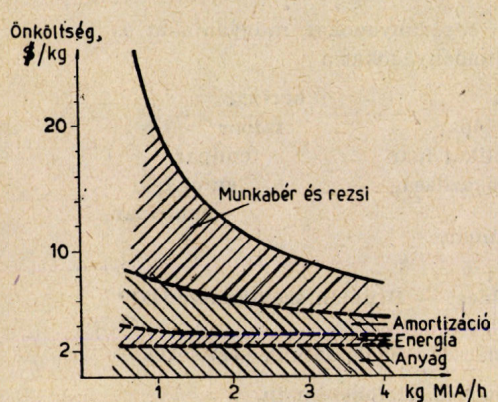


8. ábra. Konverzió — kristályosítási veszteség — önköltség függvények

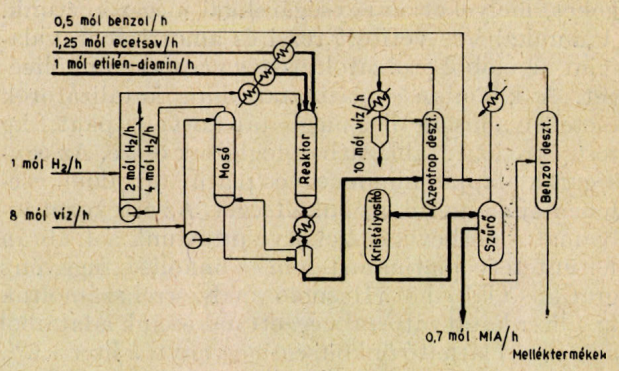
lését. A 8. ábrán a 2-metil-imidazol konverzió és kristályosítási veszteség összefüggését ábrázoltuk. A 2-metil-imidazolin és egyéb szennyező komponensek hatására a benzolban növekszik termékünk oldhatósága. Mint ábránkról látható, ennek következményeként 60% alatti konverzió esetében jelentősen nő a kristályosítási veszteség, aminek velejárója a termék önköltségének növekedése. Ezt tünteti fel az a görbesor a 8. ábrán, mely a konverzió és kristályosítási veszteség függvényében a különböző méretű üzemek önköltség alakulását szemlélteti. Az ábra alapján annak a konverziós határnak meghatározása is lehetséges, melynél a különböző nagyságú üzemekben a gazdaságos gyártás megvalósítható. Pl. 8 $/kg önköltség esetében 10 l katalizátor térfogatú üzemnél ez a határ 67% konverziónál található. Az elemzés eredménye szerint a termék-feldolgozás három technológiai lépésből áll. Ezek jellemző készülékei az azeotrop desztilláló, a kristályosító és szűrőberendezés. A készülékek leírásához az azeotrop adatok, entalpia, oldhatóság hőmérséklet függvények és a Darcy-egyenlet állandóinak ismerete szükséges. A termékfeldolgozás készülékeit kiegészíti a benzolregeneráló, desztilláló berendezés.

A minimális méretmeghatározás

Mint arra már utaltunk, az önköltség egyes tényezői, így az energia, amortizáció, munkabér és rezsi a mérettel exponenciálisan csökkennek. Ezért az önköltség, mint gazdasági kapcsolatjel-



9. ábra. Méret — önköltség függvények



10. ábra. Technológiai folyamatábra

lemző, egy új berendezés létesítésénél a termelő üzem minimális méretének meghatározására szolgál. Elfogadtuk az önköltség határértékének a 8 $/kg-os 2-metil-imidazol világpiaci árát. 70%-os kitermelés esetében kiszámítottuk a különböző kapacitású üzemek önköltségét. A kapott eredményeket a termelési kapacitás függvényében folyamatos görbével összekötve ábrázoltuk (9. ábra). A minimális méret a 8 $/kg értékhez tartozó kapacitásnál leolvasva 4 kg/h-nak adódik. Az ábra arra is felhívja a figyelmet, hogy a vizsgált néhány kg/h kapacitás-tartományban a munkabér az, amely megszabja az elérhető minimális méretet, mivel ez az önköltség döntő hányada.

Az előzőekben bemutattuk, hogy a technológia kialakításánál a mérettől függetlenül állapotjelzők függvényében hogyan választhatjuk meg az egyes lépések feltételeit, a mérettől függő kapcsolatjellemzők segítségével hogyan határoztuk meg a gyártás gazdaságos körülményeit. Az eredmények birtokában most már egyértelműen jellemezhetjük a kialakított technológiát a technológiai folyamatábrával (10. ábra).

Az önköltségfüggvények

Az önköltségfüggvények meghatározásának alapja a laboratóriumi és félüzemi kísérletek közben mért fajlagos anyag, energia és munkaráfordítás. A vizsgált változó függvényében — az egyéb technológiai feltételek rögzítése mellett — a kísérletileg meghatározott fajlagos értékekből kiszámítottuk a tényleges anyag, energia, munkaidő érté-

1. táblázat

Fajlagos adatok változása a Pt-tartalom függvényében

Fajlagosok	M. e.	Platinatartalom, %				
		0,1	0,2	0,4	0,8	1,6
Nyersanyag:						
Etilén-diamin .	kg	4,1	2,9	1,9	1,3	1,1
Ecetsav	kg	4,1	2,9	1,9	1,3	1,1
Hidrogén	m³	3,2	2,5	1,4	0,8	0,6
Nitrogén	m³	3,2	2,5	1,4	0,8	0,6
Benzol	kg	5,5	3,6	2,5	1,5	1,2
Katalizátor ...	kg	0,32	0,26	0,14	0,035	0,012
Energia:						
Áram	kWh	39	27	18	12	8
Víz	m³	8	5,5	3,6	2	1,6
Gőz	t	0,13	0,09	0,06	0,04	0,03
Munkaóra	h	13	10	6	3	2,4

keket, melyeket az egységárakkal megszoroztunk. A munkabérre vetített rezsi és amortizáció, valamint az előbbi szorzatok összege adta az önköltséget. A különböző platinatartalmú katalizátorok esetében a kísérletileg meghatározott adatokat 1 kg termékre az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az egységárak alapján mindenegyes platinatartalom esetében kiszámoltuk az önköltséget. Az értékeket folyamatos görbével összekötve jutottunk a 4. ábrán feltüntetett platinatartalom — önköltségfüggvény grafikus alakjához. Hasonló módszerrel számoltuk ki 4 liter katalizátorral végzett méréseink adataiból a 6. ábrán látható önköltségfüggvényt. 5 liter 1,6% platinatartalmú katalizátorra, melyet 2 kg/h névleges kapacitású üzemnek nevezünk, meghatározott értékből a 9. ábra kapacitás—önköltségfüggvényét vezettük le. Ekkor a munkabér, rezsi, amortizáció és kapacitás között fordított arányú összefüggést tételeztünk fel. A 8. ábra önköltségfüggvényei különböző katalizátor térfogatokhoz tartoznak. Ezek a térfogatok rendre 1 kg/h, 2 kg/h, 4 kg/h névleges kapaictáshoz tartoznak.

A bemutatott technológiai kialakítására irányuló munkát a Szerves Vegyipari Kutató Intézetben a Kőbányai Gyógyszerárugyár megbízásából végeztük el. A feladat megoldásánál *Godla Imre*, *Székely Dénesné*, *Végh Antalné* munkatársaim által nyújtott igen értékes segítségért ezúttal is köszönetet mondok.

IRODALOM

[1] Dictionary of Organic Compounds Ed. 1965. London. Eyre a. Spottiswoode Publ. Ltd. Vol. 4. 2227 oldal. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie Vierte Aufl. 1939. Bd. XXIII. 65. oldal

[2] United States Patent 2 847 417 (1958)
United States Patent 2 89 1965 (1959)
Brit. Patent 93 0090 (1963)

РЕЗЮМЕ

Исследованными вариантами анализа технологии являлись характеристики состояния и разных соотношений. Экономические характеристики соотношений предназначают процесс технологии, и определяют масштаб завода производства.

Проектирование технологического процесса состоит из определения оптимальных характеристик состояния и соотношений, а также из выбора оборудования, необходимого для выполнения отдельных ступеней производства. Моделью служило проектирование технологии производства 2-метил-имидазола.

SUMMARY

The intensive properties, and the interconnexion-characteristics are the variable investigated in an analysis of a technology. The interconnexion-characteristics of production economics pre-determine which process to select as the basis of technology, and what size of plant to choose for its realisation. The design of the manufacturing process consists in the determination of optimum intensive properties and interconnexion-characteristics, and the selection of the adequate equipment in which to carry out the several production steps. As a model, the execution of the design of a 2-methyl-imidazole manufacture is described.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
számára
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

A termodinamika dinamizálása II. Az első főtétel általánosítása

SZOLCSÁNYI PÁL*

Bevezetés

James Prescott Joule több mint egy évszázaddal ezelőtt végezte azokat az intenciózus és pontos kísérleteit, melyek a különféle *energiák egyenértékűségének* gondolatát először diadalra vitték. Máig is ezeket a kísérleteket tekintjük a termodinamikai energiamegmaradás tétel kísérleti alapjának.

A kísérletek szerint *elszigetelt* rendszer energiakészlete változatlan, de különböző formában jelenlevő energiák ezen belül egymásba átalakulhatnak. Nem elszigetelt rendszer munka és hő alakjában cserélhet energiát a környezetével, melyek úgynevezett *belső energiáját* változtatják meg. Ezt nevezzük a *termosztatika első főtételének.*

Fejtegetéseink I. részében [1] foglalkoztunk a nulladik főtétellel. Az egyensúly elvét és a matematikai leírás formalizmusát a termikus egyensúlyról kiterjesztettük bármely egyensúlyra és a termosztatikai koordináták segítségével bemutattuk, milyen módon írhatók le az egyensúlyi rendszerek.

A termosztatikai állapotjelzők alkalmazása az első főtételben *természetes folyamatokra* nem lehetséges, hanem beiktatásuk csak az *állapotváltozások* alapján megszerkesztett *képzeletbeli* egyensúlyi (reverzibilis) folyamatok útján valósítható meg.

Kézikönyvként legnagyobbrészt a [2] forrásmunkát használtuk a mérlegegyenletek felírásához. A termodinamika alaposabb tanulmányozásához a modern felfogásban megírt [3, 4] szakirodalmat ajánljuk. Magyar nyelven a mérlegegyenleteket és a vegyészmérnöki tudományban történő alkalmazásukat az [5] munka tárgyalja.

Az állapottér

A nulladik főtétel tárgyalásánál bevezettük az állapotfelület fogalmát, mely az energiafüggvényt ábrázolja. *Minden pontja uniform egyensúlyi rendszert ábrázol.* Ebben az intenzív állapotjelzők időben és térben állandóak, tehát a rendszer bármely része ugyanolyan tulajdonságokkal rendelkezik. Ilyen rendszerben semmiféle *természetes* folyamat nem játszódhat le. Ilyen rendszer tulajdonképpen nincs is, mert a termodinamikai fluktuációk miatt a rendszer tulajdonságai térben és időben is állandóan változnak. Állapota tehát szigorúan véve nem adható meg *egyetlen* adattal, hanem *állapottér* kell a jellemzéséhez.

Az egyensúlyi rendszer azzal jellemezhető, hogy a tulajdonságok térbeli és időbeli átlaga *állandó* érték: ez az úgynevezett *egyensúlyi állapottér.* A nem egyensúlyi rendszereket az jellemzi, hogy az átlag nem állandó az *egész* rendszerre. Az „egész" szóban a rendszer kiterjedése, de nem szükségképpen csak geometriai, hanem általánosságban vett kiterjedése van benne és természetesen kapcsolatban van a rendszer időbeli állapotával. A kiterjedés szót itt abban az értelemben is használjuk, hogy például kémiai reakcióknál az egyik részrendszer a reagáló, a másik részrendszer a keletkező komponensekre „terjed ki".

A *nem egyensúlyi állapottér* már nem rögzíthető olyan egyszerűen, mert sokféle válfaja van. A természetes rendszernek elméleti vizsgálatokra és számításokra rendszerint túl bonyolultak, ezért *egyszerűsített* eseteket szokás tárgyalni, melyek a valódi rendszernek többé-kevésbé jó közelítését teszik lehetővé.

A legegyszerűbb nemegyensúlyi rendszer két uniform részrendszerből áll. Ezek mindegyikében tehát térben azonosak a tulajdonságok, a kettő tulajdonságai azonban különböznek egymástól és lehetőség van időbeli megváltozásukra is. Az ilyen rendszert a szó tágabb értelmében heterogénnek nevezhetjük, de inkább elterjedt a tulajdonságok helyfüggvényének azt a jellegzetességét választani a megjelölésre, hogy *ugrásszerűen* változik meg a két részrendszer *határán.* Az ilyen rendszert nemfolytonosnak nevezzük.

Példák nemfolytonos rendszerekre

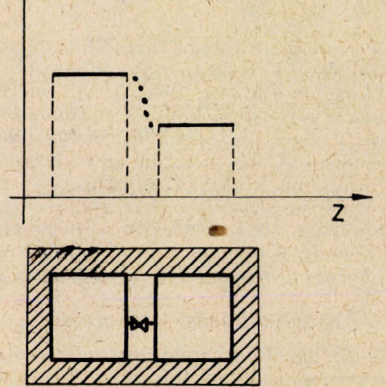
1. Két különböző nyomású gázzal telt tartály, szeleppel összekötve. Hőmérsékletük és összetételük lehet azonos is, különböző is (1. ábra).

2. Két különböző hőmérsékletű fémtömb, köztük valamely vékony, közepes hővezetőképességű elválasztó réteg. Nyomásukról és összetételükről nincs értelme beszélni (2. ábra).

3. Két nem elegyedő folyadék-fázis, bennük különböző *kémiai potenciállal* egy harmadik, oldott anyag. Nyomásuk, hőmérsékletük nincs megkötve (3. ábra).

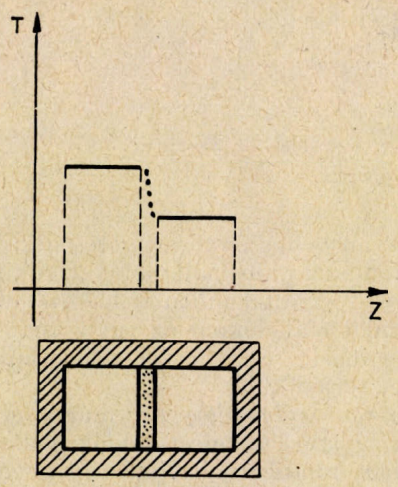
4. Egy tartályban egymástól elválasztva sav és lúg. Ha ezeket valamilyen módon *összeelegyítjük*, víz és só képződik: *kémiai reakció* játszódik le.

Legyen a rendszer az összeelegyítés után egyfázisú (átlagos tulajdonságaira nézve homogén). A rendszer

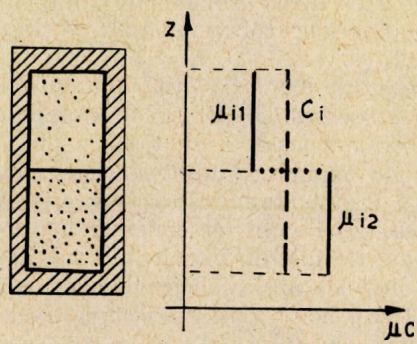


1. ábra. Nyomáskiegyenlítődés

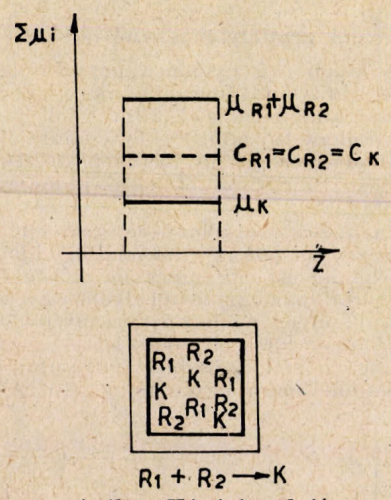
* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém



2. ábra. Hőmérséklet-kiegyenlítődés



3. ábra. Kémiai potenciál kiegyenlítődés fázisok között



4. ábra. Kémiai reakció

akkor geometriailag uniform. Termodinamikailag azonban a reagáló és a keletkező anyagok külön részrendszerekként kezelendők, melyekben a sztöchiometriai együtthatókkal súlyozott kémiai potenciálok összege nem egyenlő: tehát nincsenek egyensúlyban: az *affinitás* nem zérus. A két részrendszer nyomása és hőmérséklete nincs megkötve (4. ábra).

Mind a négy esetben a vizsgált teljes rendszer *kifelé elszigetelt*, vagyis be van zárva hőszigetelő és merev burokba, mely tömeg számára sem áteresztő *(úgynevezett adiabatikus, merev falú, zárt rendszer)*.

Kiegyenlítődési folyamatok

Vegyük sorba előbbi nemfolytonos rendszereinket és vizsgáljuk meg, milyen folyamatok mennek végbe bennük, ha a részrendszereket egymással *megfelelő* kapcsolatba hozzuk.

1. *Nyomáskiegyenlítődés.* Az egyik tartályból térfogat és ezzel együtt mechanikai energia áramlik (térfogati munkaként) a másik tartályba. A teljes rendszer energiatartalma nem változik, mint ezt a *Joule—Thomson-féle kísérletek* mutatták, ha belső energiája nyomásfüggetlen (például: ideális gáz).

A nyomás kiegyenlítődése a szelepen át sokkal lassabban megy végbe, mint a nyomás kiegyenlítődése a tartályokban, ezért ezeket külön-külön uniform rendszereknek vehetjük.

2. *Hőmérséklet-kiegyenlítődés.* Az egyik fémből entrópia és ezzel együtt termikus energia áramlik (hőként) a másik fémbe. A teljes rendszer energiatartalma nem változik meg: ez a kalorimetria alapja.

A fémek hővezetőképességének sokkal nagyobbnak kell lennie (és ez teljesül is), mint az őket elválasztó rétegé, melyen keresztül energiát cserélnek, így különkülön termikusan uniformnak tekinthetjük őket.

3. *Kémiai potenciál kiegyenlítődés fázisok között.* Az egyik fázisból az oldott komponens bizonyos tömege megy át a másik fázisba és viszi magával az energiáját.

Ez a folyamat már nem követhető nyomon olyan egyszerűen, mint az előbbi kettő. A teljes rendszer uniform lehet a koncentrációra nézve, de a *kémiai potenciál* nem ugyanakkora a részrendszerekben. Ez a termosztatikából jól ismert dolog, nem árt azonban dinamikailag külön felfigyelni rá: nem a koncentrációkülönbség adja meg a nemegyensúlyi állapottérben a két fázis eltérését.

A kémiai potenciálra nézve kell a nem egyensúlyi rendszernek nemfolytonosnak lenni. Ez maga után vonhatja a koncentrációtér nemfolytonos voltát is, ez utóbbi azonban egyedül nem elégséges.

A kiegyenlítődés folyamatának a sebességét a tömeg áramlása miatt nem lehet olyan egyszerűen rögzíteni, mint az előző esetekben. Már a hő esetében is csak példánk speciálisan választott anyaga, a fém biztosította a szükséges körülményeket, folyadék vagy gáz esetében sokkal nehezebben tudtuk volna megadni a szükséges feltételeket.

A két részrendszer uniformitását legtöbbször keveréssel állítjuk elő, ami dinamikailag a tömegvezetőképességek megnövelésével egyértelmű. A fázishatáron sokkal kisebbnek kell lennie a komponens vezetőképességének, mint a fázisok belsejében. Ez a követelmény gyakorlatilag mindig teljesítve van.

A fázisok belsejét termodinamikailag uniformnak tekinthetjük intenzív keverés esetén. A köztük levő határfelület mentén egy, pontosabban két átmeneti réteget találunk, ezeket *határrétegnek* nevezzük. Térfogata elhanyagolható a rendszer térfogatához képest. A termodinamikai függvényeket ebben nem ismerjük kellő biztonsággal, ezért a fázisok *határfelületén a lokális egyensúlyt* a számításokban mindig feltételezzük *(filmelmélet)*.

4. *Kémiai reakció.* A folyamat hasonló, mint a kémiai potenciál kiegyenlítődése fázisok között, csak itt egy még bonyolultabb folyamatról van szó. A kezdeti affinitás, vagyis a sztöchiometriai együtthatókkal súlyozott kémiai potenciálok összege a kezdeti időpontban nem zérus. Az affinitás azután a reakció folyamán egyre csökken, míg végül a reakció-egyensúlyban zérussá válik.

A folyamatot a *reakciókoordinátával* követhetjük, az affinitás ennek a függvénye. A folyamat során a reagáló komponensek elreagálnak, mondhatjuk úgy is, hogy eltűnnek, és helyükben megjelennek a termék komponensek. A reagáló anyagok alkotta részrendszerből tehát tömeg megy át a termék anyagok alkotta részrendszerbe és viszi magával energiáját.

Mindkét részrendszert uniformnak tekintjük. A köztük bekövetkező átmenetet nem úgy tárgyaljuk, mintha valamely speciális vezetőképességgel volna leírható, hanem azt mondjuk, hogy a rendszerben (előjellel vett), *komponensforrás* van, melynek *erősségét a kémiai reakció sebességének nevezzük.*

Az átmenet folyamata itt egészen másként megy végbe, mint az előbbiekben. A nyomás, a hőmésréklet és a kémiai potenciál kiegyenlítődése fázisok között makroszkopikus folyamatok, a kémiai reakcióban *az affinitás csökkenése mikroszkopikus* folyamatban megy

végbe. A reagáló komponensek molekuláinak kötései felbomlanak és az atomokból új komponensek keletkeznek új kötésekkel.

A reagáló és a termék anyagok stabil képződmények, közöttük az átmenet *instabil komplexeken* keresztül történik a kémai reakció *mechanizmusa* szerint.

Ezekkel a példákkal kívántuk illsztrálni a nem egyensúlyi állapotterek bennünket érdeklő főbb válfajait és a bennük lejátszódó folyamatokat. A következőkben azt vizsgáljuk meg, miként lehet leírni ezeket a folyamatokat a termodinamikai mennyiségekkel.

A reverzibilis folyamat

A nulladik főtétel tárgyalásánál megállapítottuk, hogy az intenzív állapotjelzőknek alapvetően sztatikus értelmezése van. A példákban bemutattuk, hogy a legegyszerűbb nemegyensúlyi rendszerek sem jellemezhetők egyetlen intenzív mennyiséggel, hanem legalább két adat kell állapotuk megadásához, ezek külön-külön a részrendszereket jellemzik.

A részrendszerek állapotát és állapotváltozását tehát a szokásos módon, sztatikai jellemzőkkel meg tudjuk határozni, de ez nem lehetséges *általában* az *egész* rendszerre nézve. Az ,,általában'' szó arra vonatkozik, hogy lehet találni speciális eljárást, amikor a sztatikai formalizmus a *folyamatok* leírására is alkalmazható.

Vegyük vizsgálat alá azt az esetet, amikor *az intenzív állapotjelzők különbsége igen kicsiny abszolút értékükhöz képest.* Ekkor olyan közelítésben, mint ez a differenciálszámításnál szokásos, az állapotfüggvény értéke lényegesen nem változik az átmenetnél. Alkalmazhatjuk tehát a differenciálszámítás matematikai elméletét.

A kellő mértékben kicsiny differenciákkal leírható folyamatokat *kvázisztatikus folyamatoknak nevezzük*, a differenciálokkal leírhatókat pedig — végtelen kicsiny különbségekre való áttérés után — *reverzibilis folyamatok*nak. A reverzibilis szó arra utal, hogy az *egyensúly közvetlen környezetében* mindegy, milyen irányba térünk el tőle.

A probléma valójában nem egyszerű, mert a ,,reverzibilis'' szót csak a stabil egyensúly esetében használhatjuk. *Mi az egyensúlyt mindig stabilnak tekintjük. A stabilitási feltételeket természetesen meg kell adni és teljesülésüket meg kell vizsgálni.*

A stabilitási feltételek teljesülése esetén a rendszer állapotváltozása végtelen kicsinyben oda és vissza csak előjelben különbözik, ezt jelenti a reverzibilis szó.

A termosztatika első főtétele az *állapotok* energetikai viszonyaival foglalkozik, ezért szükséges hozzá a reverzibilis folyamat, azaz az *egyensúlyi állapotváltozás* fogalma. Ez mint ilyen képzeletbeli, természetben soha meg nem valósítható, legfeljebb a mérési pontosságon belül megközelíthető. Ilyen értelemben beszélünk rendszerünk uniformitásáról is, amikor például feltételezzük, hogy a fluktuációkat nem kell figyelembe vennünk, az átlagértékekkel számolhatunk.

Áramló mennyiségek matematikai leírása

Eddigi eszmefuttatásainkon vörös fonálként húzódik végig az ,,áramló mennyiség'' fogalma. Ezen belül egy csoportot képeznek az extenzív mennyiségek, melyek áramáról beszélünk.

Általánosságban az áramló mennyiségekre *mérleget* készítünk, mely azt mondja meg, hogy a kiszemelt mennyiség honnan jön, hová megy, mi történik vele egy bizonyos helyen.

Matematikailag azt vizsgáljuk, hogy egy ilyen mennyiség időbeli változása egy bizonyos helyen *(lokális változás)* miképpen jön létre. A *mérlegegyenlet* a következőképpen írható fel:

$$\frac{d\Psi}{dt} = -\oint \mathbf{j}\,d\mathbf{A} + \int F dV, \qquad (1)$$

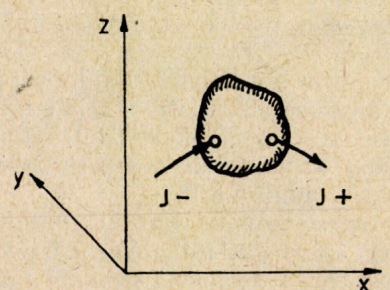
$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{d}{dt}\int \varrho\varepsilon dV, \qquad (2)$$

ahol Ψ az extenzív mennyiség,
ε az extenzív mennyiség fajlagos értéke,
$\mathbf{j}$ a rendszer falára vonatkoztatott áramsűrűsége *(matematikai okokból a rendszerből kifelé mutató irányt vesszük pozitívnak)*,
F a rendszerben levő (előjellel vett) forrásának sűrűsége,
V a rendszer térfogata,
ϱ a tömegsűrűség,
A a rendszer falának felülete.

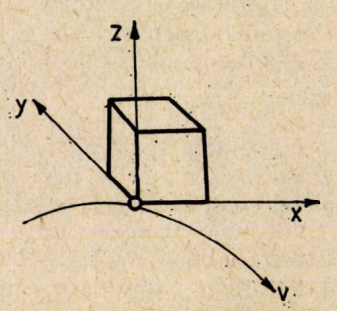
A térbeli koordinátarendszerünk nyugalomban van. Egy kiszemelt helyről nézzük az áramlást, mind például hídról a folyót. Az integrálást a rendszer teljes térfogatára, illetve felületére kell kiterjeszteni (5. ábra).

Átírhatjuk (transzformálhatjuk) egyenletünket olyan koordinátarendszerbe, mely az áramlással együtt mozog. Az előbbi példának megfelelően ekkor a vízzel sodródó csónakról figyeljük a folyót (6. ábra). Így *adott sebességtérre* vonatkoztatjuk a megfigyelt jelenségeket. A *vizsgált térfogat és annak felülete együtt mozog a vizsgált testtel.* (A benne levő tömeg állandó.) Ezeket csillaggal jelöljük: ilyenkor a ϱdV^* szorzat állandó, tehát a differenciálást csak az ε-ra kell kiterjeszteni.

$$\int \varrho \frac{De}{Dt} dV^* = -\oint (\mathbf{j} - \varrho\varepsilon\mathbf{v}) d\mathbf{A}^* + \int F dV^* \qquad (3)$$



5. ábra. Koordinátarendszer a mérleg lokális alakjához



6. ábra. Koordinátarendszer a mérleg szubsztanciális alakjához

ahol v a vizsgált test sebessége,

D a differenciál jele ebben a speciális esetben, amikor a megfigyelő sebessége éppen v.

A differenciálhányados neve ilyenkor *szubsztanciális derivált*. Az elnevezés onnan ered, hogy a vizsgált térfogatba bezárt anyagra vonatkoztatjuk.

Mérlegegyenlet folytonos rendszerekre

A Gauss-tételt alkalmazva az (1) egyenletre, differenciális formában kapjuk a mérlegegyenletet:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho\varepsilon) = -\operatorname{div}\mathbf{j} + F \qquad (4)$$

Ez az egyenlet a mérleg *lokális alakja*. Azt fejezi ki, hogy *egy bizonyos helyen* mekkora a vizsgált mennyiség időszerinti *parciális* deriváltja.

Ha az együttmozgó koordinátarendszerben akarjuk vizsgálni a jelenségeket, akkor a (3) egyenletből indulunk ki. Ismét a Gauss-tétel alkalmazásával nyerjük

$$\varrho\frac{\mathrm{D}\varepsilon}{\mathrm{D}t} = -\operatorname{div}(\mathbf{j} - \varrho\varepsilon\mathbf{v}) + F \qquad (5)$$

ez az egyenlet a mérleg *szubsztanciális alakja*. Ha nem felejtjük el a jelentését, a D helyett a d közönséges differenciáljelet is írhatjuk.

A lokális és a szubsztanciális alak közötti összefüggést *operátor egyenletben* kifejezve

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\,\mathbf{grad} \qquad (6)$$

Mérlegegyenlet nemfolytonos rendszerekre

A (4) és (5) képleteknek nagy hibája, hogy csak akkor alkalmazhatók, ha a differenciálást el tudjuk végezni. Vegyipari műveleti vonatkozásban ezt sokszor nem tudjuk megtenni. Az előzőekben bemutatott példák, melyek a megoldandó problémák nagyobb részét magukba foglalják, nem folytonos függvényeket tartalmaznak és képleteinket éppen a szakadás helyén kellene alkalmazni.

Nemfolytonos rendszereknél az integrális egyenleteinket alkalmazhatjuk.

Differenciális formában tulajdonképpen nem is tudjuk megfogalmazni itteni feladatainkat, de léteznek olyan esetek, amikor az integrálási műveletek egyszerű szorzásokká egyszerűsödnek. A lokális formából induljunk ki.

Uniform rendszereknél az integranduszok állandók, ezért a térfogati integrálások eredménye az integrandusz és a térfogat szorzata. A felületi integrálnál ugyanezt látjuk a felülettel kapcsolatban, azzal a különbséggel, hogy az integrálás eredménye értelemszerűen a *nettó áram*, amelyet a gyakorlatban felbontunk a kilépő és belépő áramok különbségére. Ezt az áram elé írt Δ operátorral jelöljük.

Rendszerint a kilépő és belépő felületen állandó az áramsűrűség, úgyhogy az áramot a *hozzátartozó* felülettel való szorzással nyerjük. Hogy a rendszer méreteitől elvonatkoztassunk, elosztjuk az egyenletet a térfogattal és az $A/V = \omega$ térfogategységre eső felülettel számolunk. De értelmezhetjük a differenciális formát is olyanképpen, hogy a div operátort a nemfolytonossági helyet magában foglaló *intervallumban* engedjük hatni, amikor is tudjuk, hogy a derivált függvény határozott integrálja a tartomány két szélén található eredeti függvényértékek különbségével egyenlő (7. ábra).

Ilyen értelemben:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\varrho\varepsilon) = -\Delta(\omega\mathbf{j}) + F \qquad (7)$$

A zárójelben a mennyiség egységtérfogatra vonatkoztatott árama szerepel, ennek megváltozását kell venni a rendszeren átfektetett helykoordináta irányában.

Megmaradási tételek

A mérlegegyenletekkel fogalmazzuk meg a megmaradási tételeket. Valamely mennyiség megmaradásáról akkor beszélünk, ha *nincs forrása*, tehát nem keletkezik és nem tűnik el.

A vegyipari műveletek területén impulzus, tömeg és energiamegmaradás tételt fogadunk el. Tudjuk például, hogy az atomfizikában nincs külön energia és külön tömegmegmaradás tétel. *Belső energiára és komponensre nem mondunk ki megmaradás tételt*, ezekre csak mérleget állítunk fel, melyben általában forrás is szerepel (például kémiai reakciók esetében). Kémiai reakciók nélkül beszélhetünk kivételképpen komponensmegmaradásról is.

Mérlegeinket folytonos függvényekkel leírható rendszerekre állítjuk fel. Nemfolytonos rendszerekre az előbbiek szerint térhetünk át.

Tömegmérleg

Ha a (4) egyenletben ε helyére 1-et írunk, akkor az egyenlet a tömegmérleg, benne a *forrástag zérus* a tömegmegmaradás miatt. Így *lokális alakban:*

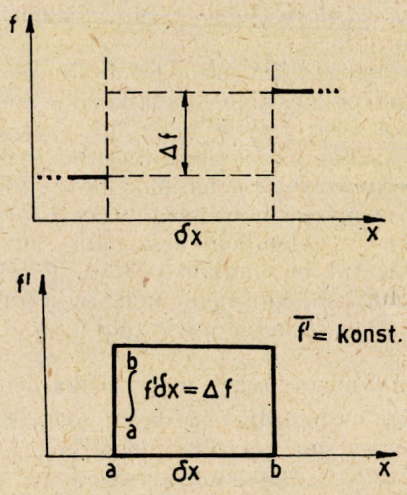
$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_\varrho \qquad (8)$$

A tömegáramsűrűség csak *konvektív* jellegű lehet

$$\mathbf{j}_\varrho = \varrho\mathbf{v} \qquad (9)$$

tehát

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\varrho\mathbf{v}) \qquad (10)$$



7. ábra. Nemfolytonos függvény deriváltjának értelmezése

A *szubsztanciális alak* az operátoregyenlet alkalmazásával

$$\frac{D\varrho}{Dt} = -\varrho \operatorname{div} \mathbf{v} \tag{11}$$

Komponensmérleg

Az ε helyére a komponens tömegtörtjét írva, melyet c_i-vel jelölünk, a *lokális alak:*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho c_i) = \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\varrho_i \mathbf{v}_i) + F_i \tag{12}$$

ahol F_i a komponensforrás sűrűsége.

A komponensáram· sűrűségét felbonthatjuk két tagra a *diffúziós komponensáram sűrűség*

$$\mathbf{j}_i = \varrho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \tag{13}$$

kifejezése szerint. Így kapjuk:

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\varrho_i \mathbf{v}) - \operatorname{div} \mathbf{j}_i + F_i \tag{14}$$

Komponensmérleg annyi van, ahány komponens, tehát a (14) képlet egy *egyenletrendszert* jelképez. Alkalmazásával kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy a tömegmaradás miatt fenn kell állaniok a

$$\Sigma F_i = 0 \tag{15}$$

és

$$\Sigma \mathbf{j}_i = 0 \tag{16}$$

egyenleteknek, mert az egyenletrendszer összeadásával meg kell kapnunk a (10) tömegmegmaradás tételt.

A szubsztanciális alak:

$$\varrho \frac{Dc_i}{Dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i + F_i \tag{17}$$

Impulzusmérleg

Impulzuson a mozgásmennyiséget értjük, mely a tömeg és a sebesség szorzata. Erre ismert egyébként a fizikában a legszigorúbb megmaradási tétel. *Forrása nincs.*

A *lokális alak:*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho \mathbf{v}) = -\operatorname{Div}(\mathbf{P} + \varrho \mathbf{v}\mathbf{v}), \tag{18}$$

ahol **P** a feszültségtenzor, mely a rendszerben az impulzusáramsűrűséget leírja. A vv diadikus szorzat. A Div tenzordivergenciát jelent.

A *szubsztanciális alak:*

$$\varrho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\operatorname{Div} \mathbf{P} \tag{19}$$

ahol a ϱ-t azért lehetett kiemelni, mert az együttmozgó térfogatban a tömeg állandó, a D operátor tehát csak a v-re hat.

Belsőenergia-mérleg

Az *összes* energiára, mely a mozgási energia és a belső energia összege, megmaradási tétel érvényes, ennek nincs forrása termodinamikai rendszerünkben.

A *belső energiára* nincs ilyen megmaradási tétel, mert azok az erők, melyek nem okoznak ugyan gyorsulást, de munkát végeznek, konvektív energiát *kompresszió* és *súrlódás* útján belső energiává változtatnak át. Ezeknek az energiaáramoknak az összességét *belsőenergia-forrásnak* tekintjük.

A belső energia konvektív áramának sűrűsége $\varrho u\mathbf{v}$, ahol u a fajlagos belső energia. A hővezetésből származó energiaáram sűrűségét jelöljük $\mathbf{j}_u$-val. Ezek adják összesen a belső energia áramsűrűségét.

Ezenfelül a munkavégzés nagysága **Pv**, melyet szétbonthatunk két részre:

1. kompressziós munka, nagysága $P\operatorname{div}\mathbf{v}$
2. súrlódási munka, nagysága $(\mathbf{P} - P[1]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v}$

A P a skaláris nyomás, [1] az egységtenzor, a kettőspont a tenzorok skaláris szorzatát, **Grad** a vektorgradienst jelöli.

Ezek alapján a *lokális alak:*

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho u) = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_u + \varrho u\mathbf{v}) - P\operatorname{div}\mathbf{v} - (\mathbf{P} - P[1]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} \tag{20}$$

A *szubsztanciális alak:*

$$\varrho \frac{Du}{Dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_u - P\operatorname{div}\mathbf{v} - (\mathbf{P} - P[1]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} \tag{21}$$

A belsőenergia-forrás fogalma

A termodinamika első főtételének klasszikus alakja *integrális formában*

$$\Delta U = L + Q, \tag{22}$$

ahol L pozitív előjellel a rendszeren végzett munka
Q pozitív előjellel a rendszernek átadott hő.
Differenciális formában:

$$\mathrm{d}U = \delta L + \delta Q. \tag{23}$$

A munka és a hő nem állapothatározók, ezért nem teljes differenciáljukat δ jellel jelöltük.

Az *integráló nevezők* bevezetésével nyerjük a teljes differenciálokkal felírható alakot.

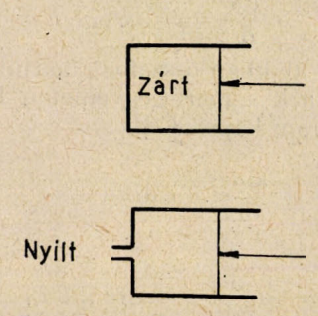
$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{24}$$

ha *csak térfogati munkát* tételezünk fel, ami *zárt* rendszereknél megfelel a gyakorlati követelményeknek (8. ábra).

Nyílt rendszereknél mechanikai és termikus egyensúly esetén is lehet változtatni a belső energiát tömeg bevitelével, illetve elvételével:

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S + \Sigma \mu_i \mathrm{d}N_i. \tag{25}$$

Ez az ismert *Gibbs-féle fundamentális egyenlet.* Át szokás írni áramló, stancionárius rendszerekre



8. ábra. Zárt és nyílt rendszer szemléltetése

az entalpiadefiníció alapján s következő alakba:

$$dH = VdP + TdS + \Sigma \mu_i dN_i, \qquad (26)$$

amely egyébként *ekvivalens* az előbbivel.

A (25) és (26) egyenletek reverzibilis folyamatokkal megvalósított egyensúlyi állapotváltozást fejeznek ki és mint ilyenek, az állapotfelületet leíró energiafüggvények differenciális alakjai.

A (25) egyenlet mindkét oldalát elosztjuk dt-vel, kapjuk a

$$\dot{U} = -P\dot{V} + T\dot{S} + \Sigma \mu_i \dot{N}_i \qquad (27)$$

egyenletet, ezt a (21) egyenlettel összevetve megállapíthatjuk, hogy a következő tagok felelnek meg egymásnak:

$$T\dot{S} \rightarrow -\operatorname{div} \mathbf{j}_u, \qquad (28)$$

$$P\dot{V} \rightarrow P \operatorname{div} \mathbf{v}. \qquad (29)$$

Az entrópia idő szerinti deriváltjának szorzatát a hőmérséklettel már értelmeztük úgy, mint a belső energia termikus részének változását. Ezen az alapon neveztük hőáramnak, itt pedig a belső energia vezetéses áramának foghatjuk fel. Ha más hatás nem lenne, akkor a belső energiára megmaradás tétel lenne felírható.

A (29) egyenlettel kifejezett energiaáram nem ilyen jellegű. Itt mechanikai energia *alakul át* belső energiává (kompresszió útján). Ezért nevezzük ezt belső energiaforrásnak.

A (21) egyenletben ezenkívül még további mechanikai energia - belső energia *átalakulás* is szerepel (belső súrlódás), melyet szintén belső energiaforrásként kell kezelnünk.

A fázisátmenetekkel és kémiai reakciókkal kapcsolatban *hőforrásról* beszélhetünk. Ezt a fogalmat gyakran használjuk, ha csak az *érzékelhető hőre* írunk fel mérlegegyenletet. Ebben megjelenik a hőforrás mint a *látens hőket és a munkákat* figyelembe vevő tag. Állandó nyomáson végbemenő folyamatokra legcélszerűbben *entalpiamérleget* írhatunk fel.

A termodinamika első főtételét dinamikai szempontból tehát úgy kell megfogalmazni, hogy a *belső energia megváltozása eredhet annak vezetéses jellegű áramlásából és (itt csak mechanikai) munka alakjában megjelenő (előjellel vett) forrásából.*

A belső energia áramlás zárt rendszernél csak hőáramból áll, nyílt rendszernél kiegészül a tömegárammal kapcsolt energiaárammal.

Ez a termosztatika első főtételének dinamikai általánosítása, melyet röviden a következő egyenletben foglalhatunk össze:

$$\varrho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_u + F_u \qquad (30)$$

Hasonló alakban összefoglalhatjuk azoknak a mennyiségeknek a mérlegegyenleteit is, amelyekhez energiaáram kapcsolódik:

tömeg:

$$\frac{d\varrho}{dt} = -\varrho \operatorname{div} \mathbf{v} \qquad (31)$$

komponens:

$$\varrho \frac{dc_i}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i + F_i \qquad (32)$$

impulzus:

$$\varrho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{Div} \mathbf{P} \qquad (33)$$

Az impulzusmegmaradási egyenletet a vegyipari műveleteknél csak áramlástani kérdésekkel kapcsolatban használjuk fel, a legtöbb feladat megoldásához elegendő a komponensmérleg és a belsőenergia-mérleg. Ezeken keresztül kerül bele az idő a termodinamika első főtételébe.

Entrópiamérleget a második főtétellel kapcsolatban fogunk felírni.

Jelölések

A a felület,
B a betáplálási térfogatáram,
c_i az i-edik komponens tömegtörtje,
F a forrássűrűség,
F_i a komponensforrás sűrűsége,
F_u a belsőenergia-forrás sűrűsége,
H az entalpia,
$\mathbf{j}$ valamely mennyiség teljes áramának sűrűsége,
$\mathbf{j}_i$ a diffúziós komponensáram sűrűsége,
$\mathbf{j}_u$ a belső energia teljes áramsűrűsége,
$\mathbf{j}_\varrho$ a teljes tömegáram-sűrűség,
L a munka,
N_i az i-edik komponens tömege,
P a nyomás,
$\mathbf{P}$ a feszültségtenzor,
Q a hő,
S az entrópia,
T az abszolút hőmérséklet,
t az idő,
U a belső energia,
u a fajlagos belső energia,
V a térfogat,
$\mathbf{v}$ az áramlási sebesség,
$\mathbf{v}_i$ a komponensvándorlási sebesség,
x helykoordináta,
y helykoordináta,
z helykoordináta,
ε az extenziv mennyiség fajlagos értéke,
μ_i az i-edik komponens kémiai potenciálja,
ϱ a tömegsűrűség,
ϱ_i a komponens-sűrűség,
Ψ valamely extenzív mennyiség,
ω a térfogategységre eső felület,
[1] az egységtenzor.

Egyenleteinket mértékfüggetlen alakban írtuk fel, mértékbeli homogenitásukról a behelyettesítéskor kell gondoskodni.

A fajlagos jelzővel a tömegegységre vonatkoztatunk. Sűrűségen térfogategységre vonatkoztatott mennyiséget értünk a térbeli, és felületegységre vonatkoztatott mennyiséget az áramlási jelenségeknél.

A kémiai gyakorlattól eltérőleg a tömeget itt általában kg egységben mértük, mint ez a fizikában (különösen az áramlástanban) szokásos. Kmól egységben számolva csak a kémiai reakcióknál kapunk egyszerűsítést, egyébként a sokszor előforduló moláris sűrűséget csak a tömegsűrűségen keresztül tudjuk kiszámítani.

IRODALOM

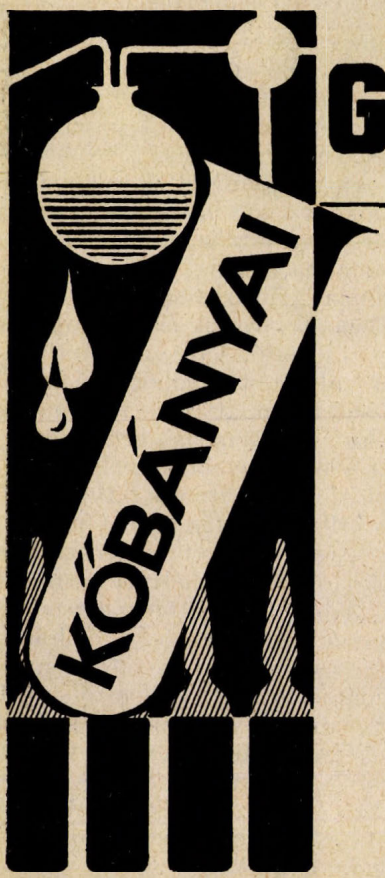
[1] *Szolcsányi P.:* Magyar Kémikusok Lapja *22*, 10. (1967).
[2] Handbuch der Physik (herausgegeben von *S. Flügge*), Band III/2; Prinzipien der Thermodynamik und Statistik. Springer, Berlin, 1959.
[3] *Basarov, I. P.:* Thermodynamik. VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1964. (eredeti: oroszul, GIFML, Moszkva, 1961).
[4] *Zemansky, M. W.:* Heat and Thermodynamics (4. kiadás). McGraw-Hill, New York, 1957.
[5] *Benedek P.—László A.:* A vegyészmérnöki tudomány alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.

РЕЗЮМЕ

Автор показывает после изложения равновесного и неравновесного поля состояния, каким образом происходит в термостатике формулировка закона сохранения энергии с помощью фиктивных обратимых процессов. Он показывает с помощью параллельных мысленных опытов, какие энергетические процессы происходят в неравновесных системах. Автор показывает в связи с понятием „протекающих материалов" уравнения балансов массы, импульса и внутренней энергии. Эти уравнения, которые содержат и время, он сравнивает с первой аксиомой термостатики и как динамическое обобщение этого показывает, что тепло — поток внутренней энергии, работа — источник внутренней энергии.

SUMMARY

After giving a description of the equilibrium and non-equilibrium state space the way of interpretation of the law of conservation of energy is dealt with by means of imaginary reversible processes. The energetical processes taking place in non-equilibrium systems are also described by means of thought-experiments. Balance equations are presented for mass, impulse and intrinsic energy in connection with the concept of „flowing quantity". These equations containing the time too are compared with the first law of thermostatics and it is pointed out, as the dynamical generalization of the latter that heat is actually stream of intrinsic energy and work is the source of intrinsic energy.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTIKUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)



A propános bitumen felhasználása*

ZAKAR PÁL**

A forgalomba kerülő bitumenek túlnyomó része a nyersolajok desztillációs feldolgozásának maradékai. A nyersanyagtól, az előállítási körülményektől, valamint a felhasználási követelményektől függően a desztillációs maradék egy részét fúvatás útján továbbdolgozzák. A desztillációval és a fúvatással történő előállításon kívül bitument állítanak még elő a propános bitumenmentesítési eljárás során is [1]. Ezen eljárásnál a nyersolaj desztillációs maradékát propánnal kezelik, hogy annak kenőolajtartalmát kinyerjék. A visszamaradó olajmentesített terméket nevezzük propános bitumennek.

A propános bitumenmentesítés alkalmazását kivételes esetektől eltekintve [2, 3], a nagy viszkozitású kenőolajok előállításának szükségessége szabja meg. A kenőolaj előállításával egyidejűleg keletkező bitumen közvetlen értékesítése a nyersanyagtól, valamint a rendszeresen alkalmazott technológiai körülményektől függően problémát jelent, ill. a felhasználói kívánságok figyelembevételével továbbfeldolgozást igényel. Ennek oka az, hogy a propános bitumen tulajdonságai a desztillációs és fúvatott bitumenektől egyaránt eltérnek és így közvetlen felhasználására csak speciális esetekben van lehetőség [4].

A Szovjetunióból csővezetéken szállított romaskinói jellegű nyersolaj kenőolajgyártásra való felhasználása szükségessé tette a propános bitumenmentesítés kiépítését és az ebből adódó kérdések megvizsgálását [5, 6]. A romaskinói nyersolaj kenőolaj gyártásra történő feldolgozása során a lepárlásnál mintegy 30% bitumen marad vissza. Ennek átlagos lágyuláspontja 44°C és penetrációja 25°C-on 200 (0,1 mm). Ennél nagyobb lágyuláspontú bitumen is előállítható az üzemileg szokásos vákuumdesztillációval, a propános bitumenmentesítő üzem nyersanyagául azonban az előbb említett minőség szolgál. A kenőolaj előállítás minőségi szempontjait figyelembe véve az üzemi gyakorlatban előállított romaskinói propános bitumen lágyuláspontja 60°C körül ingadozik. Adott esetekben ennél nagyobb lágyuláspontú bitumen is előállítható.

Nagyobb lágyuláspontú desztillációs bitument állítottak elő a magyarországi feldolgozás során, melynek feladata a minőségi kérdések tisztázása volt [7]. Ez lehetőséget adott arra, hogy az 1. táblázatban összehasonlító vizsgálati adatokat közöljünk. A táblázatban a propános és a desztillációs bitumen különbségének szemléltetésére a lágyabb desztillációs maradékból készült fúvatott bitumen adatait is feltüntetjük. Megállapítható, hogy a propános bitument kisebb penetrációja, rosszabb Fraass töréspont értéke és kedvezőbb parafintartalma jellemzi. E különbségek szabják meg a propános bitumen felhasználási lehetőségét, valamint a szükséges továbbfeldolgozás irányát. E kérdés fontosságát növeli, hogy a romaskinói propános bitumenmentesítésnél a feldolgozott nyersanyag 70%-a marad vissza mint bitumen.

1. táblázat

Különböző előállítású romaskinói bitumenek összehasonlítása

Vizsgálat	Előállítási módszer		
	vákuum desztillláció	propános maradék	fúvatott
Lágyuláspont, °C	55	57	56
Penetráció 25°C-on, 0,1 mm	38	26	68
Duktilitás 25°C-on, mm	1000	1000	120
Töréspont Fraass szerint, °C	—6	+1	—24
Paraffin, %	2,2	2,0	2,5
Kén, %	3,5	3,6	3,0
Plasztikussági hőfokköz, °C	61	56	80

Minőségi követelmények

A legnagyobb mennyiségű bitument fogyasztó iparág az útépítés. E területen túlnyomórészt kisebb lágyuláspontú bitument használnak fel, ezért a lágyuláspont értékeket tekintve csak a nagyobb lágyuláspontú, útépítő bitumenminőségek jöhetnének számításba. A követelményeknek azonban a propános bitumen főként a kisebb penetráció és a magasabb Fraass töréspont értékek miatt nem felel meg, bár paraffintartalma kisebb.

A keménybitumen „Hochvakuum" minőség 85°C feletti lágyuláspont követelménye propános bitumennel nem biztosítható. A fúvatott bitumenek alacsonyabb lágyuláspontú csoportjainak pedig a kis penetrációs érték miatt nem felel meg a propános bitumen. Egy felhasználási terület, a brikettipar kínálkozott a legkönnyebben kielégíthetőnek a közvetlenül előállított propános bitumennel.

A kötőanyagos brikettgyártás területén a legnagyobb mértékben elterjedt feketekőszénszurkon kívül egyes országokban a szurok helyett bitument használnak [8]. Bár a brikettipari bitumen minőségére vonatkozóan egységes minőségi előírások nem ismeretesek, a technológiai követelmények megszabják a kívánatos bitumen jellemzőket [9]. A kereskedelmi forgalomban szereplő ilyen értékekre vonatkozóan figyelembe vehető a francia brikettipari bitumen 78/3 csoportja (Shell—Berre) [10]. Eszerint a lágyuláspont értékének 73—83 között kell lennie és a 25°C-os penetrációja nem haladhatja meg a max. 5 értéket.

* 1966 szeptember hó 23-án az NDK-ban a WTZ Schmierstoffe, Kraftstoff- und Schmierstoff-anwendung (Mineralölwerke Lützkendorf) felkérésére megtartott előadás

** Brikett Termelő és Széndúsító Vállalat, Budapest

A bitumenkötőanyagos brikettgyártás

A magyar brikettipar a korábbi kőszénszurok kötőanyag használatáról több mint 10 éve jelentős mértékben az ásványolajbitumen használatára tért át [11]. A bitumen mennyisége a brikettpari felhasználás területén az elmúlt években abszolút és relatív értékben egyaránt megnövekedett. A bitumen mellett felhasznált kőszénszurok és barnaszénszurok mennyisége ma már az összes kötőanyagfelhasználásának csak mintegy a negyedét teszi ki.

A brikettgyárak által feldolgozott bitumen túlnyomórésze jelenleg a nagy bitumentartalmú nagylengyeli magyar nyersolajból készül. Külön előny, hogy a nyersanyagból a brikettipar által igényelt nagyobb lágyuláspontú bitumenek vákuumdesztillációval közvetlenül előállíthatók [12]. Az öt kötőanyagos brikettgyár közül a Komáromi Kőolajipari Vállalat szőnyi és almásfüzitői telepéhez viszonylag közel fekvő Dorogi Brikettüzem a többi üzemtől eltérően jelenleg szovjet eredetű alapanyagból fúvatott bitument használ fel. Ez az üzem melegen porlasztja a bitument a szénre, míg a többi üzem hideg állapotban őrli, majd keveri a szénanyaghoz. A két eltérő technológiai eljárás, eltérő bitumen minőségi igények kielégítését teszi szükségessé.

A magyar brikettipar a propános bitumenmentesítő üzem megindulása után a nagylengyeli bitumen helyett a propános bitumen használatára készül áttérni. Ennek oka a már eddig tárgyaltak alapján is érthető, mert a kisebb penetrációjú, ridegebb, szurokszerű bitumenféleség előnyösebb az őrléses brikettipari felhasználás szempontjából. Ezen előbbi megítélésen túlmenően azonban szükségessé vált a számításba vehető propános bitumen minőségekkel brikettezési kísérletek végzése is. A VEB Mineralölverk Krumpa üzemében előállított propános bitumen jó lehetőséget adott arra, hogy a magyarországi brikettipar már a Barátság szovjet kőolajvezetékre épült Dunai Kőolajipari Vállalat propános bitumen üzemének megindulása előtt, ezt az anyagot megismerje és kipróbálja.

A német üzem adottságai miatt a propános bitumen nagyobb mennyiségének szállítását csak meleg állapotban tudta vállalni. Kísérleti jelleggel azonban darabos, tömb formában is került bitumen leszállításra. A fenti helyzet figyelembevételével a melegen szállított propános bitument a dorogi meleg eljárással dolgozó üzem használta fel. A darabos propános bitumen felhasználására vonatkozóan a Budapesten fekvő és őrléssel dolgozó brikettgyárban végeztünk üzemi kísérletet. Ezen túlmenően összehasonlító kísérletek folytak egy félüzemi méretű kísérleti üzemben is.

A propános és a jelenleg használt bitumenek

A Magyarországra szállított propános bitumen legfontosabb minőségi előírását minimum 70°C lágyuláspontban és 25°C-on maximum 5 penetrációban rögzítettük. A rendszeres szállítások ennek megfelelően történtek. Kísérleti jelleggel egy alkalommal alacsonyabb lágyuláspontú propános bitument is átvettünk. A 2. táblázatban bemutatjuk a propános bitumenek jellemző minőségi adatait. A táblázatban feltüntettük ezenkívül a dorogi üzemben időnként még feldolgozásra kerülő BB-75 jelű nagylengyeli bitument és az anasztázi, valamint a romaskinói desztillációs bitumenekből fúvatással előállított brikettipari bitumeneket. A táblázatban szerepelnek a dorogi brikettgyár közelében fekvő szénlepárló vállalattól melegen szállított barnaszénszurok vizsgálati adatai is. A táblázatban feltüntettük végül a BB-85 jelű nagylengyeli bitument és a kőszénszurok adatait is. Ezeket az őrléses eljárással dolgozó üzemek használják fel. Az adatok egybevetése alkalmat ad a különböző brikettipari bitumenek közötti minőségi eltérések megállapítására.

Az őrléses technológia által igényelt bitumennel szemben az első követelmény, hogy az anyag a szokásos hőmérsékleten őrölhető legyen. Az őrölhetőség egyik legegyszerűbb kifejező minőségi jel-

2. táblázat

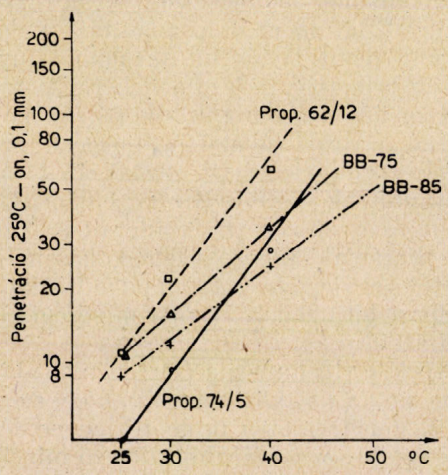
Brikettipari bitumenek

Vizsgálat, megnevezés	Propános bitumen	Propános bitumen	Romaskinói fúvatott A-I.	Anasztázi fúvatott A-II.	Barnaszénszurok	Nagylengyeli vákuumdesztillációs		Kőszénszurok
						BB-75	BB-85	
Lágyuláspont, °C	62	74	70	75	73*	76	83	67*
Penetráció, 25°C-on, 0,1 mm	12	5	16	12	9	13	9	0
Duktilitás 25°C-on, mm	1000	7	62	44	12	63	11	0
Töréspont, Fraass, °C	+9	+13	+12	+17	+18	+0	+5	+20
S-tartalom, %	3,9	4,2	3,1	1,0	3,0	5,7	6,1	0,8
Conradson-szám, %	27,4	29,5	26,2	26,0	29,6	27,3	31,5	49,0
Benzolban oldható, %	99,9	99,9	99,9	99,9	86,0	99,9	99,9	76,0
Paraffin, %	1,6	1,5	2,2	1,9	—	1,4	1,3	—
Lobbanáspont, °C	332	334	—	—	—	327	338	—
Viszkozitás, °E								
150°C-on	36,1	—	—	—	—	—	—	—
160°C-on	25,4	—	31,3	—	13,0	—	—	15,0
170°C-on	16,7	28,6	—	—	—	—	—	—
180°C-on	—	18,3	17,4	23,5	4,9	—	—	4,8
190°C-on	—	11,1	—	—	—	—	—	—
200°C-on	—	—	—	11,0	—	26,2	38,0	—

* Krämer—Sarnov szerint

lemzője a penetráció. Általában a 25°C-on 5 alatti penetrációjú bitumenek tekinthetők jól őrölhetőnek. Számos nyersanyagnál, így a nagylengyeli bitumennél is ezen penetráció elérése csak nagy lágyuláspontú termékkel lehetséges. A nagyobb lágyuláspontú bitumen azonban kötési szempontból előnytelenebb, mert a gőzgyúróban nem lágyul meg eléggé és így nem vonja be a szénszemecséket kellő mértékben. A porlasztásos technológia lehetőséget ad viszonylag alacsonyabb lágyuláspontú bitumenek felhasználására. Mint az a táblázatból is látható, a nagylengyeli BB-75 és a szovjet bitumenek penetrációja 15 körül ingadozik, mely értékhez 70—76°C lágyuláspont tartozik. A táblázat szemlélteti egyben, hogy a propános bitumen ezzel azonos penetrációs érték körül mintegy 10°C-kal alacsonyabb lágyuláspontú. Ezen alacsonyabb lágyuláspontú minőségnek a többiekhez viszonyítottan lényegesen kedvezőbb a duktilitása.

A brikettgyári technológia szempontjából különösen nagy jelentőségű a felhasznált bitumen viszkozitása. A melegen érkező bitumen lefejtése, valamint a porlasztási hőmérsékletre való melegítése szempontjából — a már említett malaxálási körülményeken túlmenően — egyaránt az alacsonyabb viszkozitás a kedvező. A táblázat adatai az egyes bitumenek, valamint a bitumenek és a szurok közötti lényeges viszkozitás különbségeket jól mutatják. Míg a nagy aszfalténtartalmú nagylengyeli bitumen és a fúvatott szovjet származású bitumenek között lényeges különbség van, addig a közel azonos lágyuláspontú romaskinói fúvatott és propános bitumenek között lényegesebb eltérés nem tapasztalható. Az őrléses eljárással dolgozó üzemek az év túlnyomó részében a BB-85 jelzésű bitumennel, vagy kőszénszurokkal dolgoznak. Hidegebb téli időjárás esetén a BB-75 jelzésű nagylengyeli bitumen is feldolgozható. A kötőanyag brikettipari felhasználása szempontjából fontos a reológiai tulajdonságok ismerete. Ennek vizsgálatára különösen alkalmas a bitumen penetráció-hőmérséklet összefüggés megállapítása. Az egyes bitumenek jellemző görbéit az 1. ábrán szemléltetjük. Az ábra jól szemlélteti a propános bitumennek a nagylengyeli (BB-75, BB-85) bitumenhez viszonyított, brikettipari szempontból kedvezőbb hőmérsékleti érzékenységét.



1. ábra. Nagylengyeli desztillációs és romaskinói propános bitumenek hőmérséklet — penetráció összefüggése

Brikettgyártási kísérletek

A Dorogi Brikettüzembe érkező meleg bitumennel külön kiértékelhető üzemkísérletet nem tudtunk végezni, mert a beérkező bitumen az üzem tartályaiban elkerülhetetlenül bizonyos mértékben keveredett az egyéb magyarországi bitumen kötőanyagokkal. A szükségesnek mutatkozó és pontosabban ellenőrzött kísérleteinket ezért elsősorban kísérleti üzemi berendezésünkön végeztük. A kísérleti üzem a szükséges őrlő, adagoló, szállító berendezésekből, valamint gőzgyúróból állott, amelyhez gyűrűs prés kapcsolódott. A berendezés kapacitása 1 t/h. A kötőanyagot minden esetben előzetes őrlés után adagoltuk hozzá a kívánt szemeloszlásra megőrölt szénanyaghoz. Propános bitument a tervezett magyarországi rendszeres alkalmazása esetén a jelenlegi 80—90°C lágyuláspontú nagylengyeli bitumen helyett használnak majd fel. Ezért az összehasonlító kísérleteknél BB-85-ös nagylengyeli bitument alkalmaztunk. Az előállított brikettekre jellemző nedvesség, hamu és fűtőérték meghatározásán kívül elsősorban a bri-

3. táblázat

Kísérleti üzemi összehasonlító brikettgyártási vizsgálatok

Kísérlet jele	Felhasznált kötőanyag (bitumen)				Az előállított brikett jellemzői				
	megnevezése	lágyulás-pont, °C	penetráció, 0,1 mm 25°C-on	mennyiség, %	nedvesség, %	hamu, %	fűtőérték, kcal/kg	pont-nyomás, kg	dobszilárdság, %
K-I./1	Propános	74	2	8	11,7	10,6	5497	94	40
2	Romaskói fúvatott ...	70	13	8	11,7	10,5	5472	93	63
3	Anasztázi fúvatott	75	10	8	12,0	10,3	5477	92	66
4	Nagylengyeli BB-75	74	11	8	11,0	11,0	5536	94	62
5	Nagylengyeli BB-85 ...	82	8	8	11,1	10,5	5576	94	60
6	Nagylengyeli BB-95 ...	97	4	8	10,8	11,1	5528	58	17
K-II./1	Nagylengyeli BB-75 ...	75	12	8	14,2	22,7	4211	117	81
2	Nagylengyeli BB-85 ...	87	6	8	14,7	23,0	4130	81	53
3	Propános	75	2	8	14,1	23,0	4233	83	57
K-III./1	Anasztázi fúvatott	75	10	8	12,2	10,9	5472	98	73
2	Nagylengyeli BB-85 ...	85	10	8	13,8	10,0	5362	104	65
3	Propános	71	4	8	11,7	10,5	5509	104	53

kettek szilárdsági tulajdonságait, így pontnyomását és dobszilárdságát vizsgáltuk.

Az elvégzett összehasonlító kísérleteink kötőanyagára, a felhasznált kötőanyag mennyiségére, valamint az előállított brikettek minőségére vonatkozó adatokat a 3. táblázatban foglaltuk össze. Egy-egy kísérletsorozatnál, a kísérleti körülmények változó hatásának kiküszöbölésére azonosan kezelt és átlagolt szénanyagot használtunk. A K-I. kísérlet, amelyet tatabányai szénnel végeztünk, lényegében szemlélteti, hogy a kis penetrációjú, de nagy lágyuláspontú bitumen kötőképessége az adott brikettgyártási körülmények mellett kedvezőtlen. Ehhez viszonyítva a még kisebb penetrációjú propános bitumen alacsonyabb lágyuláspontja és ezzel összefüggő egyéb tulajdonságai miatt kedvezőbb minőségű brikettet szolgáltat. A többi felhasznált bitumen között a brikettek adatai alapján lényegesebb különbség nem volt megállapítható A K-II. kísérletet más származású magyarországi barnaszenek keverékével készítettük. Ennek eredménye alapján megállapítható, hogy a propános bitumennel azonos lágyuláspontú, de nagyobb penetrációjú bitumen jobb brikettminőséget ad. A K-III. kísérletnél a K-I. kísérlethez hasonlóan tatabányai szénnel dolgoztunk és pontnyomás tekintetében azonos értékeket kaptunk, de a propános bitumennel készült brikett dobszilárdság értékei valamivel kisebbek voltak. E kísérleti eredmény összhangban van a K-I. kísérlet ugyancsak alacsonyabb dobszilárdság értékével.

A téli időszakban üzemi kísérletet végeztünk egyik őrléses eljárással dolgozó üzemünkben a viszonylag kisebb lágyuláspontú propános bitumennel. A hidegebb időjárás mellett ez a minőség is őrölhetőnek bizonyult. Az üzemkísérletünk során szervezett rendszeres mintavétellel biztosítottuk a kapott adatok kiértékelhetőségét. A vonatkozó adatokat a 4. táblázat mutatja. A táblázaton külön feltüntettük az előállított brikettek benzolban oldható részének értékét is, mert a kötőanyag mennyiségét a kísérlet során a brikettprésnél mutatkozó brikettminőség figyelembevételével változtattuk. Az eredmények összefoglalóan azt mutatják, hogy ezen viszonylag kisebb lágyuláspontú propános bitumennel legalább olyan jó minőségű brikett gyártható, mint amilyen az úgynevezett vegyes „2/3 bitumen + 1/3 szurok" kötőanyaggal, illetőleg a tiszta nagylengyeli bitumennel elérhető volt. A propános bitumen előnyeként figyelembevehetjük még azt a körülményt, hogy a szokásos kötőanyag mennyiséget csökkenteni kellett, mert gyártás közben észlelni lehetett ezen kötőanyag jobb kötőképességét. E körülményt igazolta később az előállított brikettek táblázatban is látható, kisebb benzolban oldható része is.

A kísérletek eredménye

Az elvégzett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a 70°C feletti lágyuláspontú propános bitumen brikett kötőanyagként a meleg bitument porlasztó eljárással dolgozó üzemeknél felhasználható. A magyarországi éghajlat mellett az év túlnyomó részében ez a minőség alkalmasnak látszik az őrléses eljárással dolgozó üzemek kötőanyagául is. Melegebb évszakokban szükség lehet ennél nagyobb lágyuláspontú, ill. kisebb penetrációjú fúvatott propános bitumenre. Az eddigi brikett vizsgálati eredmények szerint a kisebb penetrációjú termék azonban a dobszilárdság értékénél valamivel kedvezőtlenebbnek mutatkozott, ezért a végleges minőségi értékek megállapításánál e körülményt figyelembe kell venni. Az elvégzett tájékoztató kísérlet szerint 62°C lágyuláspontú propános bitumen a téli időszakban az őrléses eljárással dolgozó brikettgyárakban is feldolgozható. Meg kell azonban jegyezni, hogy a már megőrölt anyag összetapadási hajlama nagy, ezért a közbenső bunkerekben fokozott felügyeletet igényel, vagy a kellő finomságra őrölt anyagot közvetlenül kell a szénanyagba keverni. Ez utóbbi szempont elmarad a porlasztásos, meleg bitument alkalmazó technológiánál, ahol ugyanakkor előnyt jelent a bitumen kisebb viszkozitása. E minőség előnyös kötőképessége a fajlagos kisebb értékében is észlelhető volt. Szükséges azonban még a rendszeres nagyüzemi alkalmazás előtt a gyártott brikettek melegebb időszakban való összetapadási hajlamát is tisztázni. Ennek megállapítására azonban eddigi kísérleteinknél nem volt lehetőség. A propános bitumen kisebb penetrációja és nagyobb hőérzékenysége a kész brikett hűlésével kapcsolatos gyorsabb szilárdulása miatt kedvezően hat.

A propános bitumen továbbfeldolgozása

Mint az az előzőekből látható, egyes országokban az adottságok lehetővé teszik meghatározott területeken a romaskinói propános bitumen köz-

4. táblázat

Nagyüzemi összehasonlító brikettgyártási vizsgálatok

Kísérlet jele	Felhasznált kötőanyag			Az előállított brikett jellemzői					
	megnevezése	lágyuláspont, °C	penetráció 25°C-on, 0,1 mm	nedvesség, %	hamu, %	fűtőérték, kcal/kg	benzolban oldh., %	pontnyomás, kg	dobszilárdság, %
Ü-1	Bitumen + szurok keverék	69	12	14,5	18,2	4723	9,1	74	54
2	Propános bitumen	63	10	11,8	21,2	4835	7,9	81	50
3	Propános bitumen	62	10	11,9	21,1	4834	7,3	74	56
4	Nagylengyeli bitumen BB-75	77	11	14,1	21,9	4641	8,4	63	46
5	Nagylengyeli bitumen BB-75	76	12	12,8	22,6	4616	8,1	59	44

vetlen felhasználását. E korlátozott kedvező lehetőségektől eltekintve azonban az anyag értékesíthetősége továbbfeldolgozást igényel. A továbbfeldolgozás lényegében két formában történhet:

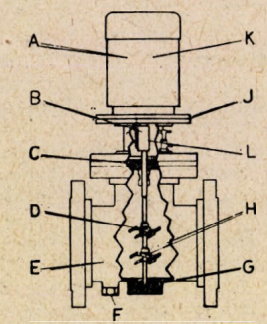
a) keveréssel vagy
b) fúvatással.

A felhasználók által kívánt bitumen minőségek keveréssel való előállítása a legszorosabban hozzátartozik a bitumen előállító vállalatok technológiai és termelői munkájához. A propános bitument előállító üzemek bitumengyártói tevékenysége pedig nem képzelhető el enélkül [13].

Az útépítő bitumen szabványokban rögzített minőségek keveréssel való előállításához a kenőolajgyártó üzemekben keverőkomponensként rendelkezésre állanak a különböző konzisztenciájú desztillációs maradékok, az oldószeres kenőolajfinomítás extraktjai és szükség szerint egyéb olajféleségek. Ezek arányának célszerű megválasztásával a propános bitumenből számos bitumen-minőség szabvány szerinti vagy attól csak lényegtelenül eltérő előírással előállítható. Ezt a lehetőséget a romaskinói nyersolajfeldolgozás és bitumenelőállítás során is ki kell használni. Az NDK-ban és Magyarországon már korábban e téren végzett előzetes kísérletek eredményei ehhez megadják a kellő alapot [14, 15].

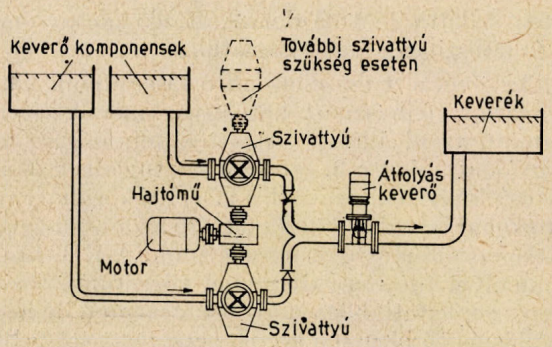
A laboratóriumi előzetes keverési vizsgálatok alapján az egyes komponensek mennyiségi viszonyainak ismeretében a gazdaságossági szempontok figyelembevételével kell kialakítani a gyártási programot. A bitumenkeverés üzemi megvalósítása megfelelő tároló, ill. keverő bitumentartályok, szivattyúk és melegítő berendezés biztosítását kívánja meg [16]. Ma már világszerte a bitumeniparon belül is terjed az automatikus és a csőben keverés, amely biztosítja a folytonos, egyenletes minőségű végtermék előállítását és kiszállítását [17, 18].

A 2. ábrán példaképpen bemutatjuk a Plenty-cég által forgalombahozott és a bitumeniparban jó eredménnyel használt átfolyáskeverőt. A szabadalmaztatott, elektromotorral meghajtott intenzív keverő biztosítja, hogy a 3. ábrán látható elvi kapcsolási vázlat szerint a bitumen, ill. keverőanyagból a keverő után egyenletes keverék állítható elő és tölthető le továbbszállításra. A megoldás egyben szükségtelenné teszi készárutárolók létesítését. A



2. ábra. Átfolyáskeverő (Plenty-féle)

A időjárástálló motor; *B* tengelykapcsoló; *C* tömítés; *D* keverőfej; *E* fűtőköpeny; *F* ürítőcsap: *G* tengelycsapágy; *H* két vagy több változtatható magasságú keverőfej; *I* cserélhető karimák; *K* tűzveszélyes termekhez speciális motor; *L* légtelenítő



3. ábra. Különböző bitumen alapanyagok folytonos keverésének elvi vázlata

3. ábrán feltüntetett és közös meghajtással működtetett Plenty-szivattyúkkal szállított anyagok aránya a kívánt mértékben beállítható, ill. változtatható.

A nagyobb lágyuláspontú bitumenek fúvatással való előállításánál a fúvató reaktorokba nyomott 250—280°C-os alapanyagon levegőt nyomnak át. Ennek hatására az anyag lágyuláspontja a kívánt értékre beállítható, a penetráció értéke elsősorban az alapanyag megválasztásától függ. A propános bitumen közvetlen továbbfúvatása kis penetrációjú nagyobb lágyuláspontú bitumen, amelynek felhasználása elsősorban a lakkipar területén várható. Ide kell sorolni a viszonylag alacsonyabb lágyuláspontú minőségeket, amelyek továbbfúvatásával a megfelelő brikett bitumen minőségek előállíthatók. Az 5. táblázat ilyen propános bitumenből fúvatott bitumenek jellemző vizsgálati adatait tünteti fel. A kereskedelmi forgalomban szereplő egyéb fúvatott bitumenminőségek előállítása megfelelő nagyobb penetrációjú alapbitument igényel. E célra a már felsorolt komponensekkel keverve állítható elő a kiindulási nyersanyag. A szükséges keverés mértékével kapcsolatban tájékoztatásul megemlítjük, hogy pl. a 74°C lágyuláspontú propános bitumen 30% extrakt bekeverésével 38°C lágyuláspontú, 174 penetrációjú bitument ad. Ez az arány a komponensektől és a minőségi követelményektől függően változik.

5. táblázat

Romaskinói propános maradékból előállított fúvatott bitumenek

Vizsgálat	Propános maradék alapanyag	Fúvatott bitumen A	Fúvatott bitumen B
Lágyuláspont, °C	61	69	93
Penetráció 25°C-on, 0,1 mm	14	8	5
Duktilitás 25°C-on, mm	1000	0	0
Törőspont Fraass szerint, °C	+5	+8	+15

A fentiek figyelembevételével megállapítható, hogy a propános bitumen jó bitumengyártási alapanyag, amelyből a megfelelő továbbfeldolgozási technológia megválasztásával az útépítési, építőipari és más egyéb speciális célokra is felhasználható bitumen állítható elő.

Csomagolási és szállítási kérdések

Az értékesítés kérdésével szorosan összefügg még a propános bitumen szállításának és csomagolásának megoldása is. A propános alapanyag keverésével előállított és az útépítési bitumen előírásoknak megfelelő bitumen termékek szállítása külön feladatot nem jelent. Az általános gyakorlatnak megfelelően a leggazdaságosabb a meleg állapotban vasúti tartálykocsiban, vagy tartálygépkocsiban való szállítás. Egyes speciális minőségeknél az acéldob, vagy más csomagolóanyag felhasználásának szükségessége merül fel.

Külön megoldást igényel a propános bitumen brikettipari felhasználásra történő szállítása. Amennyiben a felhasználó üzem a meleg bitumen fogadására be van rendezkedve, ez a minőség is szállítható meghatározott távolságokig. Ez természetesen a nagyobb lágyuláspont miatt nagyobb töltési hőmérsékletet igényel. Ennek biztosítására az előállító vállalatnak be kell rendezkednie, hogy az áru a fogadó állomásra még lefejthető állapotban érkezzék be. Értékesek voltak-e területen a Krumpa—Dorog között kb. 1000 km-es távolságon folytatott 40 t-ás meleg bitumen szállítások. Ezt a módszert eredményesen csak a melegebb évszakokban lehetett folytatni, de a 6—8 napi hűlés miatt még így is szükség volt a lefejtés előtti felmelegítésre.

A kötőanyagot őrléssel feldolgozó üzemek darabos hideg bitument igényelnek. Ennek a kőolajfinomítóban való előállítása külön megoldást tesz szükségessé. A legegyszerűbb megoldás az anyagnak kb. 30—35 cm-es vastagságban, betonozott rakodóterületre való kiengedése és itt az időjárástól függően 2—5 napi hűlés után feldarabolása, majd vagonbarakása. E megoldás munkaerő igényessége miatt számos gépesítési javaslat és szabadalom készült, de a gyakorlatban csak keveset valósítottak meg. Így Magyarországon az ún. usztatási eljárás alakult ki, amelynél az áramló hűtővíz felületére folyamatosan engedett vékony bitumenszalagot gépi úton törik, majd szállítóeszközzel a szállító vagonba továbbítják [19]. Az eljárás hátránya a bitumen viszonylag nagy víztartalma. E megoldás a kis penetrációjú propános bitumen darabolására is alkalmas, de az egyéb gépesített formázási megoldások is megvizsgálandók lennének. Ennek során a gyakorlatilag vízmentes brikettipari bitumen előállítását kell célként megjelölni.

IRODALOM

[1] *Temme, Th.:* Bitumengewinnung nach dem Lösungs-Fällungs-Verfahren (Propanbitumen), Bitumen, Teere, Asphalte, Peche und verwandte Stoffe *16* 292 (1965).

[2] *Reinkemeyer, L. R.:* Making High-Quality Asphalt, Oil and Gas Journal *57* Sept. 7. No 37, 166 (1959).

[3] *Ditman—Godino:* Propane Extraction Handles Residues, Hydrocarbon Processing *44*, 175 (1965).

[4] *Zakar P.:* Bitumen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.

[5] *Aixinger I.—Zakar P.:* Beiträge zur Planung von Erdölverarbeitungsanlagen, Freiberger Forschungshefte A 196, 291 (1961).

[6] *Vámos—Zakar—Mózes:* Herstellung von Motorenschmieröl aus schwefelhaltigen sowjetischen Rohöl, Freiberger Forschungshefte A 250 19 (1962).

[7] *Zakar—Mózes:* Sowjetische Erdölbitumen Acta Chim. Hung. Tomus *31*, 281 (1962).

[8] *Zakar—Tóth:* Die Brikettierung mit Erdölbitumen als Bindemittel, Brennstoff Chemie *38* 373 (1958).

[9] *Zakar—Mózes:* Das Erdölbitumen für die Brikettierung, Bitumen, Terre, Asphalte Peche und verwandte Stoffe *9* 275 (1958).

[10] Prospektus, Société des Petroles Shell Berre, Paris, Bitumen: Industrie (Bitumen type agglomération).

[11] *Zakar—Tóth:* Stand und Probleme der Brikettierung ungarischer Kohle mit Bindemitteln, Freiberger Forschungshefte A—130, 1959.

[12] *Zakar—Mózes:* Die ungarischen Nagylengyeler und die ausländischen Bitumen, Bitumen, Teere, Asphalte, Peche und verwandte Stoffe *13* 284 (1962).

[13] *Barth, E. J.:* Asphalt, Gordon and Breach Sc. Publ. New York, 1962.

[14] *Riedel, W.:* Bituminöse Erzeugnisse aus Propanextraktionsrückständen des Erdöles von tujmasi und ihre Verwendungsmöglichkeiten im Strassenbau Acta Chim. Hung. Tomus *36* 461 (1963).

[15] *Csikós—Mózes—Zakar:* A fúvatott bitumen Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.

[16] *Gagle, D. V.:* Refining Engineer, March C-15 (1958).

[17] Prospektus, Blending with Plenty, Plenty & Son Limited, Newburg, Berkshire England.

[18] *Zakar P.:* A fejlődés irányai a bitumengyártás területén, MTA Kémiai Tud. Oszt. közl. *23*. kötet, 46 (1965).

[19] 143.791 sz. magyar szabadalom

РЕЗЮМЕ

Пропановый битум непосредственной продукции — за исключением особых случаев — не соответствует обычным качественным и торговым предписаниям, поэтому требует дополнительной разработки. Особой возможностью является производство брикетов с применением вяжущего, где имеется возможность непосредственного применения пропанового битума, полученного из ромашкинского сырья. Проводившиеся в Венгрии испытания по производству брикетов были направлены к выяснению качественных и технологических вопросов перестановки брикетной промышленности на использование ромашкинского пропанового битума.

Пропановый битум в смеси с остатками перегонки, экстрактом и другими сортами масла можно использовать для производства продуктов с обычным предписанием по пенетрации, или продувочного битума. С учетом этих возможностей, к заводам, разрабатывающим ромашкинский пропановый битум следует дополнить цехи для дополнительной переработки битума.

SUMMARY

Directly produced propane — containing bitumen does not — apart from special cases — meet general qualitative and commercial requirements and therefore needs processing. A special field of application is the production of bonded briquette where propane — containing bitumen produced of raw material of Romaskino can be directly used. The research work in the field of briquette production concerns mainly technological and other problems in the switching over of briquette industry on the application of propane — containing bitumen of Romaskino. Propane — containing bitumen can be used after mixing with distillation residues or extracted or other oils for producing materials meeting the usual penetration requirements or also for producing blown bitumen. In view of these prospects plants producing propane — containing bitumen of Romaskino should be completed with divisions for processing bitumen.

VILÁGHELYZET, VILÁGSZÍNVONAL

Új irányzatok a PVC és a vinil-klorid alapú kopolimerek gyártástechnológiájában

THURZÓ GYÖRGY*

A termelés világhelyzete

A műanyagipar fejlődési üteme — a fejlett vegyiparral és műanyagiparral rendelkező országokban — általában jelentősen meghaladja a többi iparágak és vegyipari ágazatok fejlődésének ütemét. *A. Steinhofer* szerint [1/*a*] az egyes anyagok világtermelésének megkétszereződési időtartama 1953—64 között az alábbiak szerint alakult:

Termék	Megkétszereződési idő, év
Műszálak	3,3
Műanyagok	5,0
Műkaucsuk	6,5
Nyersolaj	12,0
Acél	15,0
Színezékek	14,0

A műanyagtermelés 100%-os növeléséhez tehát valamivel kevesebb mint feleannyi idő volt szükséges, mint a szintén igen gyorsan fejlődő olajiparban, s harmadannyi, mint az acéliparban.

A PVC termelés fejlődése

Egyes átmeneti megtorpanások és az ekkor megjósolt visszaesés után rendszerint újabb erőteljes fejlődés következett. Így pl. az 1962-es évben az Egyesült Államok műanyagtermelése [1/*b*] az előző, 1961-es évhez viszonyítva 14%-kal növekedett. Ezen belül a PVC termelés növekedése +20%, a poli-etiléné +22,5% volt. Mindkét anyagnál ezt a termelést a meglevő kapacitások kb. 80%-os kihasználásával érték el. Annak ellenére, hogy számos jóslás hangzott el — már korábban is — a PVC termelés jelentőségének csökkenésére vonatkozóan, mind ez ideig nem következett be. A világ összműanyagtermelését tekintve 1955-ben a PVC termelés — az előző évhez képest — 18%-kal, 1964-ben pedig 22%-kal növekedett, ugyanezen időben az összműanyagtermelés évi növekedése 19%-ról 15%-ra csökkent [2]. Jóllehet az Egyesült Államokban a polietilén termelés az utóbbi években mennyiségileg felülmúlta a PVC termelést (1962-ben pl. 883 000 t poli-etilénnel és 47000 t poli-propilénnel szemben 526 000 t PVC-t, 79 000 t poli-[(vinil-)acetát]-ot és 68 000 t egyéb vinilkopolimert gyártottak) mind a világ, mind Európa összműanyagtermelésében a PVC áll az első helyen.

A kereslet növekedése — a meglevő, ki nem használt kapacitások ellenére — szinte mindenütt új üzemek építésével járt együtt.

Az Egyesült Államokban tapasztalt gyors termelésnövekedéshez hasonlóan alakult a PVC gyártás helyzete Európában is [3/*a*]. A vinilpolimerek mennyisége 1960-ban a világ összműanyagtermelésének 23,8%-a, a poli-etiléné csak 16,4% volt. *H. Hopff* [3/*b*] 1965-re a vinilpolimerek részesedését 25,8%-ra, a poli-etilénét 18,1%-ra, 1970-re pedig a vinilszármazékokét 27,7%-ra, a poli-etilénét 21,8%-ra becsülte. A tényleges termelés lényegében igazolta ezeket a feltételezéseket.

Az 1964. és 1965. évi észak-amerikai műanyagtermelés összehasonlítását adja az 1. táblázat. Itt a növekedési ütem mellett nyomonkövethető az összműanyagtermelésben való részvétel aránya is. Az adatok a műszál és szintetikus kaucsuk ipari felhasználás nélküli helyzetet mutatják. Jellemző, hogy az abszolút termelésben a poliolefinek vitathatatlan elsősége ellenére, a PVC termelés növekedési üteme — nagyságrendileg azonos kb. 1 millió tonna körüli évi termelési volumennél — 8,5%-kal nagyobb volt, mint a polietiléné [52], és ezt a növekedési ütemet csak néhány nagyságrenddel kisebb volumenben gyártott műanyag (poliészterek, poli-propilén, poli-uretánok) szárnyalta túl.

A műanyaggyártásban a leggyorsabb fejlődést mutató országok közül 1964-ben Japánban a vinilszármazékok részesedése 34,8%, a poli-etiléné

1. táblázat

Az Egyesült Államok műanyagtermelésének megoszlása

Anyagfajta	Termelt mennyiség, 1000 t			Termelés az össztermelés %-ában
	1964	1965	növekedés, %	
Poli-etilén	1180	1360	+15,4	26,1
PVC	894	1040	+16,7	20,0
Poli-sztirol	784	940	+15,7	17,3
Fenolgyanták	378	400	+5,0	7,6
Karbamid-melamin gyanta	259	270	+3,5	5,1
Alkidgyanták	270	261	—3,4	5,0
Poli-észterek	145	181	+25,0	3,5
Poli-propilén	122	168	+37,0	3,2
Cellulóz-származékok	73	77	+5,6	1,5
Epoxigyanták	44	50	+15,6	1,0
Poli-amidok	34	36	+5,3	0,7
Poli-uretán gyanták	18	25	+37,5	0,5
Egyéb műanyagok (szilikon, fluorszármazékok)	383	442	+15,4	8,5

* Vegyiműveket Tervező Vállalat

Anglia 1965. évi műanyagtermelésének és fogyasztásának megoszlása *2. táblázat*

Anyag	Évi termelés, 1000 t	Import	Export	Belső fogyasztás	Termelő kapacitás	
					összesen, tonna	kihasználás, %
Poli-etilén, nagynyomású	200	8,5	61,5	137,0	290,0	69,0
Poli-etilén, kisnyomású	30,5	8,0	10,5	28,5	54,0	56,5
Poli-propilén	19,5	2,5	5,0	17,0	70,0	28,0
PVC	183,0	57,5	32,5	208,0	300,0	61,0
Poli-sztirol	90,5	—	—	—	—	—
ABS Polimerek	10,5	1,5	4,5	7,5	26,0	40,5

21,2%; Angliában az importált 46 000 t PVC-vel együtt 28,3% és 25,3%, az NSZK-ban 35,1% és 24,9% volt [6, 7, 8, 10]. Ennek magyarázatát *K. Mienes* [3/a] a sokféle felhasználhatóságnak, a kedvezőbb mechanikai és korróziós tulajdonságokkal rendelkező ütésálló PVC típusok és új kopolimerek megjelenésének tulajdonítja.

Az Egyesült Államok mellett még Angliában haladja túl a PET termelés a PVC-t, de a fogyasztásban már más a helyzet. Ezeket az adatokat mutatja a 2. táblázat [53]. A PVC fogyasztás (208 000 t) lényegesen (14%-kal) felülmúlja a teljes poli-olefin fogyasztást (182 500 t) s ezt nagymérvű (a termelés kb. 31,5%-át kitevő) import révén is biztosították, annak ellenére, hogy a saját termelőkapacitások kihasználása igen alacsony volt (61—69%). Ez a tény az egyes alkalmazási területek termékválasztékigényének szélesedését és specializálódását mutatja.

K. Schworm [7] a nyugat-német műanyagipar rendkívül gyors fejlődésének okait elemező cikkében megállapítja, hogy ennek oka, a korábbi alapkutatások során megszerzett tapasztalatok hasznosításán és az egész népgazdaság gyors fejlődésén kívül, elsősorban a fejlett gyártási és feldolgozási technológia, hiszen az NSZK az alapnyersanyagok és energia árát tekintve inkább hátrányos helyzetben van. (Olcsó nyersolaj és földgázelőfordulások hiánya miatt későbbi átállás petrolkémiai bázisra.)

A gyors fejlődés igazolja a kutatásra fordított jelentős befektetések gazdaságosságát, az egyes műanyagféleségek arányainak eltérő volta pedig a nyersanyag- és energiahelyzet befolyásának fontosságát bizonyítja. 1961-ben az egy főre jutó összműanyagtermelés az Egyesült Államokban 17,6 kg; az NSZK-ban 19,0 kg, ezzel szemben, míg a PVC fejadag az NSZK-ban 3,6 kg; az Egyesült Államokban 2,4 kg; Angliában 2,0 kg, a poli-etilénnél már fordított a helyzet. Észak-amerikai fejadag: 4,2 kg, Anglia: 2,6 kg, NSZK: 1,94 kg. Hasonlóan magasabb a PVC fejadag Japánban (3,3 kg) és Olaszországban (3,0 kg) a poli-etilén fejadagnál [7, 8].

A műanyagipar rendkívül gyors fejlődését mutatja az is, hogy 1965-ben az NSZK-ban, ahol a legnagyobb volt a fajlagos műanyagtermelés, a fejadag már 28 kg/fő értékre növekedett (+48% növekedés!) [54]. A nyugat-európai fejlett műanyagiparral rendelkező országokban és Japánban a legnagyobb volument kitevő PVC, poli-etilén és poli-sztirol termelés 1965. évi alakulását mutatja a 3. táblázat.

3. táblázat

A nyugat-európai országok és Japán 1965. évi PVC, poli-etilén és sztirol termelése

Ország	Termelés, 1000 t		
	PVC	Poli-etilén	Poli-sztirol
NSZK	375	282	140
Anglia	193	236	92
Olaszország	305	164	85
Franciaország	214	112	84
Összesen	1087	694	401
Japán	545	386 (431*)	113

* Poli-propilénnel együtt

Ezen eltérések természetesen nem kizárólag a nyersanyaghelyzettől függenek, hanem itt jelentkezik a felhasználási területek különbözősége is. Ezt az eltérést jellemzően fejezi ki a kemény és lágyított PVC termékek aránya. Míg az Egyesült Államokban 1962-ben a kemény PVC gyártmányokhoz való felhasználás az össztermelésnek kb. 12—15%-a, az NSZK-ban 25%-a, Japánban 45%-a. A különbségek kialakulásához az is hozzájárult, hogy mind az NSZK-ban, mind Japánban a színes, fém és nemesacél szerkezeti anyagok ellátási problémái erősen ösztönözték a kemény PVC feldolgozási technológiák kifejlesztését.

Az elmondottakat támasztja alá és a kemény, ill. lágy PVC felhasználási területeinek igen eltérő voltára utal a 4. táblázat [55].

Franciaország PVC termelése 1964-ben 207 294 tonna, PET termelése 79 268 t volt [9].

4. táblázat

Kemény és lágy PVC termékeloszlás 1963-ban országonként

Ország	Fejadag, kg/fő			Kemény PVC az összes PVC %-ában
	PVC összes	kemény PVC	lágy PVC	
Japán	3,40	1,70	1,70	50
Olaszország	2,49	1,0	1,49	40
NSZK	4,31	1,63	2,68	38
Franciaország	3,17	0,54	2,63	17
Anglia	2,95	0,36	2,59	12
Egyesült Államok	3,63	0,18	3,45	5

A gazdaságos üzemnagyság

Érdekes megjegyezni, hogy 1964-ben a létesítendő új PVC üzemek Európában 30—60 000, az

Egyesült Államokban általában 30—100 000 t/év nagyságrendűek, Indiában és Peruban 5500—6000 t/év kapacitású üzem építését kezdték meg, ami azt mutatja, hogy az ún. „gazdaságos kapacitás" fogalma igen bonyolult összefüggéseket tartalmaz.

A műanyagtermelés várható alakulására vonatkozó következtetések levonása igen nehéz. Egyes becslések [1*a*/] szerint 1970-ben a világ műanyagtermelése 23 millió tonnát fog kitenni, s ebben kb. 27% lesz a vinilszármazék, kb. ugyanannyi a poli-olefin, kb. 13% a poli-sztirol származék, kb. 9% az egyéb hőre lágyuló és kb. 24% a hőre keményedő műanyag.

Ezeknek a becsléseknek realitását igen nehéz megítélni, különösen azért, mert az igen nagyszámú új — ma még csak különleges, gyakran kis volumenű felhasználási feladatokat megoldó műanyagok gyártása — a felhasználási igények növekedése, a nyersanyagbázis olcsóbbodása és a gyártástechnológia finomításának kölcsönhatásából adódóan — ugrásszerűen fejlődhet, de egyidejűleg a fejlődés a már „hagyományos" műanyagok típusválaszték bővülését és olcsóbbítását hozza magával és ezek ily módon tartanak meg régi vagy szereznek új alkalmazási területeket.

A PVC gyártás legutóbbi fejlődésének röviden ismertetett néhány problémája adja magyarázatát annak, hogy egy, több mint harmincéves múlttal rendelkező, műanyagnál még mindig „új típusok"-ról és „új gyártástechnológiák"-ról beszélhetünk.

A nyersanyagbázis és a monomerelőállítás összefüggéseit *Költő László* közleménye már behatóan ismertette [51]. Ezzel kapcsolatban csak néhány olyan körülményre szeretnék utalni, amelyek hatása a polimerizációs technológia módosulása és ezzel egyidejűleg az új üzemek építése terén kimutatható.

A petrolkémiai bázisú etilén árának alakulása döntően az alapnyersanyagok árától függ. Még a nagy szénkészletekkel rendelkező és a nyersolajat szinte teljes egészében importáló NSZK-ban is 1950—1965 között a szén ára (bányatelephelyen), $10 \cdot 10^6$ kcal energiatartalmú egységmennyiségre számolva, 43 DM-ről 92 DM-re emelkedett, míg ugyanakkor az import nyersolaj ára (határállomáson) — kisebb ingadozástól eltekintve 95 DM-ről 60 DM-re csökkent [10].

Az etilénbázis előre törése a monomerüzemek gazdaságos kapacitásának nagyságrendjét jelentősen megnövelte. *A. Steinhofer* [1/*a*] az európai etilénüzemek nagyságrendjére az alábbi adatokat közli:

Év	Átlagos évi kapacitás, t	Legnagyobb egység évi kapacitása, t
1950	7 000	—
1954	7 000	—
1959	15 000	50 000
1961/63	60 000	100 000
1964	70 000	100 000
1966	150 000	270 000

Ennek megfelelően nőtt a BASF poli-sztirol üzemében az etil-benzol sztirol és poli-sztirol üzemrészek egyes termelő gépegységeinek évi kapacitása is.

A PVC vonalon is hasonló a helyzet, amire az a tény utal, hogy az Egyesült Államokban az 1963. évi 740 000 tonnás PVC gyártási kapacitás 21 üzem között oszlott meg. Ez 35 200 tonna/év kapacitásnak felel meg; a 21 üzem között kettőnek a kapacitása 100 000 tonnánál, kettőé 50 000 tonnánál, nyolcé 20 000 tonnánál, haté 10 000 tonnánál volt nagyobb és csak háromé volt 10 000 tonna alatt [11].

Természetesen a polimerizáló üzemrészekben is jelentkezett a gépegységek (technológiai lépcsők) kapacitásnövelését célzó törekvés, de nem teljesen ilyen egyértelmű jelleggel. Egyes, a teljes termékválaszték kielégítésére törekvő nagyüzemek a meglevő és erősen bővített polimerüzemeikhez új petrolkémiai bázisú monomernagyüzemeket telepítenek. A FW. Hoechst és a Wacker A.G. gendorfi, ill. burghauseni PVC és egyéb üzemeik ellátására egy évi 130 000 tonna etilént és 70 000 tonna acetilént gyártó petrolkémiai bázisú üzemet építettek [12], a BASF pedig [13] ludwigshafeni monomerüzemének kapacitását bővíti évi 50 000 tonnáról 120 000 tonnára, évi 60 000 tonna benzinbázison előállított acetilénnel. Ez egyben a BASF vinilkloridgyártásának a korábbi — metán parciális oxidáció — bázisról benzinpirolízisre való teljes átállítását jelenti [14]. Hasonlóképpen a F.W. Hoechst 1966-ban üzembe helyezett knapsacki új PVC-üzemében a monomert a HTP („Hoch-temperaturpyrolise") eljárással benzinbázison gyártják, s innen látják el monomerrel a Frankfurt melletti PVC polimer üzemüket [2].

A Ch. W. Hüls is — az NSZK jelenleg legnagyobb PVC-t gyártó üzeme — 1967-re 170 000 tonna kapacitásúra bővíti üzemét, melyet már előzőleg az ívfényes metánbontás helyett fokozatosan benzinpirolízisre állított át [16].

A polimer üzemek létesítésében jelentkező másik törekvés új — esetleg módosított vagy kopolimer-típusok gyártására kisebb polimer üzemek létesítése, s ezek monomerellátásának szállítás útján való biztosítása. Ennek gazdaságosságát a különleges termékek lényegesen magasabb ára teszi lehetővé.

K. Schworm-nak [10] a PVC és PET áralakulására közölt adatait mutatja az 5. táblázat.

A PVC gyártás továbbfejlődésére vonatkozó becslések helyességét mutatja, hogy annak ellenére, hogy az Egyesült Államokban a PVC ára 1950—65 között 35 c/lb-ról 16 c/lb-ra csökkent, 1965. végén a kiépített gyártókapacitás kb. 1 110 1 110 000 tonna volt és további 439 000 tonna kapacitás volt építés alatt [15]. Ez utóbbi közül 1966-ban már elkészült az Ethyl Co. 191 000 tonna/év kapacitású monomer üzeme. Egyidejűleg aránylag kis kapacitású üzemek is épültek, így pl. az Air Reduction Co. kb. 10 000 tonnás etilén — vinil-acetát kopolimert gyártó üzeme és a Stauffer Co. 22 500 tonnás PVC üzeme [17].

5. táblázat

A PVC és PET ára 1965-ben
(US c/lb)

Termék	Egyesült Államok	Anglia	Franciaország	NSZK	Olaszország	Belgium
Kisnyomású PET, fröccscikkekhez ...	25,0	26,8	32,3	31,7	29,7	24,6
Kisnyomású PET palackokhoz	25,0	30,0	32,1	33,4	30,9	27,1
Nagynyomású PET fröccscikkekhez	15,5	18,6	19,4	18,1	22,9	18,0
Nagynyomású PET, fóliákhoz	17,25	22,1	20,8	21,5	24,3	18,9
Nagynyomású PET, csőgyártáshoz	20,0	25,0	23,6	23,2	26,1	20,5
PVC, pasztázható	24,0	17,0	..	18,1	17,7	16,2
PVC, normál	16,0	15,8	17,6	15,9	16,7	15,0

A polimerizációs technológia fejlődése

A hagyományos polimerizációs technológiák fejlesztése

A vinil-klorid polimerizációjának alapeljárásait — a tömb, az oldatban történő az emulziós és a szuszpenziós módszereket — már a harmincas évek végén kidolgozták, s hosszú ideig a fejlesztés az eljárások egyes lépcsőinek finomításából, a gépi berendezések méretnöveléséből és azok tökéletesítéséből, a műszerezettség és automatizálás fokozásából, valamint a felhasznált segédanyagok változtatásából állott.

Ezzel kívánták az egyre szélesedő és egyidejűleg újabb, nagyobb követelményeket támasztó felhasználási területek igényeit kielégíteni. A PVC gyártás legfontosabb technológiai lépcsője a polimerizáció, amely egyúttal az ezt követő további technológiai műveletek jellegét és módszereit (termékelválasztás, tisztítás, szárítás, esetleg szemcsenagyság szerinti fajtázás) is meghatározza. Mind a szakaszos, mind a folytonos üzemű szuszpenziós és emulziós polimerizáció esetében a készülékek méretnövelésének és egyidejűleg a maximális kihasználás (töltési fok növelése és a polimerizációs idő lerövidítése) elérésének az alábbi nehézségei vannak:

a) a polimerizációs hő olcsó és üzembiztos megoldású elvonása az aránylag korlátozott készülékköpeny-felületen (belső hűtők tisztítási terméklerakodási problémák miatt nem célszerűek), amely méretnöveléskor fajlagosan (térfogat/felület) általában még csökken;

b) a hatékony keverést biztosító — rendszerint 90—200 ford/min — keverőmű tengelyének evakuálás, nyomásnövekedés, majd nyomáscsökkenés esetében vinil-kloridra egyaránt jól tömítő tömszelence-megoldás. Ez utóbbi kérdésnek főként üzembiztonsági szempontból való rendkívüli fontosságát mutatja a Thompson Chemical Co. (Hebronville, Mass. USA) kb. 60 000 t/év kapacitású PVC üzemében 1964 januárjában bekövetkezett robbanás, ahol egy polimerizáló autokláv nézőüvegének törésekor kiáramló gáz hatására nőtt a szivárgás (tömszelencék) miatt már a helyiségben levő, de az alsó robbanási határt még el nem érő vinil-klorid koncentrációja hirtelen a határérték fölé, s a személyzet elmenekülése miatt bekövetkező robbanássorozat azután az üzem teljes elpusztulását okozta [31];

c) a polimerizáció sebessége (átalakulási % az idő függvényében) rendszerint — az alkalmazott iniciátor rendszertől függően — nem egyenletes. Emiatt a hűtőrendszert olyan mértékben kellene túlméretezni, hogy ez már nem lenne gazdaságos. Amennyiben viszont a polimerizáció sebessége — a nem kielégítő hűtés miatt — erősen megnövekedne, az így keletkező más molekulaeloszlású termék gyengébb minőségű áru, az úgynevezett „explozív" polimerizáció esetében biztonsági okokból „lefúvatott" monomer pedig ezenkívül még az önköltséget rontó veszteséget is jelent;

d) a keverőhatás szükséges fokozásának a betartandó szemcsenagyság, és készülékfalra lerakódó polimer mennyisége szab határt. (Ez utóbbi nemcsak a „selejt%"-ot és a két polimerizáció közötti állásidőt növeli, de a polimerizáció folyamán a hőátadást is rontja.)

A felsorolt nehézségek megoldásához elsősorban a polimerizáció egyenletes, ún. „indukciós-periódus"-mentes lefutását biztosító iniciátor rendszer ipari alkalmazásának megvalósítása volt szükséges. Az ötvenes évek végéig a szuszpenziós PVC gyártásban általánosan használttá vált laurilperoxid (LPO) helyett a Pittsburgh Plate Glass Co. 1961-ben diizo-propil-perkarbonát (DIPP) használatára tért át [18]. Az Az US Rubber a DIPP használatát továbbfejlesztve [19] a polimerizációs idő lényeges lerövidítését is megoldotta, s ezáltal számos üzemben a LPO-ról a DIPP-re való áttérés a polimerizálókapacitás 20—50%-kal való növelését eredményezte. Természetesen az iniciátorváltoztatás kihat a szemcse „finomszerkezetére" és az ettől függő egyéb tulajdonságokra is, tehát nem lehet a korábbi receptúrák átdolgozását egyszerű helyettesítéssel megoldani. A DIPP-hez hasonló tulajdonságokkal rendelkező iniciátor még az acetil-ciklohexil — szulfonil-peroxid [20] vagy ennek — *A. Iloff* (VEB Bunawerke Schkopau) által kidolgozott — azo-biszizo-butiro-nitrillel való kombinációja [21, 22] is. A DIPP iniciátor üzemi alkalmazását — eredményes kutató és kísérleti munkák alapján sikerrel oldotta meg a Borsodi Vegyi Kombinát PVC gyáregysége is.

Új polimerizációs technológiák

A PVC fényaktiválás hatására végbemenő tömbpolimerizációját *E. Baumann* már 1878-ban tanulmányozta [23] és *F. Klatte* 1912—15 közötti szabadalmainak egy része is tömbpolimerizációra vonatkozott, mégis — a hőelvezetés nehézségei miatt — használható ipari nagyüzemi eljárást csak az ötvenes évek közepén dolgozott ki a St.

Gobain cég [24]. A berendezést — amely lényegében az EKB Bitterfeld-ben használt fekvőhengeres, „görgő" autokláv golyósmalommal való kombinációjának volt tekinthető [25] — az eljárást átvevő A. Wacker AG. és az időközben (1961) egyesült Pechiney—Saint Gobain konszern, a polisztirol folyamatos tömbpolimerizációjából [26] már a negyvenes évek eleje óta ismert „előpolimerizáló" autoklávot használó rendszer elvét a saját — szuszpenziós PVC-t autoklávban, nagysebességű keveréssel, diszpergátor nélkül, előállító — eljárásával kombinálva úgy fejlesztette tovább, hogy a golyókkal töltött, s emiatt nehézkesen üríthető görgő autoklávot, egy ugyancsak fekvőhengeres, görgő, de forgó lapátkerekekkel is ellátott — s így az anyagot kézi munka nélkül kiürítő — berendezéssel helyettesítette [27]. Az előpolimerizálást 10%-os konverzióig folytatják. Az eljárások — az eredeti és a módosított tömbpolimerizáció — közös hátránya, hogy velük csak olyan kopolimerek állíthatók elő, amelyeknél a második komponens részaránya csekély.

Nagyobb részarányú második komponens esetén ugyanis, a még nem polimerizált monomer duzzasztó hatása miatt nem porszerű, hanem összeállott, részben tésztaszerű anyag keletkezik, amely a továbbfeldolgozás során súlyos nehézségeket okoz.

Az előbb tárgyalt eljárásokat már nagyiparilag megvalósították. A polimerizáció más iniciálási módszerekkel (besugárzás, Ziegler—Natta-féle iniciátor rendszerek) való üzemi megvalósításáról eddig még nincsenek megbízható adatok. Igen érdekesek pl. *D. M. White* [29] és *J. Sakurai* [30] szinte egyidőben megjelent közleményei. Az általuk használt módszer lényege, hogy a polimerizáció előtt a vinil-klorid molekulákat pl. karbamid hozzáadással bizonyos térbeli helyzet felvételére kényszerítik. A vinil-klorid molekulák a karbamid „üregeiben" — a karbamid kristályrács által megszabott, egységes térbeli elhelyeződés szerint — mintegy „rögzítve" vannak és a Co-60 sugárforrás sugarainak iniciáló hatására meginduló és mély hőmérsékleten lefolytatott polimerizáció eredményeként, térbelileg teljesen szabályos szerkezetű polimer keletkezik, amelyről a „karbamid-burok" vízzel leoldható. Annak ellenére, hogy elméletileg a besugárzással aktivált PVC jelenti a legtisztább, szennyező anyagoktól (iniciátor, diszpergátor nyomok) teljesen mentes PVC-t, a módszer ipari kivitelezése a közeljövőben nem látszik valószínűnek, annak ellenére, hogy a már korábban ismertetetteken kívül [32] mind a BASF [33, 34, 35], mindaz ICI [36] több új szabadalmat jelentett be.

A sztereospecifikus PVC vagy a poli-propilén metil-csoportjainak fotokatalitikus úton klórral való lecserélésével kapott szabályos szerkezetű PVC — melynek lényegesen jobb a hőállósága — gyakorlati alkalmazásának ezideig az az akadálya, hogy a feldolgozáshoz szükséges magas hőmérsékleten csődött mondtak az eddig bevált stabilizátorrendszerek, s nem kedvezőek az anyagok folyási tulajdonságai sem.

Ugyanígy nem tekinthetők még lezártnak a PVC-nek aminok vagy gyökösen polimerizálódó vegyületek bedolgozása révén, a feldolgozás folyamán történő utólagos „térhálósítására" vonatkozó próbálkozások sem, bár ezek, 130°C-ig hőálló PVC habanyagok gyártásával, bizonyos gyakorlati eredményekre is vezettek [5].

Nem hozott ipari megvalósítást a fémalkiles katalizátor komplexekkel történő iniciálás sem, bár a korábbi Solvay Dow Chemical és Hercules Powder Co. közlemények és szabadalmak [32] sorát a Sicedison is bővítette.

A PVC termékválaszték és gyártástechnológia fejlődésének vizsgálatakor ismétlődő kérdés a sztereospecifikus PVC problémája. A helyzet jelenleg is az, mint néhány évvel ezelőtt. A tudományos jellegű közlemények sorozatos megjelenése ellenére alig van adat a ténylegesen használt gyártástechnológiára és a termékek feldolgozástechnikai tulajdonságaira vonatkozóan. *G. Bier* [48] a termék és a gyártó cég megjelölése nélkül a 6. táblázat szerinti adatokat közli.

6. táblázat

A sztereoreguláris szerkezetű PVC tulajdonságai

Jellemzők	Térbelileg szabályozott szerkezetű PVC		
	1. normál hőmérsékleten polimerizálva	2. kis hőmérsékleten polimerizálva	3. mint 2. blend
K-érték	80	80	80
Szakítószilárdság, kp/cm²	585	630	550
Rugalmassági tényező, kp/cm²	25 000	31 200	26 300
Berepedési szilárdság, kpcm/cm²	3—4	2—3	16
Vicat hőállóság, °C	82	96	89

Amint a fenti adatokból látható, a hőállóság kivételével a mechanikai tulajdonságok javulása nem túl nagymérvű, s ezek előnyeit részben lerontja a nehezebb feldolgozhatóság és a drágább előállítás.

Mindezeket összevetve olyan ugrásszerű fejlődés, mint amit a Ziegler—Natta katalizátorok a poli-etilén és a poli-propilén gyártástechnológiájában jelentettek a PVC vonalán nem várható.

„Módosított" PVC termékek

A PVC egyes mechanikai, kémiai vagy feldolgozástechnikai tulajdonságainak javítása rendszerint a termékek bizonyos mértékű „módosítása" révén érhető el. Ez utóbbi módszerek között az „ojtványozás", a kopolimerizáció, a polimer keverékek (blend) és az utókezelés (pl. „utánklórozás") révén előállított termékeket kell megemlíteni.

Ojtványpolimerek

Az ojtványpolimerek sorát az utóbbi időkben a Bayer [38] és a Dynamit Nobel [39] etilén—vinil-acetát kopolimerre a Pechiney—Saint Gobain [40] pedig butadién—akril-észter kopolimerre való vinil-klorid ráojtással bővítette. A ráojtással a termékek feldolgozhatóságát, ütőhajlítószilárdságát, átlátszóságát és az egyes hozzátétanyagokkal

való összeférhetőségét kívánták javítani. Az elért — biztató — kísérleti eredmények ellenére az eljárás költségessége miatt szélesebbkörű ipari alkalmazásra nem került még sor.

Kopolimerizáció

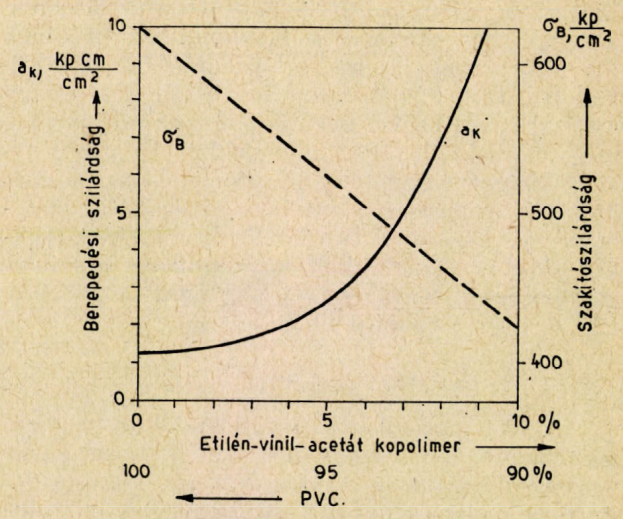
A már egyébként is számos vinil-kloridalapú új kopolimer közül a *W. Albert* [41] és *L. Bohn* [42] által kidolgozott és bevizsgált vinil-klorid—akril-savészter kopolimerek kitűnő feldolgozhatóságukkal és mechanikai tulajdonságaikkal (hőállóság, ütőhajlító szilárdság) tűnnek ki.

Elméletileg is igen érdekes jelenség, hogy az említett vinil-klorid—2-etil-hexil-akrilát kopolimerek összetétele, szerkezete, szemcseméretei és a mechanikai tulajdonságok közötti összefüggés eltér az eddig szokásostól és az előnyösebb mechanikai tulajdonságok (merevség, hőállóság, keménység, ütőhajlítószilárdság) a kémiai szerkezet bizonyos mértékű — a komponensek különböző, relatív polimerizációs aktivitásával elérhetőnél nagyobb — heterogén voltával érhető el. A kiindulási kopolimerizációs elegyben tehát — a homogén szerkezet eléréséhez szükségessel ellentétben — a gyorsabban polimerizáló akril-észter teljes mennyisége van jelen, mint a lasabban polimerizálódó vinil-kloridot fokozatosan adagolják a reakcióelegybe. Hogy a kezdetben keletkező nagy mennyiségű akrilsav-észtert tartalmazó kopolimerek szemcsenagysága 0,5—5,0 mikron közötti legyen, a polimerizáció kezdetén kb. 3 óráig emulgeátor nélkül dolgoznak, majd nátrium-lauril-szulfát emulgeátort adagolnak be.

PVC „blendek"

Az utóbbi években a kopolimerek mellett igen nagy jelentőségűvé váltak a polimer keverékek, az ún. „blendek". Az Egyesült Államokban („Boltaron") és az NSZK-ban („Benaron") forgalomba hozott PVC-ABS (akril-nitrril—butadién-sztirol kopolimerek) blendek — annak ellenére, hogy a komponensek nem különösebben „összeférhetőek" — jobb hőállóságukkal és ütőhajlító-szilárdságukkal tűnnek ki. Az „Acryloid" (butadién—sztirol—metil-metakrilát kopolimer) és PVC blendek teljesen átlátszó végterméket adnak.

Az előbb említett termékek fénystabilitása ma még — különösen hosszabb időállósági vizsgálatok szerint — nem teljesen kielégítő. A FW. Hoechst „Hostalit Z" típusjelzésű, PVC és klórozott poli-etilénből álló blendje *H. Frey* [43, 44] közleményei szerint a többéves időjárásállósági kísérleteket eredményesen állta ki, s épületek külső falburkolataként kiválóan bevált. *H. Huth* [46] közleménye az „ütésálló" PVC típusok (pl. Hostalit Z) mechanikai tulajdonságait, hőállóságát és a legfontosabb alkalmazási területeit (csőgyártás, gépalkatrészek, épületburkolás) ismerteti. Az ütésálló PVC csövek nyomás nélkül forróvíz vezetésre tökéletesen megfelelnek, a nyomás alatti forróvíz vezetésre való alkalmazáshoz szükséges igen hosszú időt kívánó tartóssági kísérletek viszont még nem zárultak le.



1. ábra. A PVC—ET/VAC kopolimer-„blend" mechanikai tuljdonságai az összetétel függvényében

Míg a Farbwerke Hoechst egyelőre csak a PVC-vel készített blendeket hozza forgalomba, az Allied Chemical Co. (USA) „Plaskon" néven 40% klórtartalmú poli-etilént külön is elad [45]. Igen nagy reményekre jogosít a Dynamit Nobel AG. új terméke, a PVC-ből és etilén—vinil-acetát kopolimerből készített blend. A keverékek kiváló feldolgozhatóságukkal, jó mechanikai (szilárdsági) értékeikkel, és időjárásállóságukkal tűnnek ki. A keverékarány és a termék mechanikai tulajdonságaiknak összefüggését mutatja az 1. ábra. Amint az ábrából látható, a kopolimer-tartalom növelésével a berepedési szilárdság kezdetben mérsékelten, majd 6% felett erősen nő, s kb. 10%-nál az eredeti érték tízszeresét éri el, míg ugyanakkor a lineárisan csökkenő szakítószilárdság még mindig az eredeti érték 64%-át teszi ki.

A PVC sokoldalú felhasználhatóságát döntő mértékben köszönheti a lágyíthatóságának. Az utóbbi években a lágyítók hatékonyságának vizsgálatában elért fejlődést ismerteti *F. Blaschke* [49]. Közleményében rámutat arra a különösen érdekes problémára, milyen nagy szerepe van a PVC termékek öregedésállóságában a felhasznált lágyítók oxidációérzékenységének. A megvizsgált — gyakran használt — lágyítók közül — adott körülmények közötti oxidáláskor mért peroxidszám volt az összenasonlítási alap — a di-izo-oktil-ftalát (64,5) oxidációérzékenysége volt a legnagyobb, de elég magas értéket adott a di-izo-oktil-szebacát (33,7) is, míg di-2-etil-hexil-ftalát (1,56) szinte érzéketlennek bizonyult. Az egyes lágyítók oxidációérzékenységének antioxidánsokkal való megszüntetésére irányuló kísérletek szerint a biszfenol típusúak általában jól használhatók voltak, míg a trifenil-foszfit és a hexametil-foszforsav-triamid teljesen hatástalannak bizonyult.

A polimerek bekeverésével történő „lágyítás"-ra a Farbenfabriken Bayer kutatóinak *(W. Göbel, H. Bartl, D. Hardt, A. Reischl)* közleménye [50] a már kitűnően bevált etilén—vinil-acetát kopolimereken kívül vinil-klorid—etilén—vinil-acetát terpo-

limerek és poliuretán (izocianát) alapú polikondenzátumok használatáról is beszámol. Az utóbbiak fényállóságának javításával jelentőségük is növekedőben van. Főként adipinsav, etilén-glikol vagy dietilén-glikol bázisú lineáris poli-észterek felelnek meg, melyekből a PVC blendekhez 10—20%-nyi mennyiséget használnak. Ezúton a berepedési és ütőhajlítószilárdság, valamint a hidegállóság nagymérvű javítása mellett a hőállóság kismérvű csökkenésével is számolni kell, ugyanakkor a benzin és olajállóságuk lényegesen jobb, mint a kemény PVC-é vagy a többi poliblendé.

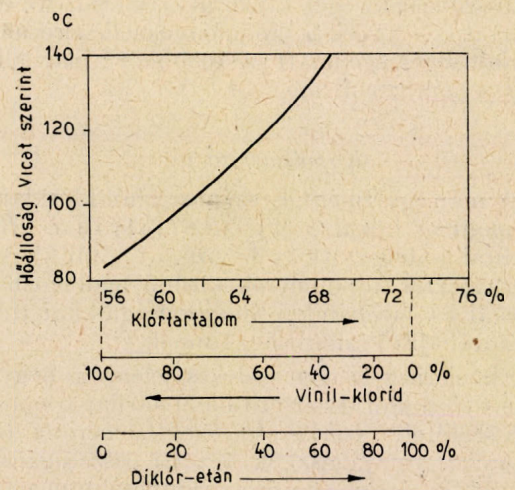
A PVC „után"-klórozása

A PVC másodlagos jellegű átalakításai közül mind a mai napig egyedül a PVC klórozása vált nagyipari eljárássá. A klórozott (a korábbi IG Farbenindustrie elnevezés nyomán sokszor „utánklórozott"-nak nevezett) PVC, lakk és ragasztóanyagként való felhasználása ma is általános, műszálként való felhasználása — antireumatikus hatása ellenére — néhány ipari felhasználástól (pl. szűrőszövetek) eltekintve — megszűnőben van, amiatt, hogy az igen mérgezésveszélyes oldószerben (tetraklór-etán) híg (2,5—5%-os) oldatban végbemenő klórozás, nehézkes technológiája és korróziós problémái, valamint a kicsapáshoz használt nagy mennyiségű metanol és az oldószerek regenerálási költségei miatt, a termék önköltsége általában több, mint kétszerese volt a PVC-énak.

Az eljárás önköltségének csökkentésére módot ad a Goodrich „Geon HT" termékének előállítására kidolgozott vizes diszperzióban való klórozás [47]. Az utánklórozott PVC szerkezetével és a klóreloszlással kapcsolatban lefolytatott kísérletek eredményét abban lehet összefoglalni, hogy az oldószerben történő PVC klórozásnál a klórfelvétel a molekulaláncon belül egységes jellegű, míg a heterogén klórozásnál az egyes makronmolekulák klórtartalma változó lehet, de a molekulaláncon belül váltakozva fordulhatnak elő vinil-klorid szerkezetű és klórozott vinil-klorid szerkezetű szakaszok is.

A klórozott PVC klórtartalmának növelésével változik a termékek hőállósága. Ezt az összefüggést mutatja a 2. ábra. A Dynamit Nobel a termékét „Trovidur HT" néven hozta forgalomba. A termék néhány tulajdonságát mutatja a 7. táblázat.

Ezek elapján megállapítható, hogy a termék különösen nagyobb hőmérsékletű igénybevételnek kitett csövek és gépi berendezések részére látszik kiválóan használhatónak.



2. ábra. Klórozott PVC hőállóságának függése a klórtartalomtól

Összefoglalásként megállapítható, hogy az ún. „hagyományos" vagy „öreg" műanyagok közül a PVC — a poli-sztirolhoz hasonlóan — egyik főszereplője volt az utóbbi 15 év rohamos fejlődésének, miközben más műanyagok (celluloid, galalith) nagy visszaesést vagy csak igen kismérvű fejlődést mutattak. Ennek alapján jogos az a feltételezés, hogy a következő évtizedben sem várható a PVC és a PVC származékok jelentőségének csökkenése.

IRODALOM

[1/*a*] Kunststoffe *55*, 546—554 (1965).
[1/*b*] Knststoffe *53*, 265—269 (1963).
[2] Kunststoffe *55*, 214, 216, 217 (1965).
[3/*a*] Kunststoffe *53*, 493—499 (1963).
[3/*b*] Kunststoffe *53*, 593—680 (1963).
[4] *Mienesk:* Hochpolymer Umschau. Rhein-Main Vlag. Boad Godesberg, 26—27. (1963).
[5] Y. Lander Kléber Colombes, Paris.
[6] Kunststoffe *55*, 295—296 (1965).
[7] Kunststoffe *55*, 291—295 (1965).
[8] Kunststoffe *55*, 624—625 (1965).
[9] Kunststoffe *55*, 626—627 (1965).
[10] Kunststoffe *55*, 749—752 (1965).
[11] Kunststoffe *54*, 548 (1964).
[12] Kunststoffe *55*, 147 (1965).
[13] Kunststoffe *55*, 154 (1965).
[14] *Bier, G.:* PVC-ein alter und neuer Kunststoff I. Kunststoffe: *55*, 228 (1965).
[15] Chem. Ind. XVIII. 12—13 (1966).
[16] Plasverarbeiter *16*, 239 (1965).
[17] Kunststoffe *55*, 573—754 (1965).
[18] US. P. 2.517.964. és USP 2.464.062.
[19] Br.P. 926.376.
[20] DAS. 1.011.623.
[21] DDR.P. 13.583.
[22] DDR.P. 13.358.

7. táblázat

PVC és „módosított" PVC termékek mechanikai tulajdonságai

Megnevezés	Szakítószilárdság, kp/cm²	Rugalmassági tényező, kp/cm²	Vicat szerinti hőállóság, °C	Ütőszilárdság, kpcm/cm²	
				+20°C-on	—20°C-on
PVC	550	30 000	80	Nem törik	50
Ütésálló PVC	430	23 000	79	Nem törik	Nem törik
Klórozott PVC	700	32 000	120	40	25—60
Poli-propilén	300	12 000	85	Nem törik	10—15

[23] Liebigs Annalen *163*, 308 (1878).
[24] DBP, 950.814.
[25] Magyar Kémikusok Lapja *15*, 395—405 (1960).
[26] BIOS FINAL REPORT No. 1764.
[27] F. P. 1.382.072. és FP 1.360.251.
[28] SWj.P. 239.763.
[29] J. of. Am. Chem. Soc. *82*, 5678 (1960).
[30] J. Chem. Cve. Japan, Pure Chem. Sed. *80*, 307 (1959). Angew. Chemie *70*, 416 (1958).
[31] Chem. Engng. No 124—125 (1965. IX. 13.).
[32] Magyar Kémikusok Lapja *18*, 105—115 (1963). *18*, 577—584 (1963).
[33] DAS 1.195.170.
[34] DAS 1.110.415.
[35] DAS 1.111.826.
[36] DAS 1.119.514.
[37] Makromolekulare Chemie *50*, 129 (1961).
[38] Belg. P. 636.977.
[39] F. P. 1.381.031.
[40] F. P. 1.276.804.
[41] Kunststoffe *53*, 86—93 (1963).
[42] Kunststoffe *53*, 93—99 (1963).
[43] Kunststoffe *52*, 667—670 (1962).
[44] Kunststoffe *53*, 103—110 (1963).
[45] Mod. Plastics *37*, 149 (1964. III.).
[46] Kunststoffe *55*, 319—320 (1965).
[47] Chem. Engng. News. *58*, 48—49 (1960).
[48] Kunststoffe *55*, 697 (1965).
[49] Kunststoffe *55*, 321—326 (1965).
[50] Kunststoffe *55*, 329—332 (1965).
[51] Magyar Kémikusok Lapja *21*, 639—645 (1966).
[52] Kunststoffe *56*, 147 (1966).
[53] Kunststoffe *56*, 306 (1966).
[54] Kunststoffe *56*, 536 (1966).
[55] Kunststoffe *54*, 831—32 (1964).

РЕЗЮМЕ

Темпы развития пластмассовой промышленности значительно превышаыт достигнутые в последние годы средние результаты других химикопромышленных отраслей, стальной промышленности и других отраслей сырьевой промышленности. Производство полихлорвинила против ожидания осталось на первом месте — за исключением США и Англии — не только в абсолютном количестве, а также и по темпу годового развития. Причиной этого являлись дешевый сырьевой базис, разработанная производственная технология, а также такое развитие ассортимента продукции и производственной технологии, бпагодари которону полихлорвинил не только сохранил свои прежние области примене ния,но и значительно расширил их посредством специальных типов. Далее описано автором дости нутое и внедренное в промышленность развиие пот территориям технологии полимеризации, экономичного порядка величины производства, а также новых сополимеров и полимерныхсмесей.

SUMMARY

The industry of plastic materials has developed much quicker than other branches of chemical industry, such as steel industry and other industries producing basic materials. Production of PVC, contrary to expectation has been first not only in volume but also in yearly increment, except in the USA and England. The reason for this is the cheapness of raw material, the fully developed technology, and the development in the range of products and in technology by which PVC has not only kept its field of application but could also extend it through special types.

The development in the technology of polymerization, in finding the economical industrial scale and in the production of new types of copolymer and polymer mixture is also described.

„*Exportra keressük* a MAGYAR KÉMIA FOLYÓIRAT és a MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA régi évfolyamait, elsősorban az indulástól 1949-ig, és az 1963—1966. között megjelent sorozatokat, teljes köteteket, esetleg egyes füzeteket.

Felvilágosítás:

Közületek részére: KULTÚRA Antikvár folyóiratexport, Bpest I., Fő u. 32. Tel.: 159-450.

Magánosok részére: ÁKV 61. sz. Antikvárium, Bpest XI., Bartók Béla út 15. Tel.: 469-112., valamint a vidéki antikváriumok."

Lapunk példányonként megvásárolható:

V., Váci utca 10.
V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

HÍRLAP-BOLTOKBAN

ALKALMAZOTT REOLÓGIA

Szerkesztők: VÁMOS ENDRE és MÓZES GYULA

Természetes és szintetikus kaucsuk, valamint keverékeik reológiai vizsgálata bikonikus nyírótárcsás plasztométerben*

KIRSCHKE, K.—RÖSENER, W.—ZEPLICHAL, F.

A vizsgálat célja

Sok szerkezeti anyag feldolgozásában döntő jelentősége van a folyási tulajdonság ismeretének. Ezekhez az anyagokhoz tartoznak a nagymolekulájú polimerek, mint például az elasztomerek és a plasztomerek. A plaszticitás ismerete különösen az elasztomerek, vagyis a természetes és szintetikus kaucsukféleségek feldolgozásában, nélkülözhetetlen segédeszköz: mérésére számos műszer ismert, pl. a *Williams-*, *Baader-*, *Marzetti-*, *Scott-*, *Hoektra-*, *Mooney*-félék [1, 2].

Plaszticitásméréseket többek között üzemellenőrzési célra is végeznek, mivel az ilyen mérések eredményei összefüggésben vannak a feldolgozás közben tanúsított folyási viselkedéssel.

Gyakorlati megfontolásból mindenekelőtt olyan módszereket vezettek be, amelyek közvetlen felvilágosítást adnak ezen anyagok plasztikus viselkedéséről. Az így kapott adatok azonban nem egészen megnyugtatóak, mivel egypont-mérések és nem teszik lehetővé a kaucsuk-keverékek folyási viselkedésének kielégítő megítélését a méréstől eltérő üzemi körülmények között.

A nem vulkanizált kaucsuk és a kaucsuk—töltőanyag keverékek folyási viselkedése jellegzetesen anomális; a folyási anomáliák többek között abban nyilvánulnak meg, hogy a plaszticitás függ attól a sebesség grádienstől, amelynél a kaucsukkeverékeket vizsgálják, illetve feldolgozzák. A konvencionális eszközökkel kapott értékek, tehát az egypont-mérések a folyási tulajdonságok megítélésére nem kielégítőek. A vizsgálat célja ezért olyan eljárás kifejlesztése volt, amely széles tartományban lehetővé teszi a méréseket, definiált sebességgradiens mellett. Ennél a Mooney-féle nyírótárcsás plasztométerből (DIN 53523) indultunk ki, amely a következőképpen működik:

Hengeres, a vizsgálandó anyaggal töltött nyírókamrában $N = 2$ percenkénti fordulattal lapos hengeres rotor forog. A rotor fordulatai következtében a vizsgálandó anyag nem definiált nyírásnak van alávetve és az ehhez szükséges forgatónyomatékot Mooney-értékekben, mint a plaszticitás mértékét adhatjuk meg. A kamra és a rotor méretezése következtében a nyírórésben fellépő sebességgrádiens a hely függvénye és széles határok között változik. Ezért adott fordulatszámhoz közelítőleg sem rendelhető meghatározott sebességgrádiens.

* BAM, Bundesanstalt für Materialprüfung (Szövetségi Anyagvizsgáló Intézet), Berlin—Dahlem.

Arra törekedtünk, hogy a kamrát és a rotort úgy alakítsuk ki, hogy a minta az egész vizsgáló térben ugyanannak a sebességgrádiensnek legyen alávetve. A kamra és a rotor legkülönbözőbb formáit tettük megfontolás tárgyává és végül a változatlan kamraformát és a bikonikus rotort választottuk, bár a rotor szélénél a folyási viselkedés csekély mértékű zavarai már fellépnek. A sebességgrádiens változását a folyásgörbe felvételére mind a rotor forgási számának, mind a rotor kúpszögének változtatásával (tehát a rotor cseréjével) el lehet érni. Mindkét lehetőséget megvizsgáltuk és a nyert folyási görbéket kritikailag összehasonlítottuk.

Jelen munkában tehát nem a kaucsuk reológiájának összefoglalása volt célunk, hanem a reológiai mérőmódszerek egyik alkalmazási lehetőségét kívánjuk bemutatni.

Bikonikus rotorok kifejlesztése a Mooney-féle nyírótárcsás plasztométerhez

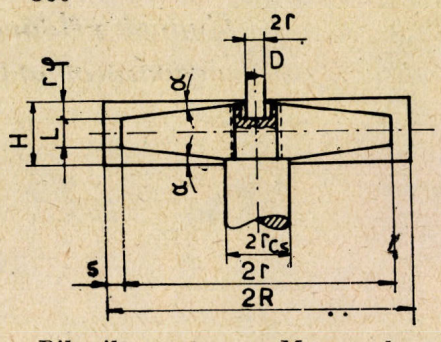
Sebességgrádiens

A mért téren belül megközelítően állandó sebességgrádiens elérésére különböző sebességgrádiens tartományokra három bikonikus rotort állítottunk elő $\alpha = 12°$, $8°$ és $4°$-os hajlásszöggel (1. ábra).

A rotorok szerkesztésénél ügyeltünk arra, hogy a geometriai viszonyok a kamrában a rotor felett és alatt azonosak maradjanak. A felső és az alsó résszög csúcsa a rotortengelynek a felső és alsó kamrafallal való metszéspontjában fekszik. A rotor átmérőjét úgy választottuk meg, hogy hengeres részében kb. ugyanaz a sebességgrádiens uralkodjék, mint a kúp—lap tartományban; vagyis felállíthatjuk az

$$s = R - r = \varphi r, \text{ egyenletet,}$$

ahol $\varphi = \frac{2\pi\alpha}{360}$



1. ábra. Bikonikus rotor a Mooney-plasztométerhez

Ebből következik, hogy

$$r=\frac{R}{(\varphi+1)}$$

ahol $R=25{,}45$ mm a DIN 53523 szerinti kamrasugár,
$r=$ rotorsugár.

Így a kúp-sebességgrádiens $G_K \approx G_{heng}$. Mivel a G_{heng}- kis mértékben nagyobb, mint a G_K, a közepes sebessggrádiens kb. 2%-kal nagyobb. A sebességgrádiens ilyen kis növelését a hengeres térben azonban kiegyenlíti a kisebb sebességgrádiens a kúp-lap és a hengeres tér közötti átmeneti tartományban. Gyártástechnikai okokból és azért, hogy a nyírási rés egy helyen sem legyen kisebb adott méretnél, a rotorlapokat csonka kúpként állítottuk elő. A rotornak az aggyal határos részén a csonkulást a rotoragy formája, a felső rotorrész formáját a vezető csapszeg felvételére szolgáló menet határozza meg (1. ábra). Kimutattuk, hogy a peremhatások elhanyagolhatóak és így a kamrában homogén G sebességgrádienst lehet feltételezni, ami megfelelő a kúp-lapos térben levő G_K sebességgrádiensnek. N fordulat/min esetén:

$$G=G_K=\frac{\omega}{\varphi}=\frac{2\pi N}{60}\cdot\frac{360}{2\pi\alpha}=\frac{6}{\alpha}N=cN\ [\mathrm{sec}^{-1}]$$

A c számértékeit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Előfeltételel, hogy a rotort úgy állítsuk be, hogy a rotor és a kamra szimmetria-síkja egybeessék (a rotor tehát szimmetrikusan fusson a kamrában). A kísérleti anyaggal végzett ellenőrző vizsgálat megadta a minta kivétele után a rotor kívánt méreteit. A különböző sebessggrádiens-tartományokra kifejlesztett rotorokat a 2. ábra mutatja.

A minta biztos nyírásának elérésére, a falakon való csúszás meggátolására, szükséges a kamra és a rotor felületének profilkiképzése. A felület kiképzését a DIN 53523 alapján választottuk meg.

A rotorok bemutatott formáját az alábbi okok indokolják:

1. A kamra és a rotorperem minden különösebb nehézség nélkül definiáltan méretezhető és előállítható, valamint definiáltan érdesített rovátkákkal látható el. Az idomok reprodukálhatósága az összehasonlító és körkísérletek egyértelmű keresztülvitelét teszi lehetővé.



2. ábra. I, II és III bikonikus rotorok különböző hajlásszögekkel (α)

2. Hengeres, vertikális kamrafal alkalmazásánál a DIN 53523 szerinti kamra használata változtatás nélkül lehetséges.

3. Az egész DIN 53523 szerinti eszköz továbbra is alkalmazható, csupán az új bikonikus rotor szükséges a meghatározott sebességi grádiens eléréséhez.

4. Az eszköznek az összehasonlító és körvizsgálatok után való kipróbálásával egy vagy több bikonikus rotor szabványosítható is lenne, mivel minden mérete egyértelműen előállítható a rögzített tolerancia keretén belül.

Nyírófeszültség

A P nyírófeszültség, amely a próbában a nyíráskor fellép, a rotor M forgató nyomatékából számítható a *Mooney* egységek alapján.

A DIN 53522 szerint

1 *Mooney*-egység = 8,46 poise · min = $8{,}3\cdot10^5$ din cm.

A rotor teljes forgatónyomatéka, M a következőkből tevődik össze:

$M=M_1+M_2+M_3$ (lásd az 1. ábrát):

M_1 a forgatónyomaték a hengeres külső peremen:

$$M_1=P_1.2\,\pi r^2L,$$

M_2 a forgatónyomaték a felső kúpcsonkon:

$$M_2=P_2\frac{2}{3}\pi(r^3-r_D^3)$$

és

$$M_3=P_3\frac{2}{3}\pi(r^3-r_{cs}^3)$$

ahol r_D a felső, r_{cs} az alsó tengelycsonk sugara.

Mivel a sebességgrádiens és ezzel a viszkozitás az egész nyírótérben első közelítésben állandó, a következő összefüggés érvényes:

$$P_1=\pi P_2=P_3=P.$$

Megjegyzendő, hogy szemléletesebb változó viszkozitásról, mint nemlineáris belső súrlódási tételről beszélni, és a P/G tényezőt viszkozitásnak, helyesebben ekvivalens viszkozitásnak nevezni. Ismeretes, hogy valamely szerkezeti viszkozus folyadék ekvivalens viszkozitása az a viszkozitás, amellyel valamely Newton-i folyadéknak rendelkeznie kellene ahhoz, hogy a meghatározott, szóban forgó áramlási problémában ugyanazt az áramlási ellenállást fejtse ki, mint a szerkezeti viszkózus folyadék [3]. Ha a következőkben viszkozitásról beszélünk, az ekvivalens viszkozitást az itt megadott értelmezésben gondoljuk.

Az egész forgatónyomatékra tehát érvényes

$$M=P\left[2\pi r^2L+\frac{2}{3}\pi(2r^3-r_{cs}^3)\right]$$

Ha az M-et a *Mooney*-egységben, $8{,}3\cdot10^5$ din.-cm-ben fejezzük ki, akkor

$$P=\frac{8{,}3\cdot10^5\cdot\text{Mooney-érték}}{2r^2L+\frac{2}{3}(2r^3-r_D^3-r_{cs}^3)}=$$

$$=k\cdot\text{Mooney-érték}\ (\mathrm{din/cm^2})$$

$k=$ műszerállandó.

Mivel a rotorszárak és a távolságtartó csapszegek a három rotornál azonosak, az $r_D = 0{,}15$ cm és $r_{cs} = 0{,}55$ cm esetében érvényes, hogy

$$r_D^3 + r_{cs}^3 = 0{,}17 \text{ cm}^3$$

A különböző rotorokra adódó k műszerállandókat az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

A viszkozitás számítására szolgáló számértékek

Rotor	a, °	e, $\frac{\text{min.}}{\text{sec}}$	r, cm	L, cm	k, $\frac{\text{din}\cdot\text{cm}^{-1}}{\text{Mooney-egység}}$	K, $\frac{\text{Poise min}^{-1}}{\text{Mooney-egység}}$
I.	12	0,5	2,1	0,166	$1{,}93\cdot10^4$	$3{,}86\cdot10^4$
II.	8	0,75	2,23	0,433	$1{,}394\cdot10^4$	$1{,}859\cdot10^4$
III.	4	1,5	2,38	0,728	$1{,}011\cdot10^4$	$6{,}74\cdot10^3$

Nagymolekulájú polimerek folyási viselkedésének mérése

A kapott értékekkel a folyási görbét a szokásos formában (sebességgrádiens mint a nyírófeszültség függvénye) leírhatjuk és ezen túlmenően kiszámíthatjuk az η (ekvivalens) viszkozitást is,

$$\eta = \frac{P}{G} = \frac{k \text{ Mooney-érték}}{cN} = K\frac{\text{Mooney-érték}}{N}$$

A különböző rotorokra érvényes K értékeket az 1. táblázat tünteti fel.

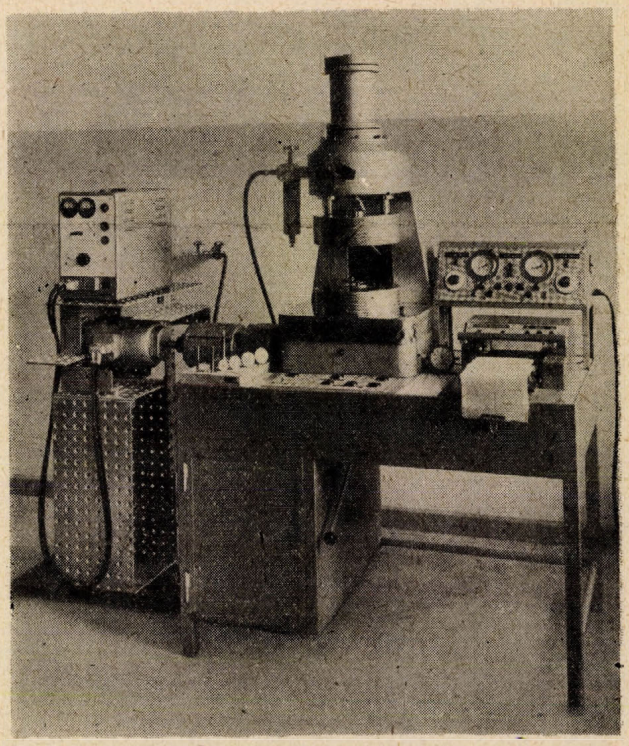
A rotorok fordulatszámának változása

Abból a célból, hogy csak csekély változtatását kelljen a DIN 53523 szerinti nyírótárcsás plasztométer kivitelezésében végezni, adott egyenáramú motort (0,7 kW, $N_{max} = 3000$ ford/min) kapcsoltunk a műszerhez tartozó váltóáramú-szinkronmotor tengelycsonkjával. Ez a szinkronmotor $N = 1500$ ford/min mellett 750:1 áttétellel a szabvány szerinti N_{rotor} = ford/min fordulatszámot adja. Az egyenáramú motorral való kapcsolás által a vizsgáló eszköz funkcionálisan nem változik. Egyidejűleg a lekapcsolt váltóáramú motor ventillátorját eltávolítottuk, hogy a tengelycsonkot a kapcsoláshoz használni tudjuk.

A plasztométert a kísérlet alatt kizárólag a szabályozható egyenáramú motor segítségével üzemeltettük. Az egyenáramú motor maximális fordulatszámánál tehát legfeljebb 4 ford/min rotorfordulatszám adódik.

Az egyenáramú motor fordulatszámát olyan vezérlő berendezéssel szabályoztuk, amelyet a BAM-féle [4] építőszekrény rendszer alapján a 190—45—3.731. 21 lap építő csoportjaként szabványos elemekből állítottunk össze.

A fordulatszámnak az ankeren keresztüli szabályozásakor a rotor fordulatszáma közelítően azonos marad. Valójában hosszabb kísérleteknél pl. maximális motorfordulatszámnál és a rotor erősen ingadozó terhelésénél maximálisan $\pm 0{,}3\%$ eltérés mutatkozik a fordulatszámban. A legkisebb alkalmazott motor fordulatszámnál (94 ford/min)



3. ábra. A műszer teljes képe

az eltérések erősen ingadozó terhelésnél legfeljebb 1,5%-ot tesznek ki. Nagy fordulatszámnál az állandóság a DIN 53523-ban megkövetelt toleranción 1%-on belül van, a legkisebb fordulatszámnál csak kevéssel efelett van. A műszer tartós üzemelésre 220 V feszültség mellett 4 A áramerősségig alkalmas.

A 3. ábra a műszer teljes képét mutatja: középen helyezkedik el a tulajdonképpeni plasztométer a nyitott kamrával, jobbra a fűtés kapcsoló tábla, ez alatt az íróberendezés, balra a vezérlő berendezés az egyenáramú motorral.

A fűtőberendezést fűtőtestek utólagos beépítésével megerősítettük, hogy a hőmérsékletet a vizsgáló kamrában 200°C-ig állandó értékre lehessen beállítani. A hőmérsékleti tartománynak ez a kiszélesítése termoplasztikus anyagok folyási viselkedése hőmérsékleti függésének vizsgálata céljából volt szükséges.

A meghajtással a fordulatszámot és ezzel a sebességgrádienst bikonikus rotornál $N_{min} = 1/8$ ford/min-től $N_{max} = 4$ ford/min-ig lépcsőzetesen és a terheléstől függetlenül lehet szabályozni. Ezen kívül a sebességgrádienst, amely a kúpszöggel fordítottan arányos, ennek a kúpszögnek a változtatásával 1,5 N: 0,75 N: 0,5 N lépcsőkben, vagyis maximálisan 3:1 arányban lehet variálni.

A két lehetőség alkalmazásával a nyírási grádienst kb. két nagyságrenden belül lehet változtatni:

$$G_{min} = 0{,}5 \quad N_{min} = 0{,}5/8 = 6{,}25\cdot10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$
(rotor I)

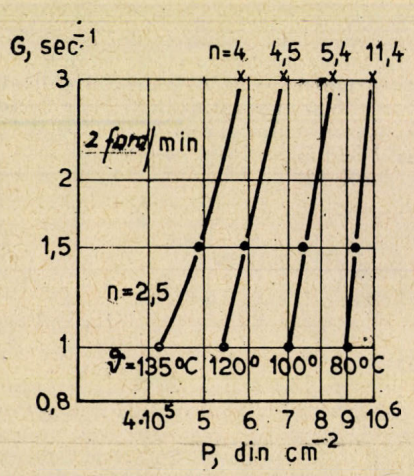
$$G_{max} = 1{,}5 \quad N_{max} = 1{,}5\cdot4 = 6 \text{ sec}^{-1}$$
(rotor III)

A folyási tulajdonságok vizsgálata

Természetes kaucsuk

A természetes kaucsukot („smoked sheets" minőség) a három leírt rotorral 2 ford/min-nél és különböző hőmérsékleteken vizsgáltuk. Ehhez először a kaucsukot laboratóriumi hengerszéken masztikáltuk és kb. 8 mm vastag lemezeket húztunk. A kb. 24 óráig tárolt lemezekből vágtuk ezután a mintákat. Minden méréshez új próbát használtunk és a mérési eredménynek azt a *Mooney*-értéket fogadtuk el, amely akkor állt be, amikor a plaszticitás minimális értéken állandósult. A kezdetben nagyobb érték után ugyanis a mindenkori igénybevételnek megfelelően a mérési érték az idővel asszimptotikusan konstans minimális értékhez közelít. Ezt az értéket minden kísérletnél 12—15 perces nyírás után értük el; a felső hőmérséklethatár 135°C.

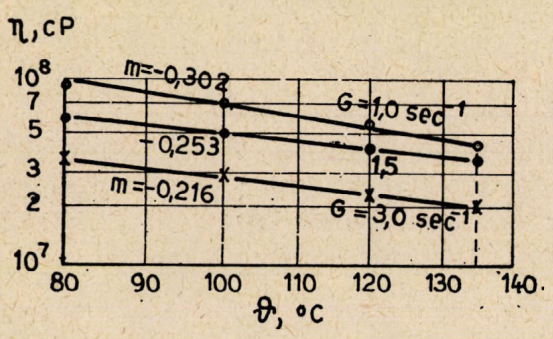
A kaucsuk folyási viselkedése nagymértékben függ a hőmérséklettől és eltér a Newton-i folyástól (a folyási görbék meredekségének eltérése a 45° alatt hajló egyenestől kettős logaritmusos hálóra való felvitelnél) (4. ábra).



4. ábra. Különböző hőmérsékleteken felvett folyási görbék
P = nyírófeszültség
n = emelkedés

Jelzések a 4, 5, 6, 7, 10 és 13 ábrákhoz

Jelzés	Rotor	α_0
0	I	12
.	II	8
×	III	4



5. ábra. Viszkogram η = f
G = nyírási grádiens
n = emelkedés

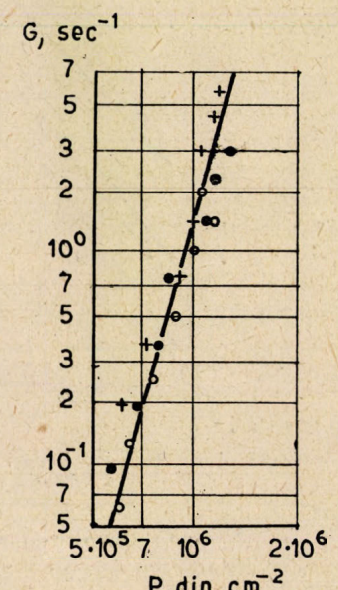
Ha a $P/G = \eta$ ekvivalens viszkozitást a hőmérséklettől való függésben a sebesség grádienssel, mint paraméterrel a DIN 51563 *Ubbelohde—Umstätter*-féle viszkogramban grafikusan ábrázoljuk, akkor közelítően egyeneseket kapunk, amelyek a mérési értékek interpolálását és bizonyos mértékű extrapolálást is lehetővé tesznek (lásd [5]-t is). Az 5. ábra ilyen ábrázolást mutat.

Termoplasztikus műanyagok

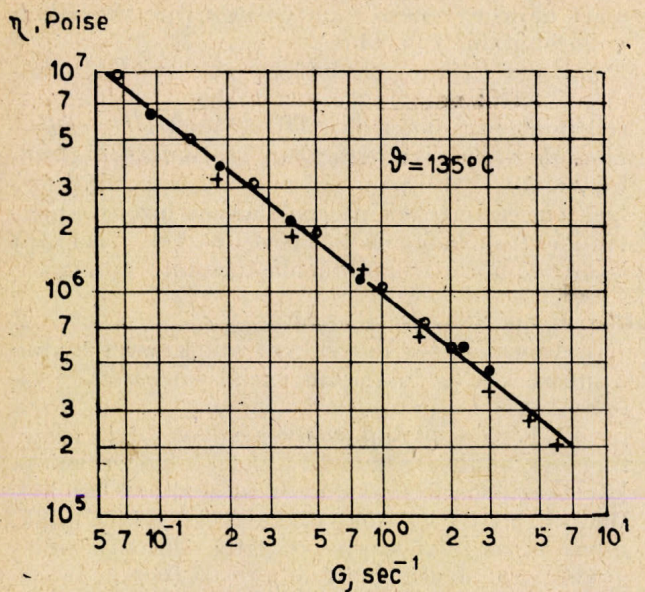
A természetes kaucsukkal való kísérletek után a műszert a fordulatszám variálására tovább kiépítettük.

A három bikonikus rotorra levezetett összefüggések felülvizsgálatánál a nem homogén minta következtében fellépő zavarokat azáltal küszöböltük ki, hogy PVC—lágyító keveréket vizsgáltunk, mivel tapasztalat szerint (l. DIN 53523) hőre lágyuló anyagok plaszticitása kevésbé függ az öregedéstől és a mechanikai előkezeléstől mint a kaucsuké. Egyidejűleg a PVC keverék a folyási görbék jelentésének a felülvizsgálatát is lehetővé tette a termoplasztikus anyagok plaszticitának szerkezet- és hőmérsékletfüggése és a gyakorlati feldolgozhatóság vonatkozásában. Erre a célra DIN 53523 szerint előállított KV 1 típusjelzésű PVC keveréket használtunk és ettől azt vártuk, hogy a vizsgálatnál fellépő igénybevétel folytán semmi maradó plaszticitásváltozást nem szenved, amit a mérések meg is erősítettek.

A rotorok fordulatszáma 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 3 és 4 ford/min volt. A mintákat és a rotorokat a kísérlet előtt 10 perccel 135°-ra melegítettük és a kísérlet előtt 10 perccel 135°-ra melegítettük és ezután a mintákat nyírással az értékállandóságig vettük igénybe. Ezt mindenkor 10—15 perc alatt érték el. A 6. ábra a végállapotra vonatkozó folyási görbét mutatja, amelyben a görbe meredeksége a PVC keverékek erősen anomális folyási tulajdonságait is mutatja.



6. ábra. KV 1 PVC keverék folyási görbéje



7. ábra. KV 1 PVC keverékre felvett $\eta = f(G)$ függvény (Jelzéseket lásd a 4., 5. ábránál)

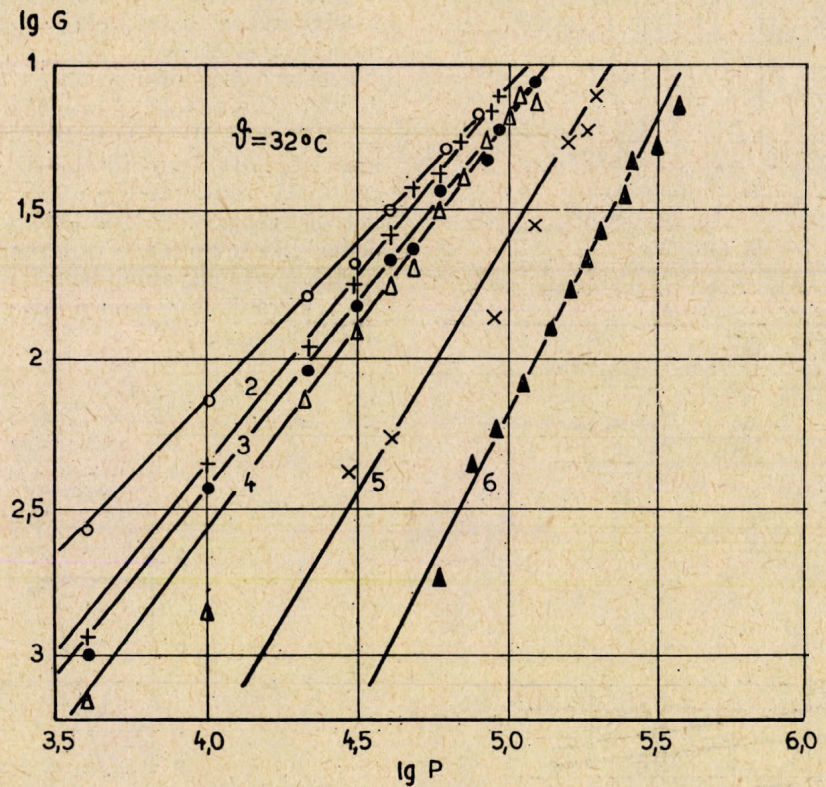
A mérési tartományon belül a függvény kettős logaritmikus hálóban egyenest ad, amelynek emelkedése: $n = d(\lg G)/d(\lg P) = 5{,}2 = \text{konstans}$.

A sebességgrádiensnek a fordulatszám változás és a rotor hajlásszögének változása következtében beálló változása a három rotor lényeges különbsége ellenére is a hibahatáron belül csak egyetlen folyási görbéhez vezet. Az η ekvivalens viszkozitás értékeket a G sebességgrádiens függvényében kettős logaritmikus rendszerben ábrázolva egyenest kapunk (7. ábra).

Az elasztomerek folyási viselkedésének hasonló ábrázolása standard rotor segítségével, amint azt esetenként a sebességgrádiens középértékének a számolásával megpróbálták, — itt nem lehetséges. Az értékek lefutásából az vehető ki, hogy az eredmények függése a résmérettől, a nyírási grádienstől való függéshez képest elhanyagolható. Erősen különböző rotorokkal ugyanazon sebességgrádiensnél jó közelítésben ugyanazt a viszkozitás értéket mértük.

Ezekkel a kísérletekkel összefüggésben érdekesek a szovjet irodalom újabb beszámolói. *Zaharenko* és munkatársa [6] szintén ilyen folyási görbéket kaptak és ezekből kiszámították az n emelkedést a kaucsukszerű termékek nem-newton-i folyási viselkedésének jellemzésére.

A szerzők ún. plasztoelasztométerrel dolgoztak, amelyben a nyírást két planparallel lemez között állították elő. A lemeztávolságot 0,1 és 9 cm között változtatva, a felső lemezt görgőn keresztül súllyal terhelve az alsóval szemben elcsúsztatták. Ekkor 2.10^6 din/cm² maximális nyírófeszültség esetén a vizsgált anyagban kb. 0,5 sec^{-5} legmagasabb sebességgrádiens értéket értek el. A plasztométer mérési tartományának további



8. ábra. Poli-izobutilén különböző mennyiségű korommal képzett keverékeinek folyási görbéi (6) szerint $G(sec^{-1})$; $P(din/cm^2)$

Görbe száma		1	2	2	4	5	6
Lámpakorom	C súly %	0	20	25	30	65	80

kiszélesítése nem volt lehetséges. Bikonikus rotorunk mérési tartományát ezzel szemben akár felfelé, akár lefelé ki lehetne szélesíteni. A két eszközön mért értékek összehasonlítása azt mutatta, hogy a mérési eredmények, valamint ezek alapján az elasztomerek és műanyagok reológiájára vonatkozóan levonható következtetéseknek lényegében megegyeznek. A *Zaharenko*-féle módszer szerint a nyírófeszültség volt adva és az abból eredő sebességgrádienst mérték, míg a mi módszerünknél a sebességgrádiens volt adva és a nyírófeszültséget mértük. A két módszer mérési tartománya ezért a mindenkori vizsgálandó anyagoknak megfelelően többé kevésbé átfedi egymást. Módszerünk előnyei a szovjet módszerrel szemben a következők:

1. Eltekintve egyes kiegészítő berendezésektől a szabványos és a széles körben bevezetett *Mooney*-féle módszert lehet használni.

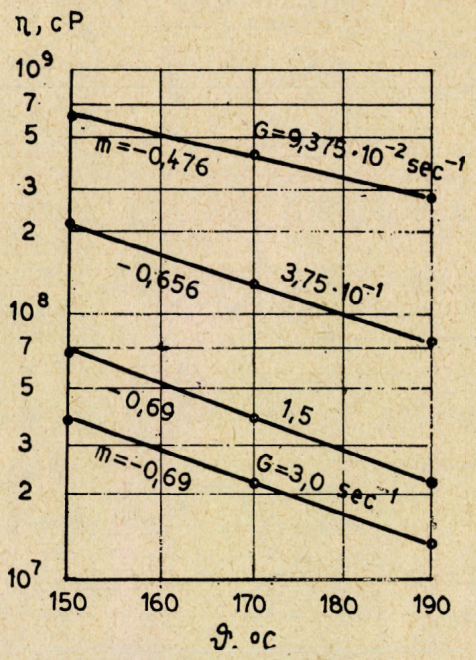
2. A nyírási igénybevételt tetszőlegesen hosszú ideig fenn lehet tartani.

Zaharenko munkáinak egyes eredményeit a 8. ábrában ábrázoltuk, míg az alkalmazott polizobutilén fajták adalékanyag nélkül (lásd az 1. görbét) normális Newton-i folyási viselkedést mutatnak, addig növekvő koromtartalom mellett nemcsak a viszkozitás növekedése állapítható meg, amint azt vártuk, hanem növekvő eltérés is fellép a Newton-i folyási viselkedésétől. Az n értéke a [6] adatai szerint a súlyszázalékban megadott koromadalék koncentrációval kb. a következő összefüggésben van:

$$n = 1 + 0{,}012\, C.$$

Bizonyos nagymolekulájú polimerek eszerint jól jellemezhetőek ezzel a módszerrel.

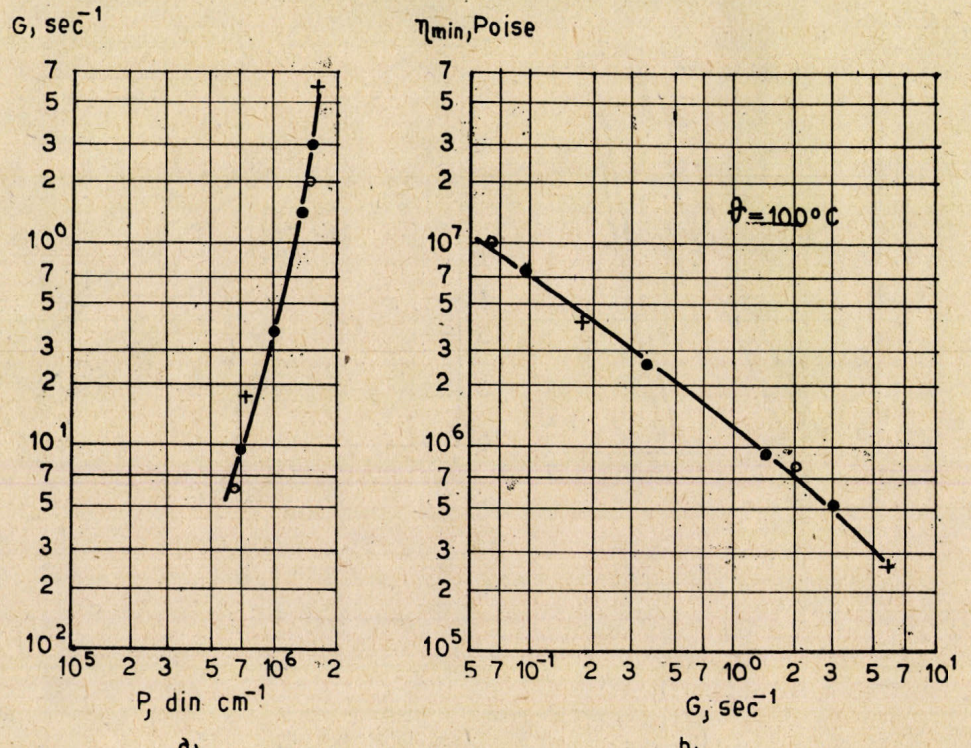
A PVC viszkozitásának hőmérséklettől való függését készülékünk hőmérsékleti tartományának kiszélesítése után vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy korábbi kísérletekhez használt PVC keverékek plaszticitása fél éven belül öregedés következtében



9. ábra. A KV 1 PVC keverék viszkogramja $\eta = f$ A jelzések ugyanazok, mint a 4.,5. ábránál n = emelkedés

megváltozott. A (pl. 135°C-on) felvett görbék ezért a későbbi mérésekkel nem voltak összehasonlíthatóak (2. táblázat).

A következő méréseket öregített anyaggal végeztük és megadtuk a $G = f(P)$ folyási görbéket, a hőmérséklet, mint paraméter függvényében. A vizsgált PVC-keverékek eltérést mutattak a Newton-i folyási viselkedéstől (szerkezeti viszkozitás), amely



10. ábra. Z 171 D kaucsukkeverékek folyási tulajdonságai. Jelzések ugyanazok mint a 4., 5. ábrában a: $G = f(P)$ b: $\eta_{min} = f(G)$

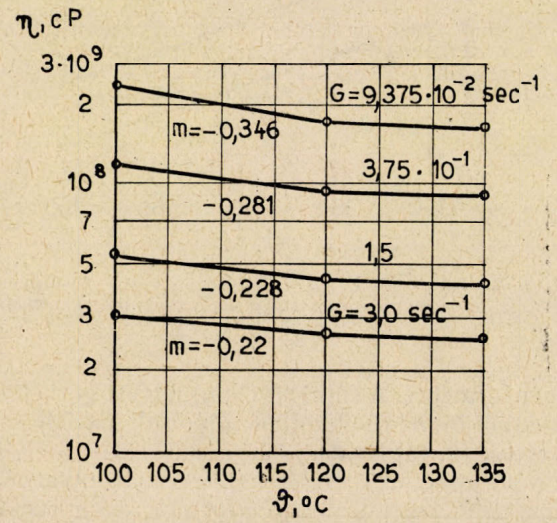
2. táblázat

A tárolási idő befolyása

Tárolási idő	Hőmérséklet (ϑ), °C	Viszkozitás, Poise	
		$G=9{,}4\cdot 10^{-2}$ sec^{-1}	$G=3{,}0$ sec^{-1}
Szállítási állapot	135	$64\cdot 10^5$	$3{,}95\cdot 10^5$
6 hónap (nagyobb hőmérsékleten).....	159	$63{,}64\cdot 10^5$	$3{,}73\cdot 10^5$

ellentétben az előzőekben vizsgált kaucsukkal a hőmérséklet növekedésével nőtt. A folyási görbékből megadható az ekvivalens viszkozitás a sebességgrádiens függvényében a hőmérséklettel, mint paraméterrel és a hőmérséklet függvényében is a sebességgrádienssel, mint paraméterrel, tehát megkapjuk a feldolgozhatósághoz fontos hőmérsékleti és sebességgrádiens függvényeket.

A PVC-keverék a természetes kaucsukkal összehasonlítva lényegesen erősebb viszkozitás—hőmérséklet függést mutat (3. ábra).



11. ábra. A plasztifikálás és vulkanizálás átfedése (kaucsuk keverék: Z 171 C) Jelzések ugyanazok, mint a 9. ábrában

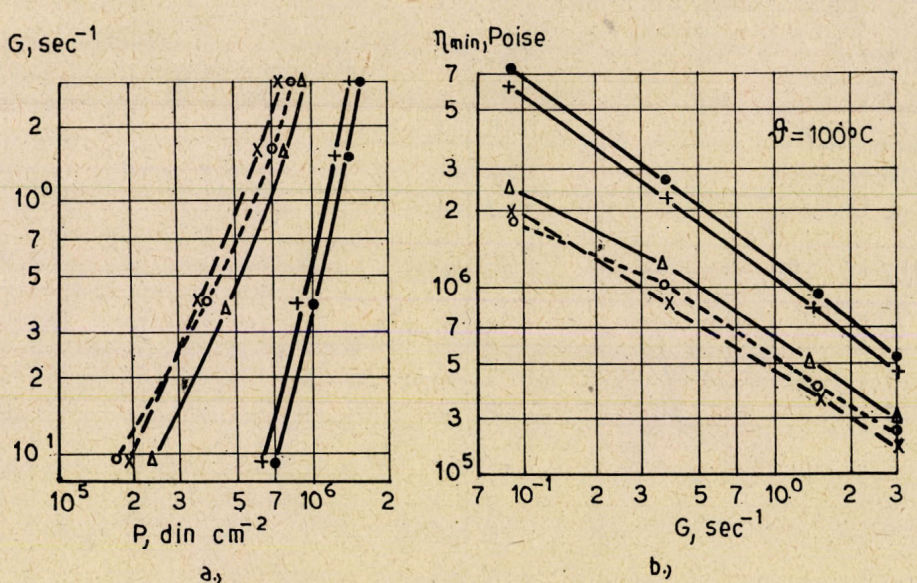
Kaucsukkeverékek

Elsősorban a Z 171 D természetes kaucsukkeveréket vizsgáltuk, amely az előkísérletek szerint 100°C-on és a legnagyobb 6 sec sebességgrádiensnél csak kb. 1 óra vulkanizálódik csekély mértékben. Ezt a kaucsukkeveréket — mint minden továbbit — gyúróban állítottuk elő és ezután laboratóriumi hengerszéken lemezekké húztuk; a lemezekből vágtuk ki a kerek mintákat.

Különböző bikonikus rotorokkal való mérésekkel ellenőriztük, hogy az I., II. és III rotorral felvett folyágörbék (a kaucsukkeverékeknél és a PVC-keverékeknél is) egybeesnek-e? Méréseinket a legkisebb ($\alpha=12°$) és a legnagyobb ($\alpha=4°$) rotorral végeztük a legkisebb (1/8 ford/min) és a legnagyobb (4 ford/min) fordulatszámnál és ezen kívül a középső rotorral ($\alpha=8°$) ½ és 2 ford/min mellett.

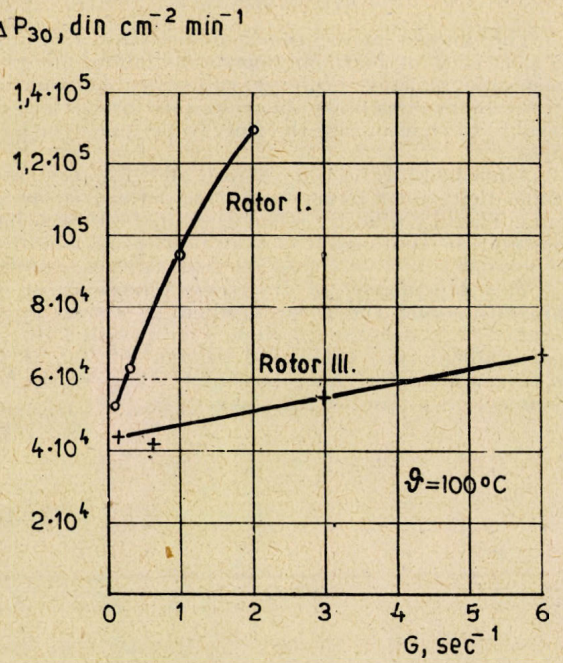
A 10. ábra azt mutatja, hogy az értékek a mérési hibahatáron belül függetlenek a választott rotortól, a fordulatszámtól és csak a sebességgrádienstől függnek.

Munkamegtakarítás céljából a következő méréseket csak a II. rotorral végeztük el. A mérési tartománynak ebből származó kis mértékű csökkenését a görbék extrapolálásával ki lehet egyenlíteni.



12. ábra. Különböző kaucsukkeverékek folyási tulajdonságai a: $G=f(P)$ b: $\eta_{min}=f(P)$

Keverék	Jel	$\eta_{közepes}=\frac{d(\lg G)}{d(\lg P)}$	Viszkozitás, Poise: $G=9{,}4\cdot 10^{-2}$ sec^{-1}	Viszkozitás, Poise: $G=3$ sec^{-1}	$\frac{\eta_{max}}{\eta_{min}}$
Z 171	○	2,2	$18{,}3\ 10^5$	$2{,}8\cdot 10^5$	6,5
Z 171 F	×	2,4	$10{,}1\cdot 10^5$	$2{,}6\cdot 10^5$	7,7
Z 171 C	△	2,5	$24{,}8\cdot 10^5$	$3{,}1\cdot 10^5$	8,0
Z 171 B	+	3,9	$63{,}9\cdot 10^5$	$4{,}8\ 10^5$	13,8
Z 171 D	•	4,2	$72{,}9\cdot 10^5$	$5{,}2\ 10^5$	14,0



13. ábra. A Z 157 A kaucsukkeverék vulkanizálásánál a P nyírófeszültség ΔP_{30} növekedési aránya ΔP_{30} a plaszticitás növekedése 30 Mooney egységnél

A vizsgált kaucsukkeverékeknél a plasztifikáló és vulkanizációs hatások átfedik egymást. Ez azt jelenti, hogy a plasztifikálás által előidézett további viszkozitáscsökkenés ellen hat a vulkanizálás folytán fellépő térhálósodás beindulásával járó viszkozitásnövekedés. Bizonyos hőmérsékleten felül a vulkanizáció sebessége olyan nagy, hogy a viszkozitásnak a vulkanizálás által előidézett növekedése már tetemes, mielőtt az anyag a plasztifikálás következtében a viszkozitás minimumot elérné.

Ha a mért minimális értékekből az η viszkozitást a ϑ hőmérséklettől való függésben ábrázoljuk, akkor ez a folyamat észlelhetővé válik azáltal, hogy a görbe eltér az alacsonyabb hőmérsékleten adott egyenes lefutástól. A mérési értékek igen kis száma miatt a 11. ábrában csak tendenciák ismerhetők fel.

Elegendő számú mérés esetén a viszkogrammban való ábrázolás segítségével könnyen megkaphatjuk azt a hőmérsékletet, amelynél a vulkanizálási folyamat olyan gyors, hogy viszkozitásnövelő hatása érzékelhetővé válik mielőtt a nyírási folyamat révén végbemenő viszkozitáscsökkentő folyamat teljesen érvényesülhetne.

A 12. ábra 5 kaucsukkeverék folyási tulajdonságait mutatja 100°C-on. A folyási görbék nem egyenesen futnak, hanem többé kevésbé erős görbületet mutatnak. Az összes keverékek görbéjében az n emelkedés nő a sebességgrádienssel. Ha kiszámítjuk az n középértékeit az egész sebességgrádiens tartományban, akkor a 12. ábrában táblázatosan megadott értékeket kapjuk. A viszkozitásnak alacsonyabb és magasabb sebességgrádiensnél kapott értékeit összehasonlítva azt kapjuk, hogy a Z 171 D keverék viszkozitása a legalacsonyabb sebességgrádiensnél 14-szer nagyobb, mint a nagyobb sebességgrádiensnél; a Z 171 keveréknél ezzel szemben csak 6,5 faktor adódik. Ez azt jelenti, hogy a görbék metszése lehetséges (12. ábra). Más, itt nem vizsgált keverék görbéi még erősebb metszést mutathatnak.

Ebből különösen világosan látszik, hogy önkényes sebességgrádiensnél nyert egypont-mérési értékek átvitelének más sebességgrádiensre nincs értelme és ez hibás következtetésekre vezethet.

A vulkanizálás jellemzése

Ha bikonikus rotorokat különböző fordulatszámokkal a vulkanizálási folyamat vizsgálatára használunk, jobb bepillantást nyerhetünk a lejátszódó folyamatokba, mint a planparallel rotorral való egypont-méréseknél. A vizsgálatokat a DIN 53624 szerint végeztük. A vulkanizálásra vonatkozóan nyert értékek erősen függnek a sebességgrádienstől, amelyen a kísérletet lefolytattuk és a rotor alakja lényeges befolyásoló tényező volt, tehát a készüléktől való függőségét tapasztaltunk. De különböző, a készüléktől független értéket is nyertünk a vulkanizálás jellemzésére, ha a bikonikus rotorral nyert görbét a $G=0$ sebességgrádiens határértékre extrapoláltuk. A 13. ábra erről mutat be példát.

JELÖLÉSEK

c = állandó
C = koncentráció, s%
G, G_{min}, G_{max}, G_K, G_{heng} = sebességgrándiens, sec^{-1}
k, K = műszerállandó
L = rotor hengeres részének vastagsága
M, Mf, M_2, M_3 = forgatónyomaték
n = emelkedés
N, N_{rotor}, N_{min} = fordulatszám, ford/min
P, P_1, P_2, P_3 = sebességgrádiens, din.cm²
r = rotorsugár
r_D = felső tengely sugara
r_{cs} = alsó tengely sugara
R = kamra sugara
s = résméret
α = rotor hajlásszöge
η = viszkozitás, Poise
ϑ = hőmérséklet, °C
$\varphi = \frac{2\pi\alpha}{360}$
ω = szögsebesség

IRODALOM

[1] *Ecker, R.—Bannasch, J.—Heidemann, V.:* Kautschuk u. Gummi, *7*, 170 (1954).
[2] *Williams, G. E.:* Kautschuk u. Gummi, *11*, 8 (1958).
[3] *Fritz, W.—Kroepelin, H.:* Kolloid- Z. *140*, 150 (1955).
[4] A BAM építőszekrényrendszer. Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin 45, Unter den Eichen 87.
[5] *Kirschke, K.:* Rheologica Acta *2*, 147 (1962).
[6] *Zaharenko, N. V—Tolsztuhina, F. S.—Bartenev, G. M.:* Kolloidn. Zs. *22*, 168 (1960), Colloid J. *22*, 177 (1960), Rubber Chem. Technol. *35*, 326 (1962).

РЕЗЮМЕ

Конвенциональные приборы, служащие для измерения пластичности высокомолекулярных полимеров, дают возможность только для измерения в одной

точке; но ввиду того, что каучука, каучуковые смеси и термопластические пластмассы предъявляют аномальные свойства течения, необходимо характеризовать свойства течения в более широком интервале. Авторами разработан метод, способствующий измерению пластичности в более широком интервале при однозначно определенных градиентах скорости; это дает возможность более правильной оценки поведения при течении и определения оптимальных условий переработки.

Зависимость свойства течения от температуры и градиента скорости изображена авторами на „вискограмме“ и обсуждена ими; при экстраполяции до нулевого значения градиента скорости можно определить независимые от прибора величины, служащие для характеристики поведения каучуковых смесей при вулканизации.

SUMMARY

The known conventional devices for measuring the plasticity of high polymers only allow one-point measurements; since, however, rubber, rubber mixtures and thermoplastics have abnormal flow properties, it is desirable to characterise the flow behaviour over larger ranges.

A method has been developed allowing to measure the plasticity over larger ranges at defined shear gradients. Thereby a better estimation of the flow behaviour and the finding out of best processing conditions are possible.

The dependence of the flow behaviour on the temperature and the shear gradient is shown in viscograms and discussed; when extrapolating to the shear gradient zero values independent of test devices can be obtained for characterising the beginning of the vulcanisation of rubber mixtures.



DOMOKOS GYULA

1967 január 31-én, életének 88. évében elhúnyt *Domokos Gyula* gyémántdiplomás vegyészmérnök. Ez a rövid mondat egy hosszú, eredményes dolgos élet után tesz pontot. *Domokos Gyulával* sírbaszállt a kőolajipar legidősebb mérnöke, aki 65 évig működött a kőolajfeldolgozás területén és a munkát, szakmája szeretetét elvitte jóformán a sírig.

Működését olyan időben kezdte el, amikor még nem volt előrelátható a kőolajipar hatalmas fejlődése, mely ma betölti az ipar, a közlekedés, a mezőgazdaság, a kereskedelem, a honvédelem — az egész élet minden ágának java területét. Ő megérezte a kőolaj nyersanyag fontosságát, mikor *Wartha Vincét* a világhírű tudóst megkérte, hogy a diplomamunkáját ebből a tárgykörből választhassa.

Szakmájában, a kőolajfeldolgozó iparban, rendkívüli gyakorlati érzékével és a munkatársaival szemben tanúsított megértő türelmével, végtelen szorgalmával, lelkiismeretességével tűnt ki. Ha egy gyárüzembe betette a lábát — hiszen hosszú szakmai működése folyamán sok helyen fordult meg — mintha varázsvesszőt tartott volna a kezében, éles fordulatot teremtett a munkamenetében, a dolgozók teljesítményében, akik vezetése mellett fokozott eredményeket értek el.

Így történt az, hogy az évtizedek folyamán több vállalat igazgatását vagy helyreállítását, létesítését bízták rá. Több üzemet épített fel és helyezett újra üzemképes állapotba a háború pusztításai után. Így pl. a Magyar Olaj- és Vegyipar RT., a Délkárpáti Kőolaj RT., a Nyírbogdányi Petróleumgyár RT. és a Magyar Petróleumipari RT. gyártelepei felépítésénél fontos szerep jutott a számára.

A felszabadulás után, mint az Ásványolajipari Központ igazgatója végrehajtotta az ásványolajipari üzemek államosítását. Ezután Pétfürdőn, Csepelen, Budapesten működött, mint igazgató.

Nyugdíjaztatása után is számos megbízást kapott az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszttől, többek között befejezte a Csepeli Kőolajipari Vállalat évek óta felhagyott furfurolos finomító telepének üzembehelyezését, amelyre sokan hiába vállalkoztak.

Domokos Gyula megtestesítette személyében a magyar kőolajfeldolgozó ipar egész történetét, és ennek megírására, az emlékezetében élő számos értékes műszaki és gazdasági adat megörökítésére hivatalos megbízást is kapott. Jóformán a halálos ágyáig foglalkozott ezzel a kedvenc munkájával, mely remélhetőleg hamarosan elhagyja a sajtót és tanúságul, mintaképül szolgálhat majd a kőolajipar fejlesztésén munkálkodó szakemberek számára.

E megemlékezés szerzőjét 60 évvel ezelőtt, mint fiatal kezdőt, szinte kézenfogva vezetett be először a kőolajfinomító gyáriparba. Hat évtized hosszú idő. Megismertem őt ezen idő alatt, mint szakembert és mint egész embert. Mindig hű maradt önmagához. A forgandó élet viszontagságai között soha sem tagadta meg nemzetét, magyarságát, hitét, politikai meggyőződését és szakmáját amelyhez élete végéig ragaszkodott.

Mi, akik hat évtizeden át együttműködtünk, szoros barátságban álltunk vele, mi tudjuk csak megbecsülni szerénységét, szilárd, hajthatatlan, tiszta jellemét, amely soha sem kereste az anyagi hasznot, hanem mindig csak a technika fejlesztését, a hazai ipar megszilárdítását, a fiatal gárda továbbképzését tekintette életfeladatának. A német fasiszta megszállás szomorú éveiben ő volt a kevesek egyike, aki bátran kiállt, egyik okmányának megtagadásánál odavágta az igazolványt a vezető hivatalnok asztalára azzal, hogy szégyeljék magukat azok, akik megtagadják a magyarságukat. Még halálos ágyán is azt hangoztatta, hogy mindennél többre becsüli munkatársaiban az állhatatosságot, a jellemet.

Számos minisztériumi és kormánykitüntetés jutott osztályrészéül. Megkapta a legnagyobb kitüntetést, amit ember elnyerhet: nem voltak soha ellenségei.

Emléke, munkássága, egyénisége szolgáljon mintaképül az ipar jövendő generációi számára.

Freund Mihály

Proszt János akadémikus 75 éves*

Proszt János akadémikus a közelmúltban töltötte be 75. életévét. A háromnegyed százados évforduló ünnepi alkalmat ad arra, hogy néhány vonással felvázoljuk életútját, s azt amivel a magyar tudományt és felsőoktatást pályája során megajándékozta.

Proszt János egyetemi tanulmányait az I. világháború előtti években Berlinben és Budapesten végezte. Ez időben Berlinben az egzakt természettudományok, különösen a fizika és kémia területén a tudományos élet csúcspontját jelentette. Ebben a légkörben tanult *Proszt János*, *Nernst* tanítványa és nyilván a Berlinben eltöltött idő adta számára azt az impulzust, amely jövő pályáját elhatározóan megalapozta.

Diplomájának megszerzése után 1913-ban a budapesti egyetemen a *Buchböck Gusztáv* vezetése alatt álló III. Chemiai Intézetbe került mint gyakornok, majd tanársegéd. *Buchböck* nem volt ugyan termékeny kutató, de hervadhatatlan érdeme, hogy a hozzákerült fiatalokat engedte szabadon dolgozni, ami akkoriban korántsem volt általános. Finom, szerény, visszahúzódó egyénisége igen alapos, elmélyült tudást takart és ebből a tudásból tanítványai mindenkor bőven meríthettek. A felvetődött új ideákat jóindulatú, de mindenkor alapos kritikának vetette alá, hosszú beszélgetésekben vezette rá fiatal munkatársait a probléma nehézségeire és a helyes megoldás útjának megkeresésére, az elért eredményből még annyi részt sem kért, ami megillette volna.

Ez intézetben készült el *Proszt János* doktori disszertációja az oldott jód molekulaállapotáról, melynek megállapításai annakidején élénk feltűnést keltettek. Az alig megindult munkát hosszú katonai szolgálata szakította meg, majd a háború befejezése után 1924-ben a soproni Bányamérnöki és Erdőmérnöki Főiskola tanárává nevezték ki, ahol a Főiskolának egyetemmé való átszervezése során 1934-ben egyetemi tanár lett. Sopron nyugalmas légkörében zavartalanul élhetett az oktató-tudományos munka feladatainak. Itt állapította meg a durva diszperziók elektrokinetikai jelenségeire vonatkozólag, hogy — az akkori általános nézettel ellentétben — az elektrokinetikus potenciál a részecskenagyság függvény és tisztázta a kataforetikus, valamint endozmotikus úton meghatározott potenciálok eltérésének kérdését. Eredményeit számos dolgozatban hozta nyilvánosságra. E vizsgálatoknak gyakorlati jelentőségük is volt az ércek flotációs dúsítási technikája szempontjából.

A felszabadulás után 1948-ban a Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékére hívták meg, ahol változott és sokkal több lehetőséget nyújtó körülmények között folytatta kutatásait. E szakaszra esnek többek között azok a vizsgálatai, amelyek tárgya az elektrolitok hatása azeotrópos rendszerekre és amelyek az ún. ebullioszkópos paradoxon tisztázására, vagyis annak a jelenségnek az értelmezésére vezettek, hogy az egyes folyadékelegyekben oldott sók forráspontcsökkenést okoznak.

Főfigyelme azonban különösen a coulombmetria és a polarográfia módszerének tanulmányozására és alkalmazására irányult és e téren oly intenzív tevékenységet fejtett ki, hogy joggal tekinthetjük a polarográfia magyar úttörőjének. Nevéhez fűződik az alumínium polarográfiájának megoldása, ami lehetővé teszi pl. különleges acélféleségek alumíniumtartalmának gyors meghatározását. Az ammónium polarográfiájának kidolgozásával többek között nitridacélok és ásványolajok nitrogéntartalmának meghatározását könnyítette meg és az eljárást ultramikromódszerré is továbbfejlesztette. Polarográfiás kutatásainak betetőzését jelentette az Akadémiai kiadásában 1964-ben magyarul, 1967-ben német nyelven megjelent, két tanítványával együtt írt Polarográfia című vaskos monográfiája.

Tudományos munkássága elismeréseként a Kormány 1953-ban Kossut-díjjal tüntette ki, 1956-ban pedig az Akadémia levelező tagjává választotta.

Proszt János azonban nemcsak mint tudós, hanem mint pedagógus is maradandót alkotott. Az oktatás és annak módszertana mindig érdekelték és a hallgatók munkájának támogatását igyekezett megfelelő könyvekkel is elősegíteni. Az *Erdey-Grúz Tiborral* együtt írt Fizikai kémia praktikum, mely még a Buchböck-Intézetben kiadott, alig 100 oldalas, litografált, akkoriban zöld füzetnek nevezett kiadványból fejlődött ki, magasszintű tankönyvvé terebélyesedett, mely addig 9 kiadást ért meg és fizikai kémiai oktatásunknak ma is nélkülözhetetlen segédlete. Az Általános és Szervetlen Kémia című tankönyv, amelynek első kiadása 1954-ben jelent meg és amely akkor az addig szinte kizárólag használt, de korszerűtlenné vált Gróh-féle könyvek helyébe lépve az oktatásban alapvető hiányosságot pótolt, fontos eszközévé vált az új követelményeket kitűző alapfokú kémiai oktatásnak.

A tudományos és oktatómunka mellett mindig érdekelte a tudománytörténet, amit számos idevonatkozó dolgozata dokumentál. Legtöbb szeretettel a Soproni Főiskola elődjével, a selmeci Bányászati Akadémia történetével foglalkozott és számos megállapításával tette közismertté azt a jelentős szerepet, amelyet ez az intézmény a magyarországi kémiai tudományos kutatás és oktatás tekintetében a maga idejében játszott.

Kívánjuk, hogy Proszt János még hosszú ideig fejthesse ki egészségben sokoldalú tevékenységét.

Lengyel Béla

* A Magyar Kémikusok Egyesületében 1967. március 1-én tartott ünnepi ülésen elhangzott megemlékezés alapján.

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1967. évi munkaterve

Egyesületünk 1967. évi munkatervének célkitűzései a magyar vegyipar fejlesztésével összefüggő feladatokból, a MTESZ és Elnökségünk által megadott szempontokból következnek. Kiemelkedő nagyrendezvény"-eink rendezvénynaptárát az 1. táblázat foglalja össze.

Központi Bizottságok

A Fiatal Kémikusok Köre találkozót szervez az utolsóéves vegyész- és vegyészmérnökhallagtók, valamint az ipar vezetői között. Az ipari vezetők tájékoztatják a végzős hallgatókat a betöltendő

1. táblázat

A Magyar Kémikusok Egyesületének 1967. évi rendezvénynaptára a nagyrendezvényekről

A rendezvény megnevezése	A rendezvény tárgya	A rendezvény időpontja és helye	Rendező egyesületi szerv
Gépzsírankét	Gépzsírok, szappanok szerkezetének vizsgálata, laboratóriumi értékelési módszerek, gépkísérleti vizsgálatok	Május 23—27 Balatonszéplak	MKE Ipari Kenőanyag Szakbizottság és a NDK Ipari Kamarájának kenőanyag, kenés csapágytechnikai bizottsága
Komplexkémiai Kollokvium	Többmagú komplexek és izotóp vegyületeik és komplexkémiai reakciók kinetikája	Május 29—31 Balatonszéplak	Komplexkémiai Szakcsoport
Lakk és Festékipari Kollokvium	Hazai festékipari fejlesztés eredményei és irányai	Június 1—3 Balatonszéplak	Lakk és Festékipari Szakosztály
Oszcillometriás Szimpózium	Oszcillometria és dielektrometria módszereinek legújabb eredményei	Augusztus 3—5 Veszprém	Alkalmazott Fizikai Kémiai Szakosztály együttműködve a Csehszlovák Kémikus Társaság Szlovák Csoportjával
III. Dunántúli Analitikai Konferencia	Analitikai kémia egész területe	Augusztus 10—12 Szombathely	Vas megyei Csoport
Biokémiai Vándorgyűlés	A biokémia egész területe	Augusztus 17—19 Szeged	Biokémiai Szakosztály
IV. Kolorisztikai Szimpózium	Színezékek, szerves pigmentek, optikai fehérítőszerek, felületaktív és egyéb vegyi segédanyagok előállításánál, felhasználásánál alkalmazott kémiai módszerek, kutatási eredmények	Augusztus 31—szeptember 2 Balatonszéplak	Kolorisztikai Szakosztály
1967. évi Vegyészkonferencia	Szerves kémia, szerves kémiai technológia, makromolekuláris kémia, petrolkémia	Augusztus 24—26 Pécs	Szerves Kémiai Szakosztály
Vegyipari tárolás, készletezés, szállítmányozás és anyagmozgatás konferencia		Szeptember 13—15 Esztergom	Anyagmozgatási Szakbizottság
Szénankét	Szén, koksz, lepárlási gáz	Október Budapest	Szénkémiai Szakosztály
Kőolajipari Korróziós Kérdések Ankétja	Kőolajtermelés és feldolgozás, a kőolaj és termékeinek szállítás és tárolás alatti korróziója	Október 2—4 Eger	Korróziós Szakosztály az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt támogatásával
Országos Vegyipari Automatizálási Ankét	Az eddigi tapasztalatok és a létesítendő üzemek automatizálási problémái	Budapest	Műszerezési és Automatizálási Szakbizottság
Analitikai Ankét	Analízis tervezés és analízis módszer választás	December Budapest	Analitikai Szakosztály

munkakörökről, az iparban rájuk váró feladatokról. További találkozót is terveznek fiatal mérnökök és végzős hallgatók között. Klubdélutánok keretében utibeszámolókat és a vegyipar aktuális gazdaságpolitikai kérdéseinek ismertetését tűzik napirendre. Rendszeresen szerveznek előadásokat a Kör tagjainak munkáiból. Az év kimagasló eredményeiről összefoglaló jellegű, ankét szerű ismertetést terveznek.

Az *Ioncserélő Szakbizottság* ankétot szervez „ioncserélők és alkalmazásuk" címmel, melynek célja az előző, hasonló tematikájú rendezvény óta elért hazai eredmények áttekintése. Részletesen tárgyalják az ioncserélő műgyanták szerkezetét, működését, laboratóriumi és ipari alkalmazási módját.

A Kooperációs és Szervezési Munkabizottság folytatja az ország területén dolgozó kémikusok (mérnökök, technikusok) feltérképezését a Munkabizottság által szerkesztett kérdőívek adatai alapján. Vizsgálják az Egyesület és az üzemi csoportok kapcsolatát, megállapítják az összekötői ellátottságot is. Felülvizsgálják az Egyesület tagdíjbefizetési és elszámolási rendszerét. Figyelemmel kísérik a társegyesületek rendezvényeit és a kémikusokat érdeklőkre felhívják a figyelmet.

Az *Oktatási Bizottság* az Egyesület profiljába tartozó egyetemi hallgatók társadalmi ösztöndíjával kapcsolatos kérdésekkel kíván foglalkozni, különös tekintettel arra, hogy a társadalmi ösztöndíj rendszer mai formájában megfelel-e azoknak a célkitűzéseknek, amelyek létrehozását szükségessé tették. A vegyészutánpótlás egészséges biztosításához szükséges létszámok helyes megállapítása céljából tanulmányozzák az utóbbi években végzett vegyészek és vegyészmérnökök helyzetét és munkakörük körülményeit. A vegyész- és vegyészmérnökképzés felvetődő problémáit megvizsgálják és megoldásukra javaslatot tesznek. Részt vesznek az egyesületi profilba tartozó mérnöktovábbképző és szakmérnöki tanfolyamok tematikáinak bírálatában. A Mérnök Továbbképző Intézettel közösen vitadélutánt rendeznek a kémiai vonatkozású továbbképzéssel szemben felmerülő igények felmérése céljából. A középiskolai kémia oktatás technológiai körvonalát kijelölik. Résztvesznek a kémiaszakos tanárok részére, június végén Veszprémben tartandó országos konferencia rendezésében a Művelődésügyi Minisztériummal karöltve.

A *Tervgazdasági Bizottság* ankétsorozatot rendez a vegyipari vállalatok szélesebbkörű vezetőgárdája részére a tervezés és a piac kapcsolatáról, a vegyipari információs rendszer kiépítéséről és a műszaki fejlesztés és az anyagi érdekeltség a gazdasági mechanizmus reformja után témában. A vegyipar szűkebb körű vezetőinek bevonásával tanácskozást rendeznek „vállalati kapcsolatok az új mechanizmusban" és „a nemzetközi munkamegosztás előnyeinek kihasználási lehetőségei az új gazdasági mechanizmus reformja után" témakörökből. Az Anyagmozgatási Szakbizottság a Vegyipari Készletező Vállalattal együtt anyagmozgatási, csomagolás-raktározási kollokviumot rendez, külföldi résztvevőkkel. Tanfolyamokat rendeznek az alábbi témakörökben: anyag és áruforgalom, továbbá az anyagi érdekeltség érvényesítése a beruházások területén.

Egyesületi folyóiratok

A *Magyar Kémiai Folyóirat* a korábbi évekhez hasonlóan a kutató intézetekben és az egyetemeken folyó kutató munkáról szóló dolgozatokat fog ez évben is közölni. A közlemények jellege elméleti kémiai és alkalmazott alaptudományi. A szerkesztőbizottság előzetes ismertetéseket ad a fenti tárgykörben folyamatban levő munkákról, hogy a nemzetközi publicitást és prioritást biztosítsa.

A *Magyar Kémikusok Lapja* szerkesztési célkitűzései lényegében változatlanok. A lap legfőbb célkitűzése továbbra is az, hogy helyt adjon a magyar vegyipar fejlesztésével összefüggő kérdések ismertetésének és műszaki propagandát szervezzen a magyar vegyipari kutatás kiemelkedő eredményeinek. Az év folyamán befejeződik a „Világhelyzet, világszínvonal" rovat és új rovat indul „Akalmazott reológia" címmel. Ezévi célszámok témái: kontakt katalízis, korrózió.

Ágazati szakosztályok

Az Alkalmazott Fizikai Kémiai Szakosztály jubileumi ülést rendez dr. *Proszt János* egyetemi tanár 75. születésnapja alkalmából. Előadást terveznek külföldi előadóval a polarográfia újabb irányzatainak ismertetéséről. A gázkromatográfia aktuális kérdéseiről és a hazai kutatások újabb eredményeiről munkaértekezleteken számolnak be. A használatban levő gázkromatográfiás készülékekkel szerzett tapasztalatok megismerésére tapasztalatcsere látogatásokat szerveznek. Az újabban felállított készülékek kezelésének bemutatását is megszervezik. Résztvesznek az automatikus gázkromatográf hazai elkészítéséhez szükséges beállító és ellenőrző munkában. Közreműködnek a gázkromatográfiás szilárd hordozók hazai gyártásának megindításában és azok ellenőrzésében. Vitadélutánokat rendeznek a gyógyszertechnológiai kutatás jelentősebb eredményeinek, illetve módszereinek aktuális helyzetéről. Összeállítják és kiadják az „Ipari gyógyszertechnológia" c. könyv második kötetét. Rendszeres munkaértekezleteket tartanak az oszcillometriás és dielektrometriás mérési módszerek alkalmazásánál felmerülő speciális problémák megbeszélésére. Előkészítik és megrendezik a II. Nemzetközi Oszcillometriás Konferenciát. Az oszcillometriás tanfolyam hallgatói részére jegyzetet, a szakcsoport tagjai részére pedig irodalmi összeállítást készítenek. Tömegspektroszkópiai témakörökből munkaértekezleteket tartanak, amelyek anyagát a tömegspektroszkópiai közlemények formájában adják közre.

Az *Analitikai Szakosztály* tovább folytatja az analitika hazai és világviszonylatú haladásáról szóló informatív munkáját. Fémanalitikai előadásokat tartanak. Kollokviumot rendeznek a kémiai elválasztásról. Szimpóziumot tartanak a Fizikai Kémiai Szakosztály Komplexkémiai Bizottságával együttműködve a komplexkémia szervetlen kémiai analitikai alkalmazásáról. Ankétot szerveznek az

analízis tervezés — analízis módszer választás témakörből. Továbbfejlesztik a szakmai tanácsadó szolgálatot. Tapasztalatcsere látogatásokat szerveznek.

Az *Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztály* előadásokat tart a bitumen minőségét vizsgáló módszerekről és azok értékeléséről. Az építőiparban felhasznált és az útépítési bitumenek szabványosítási, illetve a meglevő szabványok fejlesztési irányaival kívánnak foglalkozni. Az ipari kenőanyagok minőségének, az üzemi kenésgazdálkodás technikájának javítását tűzve ki célul előadó és vitaüléseket rendeznek, amelyeken a kenőanyagok vizsgálati módszereit és berendezéseit, a kalciumkomplex zsírok alkalmazástechnikai vizsgálatainak eredményeit, új kenőanyagokkal szerzett tapasztalatokat vitatják meg. Kenéstechnikai továbbképző tanfolyamot is terveznek. A petrolkémia legújabb eredményeit előadássorozat keretében ismertetik. Ebben a szintetikus kaucsukgyártás monomerjeiről, normál szénhidrogének előállításáról, szintézisgáz gyártásáról és az olefinkémia újabb eredményeiről tartanak előadásokat. Tapasztalatcsere látogatásokkal és külföldi tanulmányutakról klubdélutánok keretében elhangzó beszámolókkal fejlesztik a tagság technológiai ismereteit.

A *Biokémiai Szakosztályunk* vándorgyűlést tervez, amelynek tematikája felöleli a biokémia egész területét. Előadássorozatot rendeznek a genetika biokémiai problémáiról. Továbbképző előadást tartanak a vér- és szövetpótló makromolekuláris anyagokról. Folytatják a munkacsoportok által elért tudományos és gyakorlati eredményekről szóló beszámolókat is. A Biokémiai Vándorgyűlés anyagából kiadványt készítenek és sor kerül a „Kísérletek tervezése és kiértékelése" c. tanfolyam anyagának kiadására is.

A *Fizikai Kémiai Szakosztály* a gépi matematikai eljárásokat tanfolyam keretében ismerteti. Összegyűjtik és terjesztik a hazai számológépközpontok által kidolgozott kémiai programokat. A társegyesületekkel közösen számológép tanfolyamot szerveznek. Tanfolyamot rendeznek röntgendiffrakciós szerkezetkutatás és nem egyensúlyi termodinamika címmel. A fluoreszcencia-spektroszkópia aktuális problémáiról szimpóziumot szerveznek. Rendszeresen folytatják a klubdélutánokat, amelyen jól definiált, egy alkalommal letárgyalható, összefüggő témák ismertetésére kerül sor. Folytatják a kvantumkémiai tanfolyamot is. Számos kiadványt terveznek, többek között a számológép és kvantumkémiai tanfolyamok anyagát adják ki.

Gumiipari Szakosztályunk ankétot rendez hazai előadókkal, kb. egy és félnapi időtartammal. Külföldi tanulmányutakról szóló beszámolókat terveznek az üzemi csoportok által rendezendő műszaki klubnapok keretében.

A Kolorisztikai Szakosztály a IV. Kolorisztikai Szimpózium keretében kisebb volumenű szerves termékek gyártásának bevezetésével kapcsolatos kutatási, termelési, alkalmazástechnológiai és gazdasági kérdések megvitatását tervezi. Ezenkívül a reaktív színezékek tárgykörben és felületaktív anyagokról tartanak előadásokat.

A Korróziós Szakosztály a Federation Européen de la Corrosion 1968. évi budapesti rendezvényének szervezésében és előkészítésében vesz részt. Szimpóziumon vitatják meg a kőolajipar korróziós kérdéseit. Ankét keretében ismertetik az építőipar korszerű korrózióvédelmét. Előadás sorozatot tartanak a BNV alkalmával az átmeneti védőanyagokról. Több alkalommal rendeznek klubdélutánt, külföldi előadókkal. Alapfokú és továbbképzés jellegű tanfolyamokat rendeznek a korrózióvédelemről. A területi szakcsoportoknál havonta más helyen rendeznek klubdélutánokat. A helyi igényeknek megfelelően előadás sorozatot, illetve tanfolyamot szerveznek. Ezeken központi, esetleg külföldi előadók tartanak előadásokat.

Lakk- és Festékipari Szakosztályunk kollokviumot rendez a hazai lakk-festékipari kutatás és fejlesztés legújabb eredményeiről. Az előadások és az azt követő viták során gyártási és felhasználástechnológiai, korrózióvédelmi, színdinamikai problémákat tárgyalnak meg. A színdinamika, a színmérés festékipari vonatkozásait munkaértekezletek keretében vitatják meg. Klubnapon hallgatják meg a KGST korróziós szakértői birgádjában résztvevők tapasztalatait. A magdeburgi festéknapok ismertetésére is klubnapon fog sor kerülni. A Korróziós Szakosztállyal közös rendezésben alkalmazástechnológiai tanfolyamot szerveznek.

A Műanyagipari Szakosztály munkaértekezletet tervez a kondenzációs műanyagokról, amelyen összefoglalják a hazai ipari és tudományos eredményeket és kijelölik a további feladatokat. A műanyagipar aktuális kérdéseiről klubnap keretében tájékoztatják a tagságot.

A Műszaki Kémiai Szakosztály a diffuziós műveletek és a folyamatdinamika tárgykörébe tartozó korszerű eljárásokról tanfolyam keretében tart ismertetést. A műveleti témakörrel foglalkozó kutató intézetek és üzemek rendszeres tapasztalatcsere látogatását is megszervezik.

Szerves Kémiai Szakosztályunk tovább folytatja a gyógyszergyárak a helyi és vidéki vegyiüzemek rekonstrukcióinak, új létesítményeinek ismertetését, tapasztalatcsere látogatások keretében. Előadássorozatot szerveznek az infravörös, a mágneses magrezonancia spektroszkópia, a gázkromatográfia a szerves preparatív kémiai munkában történő felhasználásáról. A Szakosztály munkájának jelentős részét a szerveskémiai profillal rendezendő 1967. évi Vegyészkonferencia tematikai előkészítése képezi. Az üzemi csoportok helyi előadásokat szerveznek új gyógyszerkészítményeik ismertetéséről, az üzemi kutatási munkák válogatott problémáiról, technológiai megoldásokról.

A Szervetlenkémiai Szakosztály komplexkémiai kollokviumot szervez. A komplexkémia eredményeinek ismertetését előadássorozatban tervezik. A szakcsoportok továbbra is negyedévenként tartanak előadói üléseket. A munkaintenzitást egyes részterületek kimunkálását célzó több előadásból álló munkaértekezletek rendezésével növelik.

Szénkémiai Szakosztályunk szénankét rendezését tervezi, ezenkívül negyedévenként tartandó előadásokat szervez szénvizsgálati és analitikai módszerek ismertetésére továbbképző jelleggel.

Klubnapok keretében népszerűsítik a szénalapanyagú vegyipari kutatás újabb eredményeit.

Vegyipari Gépészeti Szakosztályunk az alábbi témakörökben szervez előadásokat: nyomás alatt működő, folyamatos üzemű szűrőberendezések vizsgálata; robbanótárcsák korszerű kialakítása és vizsgálata; szövetkenő üzemek benzinvesztesége; oldószervisszanyerés a C- vitamin gyártásánál; folyamatos üzemű U extraktor üzemeltetésével szerzett tapasztalatok; spirálvibrációs szárítás a gyógyszeriparban; az AJKO típusu szűrők korszerűsítésével szerzett tapasztalatok; klorocid üzem üzemesítési problémái; szóró centrifuga diszpergáló hatásának vizsgálata. Az ACHEMA gépkiállítás tapasztalatait klubdélutánon fogják kiértékelni. Az automatizálás tárgykörében rendszeres klubdélutánokat tartanak, melyeken vegyipari irányítástechnikai kérdéseket vitatnak meg. Országos vegyipari automatizálási ankétot szerveznek.

Területi csoportok

A Békésmegyei Csoport rövid ideje működik, így munkájuk zömét továbbra is a területükön működő gyógyszerész és vegyész szakemberek összefogása képezi. Ennek érdekében számos előadást terveznek, melyek témaköre felöleli az ipari műszerezettség, a megyei termálvizek hasznosítása és az analitikai kémia nagy területét és tárgyalja a mezőgazdaság kémiai problémáit is. Műszer kiállítás, tapasztalatcsere látogatások szervezésével, műszaki filmek rendszeres vetítésével kívánják a tagság sokirányú érdeklődését kielégíteni. A III. Dunántúli Analitikai Konferencián előadásokkal vesznek részt.

A Borsodmegyei Csoport területének állandóan bővülő vegyipari bázisa, az alkalmazott technológiák világszínvonalon való tartása szükségessé teszik a Csoport tagságának műszaki és tudományos fejlődését is. Számos előadást terveznek, amelyek az üzemek kémiai technológiai kérdéseit, vagy egy újonnan meginduló gyártás műszaki megoldásait, üzembehelyezési tapasztalatát részletesen ismerteti. Több előadás foglalkozik műanyagipari segédanyagok, műszálalapanyagok gyártásának problémáival. A gyógyszerintermedierek előállításának helyi sajátosságait is részletesen fogják tárgyalni. Az üzemeltetéshez szükséges energiaellátás témaköréből kimerítő ismertetéseket tartanak a Csoport szakosztályai: Analitikai, Fizikai-kémiai, Biokémiai, Vegyipari Gépészeti, Korróziós szakosztályok profiljuknak megfelelő témakörből szerveznek előadásokat. Résztvesznek a Borsodi Korróziós Ankét rendezésében. Bel és külföldi tapasztalatcsere látogatásokat szerveznek, a tapasztaltakról klubapokon számolnak be. A vezetőség havonta tartandó üléseken folyamatosan értékeli és irányítja a tagság munkáját.

Csepeli Csoportunk ankétot szervez az „anyagvizsgálat és műszaki ellenőrzés feladatairól a gazdaságirányítás új formái között" tárgykörrel.

Az ankéton az anyagvizsgálat sajátos helyzetét ismertetik, automatikus analitikai műszerek és a gyártás gazdaságosságának összefüggéseit tárgyalják, új vizsgálati módszerekről számolnak be.

Analitikai és technológiai problémák részletes feltárására szakbizottságokat szerveznek, melyek önállóan tartanak előadásokat területük részproblémáinak megvitatására és megoldására. Társszervezetek bevonásával a híradástechnika tisztafém anyagainak analitikájáról ankétot szerveznek. Tanulmányutak, vitadélutánok, filmvetítések rendezése szolgálják a tagság műszaki felkészültségének fejlesztését.

A Debreceni Csoport előadásainak tárgyköre főleg helyi vonatkozáiú kémiai problémák ismertetésére vonatkozik. Sorra kerülnek fehérjekutatási, kémiai szerkezet kutatási modern módszerek és a flavonoidok kémiájával foglalkozó előadások is. Klubdélutánok keretében külföldi szakemberek ismertetőit tervezik, úti beszámolókat tartanak. Továbbképző előadássorozatot terveznek a vegyészetben alkalmazott fizikai módszerekről. Tanulmányutat szerveznek területi csoportok meglátogatására.

A Győrmegyei Csoport tanfolyamot rendez a radiokémia alapjai címmel. A Gyógyszerkémiai Szakosztály gyógyszerkészítmények analitikájáról, a VI. magyar gyógyszerkönyv szerveskémiai vonatkozásairól szervez előadássorozatot. A Pedagógus Szakosztály az iskolai kémiaoktatásról, atomszerkezetekről és más a kémia tanítással összefüggő kérdésekről rendez előadásokat. Profiljához tartozó kérdések megvitatását tervezi a Műanyag Szakosztály is. A Csoport tagságának általános érdeklődésére tarthatnak számot a műszaki klubdélutánok, külföldi utibeszámolók és a tervezett bel- és külföldi tapasztalatcsere látogatások.

Pécsi Csoportunk tevékenyen fog részt venni az 1967. évi Vegyészkonferencia és a III. Dunántúli Analitikai Konferencia lebonyolításában. Az Analitikai Szakosztályban nyomszennyezések kimutatásáról, a radiokémia és a komplexkémia analitikai alkalmazásáról, elektrometriás meghatározásokról, nagyhőmérsékletű feltárásokról és az infravörös színképelemzésről lesz szó. A Gyógyszerész-biokémiai Szakosztályban az elektroforézis kérdéseiről, a Vinca minor alkaloidjainak hatásairól, izolálásáról, analitikájáról, alkalmazási lehetőségeiről és a színezékeknek a klinikai diagnosztikában történő alkalmazásáról hangzanak el előadások. A Szénkémiai Szakosztály előadásaiban ismerteti az antipirogén anyagok hatásmechanizmusának vizsgálatát, több előadás pedig a liászkori szén tárgykörből meríti témáját. A Kémiai Technológiai Szakosztály a petrolkémia hazai fejlesztési irányairól, a korrózióvédelem helyzetéről, ioncserélő gyanták alkalmazásáról és az új gazdaságirányítás iparfejlesztő szerepéről szervez előadásokat. Tapasztalatcsere látogatások, pályázatok kiírása egészíti ki a csoport munkatervét.

A Soproni Csoport területének munkahelyein folyó kutatómunka ismertetésének folytatását tűzte ki céljául. Főfeladatként boikémiai tárgykörű továbbképző előadássorozatot rendeznek. Üzemlátogatásokat szerveznek. Tovább folyik a város vegyészeti múltjának feltárását célzó tudománytörténeti kutatómunka is.

Szegedi Csoportunk rendezvénytervéből kiemelkedik a fehérje szimpózium szervezése, mely-

nek tárgyköre peptidszintézis és aminósavanalízis. Tanfolyamot szerveznek vékonyréteg kromatográfiás tanulmányokról is. Ezeken kívül még számos előadást és tapasztalatcsere látogatásokat iktatnak programjukba.

A Székesfehérvári Csoport műszeres analitikai és alapfokú korróziós tanfolyamokat rendez. Előadásokat tartanak analitikai témáról és a szakirodalom tanulmányozásáról. Klubdélutánok, tanulmányúti beszámolók, tapasztalatcsere látogatások teszik egésszé a Csoport munkatervét.

A Szombathelyi Csoport tevékenységének zömét a III. Dunántúli Analitikai Konferencia rendezése képezi. Ezenkívül számos előadást tartanak analitikai, korrózióvédelmi témakörökből és összefoglaló jellegűeket is vegyiparunk fejlődéséről. A tagság sokirányú képzettségének megfelelően munkabizottságokat szerveznek, melyek a terület kémiai problémáinak feltárásával és a megoldásokra vonatkozó javaslatok készítésével igen értékes munkát fejthetnek ki.

A *Veszprémmegyei Csoport* szakosztályain keresztül fejti ki sokrétű tevékenységét. Előadássorozatot terveznek az enzimműködés és enzimkutatás néhány időszerű kérdéséről. Az egyes analitikai ágak fejlődéséről és világszínvonaláról szintén előadássorozatban tájékoztatják a tagságot. Oszcillometriás szimpóziumot és potenciosztátos mérőmódszerek címmel kolloviumot zserveznek. Fiatal kutatók tudományos beszámolóit az eddiginél gyakrabban fogják megtartani. Előadásokkal vesznek részt a III. Dunántúli Analitikai Konferencián. Műszaki filmbemutatókat, tapasztalatcsere látogatások szervezését irányozzák elő.

Hegyaljai Kiss Géza

РЕЗЮМЕ

Деятельность Венгерского Общества Химиков в 1967 году будет состоять из деятельности Центральных Комиссий общества, выпуска журналов Общества, деятельности различных отраслевых секций и территориальных групп.

Центральные Комиссии занимаются планированием, организацией работ, учебными вопросами и ознакомлением молодых химиков с перед ними стоящими задачами.

Журналы Общества публикуют, с одной стороны, научные публикации венгерских ученых, с другой стороны, помогают химикам в работе, ознакомляя их с вопросами связанными с развитием отечественной химической промышленности. Отраслевые секции обеспечивают повышение квалификации членов Общества, организуя соответсвующие секции, курсы и более крупные мероприятия.

Территориальные группы активно помогают обеспечить достижание целей Общества поднимая местные вопросы, сплачивая местных специалистов и занимаются организа цией обмена опытом.

SUMMARY

The plan of work for the year 1967 of the Hungarian Chemical Society includes the activity of the Central Committees, of the Sociaty's journals, of the different Sections, and of the Regional Groups. The Central Committees deal with problems of planning, organization of work, post-graduate courses, and certain tasks to be set to young chemists. The Society's journals support the chemists' work partly by publishing the results of the home scientific research, partly by giving information on questions related to the development of our chemical industry. The singular Sections enlarge the sphere of knowledge of their members by organizing lectures on special fields, by special courses and meetings. The Regional Groups lively support the programme of the Society by revealing local problems, by assembling the experts of the area, and by organizing of visits in order to exchange of working methods.

HMV

HUNGÁRIA

MŰANYAGFELDOLDOZÓ VÁLLALAT

BUDAPEST XXII., NAGYTÉTÉNYI ÚT 216 • TELEFON: *469-910

POLI (VINIL-KLORID) TERMÉKEK

Lágyítómentes csövek és kötőidomok ipari, mezőgazdasági és építőipari célokra. Keménylemezek. Lágy csövek különböző műszaki alkalmazásra, építőipari profilszalagok. Neovinil és Hungária padlóburkoló lemezek. Granulátumok továbbfeldolgozásra. Supervinil és Plastovinil fóliák. Lakkvinil fóliák, Hungária matt fóliák. Vákuumformázott csomagolóeszközök. Lemezek és fóliák vákuumformázási célokra.

POLIETILÉN TERMÉKEK

Fóliák csomagolási és szigetelési célokra. Csövek ipari és mezőgazdasági felhasználásra. Fröccsöntött és fúvott ipari és háztartási cikkek. Csomagolóeszközök.

POLISTIROL TERMÉKEK

Hungarocell hő- és hangszigetelő keményhab. Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek.

POLIPROPILÉN TERMÉKEK

Fóliák szigetelési célokra. Csövek ipari és mezőgazdasági felhasználásra. Fröccsöntött ipari és háztartási cikkek.

EGYÉB

Vizes disperziós alapú műanyag ragasztók.

FELVILÁGOSÍTÁST NYÚJT A VÁLLALAT MŰSZAKI VEVŐSZOLGÁLATA

TELEFON: 469-910, 457-928

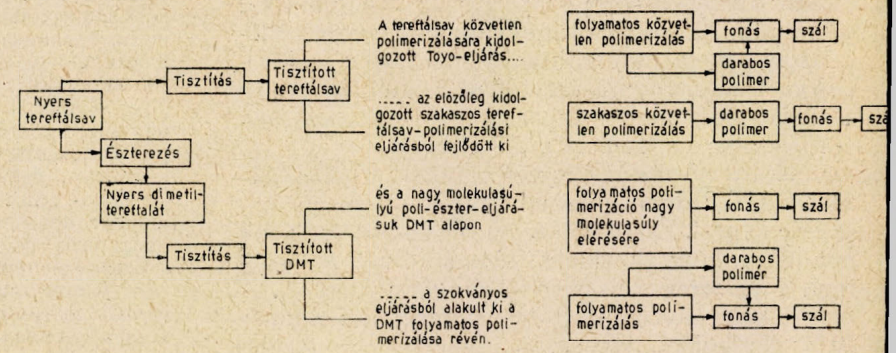
MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

A Toyo-cég új folyamatos poli-észter gyártó eljárásai

A Toyo Rayon (Toray) cég két új folyamatos eljárást dolgozott ki poliészter-műszálak előállítására. Az egyik a tereftálsav folyamatos közvetlen polimerizálása, a másik dimetil-tereftalátból kiinduló folyamatos eljárás nagymolekulasúlyú poliészter előállítására. Mind kettőt kísérleti üzemi szinten 30, ill. 20 t/nap kapacitású berendezésben realizálták. Ezzel a cég, amely Japán legnagyobb szintetikus műszálgyártó vállalata, a dimetil-tereftalát-alapú szakaszos üzemmel együtt jelenleg 120 t/nap kapacitással rendelkezik.

A tereftálsav közvetlen polimerizálásánál a nyers savat tisztítás után etilén-glikollal együtt folyamatosan észterező-berendezésbe adagolják, ahol katalizátor jelenlétében bisz (2-hidroxi-etil)-tereftaláttá alakul át. Ezt azután katalitikus polimerizációnak vetik alá. A kapott poli-etilén-tereftalát olvadék vagy közvetlenül kerül fonásra, vagy préselés, darabolás után később ismét megolvasztják és fonják.

Az eljárás számos előnnyel rendelkezik más eljárásokkal szemben: nem kell a tereftálsavat dimetil-tereftalátá alakítani, a dimetil-tereftalátot tisztítani, és nem kell gondoskodni a kondenzációnál keletkező metanol visszanyeréséről sem.



1. ábra

A szakaszos eljárással szemben a Toyo-cég folyamatos eljárása munkaerő- és költségmegtakarítást eredményez, egységesebb, stabilabb, jobb színű polimert szolgáltat és könnyebben automatizálható. A folyamatos eljárással készült polimerek kb. félannyi karboxil-végcsoportot és dietil-glikol-egységet tartalmaznak, mint a szakaszos eljárással készültek. A polimerizálási művelet közvetlenül kapcsolható a fonással és így elhagyható a darabos polimér gyártása, tárolása, kezelése és újraolvasztása.

Az új eljárás azonban igen tiszta tereftálsavat igényel, s gazdaságossága nagyrészt a tiszta kiindulási anyag árától függ. Ha ez azonos a dimetil-tereftalát árával (ami Japánban 55,6 dollárcent/kg), akkor a közvetlen eljárás már gazdaságosabb.

A Toyo Rayon-cég két új, kísérleti üzemi poli-eszter előállítási eljárásának vázlatát az 1. ábra tartalmazza:

(Chemical and Engineering News, 44. 14. 56. (1966) *S. J.*

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1863

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

1967 MÁJ 15

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

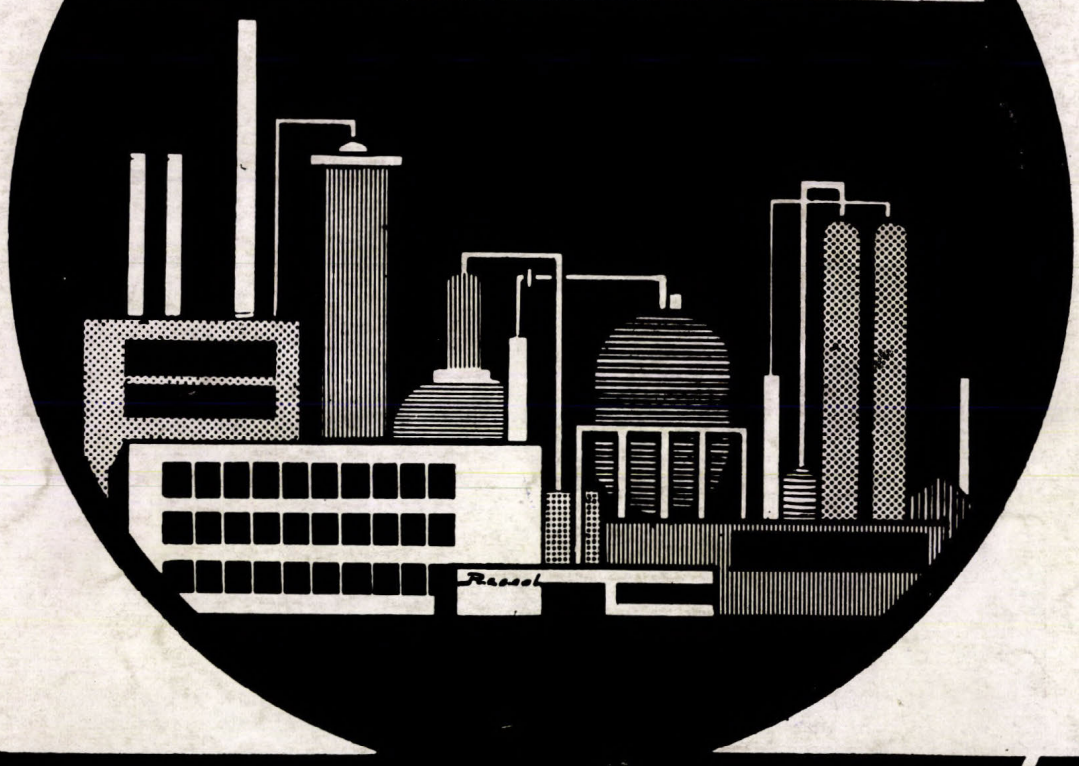
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR,
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E67h

Magyar Kémikusok Lapja



3

1967

XXII. ÉVFOLYAM

225—284. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 5.- 4244 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 5. SZÁM 1967. MÁJUS

Címképünk:

Márványozott padlólemezgyártás az Országos Gumiipari Vállalat szegedi Emergé gyáregységében.

(L. *Horváth László:* Az Országos Gumiipari Vállalat, a vegyipar nagyvállalata c. cikket.)



TARTALOM

Lőrinc Imre: Szénhidrogénlángok vizsgálata 225

Nádor Károly: A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete, I. 231

Somló György: Vegyiművek generálelrendezéséről, II. Vegyi ipartelepi morfológia 240

Seidl Gábor: Porózus vagy kolloid közegben kötött nedvesség kötési energiájának néhány kérdése 245

Dán János: Szempontok laboratóriumaink belső berendezéseinek és azok elrendezésének tervezéséhez 250

Marosné, Gréger Katalin: Önkioltó telítetlen poli-észterek 260

Horváth László: Az Országos Gumiipari Vállalat, a vegyipar nagyvállalata 265

Otto Huber—Alfons Penzkofer: Vizes kaolin diszperziók és kaolintartalmú mázolópaszták reológiája 273

СОДЕРЖАНИЕ

И. Леринц: Испытание углеводородных пламен 225

К. Набор: Настоящее воззрение связы хиимической стуктуры и фармакологического влияния. I. часть 231

Д. Шомло: О генеральном плане химических заводов — II. Морфология химических предприятий 240

Г. Сейдл: Некоторые вопросы энергии связания влаги, связанной в пористой или коллоидной среде 245

Я. Дан: Точки зрения к проектировке внутренних лабораторных оборудований и их расположения 250

Марошне, К. Грегер: Самозатухающие ненасыщенные полиэфиры 260

Л. Хорват: Бенгерский Резиновый Комбинат — большое предприятие химической промышленности 265

О. Хубер—А. Пенцкофер: Реология водяных дисперций каолина и малярных паст с содержанием каолина 273

CONTENTS

I. Lőrinc: Investigation of Hydrocarbon Flames 225

K. Nádor: The Modern Concept of the Relationships between Chemical Structure and Pharmacological Action. Part I. 231

Gy. Somló: On the General Lay-out of Chemical Plants II. A Morphology of Chemical Factory Sites 240

G. Seidl: Some Questions Concerning the Bonding Energy of Moisture in Porous Colloidal Materials 245

J. Dán: Principles for Planning of Equipments and Layout of our Laboratories ... 250

Marosné, K. Gréger: Selfextinguish Unsaturated Polyesters 260

L. Horváth: The United Hungarian Rubber Factories, the big Enterprise of the Chemical Industry 265

O. Huber—A. Penzkofer: Reological Beharior Coniing Clays, Binders and clay Containing Contings in Aqueons Dispersions 273

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakra hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

1. Lapunk tartalmi célkitűzése a következő:

Összefoglaló közlemények és egyes nagyjelentőségű 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 egyes ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő ckikkek megjelentetése. Nem tartozik a Magyar Kémikusok Lapja célkitűzései közé alaptudományágakban elért tudományos részeredmények ismertetése.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalójukat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket 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.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

3. Kérjük, hogy a közleményen a közlendő sorrendben adják meg a szerző és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) Az első kéziratoldal alján a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és társszerzők munkahelye.

4. A közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven kérjük a kézirathoz mellékelni. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendő a szerző(k) családneve és keresztneve, utána kettőspont. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen.

5. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját adatok összegyűjtését mikor zárták le. Tudományos eredményt ismertető közleményen fel kell tüntetni a beküldés időpontját.

6. Kérjük, hogy a Szerkesztőségünknek megküldött közlemények nyomdakészek legyenek. A kézirat nyomdakészségének fontosabb követelményei a következők:

a) A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratoldalnak csak az egyik oldalára szabad írni.

b) A fontosabb írásjelek egységesítése céljából felhívjuk szíves figyelmüket arra, hogy a %-jel előtt nincs szóköz, pl. 179%.

c) Nem szabad a kézirat javítását a nyomdai levonatok korrektúrájával összetéveszteni, aminek megfelelően a kéziratot nem a margón megismételt jelzésekkel javítjuk, hanem a hibás részét áthúzzuk és a helyes szót fölé gépeljük, vagy fölé írjuk.

d) Az ábrákat és táblázatokat sorszámmal kell ellátni. A táblázatokra és az ábrákra való hivatkozást a szövegben fel kell tüntetni. Kérjük, hogy a kéziraton tüntessék fel az ábrák vagy táblázatok helyét (margón).

e) 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 s 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.

7. Mértékegységek jelölése:

A mértékegységek használatánál és jelölésüknél a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete az irányadó.

Az alábbiakban csak a leggyakoribb és a legtöbbször hibásan írt mértékegységek szabványos jelölését soroljuk fel.

Időmennyiségek: óra: h; perc: min; másodperc: s vagy sec (nem ó, p, mp).

Tömegmennyiségek: kilogrammtömeg; kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomolsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erőkilogramm (kilopond): kp; nyomás: mm v. o.; torr (nem mm Hg o.); at; ata; att; lóerő: LE; kilowatt: kW; kilowattóra: kWh.

Hőmennyiségek: kalória: cal; kilokalória: kcal.

Villamos és mágnes mennyiségek: henry: H (nem Hy); hertz, kilohertz, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kiírjuk a nevét.

8. A Szerkesztőségnek beadott kéziratot kérjük, hogy az alábbi kéziratrészek szerint csoportosítsák:

a) Szövegrész.

b) Táblázatok.

c) Ábrák. Kérjük, hogy fényképek közlését lehetőleg mellőzzék, legcélszerűbbek az egyszerű vonalas ábrák.

d) Ábracímek és ábraaláírások. Kérjük, hogy külön lapon készítsék el.

e) Irodalomjegyzék. Az irodalom: jegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait a következő sorrendben.

A szerző családneve és keresztneve, vagy annak kezdőbetűje. A keresztnév kezdőbetűje után pontot teszünk, ha nem magyar a szerző, a keresztnév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén a keresztnév közlése elmarad és a családneveket nagykötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és keresztnév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv esetén a mű címét eredeti címen kell megadni, utána esetleg zárójelben magyarul. Folyóirat címeknél a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyett, utána pont következik.

Ezt követi a megjelenés helye (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot teszünk). 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).

Az irodalomra a szövegben szögletes zárójelbe tett sorszámmal kell hivatkozni.

9. A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében).

10. Kérjük, hogy képletek, rajzok más szerzőktől való átvétele esetén pontosan hivatkozzanak az átvétel helyére.

11. Kéziratokat a Szerkesztőség nem ad vissza és nem őriz meg.

12. A közleményekről készült hasáblevonatok korrektúráját a Kiadó korraktúrája mellett, a szrzők is elvégzik. Kérjük szíveskedjenek a levonatokat gondosan átnézni és az esetleges hibákat kijavítva a hasábokat postafordultával megküldeni a Szerkesztőség címére. A korrektúra javítása során a nyomdai hibákat kék, a szerzői hibákat piros ceruzával kérjük megjelölni. A nyomdaipari szabvány szerint az ettől eltérő jelölés esetén a nyomda az egész korrektúra költségét a szerzők terhére számítja fel. Tekintve, hogy a Szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat, azok kézhezvételétől számított 2 napon belül nem kapja vissza a Szerkesztőség, úgy tekinti, hogy a kefelevonatban javítani való nem volt és a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. Kérjük a szerzőket, hogy a hasáblevonatok javítása során mellőzzék az átszövegezést, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent és ezek költségeit kénytelen leszünk a szerzőkre hárítani.

Kérjük, hogy a megküldött ábralevonatokat ragasszák a hasáb margójára a betördelési helyhez.

14. Különlenyomatokat maximálisan száz példányban tudunk készíteni, darabonként 1 Ft-os áron. Kérjük, hogy a korrektúra visszaküldésénél közöljék, hány darab különlenyomatot igényelnek.

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Lőrinc Imre: **Szénhidrogénlángok vizsgálata**

A szerző lángkísérletekkel igazolja azokat az összefüggéseket, amelyeket szilárd, folyékony és gáznemű tüzelőanyagok égési folyamatának fázisrendszere és az egységnyi lángfelületre, ill. lángtérfogatra jutó teljesítmény között az elméleti ismeretek alapján fel kell tételezni. Megállapítható, hogy a gáznemű tüzelőanyagok — a tüzeléstechnikai gyakorlat szempontjából — különösen előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 225 (1967)] 662.61:536.461

Nádor Károly: **A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete I.**

Az összefoglaló tanulmány abból a szemszögből vizsgálja a kérdést, hogy a szerkezet és hatás és ezzel összefüggésben a farmakon és receptor kapcsolat fizikai-kémiai tartalmának fejlődése hogyan segíti elő az előremutató gyógyszerkutatást. Röviden tárgyalja a hatás és szerkezet koncepciójának fejlődését és két természetes hatóanyag: acetilkolin és adrenalin példáján bemutatja, hogy a sztereokémia, különösen a konformációs analízis mennyiben nyújt segítséget a farmakon és receptor illeszkedésének megismeréséhez. Tárgyalja a modellvegyületek kérdését és felhívja a figyelmet arra, hogy csak több oldalról bizonyított azonosság esetén lehet ugyanazon hatásmechanizmusról beszélni. A receptorelmélet alapvonásait ismerteti és utal arra, hogy a természetes hatóanyagok esetében a receptorral való kapcsolat tanulmányozása adja a legjobb útmutatást a hatás és szerkezet vizsgálatához. Más gyógyszerek esetében a szubsztituensek elektron tulajdonságainak vizsgálata, valamint a fizikai tulajdonságok (megoszlási hányados, disszociációs állandó stb.) tanulmányozása vezethet célhoz. Ismerteti a farmakon és receptor kapcsolatának Clark-féle matematikai kifejtését, bemutatja ennek eredményeit és hiányosságait. Részletesen tárgyalja Ariens és Stephenson munkásságát, akik a valódi aktivitás fogalmának bevezetésével jelentősen hozzájárultak a hatás és szerkezet összefüggéseinek finomabb tanulmányozásához. Az affinitás és valódi aktivitás jelentőségét több példán bemutatja. Tárgyalja az interprosztetikus távolság fogalmát és jelentőségét. Szimpatikomimetikus anyagok példáján bemutatja a szerkezet és hatás összefüggésének elektronelméleti értelmezését, és az adrenerg receptor működési sémáját.

[Magy. Kém. Lapja *22* .231 (1967)] 615.5:541.697(04)
615-011:546/547.02

Somló György: **Vegyiművek generálelrendezéséről II. Vegyi ipartelepi morfológia**

Szolgáltató üzemek helye vegyiművek generálelrendezésében, ide értve az igazgatási zóna kialakítását, a gyártelep parkosítását, a laboratóriumokat, a műhelyeket, az öltözőket, az energiaszolgáltatás üzemeit és elosztó hálózatait, a raktározást, az anyagmozgatást és szállító-pályáit, különös figyelemmel a vegyiművekre jellemző anyagvezetékekre és ezek magisztrális csőhídjaira.

Az üzemegységek elhelyezése blokkokban és a blokkok tömbösítése azonos funkciójú zónákba. A későbbi bővíthetőség lehetősége.

A gyártelep kapcsolata regionális környezetével, különös figyelemmel a külső szállítópályák szervező szerepére a gyártelepi elrendezésben.

Vegyipari művek elrendezése a Kölcsönös Gazdasági Segítség Tanácsának vegyipari és építőipari munkájában.

Az elrendezés tervezésének és a beruházás megvalósításának kölcsönhatása.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 240 (1967)] 66.013:658.2(04
66.013.5
66.013.006

Seidl Gábor: **Porózus vagy kolloid közegben kötött nedvesség kötési energiájának néhány kérdése**

A tanulmányban a következő kérdések kerülnek tárgyalásra:

— a kötési hőnek, mint a fázisváltozáshoz szükséges hő — egyes esetekben jelentős részének — szerepe a porózus vagy kolloid közegben lejátszódó transzportjelenségekben,

— a Clapeyron-egyenlet érvényessége és az érvényesség bizonyítása kötött nedvességre,

— a kötési energia függése a hőmérséklettől és néhány erre vonatkozó kísérleti adat közlése,

— a kötési energia meghatározásának módszerei (a szorpciós anyagizotermákból kiindulva; a kalorimetriás módszer, a dielektromos módszer; a nukleáris mágneses rezonancia módszere,)

— a kötési energia kihatásai egyes vizsgálati módszerek eredményeire,.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 245. (1967)] 539.143.3:666.9.015—913.3

Dán János: **Szempontok laboratóriumaink belső berendezéseinek és azok elrendezésének tervezéséhez**

A cikk ismerteti a laboratóriumi belső berendezések konstrukciójának és méretezésének kiválasztási szempontjait, s ezek alapján a laboratóriumi asztalok, tároló egységek, vegyifülkéknek, fém és egyéb berendezési tárgyak kialakult típusválasztékát. Továbbá ismerteti a laboratóriumi berendezések modulméreteinek kiválasztási szempontjait, a belső berendezési modult. Végül mind berendezések, mind a modullal kapcsolatos megépült laboratóriumok példáit mutatja be.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 250. (1967)] 66.006.25

Marosné, Gréger Katalin: **Önkioltó telítetlen poli-észterek**

Az üvegerősítésű polié-szterek elterjedése a különféle iparágakban — pl. építőipar, járműipar — egyúttal a tűzbiztonsági problémák növekedését jelenti. A szerző taglalja azokat a lehetőségeket, melyek segítségével a könnyen égő, konvencionális telítetlen poli-észter típusok lángállóvá, önkioltóvá alakíthatók át. Általában két módszer alkalmazható: egyrészt bármely konvencionális típusból adalékanyagok bekeverésével állítható elő a kívánt termék, másrészt kémiai modifikálással. Az önkioltó sajátság az esetek legnagyobb részében halogénatomok bevitelével érhető el.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 260. (1967)]
678.674.066:677.52:661.726.7:666.112.7

Horváth László: **Az Országos Gumiipari Vállalat, a vegyipar nagyvállalata**

A közlemény röviden ismerteti az Országos Gumiipari Vállalat jelentőségét, fejlődését — megalakulásától 1963-tól 1966-ig — az elkövetkezendő évek fejlesztési irányát — néhány jellemző adattal alátámasztva — és a gumiipar sokrétűségét.

Erre jellemző a gumigyártmányok nagy választéka és az ezekhez felhasznált sokféle nyersanyag feldolgozásának bonyolultsága. Ismerteti a gumiipari alapműveleteket és gépi berendezéseket (a nyersanyagok előkészítése, keverése), az alakító műveleteket (kalanderezés, extrudálás stb.). Továbbá ismerteti néhány fontos gumiipari termék, mint pl. a gumiabroncsok, erőátviteli és szállításra alkalmas szerkezetek, hajlékony csövek és campingtermékek szerkezetével és előállításával kapcsolatos elméleti és gyakorlati problémákat.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 265. (1967)] 6784(439) (061,5)

Otto Huber—Alfons Penzkofer: **Vizes kaolin diszperziók és kaolintartalmú mázolópaszták reológiája**

Megvizsgálták mázolókaolinok, kötőanyagok és festékek viszkozitását és folyási tulajdonságait. Megkísérelték a pH-érték, valamint a diszpergálószer hozzáadásának hatását a viszkozitásra a ζ-potenciál segítségével elméletileg értelmezi. A mázolókaolinok esetében foglalkoztak a részecskék méretének, alakjának és fajlagos felületének hatásával a viszkozitásra. Ezen kívül módszert írtak le a kaolinok alkalmassági vizsgálatára a mázolópasztákban való felhasználás szempontjából: ez a viszkozitás-koncentráció meghatározása. A kötőanyagok esetén a pH-érték és diszpergálóanyag hozzáadásának hatásán túlmenően vizsgálták a hőmérséklet és a tárolási idő hatását a viszkozitásra. A kész mázolópasztákon a kötőanyag és a vizes kaolin diszperzió viszkozitásának átlapolását vizsgálták, valamint a pH-érték és diszperziós közeg hatását. Az összefoglaló tehát nem a kaolinszuszpenziók reológiájának áttekintése, hanem egy speciális eset vizsgálatára vonatkozik.

[Magy. Kém. Lapja *22*. 273 (1967)] 532.135:667.622.5:681.862.65
667.622.116.25:532.135

A Lapkiadó Vállalat hirdetéseket vesz fel az alábbi díjszabás szerint:

Egész oldalas hirdetés ára . . . . . 1440,— Ft
Féloldalas hirdetés ára . . . . . 720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára . . . . . 360,— „

HIRDESSEN

A MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

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

A befizetéseket az MNB 46 csekkszámlára kérjük

MINDEN IPARÁGAT ÉRINTŐ KÖNYV

JURAN, J. M.

MINŐSÉG

TERVEZÉS — SZABÁLYOZÁS — ELLENŐRZÉS

Az amerikai ipari minőségszervezésben szerzett tapasztalatainak gazdag tárháza, a minőség teljes problémakörének részletes, könnyen áttekinthető, roppant szemléletes kézikönyve.
Műszaki és gazdasági vezetők, gyártmánytervezők, technológusok, mérnökök és mérnök-közgazdászok, minőség-ellenőrök, áruátvevők, üzemszervezők számára nélkülözhetetlen.

1342 OLDAL ▒ 401 ÁBRA ▒ 238 TÁBLÁZAT ▒ KÖTVE 180,— FT

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ

E 674

Melléklet a Magyar Kémikusok Lapja XXII. évfolyam (1967) 5. számához

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS

Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra

Nyomás, koncentráció, teljesítmény, munka

Az M—005 számú nomogram segítségével a nyomás, koncentráció, teljesítmény és munka angolszász mértékegységben megadott mennyiségének metrikus egységben kifejezett megfelelő értéke közvetlenül leolvasható a napi gyakorlat számára kielégítő pontossággal.

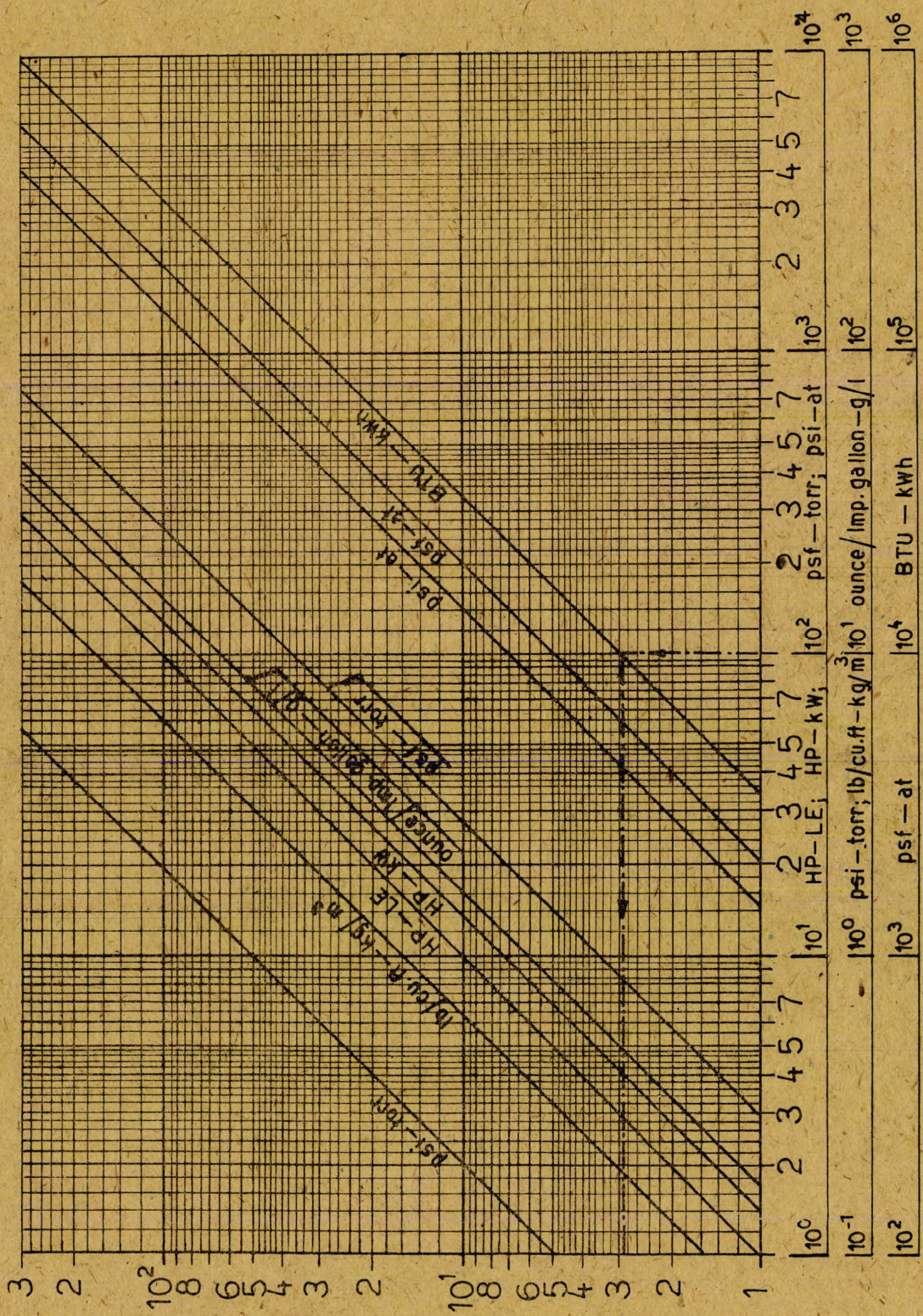
A nomogram mindkét tengelyének számértékeit a tíz egészszámú hatványaival egyidejűleg növelve vagy csökkentve, használhatósága minden nagyságrendre kiterjeszthető.

Példa: 10 000 BTU (British Termal Unit) hány kilowattórával egyenértékű?

Megoldás: Az angolszász mértékegységek skálájára a 10^4 értéktől merőlegest emelünk a „BTU—kWh" jelzésű egyenesig; a metszéspontból ismét merőlegest húzunk a metrikus mértékegységek skálájára; ez metszi a keresett értéket, ami a példa esetében 2,93 kWh.

Forrás: Szekeres Gábor szerk.: Üzemi vegyészek kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1962.

Magyar Kémikusok Lapja	Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra. Nyomás, koncentráció, teljesítmény, munka.	M-005.



1967.	Szerkesztette: Mátéffy Géza.	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 5. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Szénhidrogénlángok vizsgálata*

LŐRINC IMRE**
a kémiai tudományok kandidátusa

A világ energiaigényének mintegy 16%-át földgázzal elégítették ki 1964-ben. Az Egyesült Államokban már 1960-ban az elsődleges energiaforrások között a földgáz 30%-kal szerepelt. A világ szénhidrogén-felhasználásának fejlődési irányvonalát az 1. táblázat mutatja.

A szénhidrogének egyre fokozódó termelése és felhasználása, a szénhidrogén-felhasználás nagy népgazdasági jelentősége szükségessé teszi azok tulajdonságainak mind mélyrehatóbb elemzését és kutatását.

Elméleti és kísérleti vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy a tüzelőanyag halmazállapota milyen hatással van az égési viszonyok és az elérhető fajlagos terhelési értékek alakulására. A lángtérfogatra, illetve lángfelületre jutó fajlagos hőterhelés a tüzelőanyagok és levegő által meghatározott fázisrendszertől függően különböző. Az éghető kémiailag kötött energiájának felszabadítása, illetve hasznosítása nagy mértékben függ a tüzelőanyag halmazállapotától, az égési folyamat fázisrendszerétől [10].

1. táblázat

Az energiahordozók százalékos részesedése a világ energiaellátásában 2000-ig

Energiahordozó	1910	1960	1970	2000
Szén	81,5	50	38	18
Kőolaj	3,0	31,0	38	54
Földgáz	0,5	13,0	17	20
Vízienergia	15,0	6	6	6
Urán, tórium	—	—	1	2
Összesen	100,0	100,0	100,0	100,0

* *A Villamosenergiaipari Kutató Intézetben* lefolytatott kutató munkában közreműködtek *Szűcs Ervin* kandidátus és *Medgyes Béla* tudományos munkatárs [11]

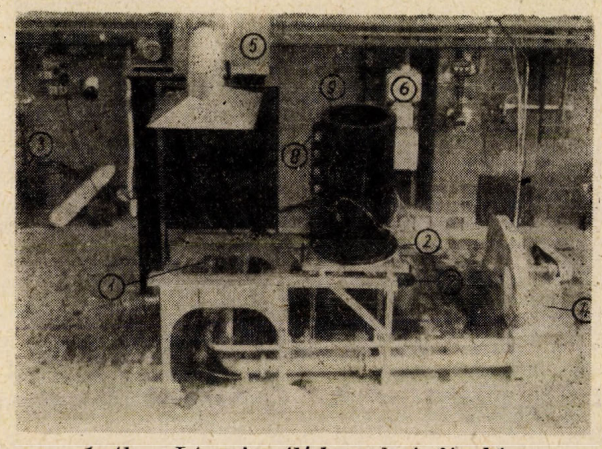
** Nehézipari Minisztérium

A vizsgálati módszer

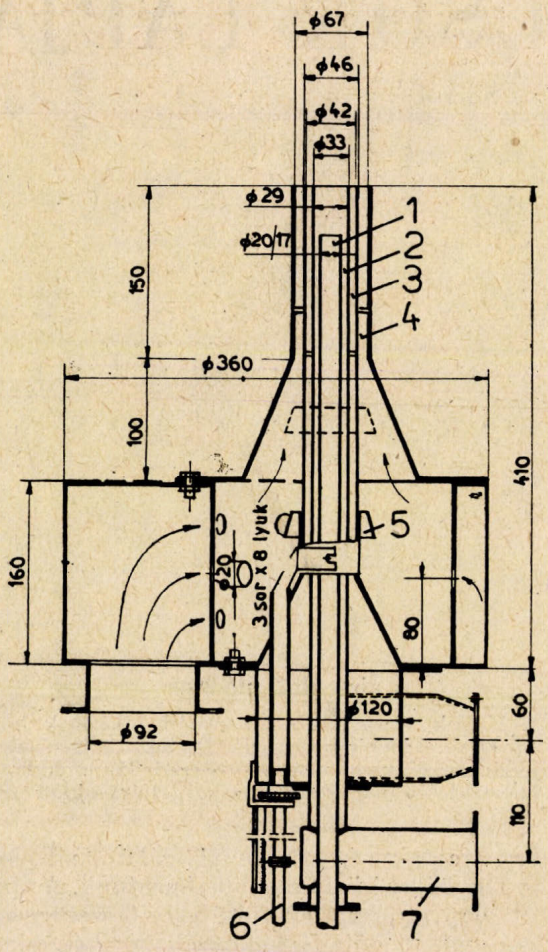
A lángok vizsgálatához használt eljárások közé többfajta fizikai mérés is tartozik. Így pl. a lángsebesség méréséhez lángfényképezési módszerek is kapcsolódnak. A hőmérsékletet nagyrészt optikai eljárásokkal mérik [2].

Az általunk végzett lángvizsgálatoknál elsősorban fényképezési eljárást alkalmaztunk. A vizsgálatok alapvető célja az volt, hogy összefüggéseket találjunk különböző halmazállapotú és minőségű tüzelőanyagok elégetésénél keletkező lángok tulajdonságai (lánghosszúság, fajlagos terhelés stb.) között, a levegő befúvási sebesség változtatásának függvényében.

Az 1. ábra a *kísérleti berendezést* mutatja. Az *1* égőhöz a *2* olajszivattyú segítségével olajat, vagy a *3* gázórán keresztül városi (vagy palackozott) gázt adagoltunk. Az égési levegőt a *4* ventillátor szállítja. Az égéstermékeket az *5* elszívóventillátor a kéménybe nyomja. (Lehetőség van szabad sugárban és zárt térben elhelyezkedő láng vizsgálatára Utóbbi esetben a *6* hengert, amely a *7* görgőkön nyugszik, az égő fölé kell tolni. A *8* nézőnyílások a láng megfigyelésére, a *9* termoelemek a hengerben levő kerámia-bélés hőmérsékletének mérésére szolgálnak. Jelenlegi kísérleteinknél csak szabad sugárban vizsgáltuk a lángot.)



1. ábra. Lángvizsgáló berendezés fényképe



2. ábra. Kísérleti égő

A *kísérleti égő* a 2. ábrán látható. Az *1* cső a gázvezeték. (Olajüzemben ennek helyén a porlasztóval ellátott olajvezeték helyezkedik el.) A kísérletek során a *2* körgyűrű keresztmetszet zárva volt és a levegőt csak a *3*, ill. *4* vezetéken keresztül adagoltuk. A *3* vezetéken keresztül haladó levegő axiális irányban lép ki az égőből. A *4* vezetéken át haladó levegő kilépési irányát az *5* perdületelemekkel szabályozni lehet, ugyanis a *6* rúd segítségével az *5* elemek elcsúsztathatók. Felső végállásban maximális perdülettel (tangenciális sebességgel), alsó helyzetben teljesen axiális irányba lép ki a levegő. A közbenső helyzetekben változtatható a tangenciális és axiális sebességkomponens aránya.

A kísérletek eredményei

Öt különböző tüzelőanyagfajtával (városigáz földgáz és propán-bután gáz (PB), valamint petróleum és gázolaj) nyolc különböző teljesítmény értéknél végeztünk kisérleteket. Az egyes tüzelőanyagok összetételét a 2. és 3. táblázat tartalmazza. A kísérletek során mértük a tüzelőanyag-fogyasztást, ennek alapján meghatároztuk az égőteljesítményt. A tüzelőanyag-fogyasztást a „hőteljesítmény" alapján határoztuk meg, feltételezve, hogy az égés során a kémiailag kötött energia teljes egészében hővé alakul. A lángok „hőteljesítményét" 12,4—61,9 kW (vagyis óránként 10,7—53,2 Mcal) közötti meghatározott értékre állítottuk be. A kísérletek értékelésénél a teljesítményt wattban adtuk meg. (Az átszámítási tényező: 1 kcal/h = 1,163 W.) A levegő mennyiségét

2. táblázat

A kísérletekhez felhasznált gázok összetétele

Összetétel, tf.%	Városigáz	Földgáz	PB
H_2	35—41	—	—
C_1	20—25	90,5	—
C_2	—	7,0	4,5
C_3	—	0,5	29,5
C_4	—	—	65,5
C_5	—	—	0,5
C_6H_6	1—2	—	—
CO	12—16	—	—
CO_2	2—3	1,2	—
O_2	0—0,3	—	—
N_2	30—12,7	—	—
Égéshő, kcal/Nm³	4000	9870	28 990
C, s.%	26,8	74,2	82,4
H, s.%	10,2	23,8	17,6
C/H	2,66	3,12	4,68

3. táblázat

A kísérlethez felhasznált folyékony tüzelőanyagok összetétele

Megnevezés	Mérték-egység	Petróleum	Gázolaj
Fajsúly 20°C-on	kp/m³	0,8113	0,8316
ASTM-lepárlás			
kezdőforrpont	°C	178	177
5% elpárolog	°C-ig	189	202
10% elpárolog	°C-ig	197	215
20% elpárolog	°C-ig	203	231
30% elpárolog	°C-ig	206	248
40% elpárolog	°C-ig	209	264
50% elpárolog	°C-ig	212	278
60% elpárolog	°C-ig	216	296
70% elpárolog	°C-ig	221	316
80% elpárolog	°C-ig	227	335
90% elpárolog	°C-ig	235	362
95% elpárolog	°C-ig	245	376
végforrpont	°C	263	377
összpárlat	%	98	97
maradék	%	1,5	2
veszteség	%	0,5	1
Lobbanáspont			
zárttéri	°C	58	69
nyílttéri	°C	80	—
Égéshő	kcal/kg	10 808	10 945
C/H arány	—	6,33	5,96

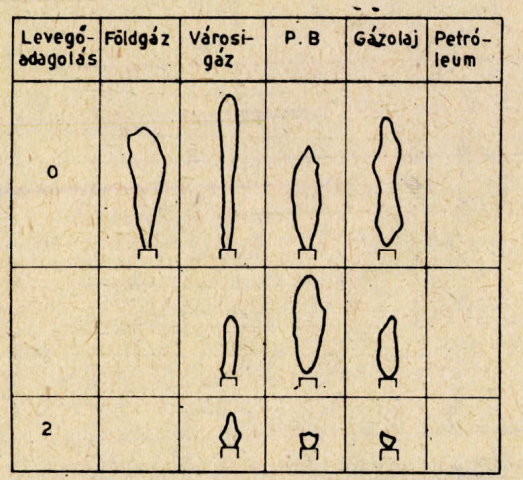
0—max. között változtattuk. 0 levegőmennyiség mellett a diffúz lángot, *1* jelű levegőmennyiségnél a kb. sztöchiometrikus levegő/tüzelőanyag arány mellett kialakuló lángot és *2* jelű levegőmennyiségnél a légfelesleggel üzemelő égőnél kialakuló lán-

got vizsgáltuk. (A környezeti levegőt figyelmen kívül hagytuk, a szabad sugárban történő égésnél kialakult gyakorlatnak megfelelően.)

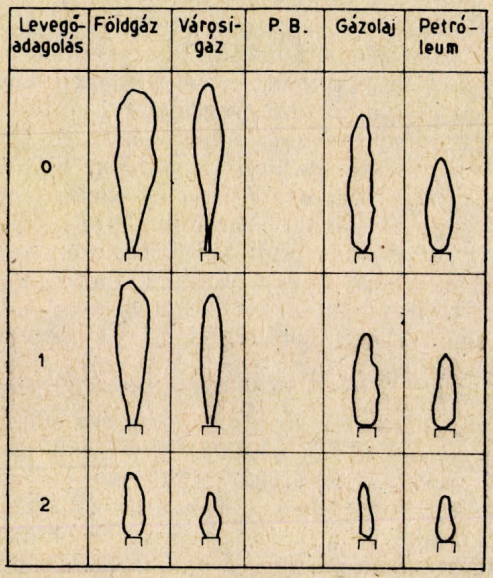
Valamennyi (összesen 164) beállításnál a lángról két, egymásra merőleges irányból, egyidejűleg készítettünk felvételeket (különböző expozíciós idővel: egy ezredtől fél másodpercig). Az összetartozó felvételpárok alapján határoztuk meg a lángfelületet és lángtérfogatot.

A lángfényképek értékelésénél figyelembe kellett venni, hogy a látható lángfront nem a tényleges reakciófelületet adja, részben azért, mert a látható lángfronton belül helyezkedik el az ún. schlier-felület, amely a reakció tényleges külső határa. Turbulens áramlási viszonyok között a szemmel észlelhető lángfelület valójában csak a reakciózóna kontúrja. A szem tehetetlensége következtében ugyanis nem látható, hogy a láng valójában égő térfogatrészekből tevődik össze, erősen szakadozott, tehát nem képez sem összefüggő felületet, sem összefüggő térfogatot. Ezt a kísérlet során nagysebességű (1000—3000 felvétel másodpercenként) filmfelvételekkel is kimutattuk [12].

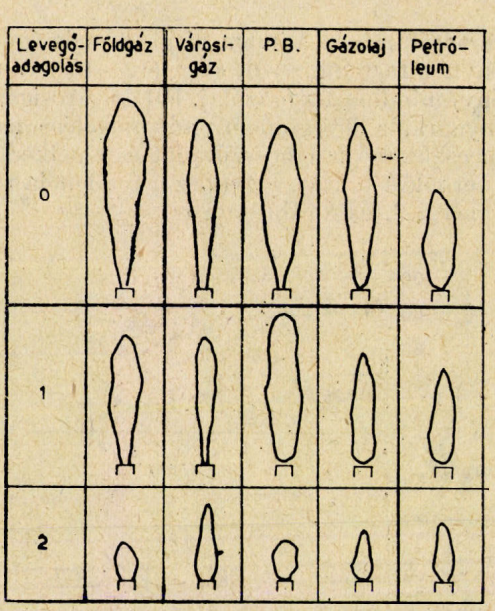
Tekintve, hogy a tényleges lángkép a láthatótól lényegesen eltér, ezért a hosszú expozícióval meghatározott, a szem által is érzékelhető lángfelületet, illetve térfogatot helyesebb „*látszólagosnak*" nevezni.



3. ábra. Látszólagos lángkontúr 12 kW terhelésnél



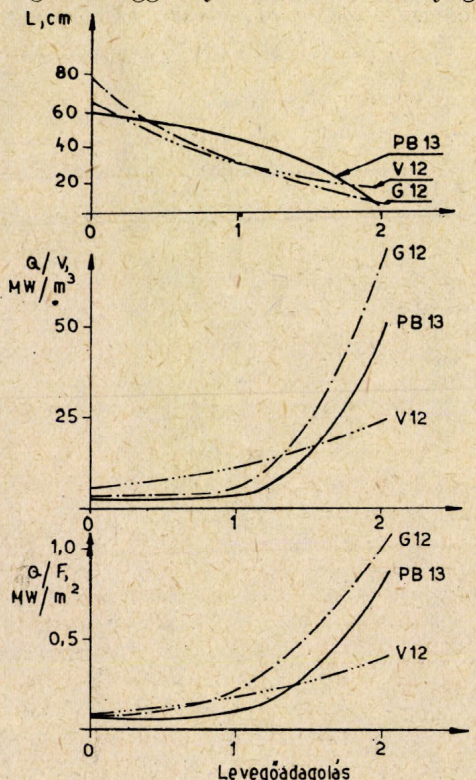
4. ábra. Látszólagos lángkontúr 26 kW terhelésnél



5. ábra. Látszólagos lángkontúr 31 kW terhelésnél

A fényképpárok alapján az eredő lángkörvonalakat — néhány vizsgált teljesítményre — a 3—5. ábrák mutatják. A levegőmennyiség növelésével a lánghosszúság következetesen csökken. Mindenütt a földgáz, illetve a városigáz lángja a leghosszabb, a petróleumé pedig a legrövidebb. (A gázokat összehasonlítva, feltűnő a PB tömött, széles lángjához képest a városigáz vékony elnyújtott lángalakja.)

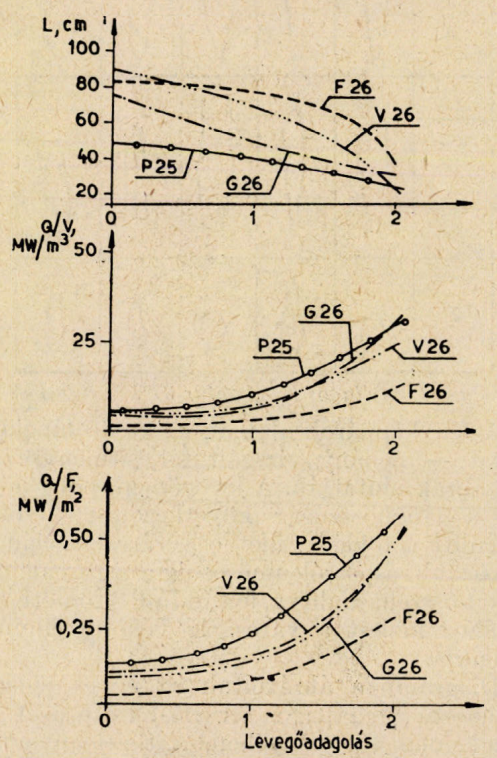
Diagramban ábrázoltuk az egyes jellemzők (lánghosszúság, fajlagos terhelés) változását, a levegőadagolás függvényében, a tüzelőanyagminő-



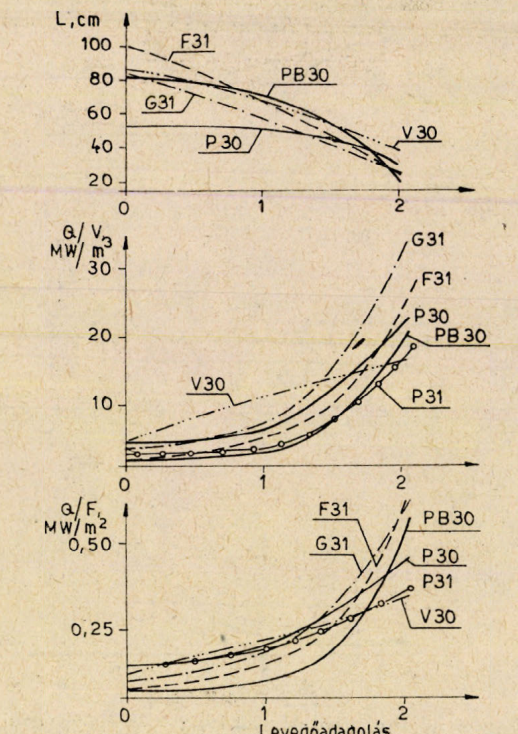
6. ábra. Lángjellemzők változása a levegőadagolás függvényében

Terhelés: 12—13 kW. *Jelölések: L* lánghosszúság, cm; *Q/V* fajlagos térfogati terhelés, MW/m³; *Q/F* fajlagos felületi terhelés, MW/m²; *G* gázolaj; *P* petróleum; *PB* propán-bután gáz; *F* földgáz; *V* városigáz

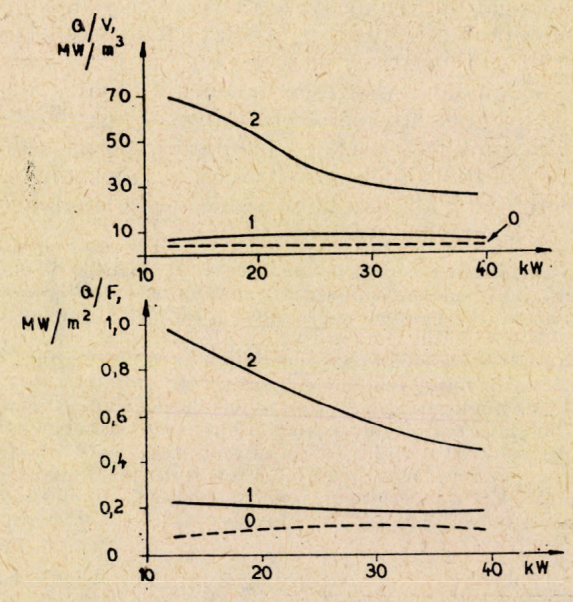
ség paraméterében. Minden diagram más égőteljesítményhez tartozik. A 6. ábra (12—13 kW teljesítmény) mindhárom (gázolaj, PB és városigáz) tüzelőanyagra, a levegőmennyiség növelése mellett erősen csökkenő lánghosszúságot és emelkedő fajlagos terhelést mutat. Ugyanez a tendencia figyelhető meg a *7.* és *8.* ábrákon is.



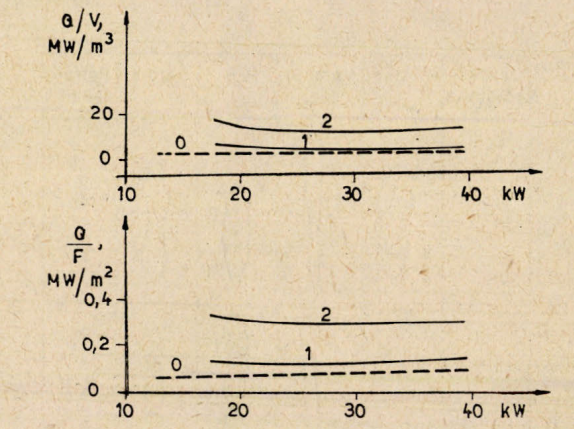
7. ábra. Lángjellemzők változása a levegőadagolás függvényében
Terhelés: 25—26 kW. *Jelölések* a 6. ábra szerint



8. ábra. Lángjellemzők változása a levegőadagolás függvényében
Terhelés: 30—31 kW. *Jelölések* a 6. ábra szerint



9. ábra. A fajlagos terhelés változása gázolajtüzelésnél
0, 1, 2 — a levegőadagolás mértéke



10. ábra. A fajlagos terhelés változása földgáztüzelésnél

Tüzelőanyagonként is ábrázoltuk a fajlagos terhelési értékeket a terhelés függvényében, a levegő adagolás paraméterében.

Példaképpen a gázolaj (9. ábra) és a földgáz (10. ábra) fajlagos felületi, illetve térfogati hőterhelés görbéit mutatjuk be. A tendencia ebben az esetben is nyilvánvaló. Valamennyi görbeseregnél a *0* levegőmennyiségéhez tartozó (szaggatott) vonal közel vízszintes, ami azt a tényt erősíti meg, hogy diffúz lángnál a *fajlagos* terhelés nem függ az égő teljesítményétől. A minimális (*1* jelű) levegőadagolás (vékony, folytonos görbe) ezen a tendencián lényegében nem változtat. Döntő különbség mutatkozik azonban a maximális levegőadagolás esetében. Legszembetűnőbb a gázolajnál a helyzet, ahol a terhelést 12 kW-ról 40 kW-ra növelve, a fajlagos értékek közel 50%-kal csökkentek.

A földgáz esetében ez a változás elhanyagolható mértékű. Ez is megerősíti azt a tapasztalatot, hogy az égőket lehetőleg mindig az optimális teljesítmény közelében kell üzemeltetni. A gáz azonban erre kevésbé érzékeny, mint az olaj. Gázt a fajlagos terhelés lényeges csökkentése nélkül, viszonylag szélesebb terhelési intervallumban lehet

elégetni. A nagyobb teljesítmény nagyobb maximális lánghosszúságával (térfogatával) a gáz jobban szabályozható, az adott technológiai követelmények szerint.

Az azonos levegőadagolásoknál, de különböző terheléseknél mért fajlagos értékek számtani közepe bizonyos fokig a tüzelőanyag minőségét jellemzi (4. táblázat). Az adatokat a 11. ábra szerint, az égéshő függvényében, a levegőadagolás paraméterében ábrázoltuk. A szaggatott vonal-szakasztól eltekintve a tendencia itt is egyértelmű. Levegőhozzávezetés nélkül a közepelt fajlagos értékek közel állandók. Az *1* levegőadagolásnál kevésbé, a *2* levegőadagolásnál viszont erősebben csökken a fajlagos terhelés az égéshő függvényében.

4. táblázat

A vizsgált fajlagosok középértékei

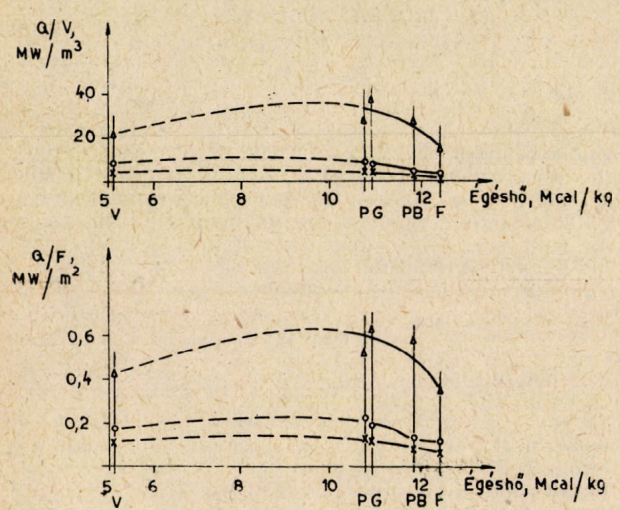
Tüzelőanyag	Q/F, MW/m²			Q/V, MW/m³		
	Levegőadagolás					
	0	1	2	0	1	2
Városigáz ...	0,11	0,17	0,43	4,4	8,4	21,8
Petróleum ...	0,14	0,22	0,54	4,4	9,3	26,7
Gázolaj	0,11	0,19	0,64	3,9	7,3	37,2
Propán-bután	0,09	0,13	0,58	2,5	4,8	26,6
Földgáz	0,07	0,12	0,35	2,0	4,3	15,5

Kísérleteinknél 1/1000 másodperc expozíciós idővel is készítettünk felvételeket. Ezek közül a gázolaj 31 kW terhelés melletti lángjáról készült felvételt a 12. ábra mutatja. Összehasonlítva az 5. ábra 0 sorában levő képpel látható, hogy a láng lényegesen szakadozottabb és egyértelműen definiálható körvonallal nem rendelkezik. (A többi terhelésnél és tüzelőanyagnál készített képek is hasonló jellegűek.) A korábbiakban számított „látszólagos" lángfelület és az 1/1000 másodperccel készített felvételekből számolható felület hányadosát *redukciós faktornak* nevezzük. A redukciós faktor segítségével meghatározható a valóságoshoz közelebb álló (a redukált felületre vonatkozó) fajlagos terhelési érték (13. ábra). Összehasonlítva a 8. ábrával megállapítható, hogy egyrészt a 13. ábrán az összes görbék magasabban helyezkednek el, másrészt levegőadagolás nélküli égésnél közel egy pontban futnak össze és emelkedési szögük is lényegesen meredekebb.

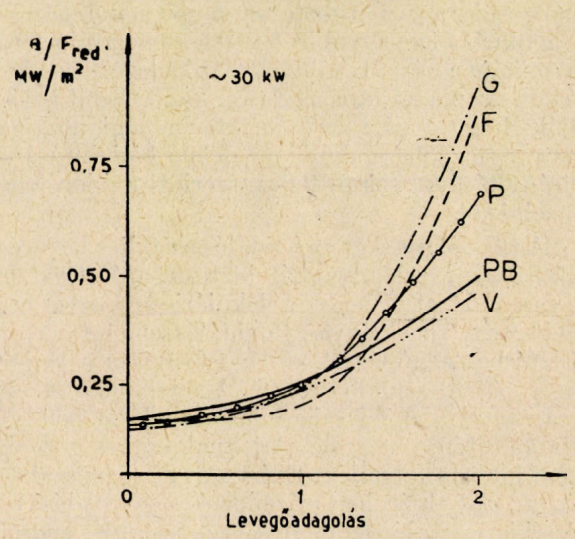
Figyelembe kell venni, hogy a gáztüzelés rendkívül érzékeny az égő kialakítására. Ennek szem-



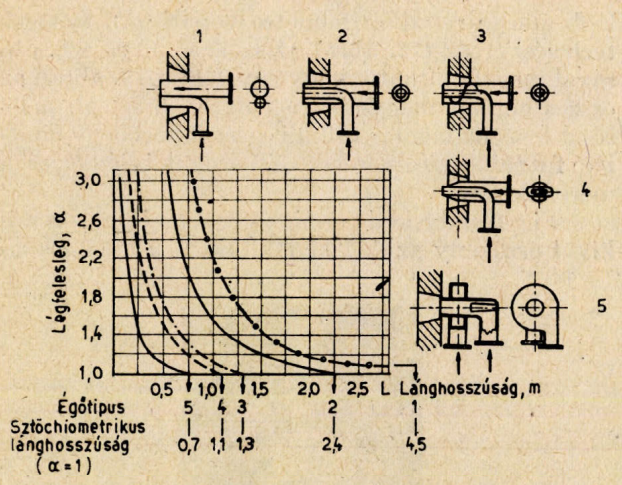
12. ábra. Gázolaj-láng felvétele 1/1000 sec expozíciós idővel, 31 kW terhelésnél



11. ábra. A közepelt fajlagos értékek a tüzelőanyag égéshőjének függvényében
Levegőmennyiség: *0* — ×; *1* □; 2 △



13. ábra. Redukált felületre vonatkozó fajlagos terhelés a levegőadagolás függvényében
Jelölések a 6. ábra szerint



14. ábra. Lánghosszúság változása a légfelesleg függvényében, 5 különböző típusú gázégőnél

léltetésére mutatjuk be a 14. ábrát [4]. Az ábrán azonos tüzelőanyag-minőség mellett, öt különböző égőkonstrukció paraméterében láthatók a lánghosszúság görbék a légfelesleg függvényében. Az általunk használt égőtípus az ábra szerinti *2* jelűnek felel meg. A sztöchiometrikus láng ennél — az *5* jelű égőkonstrukcióhoz viszonyítva — 3,5-ször hosszabb. Ez természetesen azt jelenti, hogy a *megfelelő* égőkiképzéssel az általunk mért értékeknél lényegesen *nagyobb fajlagos terhelés* érhető el.

Összefoglalás, értékelés

Az ismertetett lángkísérletek igazolják azon összefüggéseket, amelyeket szilárd, folyékony és gáznemű tüzelőanyagok égési folyamatának fázisrendszere és az egységnyi lángfelületre, illetve lángtérfogatra jutó teljesítmény között az elméleti ismeretek alapján fel kell tételezni [2, 3, 5, 6]. Megállapítható, hogy a gáznemű tüzelőanyagok — a tüzeléstechnikai gyakorlat szempontjából — különösen előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek.

A tüzelőanyagok kémiailag kötött energiája azonos súlyra vonatkoztatva a gáznemű tüzelőanyagoknál a legnagyobb. A tüzelőanyagáram aerodinamikája a gáznál szabályozható a legegyszerűbb módon. Az üzemi tapasztalatok közvetlenül is igazolják, hogy a gázt az adott technológiához igazodva a tüzelőberendezés megfelelő kialakításával és irányításával szinte tetszésszerinti módon lehet eltüzelni [1].

A tüzelőanyag és az oxidálószer teljes keverése csak a gáz-tüzelőanyagnál biztosítható. Egyedül itt van mód arra, hogy molekulárisan összekevert tüzelőszert (tüzelőanyag + oxidálószer) juttassunk a tűztérbe. A hőfelszabadulás folyamata a legjobban a gáznál szabályozható. A folyékony tüzelőanyagoknál a hőfelszabadulás alakulását befolyásolja az a tény, hogy az olajoknak csak a gőze ég, s nem maga a folyadék. Ezért a gyulladási szakasz előtt az olaj elpárologtatásához és a gyulladási hőmérsékletig való felhevítéséhez jelentős energia szükséges. Enélkül az olaj nem képes reakcióba lépni a levegő oxigénmolekuláival. Gázok esetében ez a szakasz elmarad, mert a tüzelőanyag már eleve „reakcióképes halmazállapotban" van.

Valamennyi kísérlet azt bizonyítja, hogy a levegőmennyiség növelésével a lánghosszúság minden tüzelőanyagnál csökken és a fajlagos terhelési értékek nőnek. Gázok esetében a levegőmennyiség hatása nagyobb, mint az olajoknál.

A vizsgált cseppfolyós és gázhalmazállapotú tüzelőanyagok különböző körülmények között végrehajtott elégetésénél keletkező lángok tulajdonságai egyértelműen bizonyították, hogy a gázhalmazállapotú tüzelőanyagok égésekor homogén fázisban lejátszódó folyamatok „rugalmassága" a legnagyobb. Ez alátámasztja a gázhalmazállapotú tüzelőanyagok műszaki-gazdasági alkalmazásánál tapasztalható hatásfoknövekedés jelenségeit.

IRODALOM

[1] *Arszeev, A. V.:* Földgáztüzelés. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1967).
[2] *Gaydon, A. G. Wolfhard, H.G.:* Flames. their structure, radiation and temperature. Chapman and Hall Ltd. London, (1953).
[3] *Kondratyev, V.:* Gázok kémiai reakcióinak kinetikája. Akadémiai Kiadó, Budapest, (1966).
[4] *Knorre, G. F.:* Topocsnüe processzü, Goszenergoizdat, Moszkva, Leningrád. (1959).
[5] *Knorre, G. F., Aref'ev, K. M., Bloh, A. G., Nahapetjan, J. A., Palejev, I. I., Stejnberg, B. B.:* Teorija topocsnüh processzov, Izd. „Énergija", Moszkva, Leningrád, (1966).
[6] *Lavrov—Sugürin:* A tüzelőanyagégés- és gázosítás elméleti alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1965).
[7] *Lőrinc, I.:* A földgáz szerepe a magyar energiaellátásban. Ipari Energiagazdálkodás. *5. 8.* (1964).
[8] *Lőrinc, I.:* Hazai szénsavas földgáz-előfordulások gazdasági jelentősége. Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei. *21. 1.* (1964).
[9] *Lőrinc, I.:* Megnyitó beszéd. Ipari Energiagazdálkodás. *6. 1—2.* (1965)
[10] *Lőrinc, I.:* A szénhidrogének fázisrendszereivel összefüggő újabb vizsgálatok. (Doktori értekezés.) Budapest, (1967).
[11] Villamosenergiaipari Kutató Intézet. Jelentés az olaj- és gázégés jellemzőinek vizsgálata tárgyában végzett kísérletről. Budapest, (1966).
[12] *Szücs, E.:* Turbulens olajlángok szerkezete. Ipari Energiagazdálkodás. *8.* 59—63. (1967).

РЕЗЮМЕ

С помощью испытаний пламен подтверждены автором соотношения, которые следует предположить на основе теоретических знаний между фазовой системой процесса горения твердых, жидких и газообразных топлив, и производительностью, рассчитанной на единицу поверхности или объема пламени. При этом можно установить, что газообразные топлива — с точки зрения практики топочной техники — обладают исключительно преимущественными свойствами.

SUMMARY

The author gives an experimental evidence to the correctness of relationships which can be assumed — on the basis of our theoretical knowledge — to exist between the power for unit volume or unit surface area of flames and the phase system occuring during combustion of solid, liquid and gaseous fuels. It can be established that gaseous fuels have most advantageous properties.

A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete I.*

NÁDOR KÁROLY**

1965-ben a soproni Vegyészkonferencián a receptorelmélet állásáról tartottam referátumot [1] és ezt a munkát is úgy értelmezem, mint a Sopronban tartott előadásnak szerves folytatását, hiszen a szerkezet és hatás összefüggésének tárgyalása semmiképpen nem választható el a farmakon és a receptor kapcsolatának vizsgálatától. A modern gyógyszerkutatás egy másik, főleg gyakorlati vonatkozásaiban érdekes területét illetően pedig utalok egy korábban tartott referátumomra [2], amely a modell-vegyületek tervezésének, az izosztér kötéscseréknek, a fordított észterek alkalmazásának gyógyszerkémiai alkalmazásával foglalkozott.

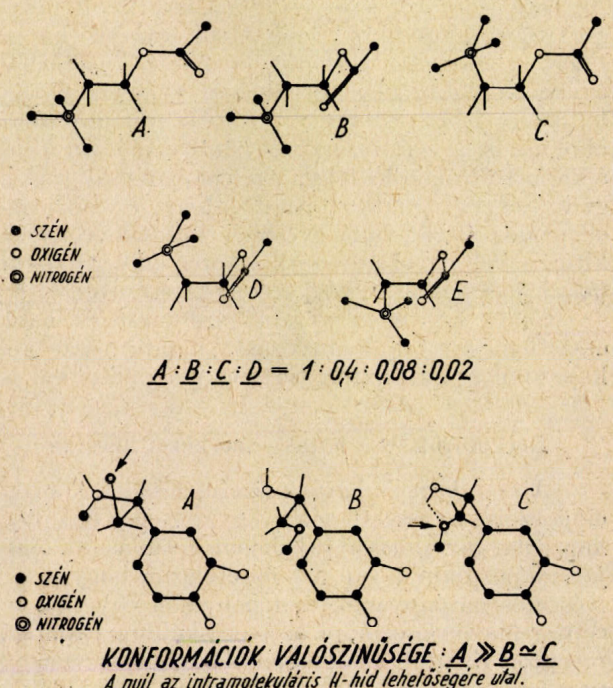
Az elmúlt 10 év lényeges haladást hozott ezen a területen és jelentősen megváltoztatta az egész gyógyszerkutatás arculatát. Az elmúlt évek tapasztalata ugyanis azt mutatta, hogy azok az elgondolások, amelyek ma munkahipotézisül szolgálnak a gyógyszerkutatásban, rövid idő alatt sokat veszítenek jelentőségükből, mégpedig azáltal, hogy a modern gyógyszerkutatásban a szerkezet és hatás értelmezésében egyre erőteljesebben jelentkezik a molekuláris biokémia és farmakológia újabb eredményeinek figyelembevételével a receptorokat és a gyógyszermolekulákat összekötő erők értelmezése, általában a szerkezet és hatás és ezzel összefüggésben a farmakon-receptor kapcsolat fizikai-kémiai tartalmának egyre igényesebb kimunkálása [3]. Ezért biztos vagyok abban, hogy a most tárgyalt néhány megállapítás is 10—15 év múlva szinte csak történeti érdeklődésre tarthat számot.

A szerkezet és hatás összefüggése kérdésének alakulása

A szerkezet és hatás koncepciójának kialakulása a farmakológia és az organikus kémia fejlődésével állandóan változott és napjainkban is változik. Ahogyan ma senki sem tekinti a farmakon molekulákat különböző egyszerű gyökökből (pl. etil, fenil stb.) felépített rendszernek, ugyanúgy semmi értelme sincsen olyan megállapításokra szorítkoznunk, vagy jelentőséget tulajdonítani, mint pl. annak, hogy az etilcsoportnak hipnofor hatása lenne, az aminocsoport pedig izgató hatását okozná egy molekulának [4]. Viszont nagyon előtérbe került egyes csoportok hatásának figyelembevétele, főleg elektronelméleti megfontolások alapján, mégpedig olyan szempontból, hogy azok mennyiben befolyásolják az alapmolekula energetikai tulajdonságait és így farmakológiai hatásait [5]. Ezt később részletesebben szeretném egy konkrét példa kapcsán bemutatni. Az a törekvés is rendkívül sokat veszített az utóbbi években jelentőségéből, hogy egyetlen, akár hosszabb homológ sorba tartozó vegyületsorozat esetében is — mélyebb meggondolások nélkül —, vizsgáljuk a szerkezet és hatás összefüggéseit és ne a később tárgyalandó bennerejlő aktivitás (intrinsic activity) értékével hoznánk kapcsolatba a szerkezet és hatás összefüggését [6].

Mindjárt az elején szeretnék arra utalni, hogy egyszerűbb szerkezetű farmakonok esetében a kémiai szerkezet definíciója, a térbeli szerkezet leírása, általában nem ütközik a mai fejlett kísérleti technika mellett le nem győzhető nehézségekbe és elektronelméleti meggondolások segítségével meglehetősen egyértelműen tudjuk egyes csoportok befolyásoló hatását kvalitatív, néha félkvantitatív módon értelmezni. A sztereokémia, különösen a konformációs analízis fejlődése lehetővé tette, hogy a legfontosabb farmakonok esetében ezek konformációs viszonyairól is meglehetősen pontos képet kapjunk, mint ezt az 1. ábra mutatja [7] és ezek segítségével biztos alapból kiindulva végezzünk meggondolásokat a farmakon—receptor kapcsolat mélyebb tartalmáról és ebből kiindulva tárgyaljuk a kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseit.

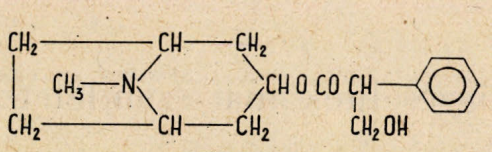
Ugyanekkor a farmakológiai „hatás" értelmezése korántsem ilyen egyszerű. A gyógyszermolekula ugyanis rendkívül bonyolult módon felépí-



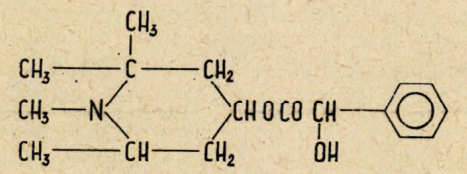
1. ábra. Acetilkolin és adrenalin lehetséges konformációi

* A Magyar Kémikusok Egyesülete Biokémiai Szakosztálya által rendezett Vegyészkonferencián, Debrecenben 1966. szeptember 6.-án tartott előadás

** MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet Gyógyszerkutatási Osztálya



ATROPIN



EUPHTALMIN

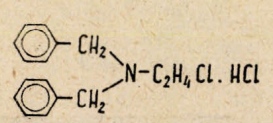
2. ábra. Az atropin és modellvegyülete az Euphtalmin

tett, élő rendszerben okoz hatást és ez a hatás különböző mechanizmusok útján is létrejöhet. Pl. a Homatropin tágítja a pupillát, a hozzá síkszerinti rajzban hasonló Euphtalmin, mint modellvegyület (2. ábra), szintén így hat a pupillára. Nem tudjuk azonban, hogy a két vegyület mily módon lép kapcsolatba a kolinerg receptorral. Ugyanolyan, vagy más mechanizmus útján fejtik-e ki egy és ugyanazt a hatást, a pupillatágulatot; nem tudjuk, hogy az acetilkolin hatás jut-e az Euphtalmin esetében érvényre az okulomotorikus idegvégződéseken, vagy a szem szimpatikus mechanizmusa ingerlődik ? Éppen ezért ha a modellvegyületek kutatása [8] hozott is gyakorlati eredményeket, a tudományos gyógyszerkutatás szempontjából rendkívül óvatosan kezelendő terület, mert mindaddig nincs jogunk a természetes hatóanyag és a modellként felrajzolt, majd szintetikusan elkészített vegyület ugyanazon hatásairól beszélnünk, amíg egyrészről nincsenek döntő bizonyítékaink a két molekula sztereokémiai, elsősorban konformációs azonosságáról, másrészt nincsenek biokémiai, vagy farmakológiai bizonyítékaink az azonos hatásmechanizmus mellett. Az egész élő szervezet esetében rendkívül nehéz ezekre a kérdésekre egyértelmű választ kapni. Ezért a modern szerkezet és hatás kutatásban egyre nagyobb jelentőséget kap a farmakológiai hatásnak izolált szerveken való tanulmányozása, ahol kiesik az egész szervezet befolyásoló szerepe és a kapott farmakológiai válasz valóban csak a vizsgált szervre vonatkoztatható. Igaz, ez bizonyos ellentmondásban van a gyógyszerkutatás végső célkitűzésével, nevezetesen új, a beteg ember gyógyítására használható gyógyszerek keresésével. Ezért az izolált szerveken végzett szerkezet és hatás összefüggések tanulmányozását mindig össze kell kapcsolni egész állaton történő vizsgálatokkal is.

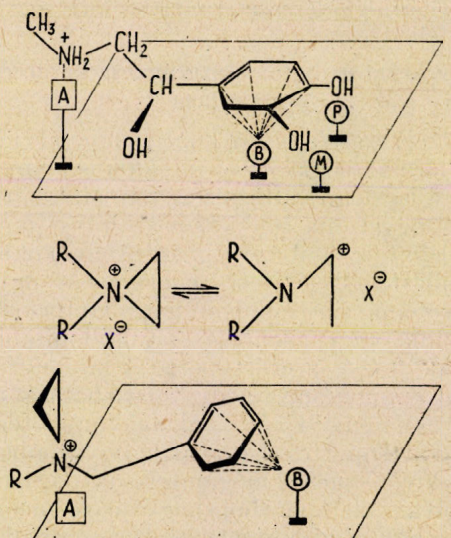
Receptorok és a hatás—szerkezet kérdése

A szerkezet és hatás összefüggésének koncepciója szorosan összefügg a gyógyszer- és a receptor-kapcsolat tartalmával [9]. Jelenlegi tudásunk alapján alapos okunk van azt feltételezni, hogy a természetes hatóanyagok esetében csak egyetlen receptor-féleség létezik, pl. az acetil-kolinra a kolinerg receptor. Ez utóbbinak molekuláris felépítése azonban lehetővé teszi, hogy más olyan molekulák is beépüljenek a kolinerg receptorba és a hatást megelőző stimulus kialakulhasson, melyeknél az energetikai viszonyok és a stereokémiai finomszerkezet, elsősorban a konformációs viszonyok ezt lehetővé teszik [1]. Semmiképpen nem valószínű azonban, hogy a szervezet eleve készített volna lázcsillapító, helyiérzéstelenítő és más receptorokat az olyan legkülönbözőbb vegyületek részére, melyeket a gyógyszerkémikusok egyre-másra napjainkban is előállítanak. Ezekből az a következtetés vonható le, hogy a természetes hatóanyagok: az acetil-kolin, az adrenalin, a szerotonin, hisztamin stb. esetében sok rokonvegyület rendszeres vizsgálatával rövid időn belül sikerülni fog a kolinerg, vagy adrenerg és más receptorok elég pontos megismerése és ennek alapján előre megbecsülhetjük, hogy milyen vegyületeknél remélhető és milyen mértékben a várt hatás megjelenése és melyeknél nem. Pregnáns bizonyítéka ennek az adrenerg receptor, az adrenerg hatású gyógyszerek kutatása és főleg a Dibenamin hatásmechanizmusának kutatása kapcsán a fenoxi-etil-aminek céltudatos szintézise és várt hatás megjelenése (3. és 4. ábra).

A rendkívül nagy adathalmaz birtokában sincs viszont lehetőségünk arra, hogy előre fel tudjuk írni egy új köhögéscsillapító szerkezetét, vagy adatokat tudnánk arra vonatkozóan előre szolgáltatni, hogy milyen szerkezeti struktúra szükséges pl. Gram-negatív kórokozók elpusztítására. A gyógyszerkémia ezen a területen ma is nagymértékben az invencióra és a rendszeres adatgyűjtésre és főleg ennek logikai kiértékelésére kényszerül.

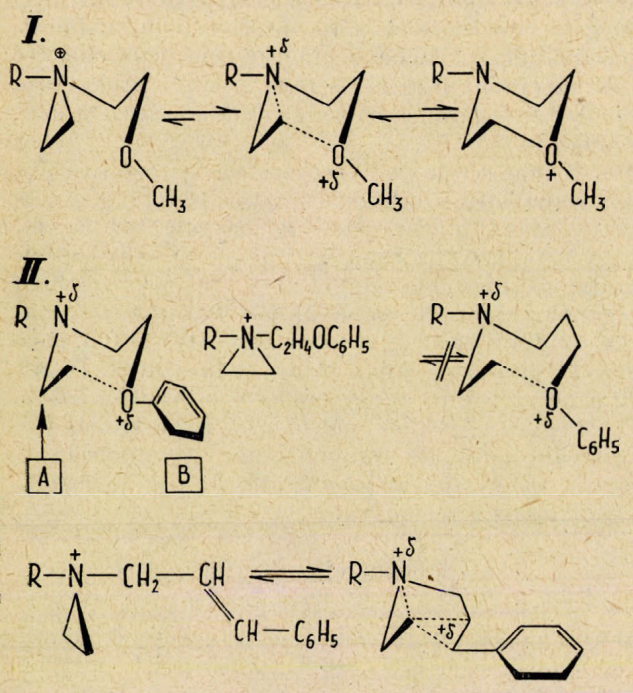


DIBENAMIN



3. ábra. A Dibenamin hatásmódjának magyarázata, ill. az adrenerg receptorhoz való kapcsolódása

Az adrenalin illeszkedése az adrenerg receptorhoz. *A* = a receptor anionos centrumának kapcsolódási pontja; *B* = a receptornak az a része, ahová az aromás gyűrű van der Waals-erőkkel kötődik; *M* = a receptornak az a része, amely kelátképzés (Mg ?) közben kapcsolódik a farmakon 3-as helyzetű fenolos hidroxiljához; *P* = a receptornak az a része, amely a fenolos hidroxilhoz kapcsolódik. A Dibenamin részben úgy kapcsolódik az adrenerg receptorhoz, mint az adrenalin, de csak az *A* és *B* pontokon kötődik a receptorhoz. A Dibenamin belső gyűrűzáródás közben etilénimmónium kationt képezve kapcsolódik a receptorhoz.



4. ábra. A fenoxietilamin származékok adrenerg blokkoló hatása

A fenoxi-etilamin típusú β-klóretilamin származékok szintén etilénimmónium gyűrű kialakulása közben fejtik ki hatásukat. Ezeknél azonban a gyűrű pozitív töltése és az aromás gyűrű elméleti középpontja közötti távolság jóval nagyobb, mint a Dibenamin típusú vegyületeknél. Aktivitásuk mégis egyforma. *Belleau* ezt úgy magyarázza, hogy az éteres oxigén játszik ebben döntő szerepet, mégpedig úgy, hogy ez egy $+\delta$ töltésre tesz szert és intramolekuláris kapcsolat révén „belső" tetrahido-1,4-oxazin gyűrű alakul ki, amely már alkalmas arra, hogy az adrenerg receptorhoz kapcsolódjék. Az I. esetben elfogadható, hogy a középütt rajzolt szerkezet alacsonyabb szabadenergiával rendelkezik, mint a bal oldali és extrémitásként a jobb oldali feszülésmentes gyűrűre is gondolni lehet.

Viszont ha már hatásos molekulához jutottunk, akkor a szerkezet és hatás összefüggésének sok egyes eredményét legtöbbször gyümölcsözően lehet a kapott új területre alkalmazni.

A receptorelmélet néhány alapvonása

A gyógyszer- és hatása receptorelméletének tanulmányozása általában azt az érzést váltja ki, hogy a kémiai szerkezet az, amelyik egyedül felelős a farmakológiai hatás kialakulásáért és a legutóbbi időkig tartotta magát az a felfogás, hogy a receptorok merev struktúrájúak és csak a velük adequat farmakon válthat ki megfelelő hatást. Ez az elképzelés is megdőlt, részleteket illetően [1]. Több, mint egy félévszázada tudott, hogy fontos gyógyszerhatások esetében a fizikai tulajdonságok, pl. lipoidoldékonyság, a megoszlási hányados stb. sokkal primérebb szerepet játszanak a farmakológiai hatás kialakulásában, mint a kémiai szerkezet [11]. Ez azt jelenti, hogy amikor a szerkezet és hatás kérdéseit tárgyaljuk, célszerű a vizsgálandó területet 3 részre osztani:

1. Olyan farmakonok esetében, melyeknél nem tételezhető fel valamilyen közös receptor-rendszer, pl. helyiérzéstelenítők, a szerkezet és hatás összefüggéseit célszerű a szubsztituensek elektron tulajdonságainak figyelembevételével vizsgálni és ha lehetséges, akkor a közös fizikai tulajdonságokkal, pl. megoszlási hányadossal rendelkező vegyületeket egy csoportba sorolni, még akkor is, ha a vizsgált sorozat egyetlen vegyületcsaládra terjed ki. Közismert ugyanis, hogy alkil-csoport bevezetése esetén általában négy szénatomig növekszik a hatás, azután rohamosan változik a víz- és lipoidoldékonyság és ebből kifolyólag a megoszlási hányados is, ami a pl. helyiérzéstelenítő hatás alakulását alapvető módon befolyásolja. Ilyen esetekben az a célszerűen követendő eljárás, hogy az alapmolekulának csak egyetlen szubsztituensét változtatjuk egyszerre, az azonos fizikai tulajdonságok alapján csoportba soroljuk a vizsgált vegyületeket és az egy csoportba tartozóknál változtatjuk a molekula másik szubsztituensét, vagy oldalláncát. A későbbiekben egy példa kapcsán látni fogjuk, hogy a szubsztituenseknek az aromás gyűrűre való elektromos befolyásolásával hogyan lehet — legalább is kvalitatíve —, előre megmondani, hogy bekövetkezik-e a várt hatás, vagy sem. Egy másik példa kapcsán pedig a kérdés matematikai kezelését is be fogom vázlatosan mutatni annak demonstrálására, hogy bizonyos paraméterek ismeretében mennyiben lehet a várható farmakológiai hatás nagyságát előre megmondani.

2. Olyan farmakonok esetében, ahol a hatásban természetes hatóanyagok pl. acetil-kolin és hasonlóak játszanak szerepet, ott a receptorral való kapcsolat tanulmányozása adja a legjobb útmutatást.

3. A gyógyszereknek annál a csoportjánál, ahol a receptorelmélet felfogásában csak ún. receptív struktúrákról van szó — mint pl. a plazma, ahová többé-kevésbé specifikusan tudnak a legkülönbözőbb anyagok kötődni anélkül, hogy ez kifejezett farmakológiai hatással járna és ahol nem specifikus receptorokról beszélünk, kizárólag a fizikai tulajdonságok vizsgálata alapján tudunk a bekövetkező hatás mértékére választ adni. Így pl. az általános narkotikumoknál a kémiai szerkezet alapján semmit nem tudunk mondani a szerkezet és hatás összefüggéséről, pl. a geometriai izomérek ebben az esetben teljesen egyformán hatnak, de a megoszlási hányados alakulásának követése meglehetősen jól tájékoztat arról, hogy milyen narkotikus hatás várható a vegyülettől [12]. *Pauling* ezekkel kapcsolatban ugyanis azt tételezi fel, hogy ezek a plazmában és a szövetekben levő vízzel zárványkristályokat alkotnak és ezáltal a szövetek elektromos ellenállása növekszik, ami ezzel egyértelmű: vezetőképességük csökken és ez egyenesen arányos a narkózis mélységével [13].

A molekuláris farmakológia [14] az utolsó 10 évben egyre inkább pontosabb matematikai követését valósította meg a farmakon-receptor kölcsönhatás és az észlelhető farmakológiai hatás vizsgálatának. Ez a kutatási irányzat, melyet *Clark* indított el [15], majd *Ariens* és iskolája [16, 17], valamint *Paton* [18] fejlesztettek és fejlesztenek napjainkban, vezette be a *bennerejlő aktivitás* (intrinsic activity) fogalmát, amely a hatás- és szerkezet kérdésének modern tárgyalásánál rendkívül fontos szerepet játszik.

A farmakon és receptor kölcsönhatás metodikai tárgyalása

A farmakon és receptor kölcsönhatásának első matematikai megfogalmazása *Clark*-tól származik [15]. A dózishatásgörbék elemzése alapján azt találta, hogy ha a hatás-intenzitást a maximális hatás* százalékában és az alkalmazott farmakon koncentrációját aritmetikus skálára vitte fel, hiperbólikus görbéket kapott, ahol növekvő farmakon koncentrációnál a hatás asszimptotikusan maximumot mutatott. *Clark* a farmakon és receptor kölcsönhatás, ill. farmakológiai hatás matematikai összefüggésének az említett görbék alapján való tárgyalásánál a következő premisszákból indult ki:

a) A farmakon és a receptor közötti kapcsolat reverzibilis,

b) A farmakon és a receptor közötti folyamatra a kémiai tömeghatás törvénye érvényes.

c) A farmakológiai technikában kísérletileg mért hatásintenzitás egyenesen arányos a receptorral kapcsolatba lépett farmakonok százalékos arányával: azaz maximális hatás csak akkor észlelhető, ha az összes receptorokat elfoglalták a gyógyszermolekulák a vizsgált szervben.

Ennek matematikai kifejtését *Clark* a következőképpen végezte és leegyszerűsítve így adható vissza:

$$[A]+[R] \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [RA] \qquad (1)$$

$$\frac{[RA]}{r} = \frac{1}{1+\frac{K_A}{[A]}}, \qquad (2)$$

$$\frac{S_A}{S_m} = \alpha \frac{[RA]}{r}, \qquad (3)$$

ahol $[A]$ az alkalmazott A farmakon koncentrációja,
$[R]$ a szabad receptorok koncentrációja,
$[RA]$ a farmakonnal telített receptorok koncentrációja,
r a receptorok teljes száma,
K_A az A farmakon disszociációs állandója,
S_A/S_m az A farmakon bizonyos dózisa által indukált inger numerikus értéke,
S_m az illető vizsgált szövetből kiváltható legnagyobb inger,
S_A az illető vizsgált szövetből az alkalmazott adaggal kiváltott inger,
α arányossági tényező, bennerejlő aktivitás.

Az említett 3 premissza alapján matematikailag igazolható (részleteket kénytelen vagyok mellőzni), hogy az $[RA]$-ra kifejtett (2) vagy(3), egyenlet hiperbolát jelent. Ha az $[RA]$ értéket a dózis logaritmusaként vesszük fel, akkor a közismert „S" alakú dózis-hatásgörbéket kapjuk. *Clark* tehát azt tételezte fel, hogy effektus intenzitása, melyet a farmakonnal érünk el, százalékosan arányos a farmakonreceptor komplex koncentrációjával. Eszerint tehát a farmakon hatása *egyetlen* anyag-konstanstól függene, nevezetesen a receptorhoz való affinitás mértékétől. A *Clark*-féle elmélet nem bizonyult általános érvényűnek a kísérleti tapasztalatok alapján és ezért alkalmazhatósága csak korlátozott maradhatott.

Különösen homológ sorozatba tartozó kvaternér vegyületek szerkezet és hatás összefüggésének vizsgálatánál mutatkoztak nehézségek [16]. Egyes vegyületei a sorozatnak ugyanis maximális hatást mutattak, mások közepeset, de voltak a sorozatban olyanok, amelyek önmagukban hatástalanoknak bizonyultak, de az ugyanazon sorozaton belüli, magas aktivitású tagoknak antagonistái voltak. Tehát az a helyzet állt elő egy homológ sorozaton belül, hogy egyes vegyületeknél hiányzott az önmagukban való hatás, de antagonisztikus tulajdonságuk miatt mégis jelentős affinitással rendelkeztek ugyanahhoz a receptorhoz.

A bennerejlő aktivitás

Ariens és *Stephenson* [19, 20,21] csaknem egyidőben módosították a *Clark*-féle elméletet és ennek két főnehézségét igyekeztek kiküszöbölni, nevezetesen azt, hogy

a) az aktív és a kevésbé aktív vegyületek csak az affinitási konstansukban különböznének egymástól,

b) át kellett hidalni azt a nehézséget a *Clark*-féle elméletben, hogy a maximális hatáshoz az összes receptornak kapcsolatban kell lennie a farmakon molekulákkal.

Ariensnek és *Stephensonnak* sikerült a *Clark*-féle elmélet hiányosságait kiküszöbölni és érvényességi határát bővíteni. Főbb megállapításaik a következők:

a) a maximális hatáshoz nem szükséges az összes receptorok telítése a farmakonnal és egy biológiai objektum válasza a farmakon hatására nem azonos az elfoglalt receptorok százalékos arányszámával. Ugyanolyan számú receptor elfoglalásával a kapott effektus intenzitása különböző farmakonok esetében különböző.

b) A farmakonok ezenkívül még azzal a képességükkel is kitűnnek, hogy látszólagos hatástalanságuk ellenére maximális képességgel rendelkeznek ugyanazzal a receptorral való kapcsolat kialakítására és így antagonista hatás kifejtésére. A gyógyszermolekuláknak ezt a különböző képességét *Stephenson* „hatásosság" (efficacy), *Ariens* „bennerejlő aktivitás" (intrinsic activity) kifejezéssel érzékelteti. A tudományos köztudatban az *Ariens*-féle kifejezés terjedt el. Ennek volt szimbóluma a (3) egyenletben az α-érték. Egy farmakológiai effektus intenzitása mai értelmezésben tehát az alkalmazott farmakon dózisától a farmakonnal kapcsolatba kerül receptorok számától, valamint a farmakon, „bennerejlő aktivitásától" függ, előbbit viszont a farmakon affinitási konstansa határozza meg.

A bennerejlő aktivitás alapján lehet a módosított receptorelmélet alapján a vegyületeket a receptorhoz való affinitásuk szerint osztályozni [17].

Az agonisták olyan farmakonok, melyek egy bizonyos irányú határozott hatással rendelkeznek,

* Egy adott szerven a farmakon adagjának növelésével a hatás csak egy bizonyos határértékig nő, a dózis további növelésével az eddiginél nagyobb válaszreakciót nem kaphatunk.

ilyenek az acetilkolin, hisztamin, szerotonin stb. A *parciális agonisták* viszont egyedül alkalmazva csekély hatást mutatnak, de egy antagonistával együtt alkalmazva ennek hatását csökkentik. Ilyen pl. a pilokarpin. Az *antagonistáknak* gyakorlatilag nincsen receptort aktiváló hatásuk, de a receptorral kapcsolódva az agonisták hatását lecsökkentik. Így pl. az acetil-kolinnak antagonistája az atropin.

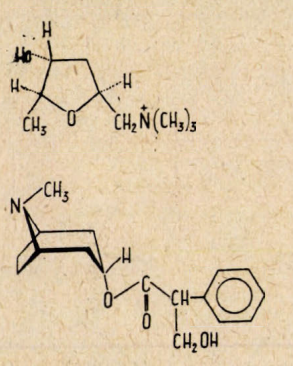
Ariens és *Stephenson* elméletüket matematikailag relatív könnyen érthető formába vitték, mely egyébként azonos a biokémikusok általa régen ismert *Michaelis—Menton* egyenlettel [22]. A bennerejlő aktivitás relatív érték és mindig arra az E_{max} értékre kell vonatkoztatni, amely az illető receptorra nézve a legaktívabb farmakon hatása és aminek nagyságát önkényesen 1-nek vesszük. A valódi aktivitás értékei tehát 1 és 0 között vannak s az utóbbi esetben nincsen hatás. A bennerejlő aktivitást úgy kapjuk meg, ha a receptorból, ill. a vizsgált szövetből kiváltható maximális hatás mértékét osztjuk a vizsgált farmakonnal kiváltható maximális hatás értékével. Az affinitásnak az $1/K_A$ értéknek viszont a fenti definíciók értelmében lehet abszolút értékeket is adni. Erre vezette be *Ariens* pD_2 kifejezést, amely az 50%-os effektus eléréséhez szükséges farmakonkoncentráció negatív logaritmusa.

Az *Ariens*-féle elméleteknek és a segítségükkel felírható dózis-hatásgörbék értékelési elvének igen nagy az elméleti és a gyakorlati jelentősége és ismeretük a rendszerint homológ sorozatokkal dolgozó gyógyszerkémikusok számára is igen fontos. A bennerejlő aktivitással és az affinitással ugyanis — mai tudásunk szerint —, egyértelműleg lehet egy receptorra vonatkoztatva valamely farmakon hatásosságát definiálni. Az *Ariens*-féle elméletet a kísérletek igen széles körében a legkülönfélébb esetekben is igazolták.

Affinitás és bennerejlő aktivitás

Úgy gondolom, hogy az affinitás és bennerejlő aktivitás fogalmaknak az éles elválasztása indokolt, hiszen ez utóbbi új kifejezés a gyógyszerkutatásban, ezért példával illusztrálom (5. ábra).

A muszkarin és az atropin szerkezeti adottságaik miatt a legnagyobb affinitást mutatják a kolinerg receptorhoz. A muszkarin a legerősebb paraszimpatikus igazgató hatást tudja a véglemezen kiváltani és ezt szinte specifikusan, maximális affinitással az atropint gátolni képes. Ugyanakkor az atropin önmagában gyakorlatilag nem izgatja a paraszimpatikus végkészüléket, azaz bennerejlő aktivitása gyakorlatilag nulla. A TMA szerkezeti okok miatt nem mutat nagy affinitást a kolinerg receptorhoz, hiszen sok más kvaternér só is kifejthet kolinergizagató hatást, de mivel affinitása kicsiny a kolinerg receptorhoz, relatív nagy dózisokat kell belőle alkalmazni, ugyanakkor ezekben a dózisokban maximálisan izgatja a kolinerg végkészüléket. Lényegében tehát a bennerejlő aktivitás a vegyület agonista képességének a mértéke. Általában a molekulán belül más- és más csoport felelős az affinitásért, ill. a bennerejlő aktivitásért. Így pl. a muszkarinban az affinitás szempontjából az egész tetrahidro-furán váz fontos, míg a kvaterner csoport a bennerejlő aktivitás miatt jelentős. A bennerejlő aktivitást a dózis-hatásgörbék alapján határozzák meg az elmondott módon. Ismerete a gyógyszerkémikus számára is fontos, mert a dózishatásgörbék felírása, illetve matematikai kiértékelése kapcsán más paraméterek, pl. pD_2, vagy pA_2 is megváltoznak. Ha ez ugrásszerű, akkor a bennerejlő aktivitásban is hirtelen változás következik be, amiből a hatás megszűnésére, az α-értéknek 0-ra való esésére lehet következtetni, sok esetben pedig az eredetileg agonista vegyületnek antagonistára való válására. Két példán szeretném bemutatni, hogyan alakul át egy-egy agonista hatástalan vegyületen keresztül antagonistává és közben hogyan változik a bennerejlő aktivitás. Előre szeretném bocsátani, hogy ezek demonstrációs példák és nem minden esetben ilyen nagy a módszer teljesítőképessége.



5. ábra. Affinitás és bennerejlő aktivitás

Muszkarin. Affinitás: nagy. Bennerejlő aktivitás: nagy. $N^+(CH_3)_4$. Affinitás: kicsi. Bennerejlő aktivitás: nagy. *TMA. Atropin.* Affinitás: nagy. Bennerejlő aktivitás: elenyészően kicsi.

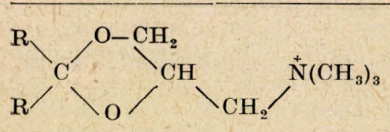
Az 1. táblázatban látható, hogy a kvaterner 1,3-dioxolán-származékok első tagjai igen erős kolinergizgatók. Valódi aktivitásuk = 1. A dózishatásgörbék tanulmányozása viszont azt mutatja, hogy a sorozatnál a pD_2-érték hirtelen megszűnik és ekkor a bennerejlő aktivitás 0-ra zuhan és ezek a vegyületek már nem is mutatnak kolinergizgató hatást. A további tagoknál pedig antagonista tulajdonság lép fel a sorozat első tagjaival szemben. Ugyanez a helyzet az ábra alsó részén látható Sympathol származékoknál is.

Sajnálatos, hogy nálunk még farmakológus körökben sem élnek eléggé a dózis-hatásgörbék elméleti értelmezésével, pedig igen nagy lehetőségeket nyújt a rendszerint vegyületsorozatokkal dolgozó gyógyszerkémikusok és farmakológusok részére azzal, hogy a dózis-hatásgörbék matematikai értelmezésével előrelátókká váljanak munkájukban. A szükre szabott keretek miatt inkább csak utalni tudtam a gyógyszerkutatásnak erre az új irányzatára, a szerkezet és hatás összefüggése tanulmányozásának erre a korszerű módszerére és el kellett tekintenem az idevonatkozó matematikai apparátusnak még megközelítő tárgyalásától is.

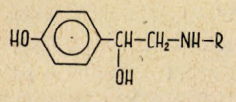
A szerkezet és hatás mai koncepciójának megértéséhez, azt gondolom, helyesebb néhány konkrét példán bemutatni, hogy különböző kutatócsoportok mily módon igyekeznek ezen a téren általános és részletes következtetésekre jutni és felhasználni.

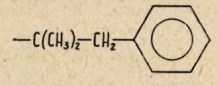
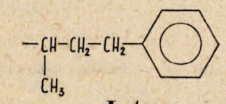
1. táblázat

Agonista átalakulása szubsztituens változtatásával antagonistává



R	Farmakológiai hatások patkánybélen (Paraszimpatikus receptor)		
	α	pD_2	pA_2
H	1	5,3	—
CH_3	1	4,3	—
C_2H_5	0,5	4,5	—
C_3H_7—*i*	0	—	4,4
C_3H_7	0	—	6,2
C_4H_9	0	—	6,9
C_6H_5	0	—	7,1



	α-szimpatikus hatások patkány vas deferensen (Szimpatikus receptor)		
	α	pD_2	pA_2
H	1	4,6	
CH_3	1	4,1	
C_3H_7	0,5	3,0	
C_4H_9	—		< 2,0
C_3H_7—*i*	0,2		2,5
	0	—	5,6
	0	—	5,6

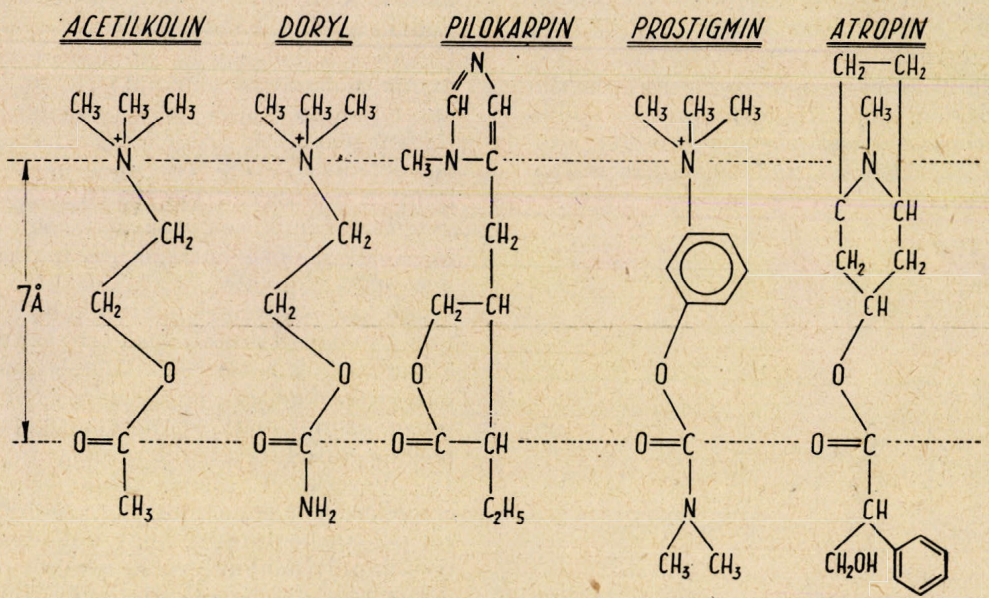
Interprosztétikus távolság fogalma és jelentősége

Az egyik legegyszerűbb, általános érvényűnek bizonyult szerkezet-hatás összefüggés felismerése *Pfeiffer* nevéhez fűződik [23], aki arra a megállapításra jutott, hogy a kolinergizgatók és bénítók esetében, tehát a farmakonoknak egy igen nagy és fontos csoportjában, a N és a ketonos O között 7 Å távolság az a közös szerkezeti elem, mely a kolinerg receptorhoz, illetve a kolineszterázhoz való kapcsolódást biztosítja (6. ábra) és ez a kémiai struktúra a kolinerg hatás szerkezeti feltétele. Ez egyébként a kolinerg receptor szerkezetére vonatkozó jelenlegi ismereteinkkel (a receptorfehérje aminosav-szekvenciája, foszfátészterekkel történő enzimblokkolás stb.) is teljes összhangban van [24].

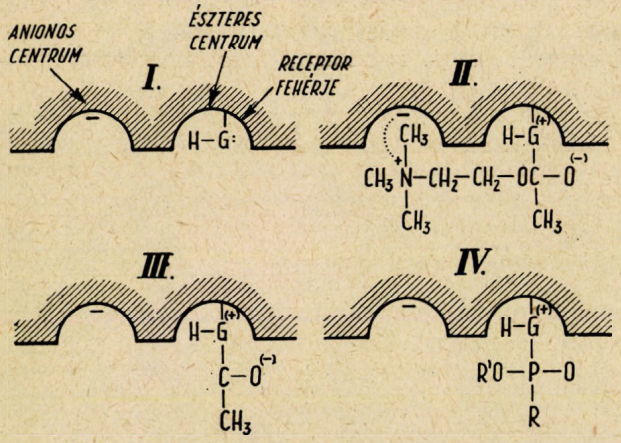
Az antagonista hatás, a paraszimpatikus bénító hatás oka pedig abban rejlik, hogy az ilyen hatású farmakonokban a nitrogén „esernyő-szerkezetben" foglalva helyet lehetetlenné teszi a kolinergizgatókban levő kisebb térfogatú amino-, ill. ammóniumcsoportok hozzáférését a kolinerg receptor, illetve kolineszteráz anionos centrumához. Ennek a gondolatnak köszönhető a kolineszterázbénító foszfátészterek ellen hatásos PAM-típusú antagonisták felfedezése is [25], ami nemcsak a receptorelmélet egyik nagy gyakorlati eredménye és teljesítőképességének szerény, de mindenesetre előremutató mértéke, hanem a hatás- és szerkezet modern értelmezésének gyakorlati alkalmazására is kitűnő példa.

Lényege ennek az, hogy az acetilezett enzim mikroszekundumok alatt hidrolizálódik a vízzel, míg a foszforilezett enzim csak rendkívül lassan. Ebben rejlik a foszfátészterek rendkívüli mérgessége (7., ill. 8. ábra).

A víznél erősebb nukleofil tulajdonságú hidroxilamin már elég gyorsan hidrolizálja az acilezett enzimet, de piridinvázra felépített hidroxilamin analógok, hidroxámsavak, aldoximok már kitűnő antagonisták [26], de a kvanterner piridin-aldoxim (PAM) már teljesen kielégítő antidótum, mert ennél a piridinium-csoport az észteres centrumában blokkolt enzimnek most szabad, anionos centrumához kapcsolódva fixálódik és a hidroxámsavrész nukleofil támadást intéz a P-atom ellen, mire felszabadul az újra aktív enzim. Ezen gondolatme-

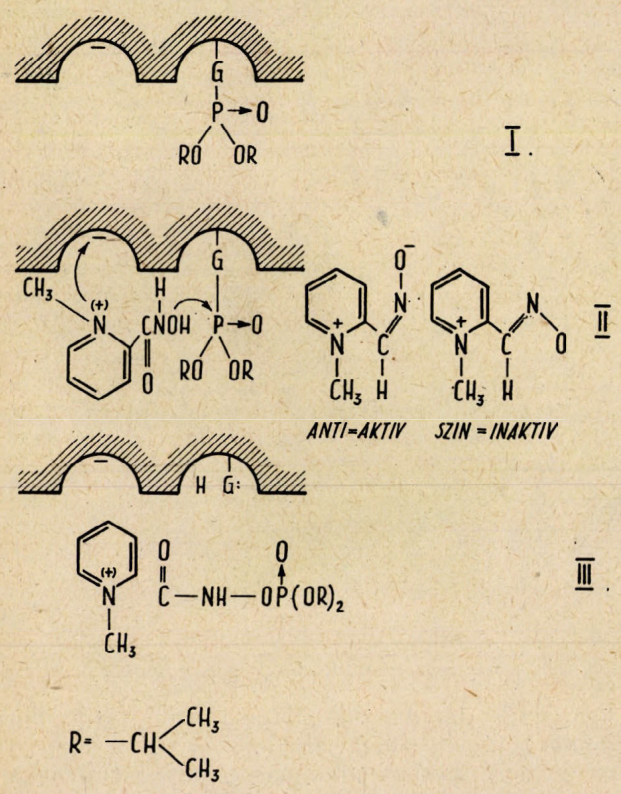


6. ábra. Kolinergizgatók és a kolinergbénító atropin közös szerkezeti vonása



7. ábra. A kolineszteráz, ill. a kolinerg receptor működése, ill. blokkolása

Az *I* az aktív centrum vázlatát jelenti. Az anionos és az észteres centrumok között 7 Å a távolság. Az észteres centrum pozitív töltése az itt helyet foglaló hisztidin imidazol gyűrűjének (angolul glyoxaline) nitrogénjétől származik, *II* azt a pillanatot mutatja, amikor az acetilkolin pozitív töltésű kationfeje bekapcsolódik a negatív töltésű anionos centrumba, az észteres centrum pedig az acetilkolin észter-csoportjában történő polározódás miatt kialakult negatív centrumot húzza magához. *III* azt a pillanatot mutatja, amikor a hidrolízis megtörtént, a kolin a környezetbe diffundált, de az acetilcsoport mikroszekundumokra még a receptor észteres centrumában van kapcsolódva. A *IV* ugyanezt az esetet mutatja be, de az aktív centrum nem acetil-, hanem foszfátgyökkel van acilezve, ami sokkal lassabban szakad le az aktív centrumról.



8. ábra. Foszfátészterrel blokkolt kolineszteráz reaktiválása PAM-mal

I. Az észteres centrumában foszforilezett enzimet mutatja. *II.* azt a pillanatot ábrázolja, amikor a reaktiváló farmakon kvaterner nitrogénje az észteres centrumában még blokkolt enzim szabad anionos centrumához kapcsolódva fixálódik az enzim aktív centrumán és közben a hidroxámsav komponens nukleofil támadást intéz a P-atom ellen. *III.* a reaktiválódott enzimet mutatja be, valamint a hidrolízis során keletkezett foszforilezett reaktivátort.

net alapján fedezték fel újabban az izonitrozó vegyületek enzim-reaktiváló hatását is [27].

Az utóbbi években néhány törekvés történt arra vonatkozóan, hogy a biológiai hatás várható mértékét vegyületsorozatok esetében matematikai eszközökkel előre meg lehessen állapítani néhány elkészített vegyület farmakológiai adatának ismeretében, vagy a hatást fizikai-kémiai tulajdonságokkal kapcsolatba hozva a hatás mértékére kvalitatív, újabban pedig kvantitatív adatokat tudjunk szolgáltatni.

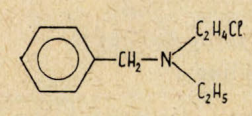
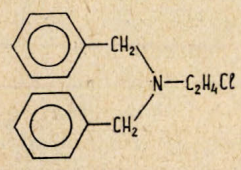
A szerkezet és hatás összefüggésének elektronelméleti értelmezése

Az aromás gyűrűn levő szubsztituensnek farmakológiai hatást befolyásoló jellegét nagyobb vegyületsorozat esetében *Belleau* vizsgálta [28]. *Belleau* abból indult ki, hogy az adrenerg farmakonok az adrenerg receptorhoz részben a N-en, részben az aromás, katechol-gyűrűn keresztül, van der Waals-erőkkel kapcsolódnak (vö. a 3. ábrával). Közismert, hogy a Dibenamin és hozzá hasonló szerkezetű β-klór-etilaminok az adrenalin antagonistái [29]. *Belleau* feltételezte, hogy a Dibenamin az adrenalin helyét az adrenerg receptorban azonos elv szerint foglalja el, mint a katecholaminok, mégpedig úgy, hogy a β-klóretilamin a szervezetben ciklikus etilén-ammónium csoporttá alakul, és így kapcsolódik a receptor anionos centrumához.

Belleau szerint a Dibenamin típusú vegyületeknél az aromás gyűrűn elhelyezkedő szubsztituens jellege nemcsak az aromás gyűrű van der Waals-kapcsolatát befolyásolja a receptorral, hanem az anionos góchoz való kapcsolatot is és így a szubsztituens jellegéből következtetni lehet a várható hatásra. *Belleau* magyarázata erre meglehetősen komplikált, de mivel iránytmutató lehet gyakorlati gyógyszerkutatási szempontból, szeretném röviden bemutatni. Abból indul ki, hogy a katecholgyűrű normál szubsztrátja a receptornak és a receptornak az aromás gyűrűvel való kapcsolatának erőssége attól függően kisebb vagy nagyobb, hogy ez utóbbinak az elektronsűrűsége hogyan változik. A katecholamin típusú vegyületekben a két fenolos OH erős $+E$-effektusa magyarázza az aromás gyűrű nagyobb elektronsűrűségét és a receptorral való erős kapcsolatot. A Dibenamin-típusú vegyületek területén ebből következőleg általános érvényű lehet, hogy mindazok a szubsztituensek, melyek $+E$, vagy $+I$ effektust mutatnak, az alapmolekula hatásának megtartását segíthetik elő, feltételezve, hogy egyéb faktorok változatlanok. Másrészről $-I$ effektussal rendelkező szubsztituensek az aromás gyűrűt mintegy dezaktiválják és az adrenergblokkoló hatás csökkenhet vagy el is maradhat. A 2. táblázat két ilyen sorozatot mutat be és látható, hogy a várt és az észlelt hatások elég jó kvalitatív egyezést mutatnak. A legjobb egyezés tapasztalható a 2-es szubsztitúció esetében, hiszen itt a *P* és *H* receptor gócokkal (l. a 3. ábrát) a szubsztituens nem kerül interferenciába, míg a 3-as, de különösen a 4-es helyen ez sokkal inkább fennáll. Pl. egy Cl-szubsztituens a fenil-gyűrű elektronfelhőjét erősen maga felé húzza a H-atomhoz képest, így a gyűrű elektronsűrűsége csökken, ez a közismert $-I$ effektus. Viszont CH_3-bevitele esetén a helyzet fordított lesz a CH_3-csoport elektrontaszító hatása folytán. A Cl-szubsztituensnél

2. táblázat

Dibenamin-analógoknál a gyűrűn levő szubsztituens befolyása az adrenergblokkoló hatásra

Vegyület	A szubsztituens jellege	Várt hatás	Észlelt hatás
	2 CH_3	$+I$	aktív	aktív
	2 OCH_3	$+E \gg -I$	aktív	aktív
	4 OCH_3	$+E \gg -I$	aktív	inaktív
	3 CF_3	$-I$	aktív	aktív
	3 Cl	$-I > +E$	aktív	aktív
	4 C_2H_5	$+I$	inaktív	inaktív
	4 Cl	$-I > +E$	inaktív	min. akt.
	3,4 $(OCH_3)_2$	$+E, +E$	min. akt.	min. akt.
	3,4 (OCH_2O)	$+E, +E$	aktív	min. akt.
 Helyettesítés csak az egyik gyűrűben	2 OCH_3	$+E$	aktív	aktív
	3 CF_3	$-I$	aktív	kis. akt.
	3 I	$-I, +E$	aktív	aktív
	4 CH_3	$+I$	aktív	aktív
	3,4 $(OCH_3)_2$	$+E, +E$	aktív	aktív
	3,4 (OCH_2O)	$+E, +E$	aktív	kis akt.
Helyettesítés mindkét gyűrűben	2 CH_3	$+I$	aktív	aktív
	3 CH_3	$+I$	aktív	aktív
	3 CF_3	$-I$	aktív	csekély akt.
	3 Cl	$-I > +E$	aktív	csekély akt.
	4 CH_3	$+I$	aktív	aktív
	4 C_2H_5	$+I$	inaktív	inaktív
	4 OCH_3	$+E \gg -I$	aktív	aktív
	2,4 Cl	$-I, -I$	inaktív	inaktív
	3,4 Cl	$-I, -I$	inaktív	inaktív

(nem hiába szeretik gyakorlati tapasztalatok alapján a gyógyszerkémikusok alkalmazni) azonban egy konjugációs kölcsönhatás ($+E$ effektus) is jelentkezik: a klóratom külső elektronhéján ugyanis 3 kötetlen elektronpár foglal helyet és ezek konjugációba lépnek az aromás gyűrű π-elektronrendszerével. E két ellentétes hatás részben kiegyenlíti egymást, de gyakorlatban azt tapasztaljuk, hogy a gyűrű elektronsűrűsége nagyobb mértékben növekszik, mint amilyen mértékben a konjugációs kölcsönhatás folytán növekszik, tehát: $> + E$. Hangsúlyozni szeretném, hogy ez az interpretáció igen leegyszerűsített, inkább csak demonstrálását szolgálja annak, hogy a receptorelmélet és a szerkezet-hatás összefüggés fizikai-kémiai tartalmának vizsgálata, a modern organikus kémia vívmányainak alkalmazásával gyakorlati gyógyszerkutatásra alkalmas és közel van az az idő, amikor elméleti meggondolások alapján lehet a gyógyszerkémikusnak tervezni az előállítandó vegyületeket és nem a lehető legtöbb vegyület farmakológiai vizsgálata fog okvetlenül a legjobb és legnagyobb aktivitású gyógyszerhez vezetni.

IRODALOM

[1] *Nádor K.:* Referátum a Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkonferenciáján, Sopron, 1965. (megjelenés alatt).

[2] *Nádor K.:* Magyar Tudományos Akadémia Orvosi Tud. Oszt. Közl. *8*, 187 (1957).

[3] *Burgen, A. S. V.:* J. Pharm. Pharmacol. *18*, 137 (1966).
[4] *Oswald, A.:* Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung, Bornträger Verlag, Berlin, 1924.
[5] *Göurley, D. R. H.:* Fortschr. d. Arzneimittelforsch. (Editor E. Jucker), *7*, 11 (1964), Birkhäuser Verlag Basel, 1964.
[6] *Ariens, E. J.—van Rossum, J. M.—Simonis, A. M.:* Arzneim. — Forsch. *6*, 282, 611 és 737 (1956).
[7] *Gill, E. W.:* Progr. Med. Chem. *4*, 52 (1965) (Editors: V. P. Ellis és G. B. West), Butterworths, London, 1965.
[8] *Nádor K.:* Szintétikus gyógyszerek utáni kutatások módszerei, Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest, 1952. — F. W. Schueler: Chemobiodynamics and Drug Design, Mc Vraw — Hill Co., New York, 1960.
[9] *Harper, N. J.—Simmonds, A. B.:* Advances in Drug Research, Vol. 3. Academic Press, London, 1966.
[10] *Smith, H. J.—Williams, H.:* J. Pharm. Pharmacol. *17*, 529 (1965).
[11] *Burger, A.:* Medicinal Chemistry, 2nd Ed., p. 46. Interscience Publishers Inc, New York, 1960.
[12] *Ferguson, J.:* Proc. Roy. Soc. (London) *B 127*, 387 (1939).
[13] *Pauling, L.:* Science *134*, 15 (1961).
[14] *Ariens, E. J.:* Molecular Pharmacology, Vol. 1—2. Academic Press, New York, 1964.
[15] *Clark, A. J.:* Heffter's Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Erg. Bd. IV. Springer Verlag, Berlin, 1937.
[16] *Ariens, E. J.—Simois, A. M.:* J. Pharm. Pharmacol. *16*, 137, 289 (1964).
[17] *van Rossum, J. M.:* J. pharm, Pharmacol. *15*, 285 (1963).
[18] *Paton, W. D. M.:* Proc. Roy. Soc. *B 153*, 815 (1960); *B 154*, 21 (1961).
[19] *Ariens, E. J.:* Arch. Internat. Pharmacodyn. *99*, 32 (1954).
[20] *Mackay, D.:* J. Pharm. Pharmacol. *18*, 201 (1966).
[21] *Stephenson, R. P.:* Brit. J. Pharmacol. *11*, 379 (1956).
[22] *Michaelis, L.—Menton, M. L.:* Biochem. Zeitschr. *49*, 333 (1913).
[23] *Pfeiffer, C. C.:* Science *107*, 94 (1948).
[24] *Ehrenpreis, S.:* Nature *201*, 887 (1964); Biochim. Biophys. Acta (Amsterdam) *44*, 561. (1960).
[25] *Ellin, R. I.—Wills, J. H.:* J. Pharm. Sci. *53*, 995, 1143 (1964).
[26] *Trappmann, H.:* Mitteil. Deutsch. Pharm. Ges. *36*, 49 (1966).
[27] *Childs, A. F.—Davies, D. R.—Green, A. L.—Rutland, J. P.:* Brit. J. Pharmacol. *10*, 462 (1955).
[28] *Belleau, B.:* Canad, J. Biochem. Physiol. *36*, 731 (1958).
[29] *Nickerson, M.:* Pharm. Rev. *1*, 27 (1949).

РЕЗЮМЕ

Заключающий очерк исследует вопрос с такого угла зрения, что развитие исследования структуры и влияния и в связи с этим развитие физическо-химического содержания связи рецептора и фармакона как помогает планомерное исследование лекарств. Длинно разбирает развитие концепции влияния и структуры, и показывает через примеры два природных действующего средства: ацетилного холина и адреналина, что стерео химия, способено конформациональный анализ как приводит нас к познанию приспособления фармакона к рецептору. Занимается вопросами модельных соединений, и обращает внимание на то, что только в случае со многих сторон доказанной идентичночти можно говорить об одинаковом механизме действия. Излагает основные черты теории рецептора, и ссылается на то, что в случае природных действующих средств исследование связи с рецептором даёт само хорошее указание к исследованию влияния и структуры. В случае других лекарств приводило к цели исследование электронных свойств субституентов и физических свойств (частное разделения, диссоциальный констант, и. т. д.) Излагает математическое изложение по Кларку связи лекарства и рецептора, показывает результаты и недостатки этого. Подробно излагает работу Ариенса и Стефензона, которые значительно содействовали к более изощрённому исследованию связы влияния и структур, вводением понятия настоящей активности. Пояснает примерами значения химического сходства и настоящей активности.

Излагает понятие и значение интерпростетичного расстояния.

На примерах симпатикомиметических веществ показывает электроннотеоретическое толькование связы структуры и действия, и хозную чиему адренергного рецептора.

SUMMARY

This comprehensive review deals with the subject matter from the angle of how progressively modern interpretations of the physicochemical factors influencing structure-activity and pharmaconreceptor relationships promote pioneering drug research. Part I. describes the development of the structure-activity concept and exemplifies on two naturally occurring agents — acetylcholine and adrenaline — the extent to which stereochemistry, particularly conformation analysis, contributes to an understanding of the fit between pharmacon and receotor. In discussing model compounds, the point is stressed that identity of the mechanism of action cannot be regarded as established until proven from several aspects. The receptor theory is outlined, and the suggestion is made that the best guide for studying structure-activity relationships of natural agencies is to study their connection with the receptors. With other drugs, it is advisable to scrutinize the electronic properties of the substituents and to study the physical properties, i. e. the distribution quotient, the dissociation constant, etc. The advantages and limitations of Clark's mathematical exposition of the pharmacon-receptor relationship are set forth. Commented in great detail is the work of Ariens and Stephenson, whose concept of "intrinsic activity" is a great contribution to minute studies of structure-activity relationships. The significance of affinity and intrinsic activity is shown on a number of examples. The important meaning of the notion of interprosthetic distance is discussed.

Helyreigazítás

Lapunk 1966. decemberi számának 663. oldalán közölt könyvismertetésben értelemzavaró sajtóhiba maradt. Az ismertetés első hasábjának utolsó mondata helyesen a következőképpen hangzik:

„Kár, hogy a kritikus állandók és a párolgáshő számításáról szóló rész (255—261 lap) elüt a fejezet többi részétől. Ma már az itt ismertetetteknél pontosabb és jobban használható módszerek is ismeretesek."

Vegyiművek generálelrendezéséről II.

Vegyi ipartelepi morfológia

SOMLÓ GYÖRGY*

Közleményem első részében [1] vegyiművek generálelrendezésének a technológiai termelőüzemekre vonatkozó részét ismertettem. A közlemény befejező részében a vegyiművek elrendezésének általános vonásaival foglalkozom, így a szolgáltató üzemekkel, mint az igazgatási, a szociális, a laboratóriumi, az energiaellátási, az anyagszállító, a karbantartó, raktározási, hulladék-megsemmisítési, szállítási létesítményekkel és a gyártómű kapcsolatával a regionális környezettel. Ismertetem továbbá a KGST Vegyipari és Építőipari Állandó Bizottságainak munkáját vegyiművek elrendezésének kialakításánál.

A szolgáltatások elrendezése

A szolgáltatások azokat az — esetleg összgyártelepi szinten megszervezendő — műszaki és szociális szolgálatokat jelentik, amire a termelőüzemekben és egyéb egységekben a rendeltetésszerű tevékenység fenntartására szükség van. A szolgáltatórendszerek gyakran a gyártelep külső környezetébe kapcsolódnak és így elrendezésükre ez a körülmény is kihat.

Elvileg a termelő-tevékenység szolgáltatásaként fogható fel a gyártelepi igazgatási tevékenység, a dolgozók étkeztetése, a gyártelep tűzvédelme, a személyi közlekedés bejárata, a központi laboratórium is. Ezeket a szolgáltatásokat funkciónként külön-külön épületekben, esetleg több funkciót közös épületbe összevonva a gyártelep egy külön területén, mégpedig a közúti forgalom becsatlakozási pontján levő gyártelep-szélen célszerű elhelyezni. Ezt a területet *igazgatási zónának* szokták nevezni. Az igazgatási zóna szolgáltatási feladatain kívül különösen fel szeretném hívni a figyelmet másik két rendeltetésére, amelynek az építmények elrendezésére és kialakítására jelentős befolyása van: egyrészt a külső ügyfélforgalom és gyári dolgozók forgalmának gyárbiztonsági okokból történő különválasztására, másrészt arra a körülményre hogy ebben a zónában helyezkednek el a jóléti jellegű intézmények is és a külső látogatók elsősorban ebben a zónában fordulnak meg; a zóna célszerű esztétikai kialakítására tehát gondot kell fordítani.

Közbeeső helyet foglal el a szolgáltatások közül a *dolgozók öltözője* és az *üzemi laboratóriumok*. Ezeket egyrészt a termelőüzemek közelében kell elhelyezni (melegüzem esetében az öltözőt a termelőüzemhez fedett és fűtött átjáróval kell kapcsolni vagy össze kell az üzemmel építeni), másrészt az elmélyültebb szellemi tevékenység miatt, illetőleg jóléti jellegüknél fogva e létesítményeknek a praktikusságon kívül, bizonyos esztétikai, pszichológiai és higiéniai feltételeknek kell megfelelniök. Ez például környezetük füvesítésével, nemesebb belső burkolatukkal és belső berendezéseik esztétikusságával elérhető.

Tulajdonképpen szolgáltatásként kell felfogni a technológiai berendezésekkel és pályákkal el nem foglalt üzemközi területek gondozását is. A *parkosítás és a füvesítés* érdemel itt különleges figyelmet, nemcsak azon rendeltetésszerű feladatnál fogva, hogy a talajt megköti és így a porártalmat és az utak elsárosodását meggátolja, hanem esztétikai, egészségügyi, de talán elsősorban a csínra és fegyelemre nevelő általános hatása miatt. A termelő üzemegységet szűkebben körülvevő területsávokon, ahol egyrészt a szerelés gyakori, másrészt a berendezések környezeti ártalma miatt a növényzet kipusztulna, a terület betonozása, kaviccsal vagy bazaltzúzalékkal való felszórása indokolt.

Az ipari jellegű szolgáltatások tulajdonképpen két részből állnak, a szolgáltatást megfelelő használati paraméteren előállító, saját technológiával és berendezéssel rendelkező *üzemekből* és a szolgáltatásokat elosztó *hálózatokból*.

A vegyipari üzemekben különösen a hálózatok nagy jelentőségűek, nagy kiterjedésük és nagy költségük miatt és azért, mert jelentős befolyást gyakorolnak az általános gyári helyszínrajz kialakítására.

Eleve kívánatos az ellátó hálózatok nyomvonalvezetésének és vezetésmódjának (mintakeresztszelvényének) elvi kidolgozása figyelemmel a későbbi bővítésekre is. Itt gyakran van szükség a főgerincvezetékek és tartószerkezeteik terén megelőlegezésre talán nem elsősorban a gazdaságosság, hanem a bővítés alatti folyamatos üzemvitel biztosítására.

A különböző ellátórendszerek nyomvonalát, kölcsönös zavarásukra tekintettel (pl. erősáramú kábelek és híradástechnika) helyes a lehetőség szerint különválasztani.

Különösen a vegyiparra jellemző és Magyarországon általában magasan végzett *anyagvezeték-hálózat* nyomvonalát ajánlatos a földbefektetett víz, csatorna és az erőátviteli kábelrendszertől külön nyomvonalon vezetni, pl. ahogy mi ezt a gyógyszeripari típuscsarnokoknál tesszük: az anyagvezetékek a technológiai blokkok közepén haladnak a tartályparkokon keresztül, a vízellátásra és csatornázásra pedig a csarnoképületek és az utak között közműsávokat hagyunk szabadon. A földalatti vezetékeknek a gyári közutakkal azonos nyomvonalon földbefektetett vezetése feltétlenül kerülendő, e vezeték szükségszerű javításakor és bővítésekor bekövetkező közlekedési korlátozás miatt.

A VEGYTERV-ben a technológiai anyagvezetékek vasszerkezetű csőhídjainak olyan típustervét dolgoztuk ki, hogy a hidak a későbbi bővítéskor

* Vegyiműveket Tervező Vállalat

bekövetkező nagyobb csőterhelésre utólag alá-feszítéssel legyenek alkalmassá tehetők. A cső-hidak utólagos módosítása iránti igény, valamint lehetséges kis helyfoglalásuk indokolja vasszerkezetű kivitelüket a vegyiparban, noha újramázolásuk az üzemnek folyamatos gondot és nagy munkát jelent.

A vegyipari kombinátok területének növekedésével csökken a gravitációs rendszerű vezetékek száma, mert ez egyrészt az esés miatt jelentős földmunkát követel meg, másrészt a fogyasztóknál bekötési nehézségekre vezet és mindinkább terjed a nyomott, tehát fektetési mélységre és esésre érzéketlen recirkulációs rendszerek száma.

A kombinátok növekedésének, de a környezeti ártalmak csökkentésének érdekében is mindjobban terjed a szolgáltató rendszerek és szolgáltató egységek *policentrikus* elhelyezése, tehát letérünk például a vízhálózatban az egységes gyári vízhálózatról és mindinkább egy vagy több üzemi blokkokhoz tartozó saját recirkulációs vízellátást építünk ki, amelynek pótvizét szükséges csak a központi hálózatról ellátni.

A policentrikus *villamosenergia-ellátás* ma már magától értetődő. Ilyenkor kívánatos a gyári villamosenergia-elosztó hálózat feszültségszintjét a nagy motorok tápfeszültségén megválasztani.

Az ellátórendszerek nyomvonalának helyfoglalása jelentősen lazítja a vegyipari üzemek helyszínrajzi elrendezését. Amíg ez a lazítás kisebb a tűztávolságok okozta lazaságnál, nincsen beruházási költségnövelő hatása. Ebben a vonatkozásban megszívlelendő kezdeményezés a KGST Építőipari Állandó Bizottságának a vegyipari gyártelepek elrendezésével foglalkozó f. év szeptemberében Prágában megtartott szimpóziumán előadott azon szovjet javaslat, amely a villamosenergia gyári főelosztó rendszerét nem földbe fektetve, hanem légkábelen viszi éspedig a technológiai anyagvezeték oszlopaira erősített árbocokon, közös nyomvonalon.

A szolgáltató üzemek, a *karbantartó műhelyek, raktárak, erőtelepek, vízlágyítók, szennyvízderítők* tulajdonképpen saját technológiával rendelkező külön termelőegységek, amelyek belső elrendezésével csak olyan értelemben kívánok foglalkozni, hogy a gyártelep technológiai termelőprofiljának bővülésével és kapacitásának növelésével a szolgáltatásokkal szemben támasztott, elsősorban mennyiségi, de minőségi igények is nőnek és így a szolgáltató üzemek belső elrendezését is bizonyos bővítési lehetőségeket is figyelembe véve kell kialakítani. A szolgáltatásokkal szemben támasztott bővítési igény általában kisebb a technológiai termelőképességnek növelésénél, mert a korszerű technológiákat éppen az energiákkal való takarékosság jellemzi. Ugyanakkor a szolgáltató berendezésekben, például a kazánoknál is megfigyelhető ugyanaz a fejlődési tendencia, mint a technológiai berendezésekben; a berendezések teljesítményének növekedése a berendezések méretének növelésével, de alapterületi helyszükségletének megtartásával, vagy csak kisméretű növelésével jár együtt.

Különösen a *kazántelepi* bővítéseknél érezhető előnyösen a hazai energiahordozó struktúra megváltoztatása; mindig mód van széntüzelésű erőtelepek épületein belül a kazánok cseréjére nagyobb teljesítményűekre, ha utóbbiak olaj- vagy gáztüzelésűek. Alaprajzi elrendezésükben azonban kazánházakat is egyirányban továbbfejlesztésre alkalmasan kell elrendezni, éspedig abban az irányban, amelyben újabb kazánok párhuzamos beépítésével a gőzkapacitás növelhető.

A gőzkapacitás növekedésével a nagyobb teljesítményű kazánok nyomása is növekszik, de a kémiai-technológia és a fűtés alacsony nyomású gőzt igényel, ezért mind nagyobb jelentősége lesz az elvételes, illetőleg ellennyomású turbinákkal történő kapcsolt áramtermelésnek.

Nem elrendezési kérdés ugyan, de rá kell mutatnom a *szennyvízkezelés* technológiájának hazai megoldatlanságára. A fejlődés a szennyvizek keletkezési helye melletti decentralizált méregtelenítése és központi kémiai biológiai szennyvízderítő telepek létesítése felé halad.

A szennyvízderítő telepek — kiterjedésüknél fogva és a szükséges műtárgyak jelentős olcsóbbodása miatt, ha meglevő előnyös terepadottságokat használnak ki — rendszerint nem a gyártelep kerítésén belül települnek, hanem különálló egységekként a befogadókhoz közel, elhagyott természetes vízfolyások terepalakulatainak és természetes vízzáró rétegeinek kihasználásával.

Az üzem elrendezésére gyakorolt hatásuknál fogva különösen nagy jelentősége van a *szállítópályáknak* és ezen belül is a vasúti pályáknak. Pályákon tágabb értelemben bármilyen formájú szállításra állandóan igénybe vett és egyéb célra nem, vagy csak kevéssé felhasználható nyomvonal-sávokat kell érteni, így pl. a földalatti közműsávok számára fenntartott területet is.

A szállítópályák elrendezésének két ellentétes szempontot kell kielégíteniök. Az egyik, hogy az üzem egységeinek megközelítését meghatározott és előnyös *rendszer* szerint szolgálják, a másik, hogy rendszerükkel ugyanakkor ne jelentsenek gátat a különböző rendeltetésű és ennek következtében különböző sajátosságú üzemegység elrendezéseknek és bővítésüknek, idecértve az egyes üzemi blokkok méretét is.

Ennek következtében az egyes pályanemeket, pl. gyáron belüli utakat, sem szabad egységesen kezelni, hanem meg kell különböztetni azokat a magisztrális szakaszokat, — minél kevesebbet — amelyek nyomvonalának szigorú lefektetése már az első kiépítésnél szükséges és továbbfolytatásuk a további bővítésre kötöttséget jelent és azokat az utakat, amelyeknél az adott, konkréten meghatározott beruházási feladat igényeit kell csak kielégíteni, az eljövendő bővítéseknél megoldandó kérdések közé sorolva e bővítések másodrendű útjainak csatlakoztatását az első kiépítés másodrendű útjaihoz. A magisztrális, illetőleg másodrendű megkülönböztetés itt nem jelent feltétlenül más útszélességet, vagy más útburkolatot.

Azok a korábbi elképzelések, amelyek — egy kombinát végső kiépítését szem előtt tartva — a nyomvonalas hálózatok rácsát előre meghatározták, sőt létesítették is, a későbbiek során a fejlesztés követelményeihez történő rugalmas alkalmaz-

kodás gátjaivá váltak. Erre vonatkozóan nemcsak hazai tapasztalataink vannak, hanem külföldi tapasztalataink is. Tájékoztatásul szolgáljon a 1. ábra, amelyik egyik kombinátunk helyszínrajzán a pályák elhelyezkedését mutatja be.

Irányelvként szolgáljon, hogy a gyártelepen belül a *vasúti pályákat* a minimálisra kell csökkenteni és semmi körülmények között sem helyes őket a közúti közlekedés főirányát keresztezve kiépíteni.

Az összgyártelepi helyszínrajz szempontjából a telepítés funkcionális zónákra és ezeken belül konkrét feladatú, lehetőleg önálló termelő- vagy szolgáltató rendeltetésű blokkokra osztható és ezen eltérő funkciójú zónák belső elhatárolásait, ezzel a blokkhatárokat a pályák adják. Az eltérő funkcióból következik, hogy az egyes zónákban a különböző nyomvonal-jellegű létesítményeknek más és más feladatot kell ellátniok, ennek következtében más és más elrendezésűek lehetnek. A területen az alábbi legfontosabb zónákat különböztethetjük meg:

— igazgatási zóna,

— szolgáltató létesítmények zónája vagy zónái,

— raktározási létesítmények zónája vagy zónái,

— termelő-zónák (az előző közlemény [1] morfológiai típusai szerint; de azonos típuson belül is a termelő-zónákat blokkokra osztó pályák más-más modulrács mentén vezethetők).

Nem foglalkozom e közleményben a jóléti és lakótelepi zónával, amelyik lényegét tekintve urbanisztikai feladat és a gyárkerítésen kívül helyezkedik el.

A környezetbe kapcsolódás hatása a gyártelepi elrendezésre

A környezeti kapcsolatok rendkívül fontos elemei egy gyár telepítésének és maradandóan korlátozzák vagy teszik lehetővé a gyár további fejlődését. A környezeti kapcsolatokhoz egyaránt tartoznak műszaki kérdések, mint a gyártelepi vasútvonal elhelyezése a gyártelepen belül és az iparvágány bekötése az országos hálózatba; perspektivikus műszaki kérdések, mint a befogadó vizének a sodor irányban tervbe vett perspektivikus hasznosítása például öntözési célra; demográfiai kérdések, mint a munkaerő ellátás a környezetből és annak munkahelyre szállítása; urbanisztikai kérdések, mint a szomszédos település fejlesztési terve, de régió fejlesztési, gazdasági és politikai kérdések is.

E kérdések sokasága közül a gyártelepen belüli elrendezésre gyakorolt különleges jelentőségüknél fogva és műszakilag könnyebb definíciójuk miatt csak a *gyártelep vasúti és közúti kapcsolatával* és a gyárterület alakjával foglalkozom.

Ugyanebben a kérdéskomplexumban térek ki a fogalmilag nem idetartozó, a gyár létesítésekor, illetőleg bővítésekor külső vállalatok által létrehozandó és üzemeltetendő *építési—szerelési bázis* elhelyezésére is.

A gyáron belüli pályaudvar jellegű vasúti létesítményt közvetlenül a gyártelep egyik szélén kell vezetni, mégpedig lehetőleg azon, amelynek irányában egyéb terepadottságok miatt a gyártelep bővítése amúgy sem lenne lehetséges. Valamennyi rendszeres vasúti beszállítást e nyomvonalra kell irányítani, ami azt jelenti, hogy a cseppfolyós termékeket lefejtő berendezéseket és a közvetlenül rámpával csatlakozó raktárakat e pályák mellett kell elhelyezni.

Kívánatos, hogy e fővasútvonalon kívül, a gyárkerítésen belül, semmilyen más vasúti vágány ne legyen, kivéve a nagy gépek esetleges szerelésekor a helyreszállítását végző egyébként gyakorlatilag forgalommentes vágányokat.

A gyártelepnek a közúti bejárattal szembeni túlsó szélén befésülő csonkavágányok még elképzelhetők, amelyek azonban a legutolsó termelőblokkon túl ne haladjanak. Erre abban az esetben van szükség, ha e technológiai részekben nagyvolumenű szilárdanyag gyártás folyik, például műtrágyagyárakban.

E befésülési lehetőség a gyártelep terjeszkedését egy második irányban, tudnillik a közúti bejárattal szemben ugyancsak gátolja. Helyes ha ez is egyúttal természetes határa a gyárterület terjeszkedésének.

E befésülés csak a gyártelepen kívüli vasúti ívekkel lehetséges. Az ívek között kívánatos elhelyezni a gyár építő—szerelő bázisát, mégpedig a telephatár azon részén, ahol a folyó kiépítés az elkövetkező bővítéssel határos, mert az építő-szerelő tevékenységet a termeléstől különálló, azt nem zavaró, de folyamatos tevékenységnek kell tekinteni és kívánatos ugyanerről az építő-szerelő bázisról a következő bővítést is lefolytatni.

A vasúti pályák vonalvezetése egyúttal meghatározza a személyi és közúti forgalom külső kapcsolódási pontját és a gyáron belüli magisztrális személyi és közlekedő pályák irányát is. E csatlakozási pontnak a gyártelepnek a vasúti befésüléssel szemben elhelyezkedő szélén kell lennie és a bejövő közúti és személyi forgalom, a bejövő vasúti forgalommal párhuzamos, de ellentétes irányú legyen.

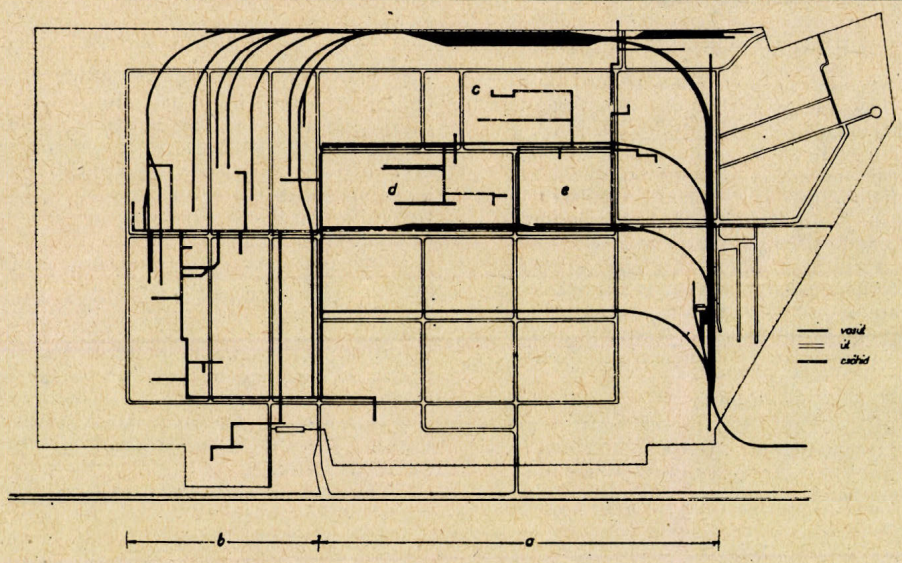
A *gyár területét* végső kiépítésben is lehetőleg derékszögű paralelogramma alakban kell kialakítani olyan formán, hogy végső kiépítésben a kombinátnak szélességi mérete — a személybejáró nézőpontjából nézve — a mélységi méretet haladja meg, de mégse legyen a kombinát területe túlzottan elnyújtott téglalap alakú. Az egymásután következő kiépítések egymásmellé helyezett téglalap alakú területeket jelentsenek, ahol az egyes bővítések mélységmérete nagyobb a szélességméretnél.

Ha az első kiépítésnél a kombinátnak a teljes mélységét igénybe vevő egyik szelete nem építhető ki, úgy a vasúti pálya az első kiépítés telepítésének mértékadóbb kiinduló pontja, mint a közúti bejárat.

Az első kiépítéskor kell lehetőleg a gyári főbejáratot létrehozni, de nem az első kiépítés közepén, hanem azon a szélen, amely a második kiépítéshez csatlakozik. Erről tájékoztat a 2. ábra.

Vegyipari művek elrendezése a KGST munkájában

A szocialista országok vegyiparának nagyarányú fejlesztése hamar felhívta a figyelmet a generálelrendezés helyes megoldásának nagy fontos-



1. ábra. Vegyi kombinát főközlekedő pályáinak elrendezése
a az eredetileg pályákkal ellátott terület; *b* nitrogénmű; *c* petrolkémiai üzem; *d* szakaszos eljárású üzemek; *e* alakrahozó üzemek

ságára, elsősorban a munka- és településvédelem, valamint a beruházási költségek csökkentése érdekében. Első ízben a Kölcsönös Gazdasági Segítség Tánácsának Vegyipari Állandó Bizottsága szentelt szimpóziumot a vegyipari vezérterveknek 1962-ben Moszkvában [2].

A KGST Építésügyi Állandó Bizottsága 1966-ban Prágában újabb szimpóziumot tartott, a Vegyipari Állandó Bizottság szakértőinek közreműködésével „Vegyipari üzemek általános helyszínrajzi megoldásai és a kiválasztott vegyipari üzemek tervezése" tárgykörben. A szimpóziumon három magyar előadás hangzott el.

A prágai szimpózium megállapításai közül a legfontosabb irányelvek a következők voltak:

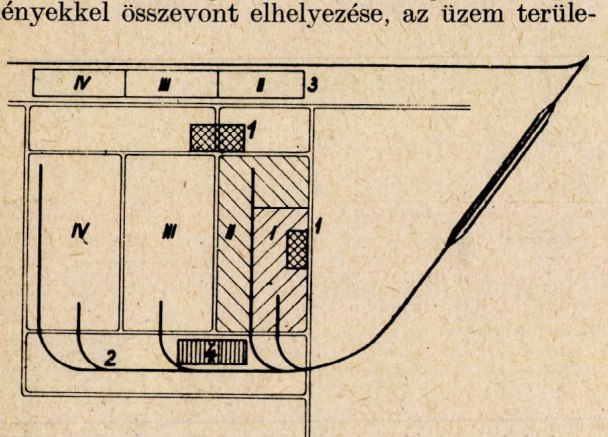
— „az ipari üzemek területének tömbös beépítése, az épülettömbben egy vagy több olyan termelési ág elhelyezése, amelyek általában befejezett technológiai ciklust alkotnak;

— az üzemek területének zónabeosztása, fő termelő üzemi, segédüzemei, raktári és adminisztrációs zónákra;

— a nagy árumozgatással járó üzemágaknak raktárakkal és az egész üzemet kiszolgáló más építményekkel összevont elhelyezése, az üzem területére bevezető vasúti szárnyvonalak számának korlátozása;

— gyári tömbben levő mélyépítési és technológiai hálózatoknak egy közmű-folyosóba való összevonása, ezekhez közös gyámszerkezetek létesítése;

— a vegyipari üzemeket körülvevő légtér tisztaságának védelme, az ipari üzemekben a munkaviszonyok javítása céljából, a szellőztetési költségek csökkentése végett, valamint a vegyipari üzemek telepítéséhez kedvezőbb viszonyok megteremtése és a lakóteleptől elválasztó védő övezet csökkentése céljából".



2. ábra. Kombinát kiépítési lépcsőinek elrendezése
1 gyári főbejárat; *2* vasúti pálya; *3* tűzveszélyes anyagok tároló telepe; *4* építő-szerelő bázis. Római számok: az egyes kiépítési fokozatok időrendben

Generálelrendezés a magyar vegyipari gyakorlatban

Közleményemben összefoglalóan kívántam ismertetni jelenlegi generálelrendezés-tervezési szemléletünket és a koherencia érdekében elhanyagoltam a történelmi fejlődést. 1962. évi közleményünkben [2] már kitértünk a hazai műszaki tervezés kritikájára. Azóta is követtünk el hibákat vegyiművek elrendezésében. Ebben a vonatkozásban pl. az 1. ábrára és a közlemény első részének [1] 16. ábrájára utalok.

Az összefoglaló tárgyalásmód célszerű, tehát leegyszerűsített példákat indokolt. A gyakorlatban a kérdések sokkal bonyolultabban jelentkeznek és a gyártelepi elrendezés nem független a megvalósítás módjától, ütemezésétől, koordinációs nehézségeitől. Gyakorlatilag minden elrendezés a tervezés és a megvalósítás kompromisszumaként jön létre, ahol a megvalósíthatóság a jobban kényszerítő tényező.

A generálelrendezésnek e közleményben leírt összefüggései csak a legutolsó időben váltak világossá. A közlemény első részében a kémiai technológiai morfológia fogalmilag és tartalmilag is új, ezért általánosabb érvényre még nem tarthat igényt.

IRODALOM

[1] *Dr. Somló György:* Magy. Kém. Lapja *22*, 169 (1967).
[2] *Somló—Kováts:* Magy. Kém. Lapja *17*, 433. (1962).

РЕЗЮМЕ

Место вспомогательных цехов на генеральном плане химических заводов, в том числе оформление зоны администрации, озеление территории завода, лаборатории, мастерские, раздевалки, цеха и сети энергетического обслуживания, хранение и перемещение материалов, их транспортные пути особ принимая во внимание характерные для химических заводов материалопроводы и их магистральные эстакады.

Размещение отделений в блоках и объединение блоков в зоны одинакового назначения. Возможности будущего расширения. Связь участка завода с его региональным окружением принимая во внимание организационную роль внешних транспортных путей в размещении заводского участка.

Генеральные планы химических предприятий в работе Совета Экономической Взаимопомощи в области химической промышленности и строительства.

Взаимное влияние проектирования размещения и осуществления капиталовложений.

SUMMARY

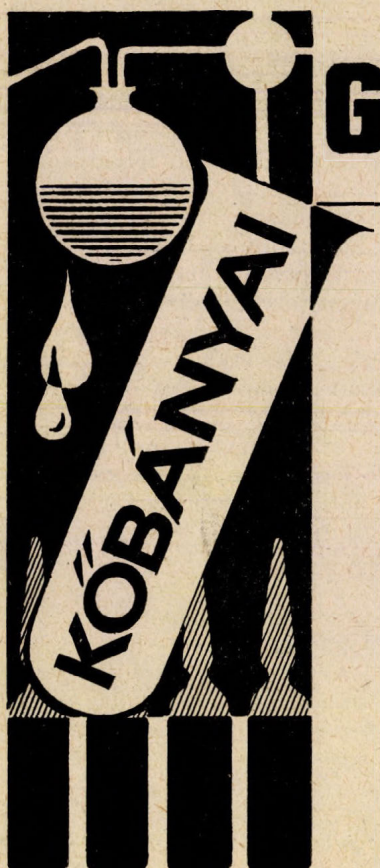
Place of the services in the general lay-out of chemical plants including the development of the administration zone, the landscape-architecture, the laboratories, the workshops, the change rooms, the plants and networks of energy supply, the storage, the material handling and trajectories, with special considerations to piping and pipe mains inherent of chemical plants is treated.

Arrangment of production units in blocks and grouping of blocks into zones of identical functions are also dealt with. Provisions for future extensions are given.

Connections fo the plant site and the regional environment with special regard to the organisational influence of transport routes on the lay-out are described.

Lay-out of chemical plants in the work of the committees for the chemical and the building industries in COMECON.

Lay-out design and realisation interdependence.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTI-
KUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)



Porózus vagy kolloid közegben kötött nedvesség kötési energiájának néhány kérdése*

SEIDL GÁBOR**

Bevezetés

A tanulmány a fázisváltozás mellett lejátszódó transzportfolyamatok egyik kísérőjelenségét tárgyalja, mely egyes esetekben jelentős mértékben befolyásolhatja magát a transzportfolyamatot és egyenleteinek megoldását. A nedvesség szorpciós kötéséről és kötési energiájáról van szó, amely kisebb nedvességtartalmaknál, mint járulékos hő lép fel, növeli a fázisváltozáshoz szükséges hőmennyiséget, ami egyébként nagyobb nedvességtartalmaknál a párolgáshővel vehető azonosnak.

A transzportjelenségek azon fajtáinál, melyekben a nedvesség gőz és folyadék fázisban vesz részt, minden esetben találkozunk a párolgáshővel vagy a párolgáshő és kötési hő összegével. Vegyük ugyanis figyelembe, hogy bármely transzportegyenlet, amely olyan jelenséget ír le, melynek kapcsán fázisváltozás is történik pl. párolgás, szublimáció vagy kondenzáció, deszorpció, adszorpció; minden körülmények között tartalmazza a fázisváltozáshoz szükséges hő kifejezését. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a fázisváltozáshoz szükséges hő csak speciális körülmények között, éspedig a szabad vízfelszín párolgásakor azonos az egyszerű párolgáshővel s az anyag kisebb nedvességtartalmánál attól kisebb-nagyobb mértékben eltér. A későbbiekben közölt néhány diagram és számadat tájékoztatást ad arra vonatkozóan, hogy ez a változás számos esetben nem elhanyagolható és annak figyelembe vétele szükséges. További nehézséget jelent ezenkívül az egyenletek matematikai kezelése szempontjából, hogy a fázisváltozáshoz szükséges hő — ez esetben ismét a párolgási hő és kötési hő összege — nemcsak az anyag nedvességtartalmának függvénye, mint azt fentebb említettük, hanem ezenkívül egyes esetekben a hőmérsékletnek is függvénye lehet. Ismeretes, hogy a párolgáshő magában véve is függ a hőmérséklettől, de ez egyes gyakorlati esetekben figyelmen kívül hagyható. A feldolgozott kísérleti adatok azonban arra mutatnak, mint azt később bemutatjuk, hogy a kötési energia hőmérséklettől való függése egyes anyagokban sokkal erősebb, intenzívebb, mint a párolgáshő hasonló értelmű változása. Így végül is a fázisváltozáshoz szükséges hőt egy $L=f[x, t]$ függvénykapcsolatnak kell felfogni, ellentétben a párolgáshővel, melyet $r=r[t]$ vagy a gyakorlati számításokban egyszerűen egy $r=$ konst. függvénykapcsolat ír le.

* „Phénomènes de transport avec changement de phase dans les milieux poreux et colloïdaux" címmel 1966. április 18—20. között, Párizsban megrendezett nemzetközi konferencián elhangzott és a konferencia nyomtatott anyagában megjelenő előadás.

** Textilipari Kutató Intézet, Budapest

A kötési hő

Ismeretes, hogy kötési hő szempontjából kétféle meghatározást kell megkülönböztetni, éspedig a differenciális és az integrális kötési hőt.

A differenciális kötési hő a fiziko-kémiai definíció értelmében az a hőmennyiség, amely a párolgáshőn felül valamely testben kötött, egységnyi folyadékmennyiség elpárologtatásához szükséges, olyan körülmények között, hogy közben a test nedvességtartalma csak differenciális mértékben változzék.

Integrális kötési hőnek nevezzük a differenciális kötési hőnek nedvességtartalom szerinti integrálját, adott nedvességtartalom-határok között.

Továbbiakban csak a differenciális kötési hő tárgyalására szorítkozunk.

A kötési hő interpretálásánál különböző szerzők gyakran fordulnak ahhoz a megoldáshoz, hogy a kapilláris szorpció kapcsán vezetik le a kötési energia meghatározását. Ez azért történik, mert a kapilláris kötés az egyik legegyszerűbb és analitikailag a legkönnyebben kezelhető kötési forma. A kapilláris szorpciót leíró egyenletek alkalmazásával — az ismert levezetések mellőzésével — a kötési energiára a következő kifejezést nyerjük:

$$q = -RT \ln \varphi, \qquad (1)$$

ahol: q a differenciális kötési energia, kcal/kg,
R gázállandó, kcal/kg, °K,
φ a relatív egyensúlyi gőztenzió.

Az (1) egyenlet egyébként azonos a Polányi-féle adszorpciós potenciál definíció egyenletével is.

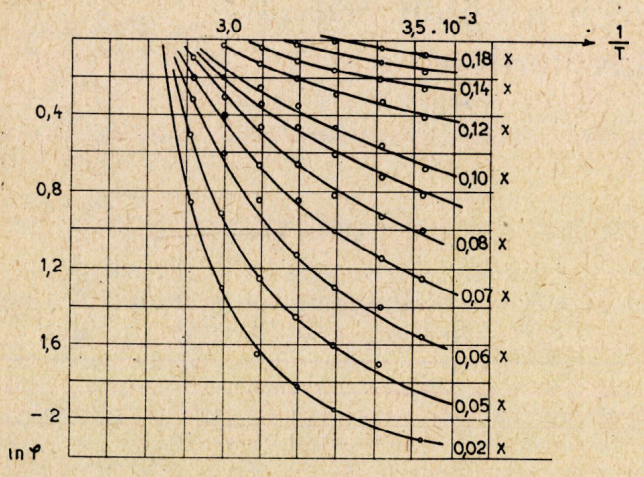
Az (1) kifejezés azonban nem veszi figyelembe, hogy a kapilláris jelenség önmagában, minden kísérőjelenség nélkül nem szokott előfordulni. Még a legegyszerűbb esetben is, pl. egyetlen kapillárisban is a kötés a pórusok vagy kapilláris belső felületén létrejövő felületi adszorpcióval van kombinálva, nem is szólva az esetleges kolloid kötésekről. Így érthető, hogy a fenti (1) összefüggés a gyakorlatban nem található és kísérleti eredményekkel általában nem reprodukálható.

Meg kell említeni azonban, hogy az (1) összefüggés bizonyíthatóan hőmérséklettől független és kizárólag $q=f(x)$ anyagnedvességtől függő függvénykapcsolatot reprezentál. Ezért ideális szorpció elnevezéssel is szokott szerepelni a szakirodalomban.

A Clapeyron-egyenlet alkalmazása a kötési hőre

A reális nedvességkötéseknél jelentkező kötési energia meghatározásához a Clapeyron-egyenlethez nyúlunk vissza.

A Clapeyron-egyenlet alapjában véve és eredeti formájában általános érvényű. Összefüggést



1. ábra. Kenderre vonatkozó izosztérák

állapít meg a fázisváltozáshoz szükséges hőmennyiség, a nyomás és a fajtérfogat-változás között.

A termodinamika alaptörvényei szerint az egymással egyensúlyban levő folyadék- és gőzfázisra fennáll a szabad entrópiák egyenlősége:

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP,$$

következésképpen

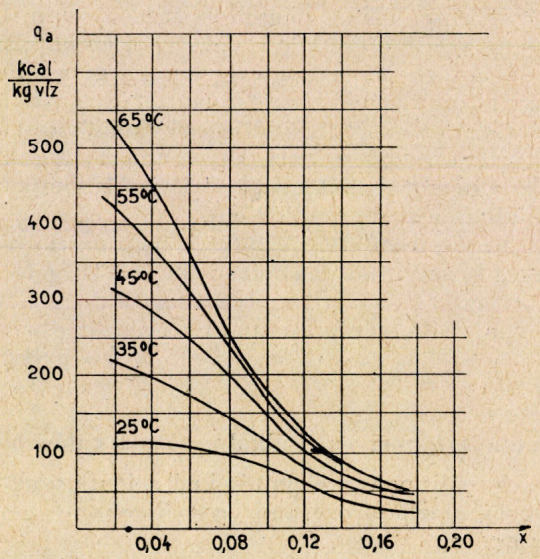
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

Tekintettel arra, hogy az entrópia definíciója alapján $T(S_2 - S_1)$ az a hőmennyiség, mely a rendszer fázisváltozásához szükséges T hőmérsékleten, írhatjuk, hogy

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{1-2}}{T(V_2 - V_1)} \qquad (2)$$

amely az ún. Clapeyron-egyenlet.

Szabad víz és a vele egyensúlyban levő gőz esetében a fázisváltozáshoz szükséges hő a párolgáshő, tehát $L = r$. Szokásos és megengedett egyszerűsítés, hogy a gőz fajtérfogata mellett a folyadék fajtérfogatát elhanyagolhatjuk, mely víz esetében valóban csak elhanyagolható hibát jelent.



2. ábra. A kötési energia (q_a) a nedvességtartalom (x) függvényében, az 1. ábra adataiból kiértékelve

Ekkor a gőzt ideális gáznak feltételezve fennáll a $PV = RT$ egyenlőség, amelyet helyettesítve, a Clapeyron-egyenletre az ismert alakot adja:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r \cdot P}{RT^2} \qquad (3)$$

Ismeretes, hogy a kötött nedvesség egyensúlyi gőznyomása mindig kisebb, mint a szabad vízé ugyanazon a hőmérsékleten. Tételezzük fel, hogy egy bizonyos nedvességtartalom (x) mellett az egyensúlyi gőznyomás a

$$\frac{p'}{P} = \varphi[T]_{x=\text{const}} \qquad (4)$$

függvénykapcsolattal írható le

ahol: p' a kötött nedvesség parciális gőznyomása,

P a szabad víz parciális gőznyomása,

$\varphi[T]$ = relatív gőztenzió, amit x anyagnedvességnél csak a T hőmérséklet függvényének tekintünk.

A $P = \frac{p'}{\varphi[T]}$ egyenletet T szerint deriválva és egyenlővé téve a (3) egyenlettel — a levezetés mellőzésével — a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{\partial p'}{\partial T} = \frac{p'}{RT^2}\left(r + \frac{RT^2}{\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right) \qquad (5)$$

Mint látható, az egyenlet a Clapeyron-egyenlettel azonos felépítésű azzal a különbséggel, hogy a kötött víz gőznyomása szerepel benne, valamint a párolgáshő egy additív taggal növekedett, azaz a latens hő kötött víz esetében két tagból áll, éspedig a szabad párolgáshő és a kötési energia összegéből.

Az (5) egyenlet egyben kimutatja, hogy a Clapeyron-egyenlet milyen feltételezések, ill. változtatások mellett érvényes, kötött víz esetében.

A kötési energiát q_a-val jelölve és az (5) egyenletből kifejezve a következő egyenletet nyerjük:

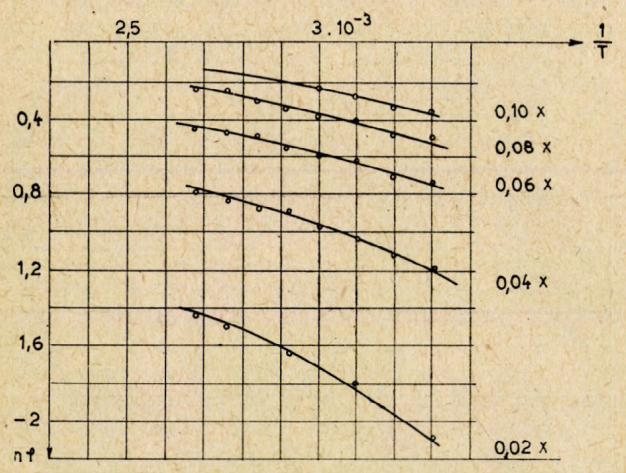
$$q_a = +\frac{RT^2}{\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -R\left[\frac{\partial(\ln \varphi)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_x \qquad (6)$$

Figyelemre méltó a (6) egyenletet az (1) egyenlettel összevetni, amikor is megállapíthatjuk, hogy a (6) differenciális kifejezés csak akkor egyenlő $RT \ln \varphi$-vel, ha az $x = \text{konst.}$ görbék az $\left(\ln \varphi - \frac{1}{T}\right)$ koordinátarendszerben egyenesek és metszik az origót. Ebben az esetben jutnánk az ideális szorpcióhoz és a tiszta kapilláris modelljéhez, ahol a kötési energia független a hőmérséklettől, és egyenlő — $RT \ln \varphi$-vel.

A valóságban ez a helyzet nem áll elő és a mellékelt ábrákon néhány jellegzetes izoszterát mutatunk be a kérdés demonstrálására (1., 2. és 3. ábrák).

Itt kell utalni *Maltry* [1] munkájára, aki a kötési energia hőmérséklettől való erős függését a kötött víz fajhőjének változásával magyarázza.

Más szerzők is kimutatták, hogy a kötött víz, jellemzőiben lényegesen eltér a szabad víztől. Így pl. fajtérfogata, nyomása, fajhője stb. eltér a sza-



3. ábra. Faanyagra vonatkozó izosztérák

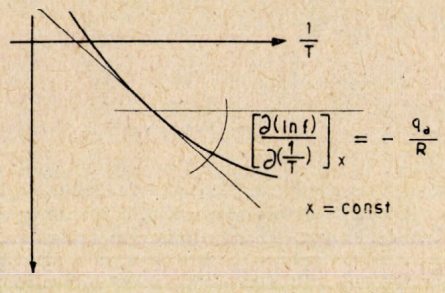
bad vizétől. Pl. egyes esetekben a kötött víz fajhője 0,5—0,8 kcal/kg, °C értékre csökkenhet, míg fajsúlya 1,1—1,3 g/cm³ értékre növekedhet.

A kötési energia meghatározásának módszerei

A következőkben áttekintést adunk néhány módszerről, melyek alkalmasak közvetlenül vagy közvetve a kötési energia meghatározására.

Ezen módszerek közül elsőnek azt említenénk, mellyel a szorpciós izotermákból a fent vázolt levezetés értelmében a kötési energia értéke megkapható. Az ún. szorpciós izotermák, mint ismeretes, azon gőztenziók értékeit szolgáltatják, melyek adott hőmérsékleten az adott anyagnedvességgel egyensúlyt tartanak. Az eljárás tehát abból áll, hogy az izotermák adatait egy $\left(\ln \varphi - \frac{1}{T}\right)$ koordinátarendszerbe transzformáljuk $x = \text{konst.}$ anyagnedvesség, mint paraméter mellett és meghatározzuk ezen görbék differenciálhányadosát a kívánt pontban, ill. a kívánt hőmérsékleten. Így a (6) egyenlet magát a kötési energiát adja (4. ábra).

Meg kell azonban említeni, hogy a transzponálás természetéből folyólag legalább három különböző hőmérsékleten felvett izotermára van szükség, hogy az $\left(\ln \varphi - \frac{1}{T}\right)$ diagramban $x = \text{konst.}$ görbéket lehessen meghúzni és azok iránytangenseit meghatározni. Éppen ezért gyakori, hogy számos izotermára vonatkozó irodalmi adat alkalmatlan kötési energia meghatározására, mert azok csak egy hőmérsékletre vonatkoznak vagy, és ez sajnos



4. ábra. Ln φ változása 1/T függvényében állandó nedvességtartalom (x) mellett. Az anyag izosztérája

elég gyakori, hogy még a hőmérséklet sincs megadva, minek következtében a görbe nemcsak a kötési energia meghatározására alkalmatlan, hanem azok egyéb szárítástechnikai értéke is kétségbe vonható.

Minthogy a fázisváltozáshoz szükséges hő általában reverzibilisen jelentkezik, a nedvesedésnél, adszorpciónál ez a hőmennyiség felszabadul. Ha a nedvesítés folyadékkal történik, akkor a fázisváltozáshoz szükséges hőnek csak a párolgáshőt meghaladó része, vagyis a kötési energiának megfelelő hőmennyiség szabadul fel. Természetszerűleg a nedvesítés folyamán felszabaduló hő az integrális kötési energia a kezdeti és végnedvesség közötti határok között. A differenciális kötési energiát méréssorozatból lehet megállapítani úgy, hogy mindig más és más kezdeti nedvességtartalomról indítjuk a kísérletet.

A mérés, alkalmas módon kialakított kalorimetrikus mérés. Természetesen az igen kis hőmennyiségek miatt, igen pontos mérésekre kell törekedni. Így pl. a kaloriméter megfelelő hőszigetelése — termosz-edény, — a 10^{-3}—10^{-4}°C pontosságú hőmérsékletmérés; a megfelelő előzetes hőmérsékletbeállítás, az alkalmazott anyagok különleges előkezelése stb. döntően befolyásolja a mérés pontosságát.

Teljesen új lehetőségeket biztosít ezen a téren a dielektromos módszer [2] és a nukleáris mágneses rezonancia [3] alapján való mérés.

A dielektromos módszer azon alapszik, hogy minden anyag változó elektromos erőtérbe helyezve bizonyos — komplex dielektromos állandóval: $\varepsilon' + j\varepsilon''$; és — fázisszövegveszteséggel, δ rendelkezik amikor is

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Ezek az értékek különböző tényezőktől függnek, mint:

— a test tulajdonságaitól,
— az elektromos erőtér frekvenciájától,
— a hőmérséklettől.

Állandó hőmérséklet és állandó frekvencia mellett azonban a test tulajdonságaitól és ezen belül pedig csak a nedvességtartalomtól függ, és ennek következtében arra jellemző.

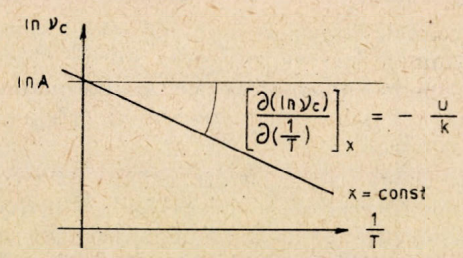
Adott nedvességtartalomnál viszont létezik olyan frekvencia, melynél az abszorpció a legnagyobb és ezt a frekvenciát kritikus frekvenciának, ν_c-nek nevezzük. Megfigyelték továbbá azt is, hogy ez a kritikus frekvencia állandó nedvességtartalomnál is függvénye a hőmérsékletnek és a következő egyenlettel közelíthető:

$$[\nu_c]_{x=\text{konst}} = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \qquad (7)$$

ahol: ν_c kritikus frekvencia, 1/sec,
T absz. hőmérséklet, °K,
k Boltzmann-állandó, erg/°K,
U aktiválási energia, erg.

és

$$A = \frac{1}{2\pi\tau_0} \cdot \frac{\varepsilon^\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}$$



5. ábra. $\ln \nu_c$ változása $1/T$ függvényében állandó nedvességtartalom (x) mellett

ahol: ε_∞ dielektromos állandó igen nagy frekvenciánál,
ε_0 dielektromos állandó kis frekvenciánál,
τ_0 relaxációs idő.

Némi átrendezéssel és $\frac{1}{T}$ szerinti deriválással a következő kifejezést nyerjük:

$$\left[\frac{\partial \ln \nu_c}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_x = -\frac{U}{k} \qquad (8)$$

A (8) kifejezés egyben a (7) függvénynek $\left(\ln \nu_c - \frac{1}{T}\right)$ koordinátarendszerben ábrázolt görbéjének iránytangense (5. ábra) és talán nem szükségtelen felhívni a figyelmet a (6) és a (8) kifejezések analógiájára, mely az U aktiválási és q_a kötési energia arányosságára utal. (Meg kell említeni, hogy $R = L \cdot k$, ahol R az általános gázállandó, L az Avogadro-szám és k a Boltzmann-állandó.) Ez a tény egyébként egyéb fizikai meggondolásokból is ered, ez idő szerint azonban nem rendelkezünk elegendő kísérleti adattal ennek kellő és számszerű igazolására. Minden esetre az ilyen jellegű vizsgálatokból számos adat szolgálhat az adszorpció, és a nedvességkötés mechanizmusának feltárására.

Ugyancsak eredményeket szolgáltat a nedvesség kötésének módjára és a kötés energiájára a nukleáris mágneses rezonancia is.

Egy test ugyanis mágneses erőtérben jellegzetes energiaabszorpciós spektrumot szolgáltat. A spektrum területe elméletileg arányos a rezonanciába kerülő protonok számával. Ennek alapján következtetni lehet a test nedvességtartalmára. Kísérletek alapján (*Zimmermann* és *Lasater* [4], *Sasaki* [5]) kétféle víz mutatható, ki, olyan, amely erősebben és olyan, mely gyengébben van kötve. A relaxációs idők a felvett spektrumok alapján megállapíthatók és ezek annál rövidebbek, minél nagyobbak az erőhatások a kötött atomok között, azaz minél erősebb a kötési energia. A vizsgálat ilyen térre való kiterjesztése meglehetősen új; a szükséges berendezés csak a nagy nukleáris kutatóintézetekben áll rendelkezésre. Ennek következtében az ilyen irányú vizsgálatok lassabban haladnak előre, de eredményeik jelentőségteljesek a nedvességkötés és a kötési energiák alaposabb megismerése szempontjából.

Összefoglaló értékelés

Mint már bevezetésben is említettük, a fázisváltozás mellett lejátszódó transzportfolyamatok szempontjából egyáltalán nem mellékes, sőt igen fontos a fázisváltozáshoz szükséges energiamennyiség és ezen belül a kötési hő ismerete, valamint a nedvességtartalom pontos megállapítása, különösen alacsony nedvességtartalmaknál, ahol a kötési energia igen számottevő lehet.

Éppen ennek következtében a kísérleti metodikát és módszereket is jelentősen befolyásolhatja a kötési energia.

Minden ilyen kísérletnél, valamint matematikai analízisnél gondos mérlegelés tárgyává kell tenni, hogy a szereplő fázisváltozási hő csak párolgáshő-e, vagy pedig a párolgáshő és a kötési energia összege.

Sok esetben maga a kötési energia változtatja meg egy-egy kísérlet vagy mérés eredményeit, és itt példaképpen a Karl—Fischer-féle nedvességmeghatározási módszert kívánom említeni. Előállhat ugyanis olyan eset, különösen igen alacsony nedvességtartalmaknál, hogy a nedvesség adszorpciós kötési energiája nagyobb, mint a szóban forgó jódreakció reakcióenergiája és a nedvességelvonás ennek következtében nem teljes mértékben jön létre. Így a kapott eredmények nem adják a valódi értéket, mint azt több esetben ellenőrző kísérletek kimutatták.

Ugyanúgy az anyagok abszolút száraz súlyának meghatározására alkalmazott 102—105°C-on történő szárítás sem feltétlenül biztosítja a nedvesség maradéktalan eltávolítását. A kötött víznek ugyanis más a forráspontja, mint a szabad víznek és így az nem párolog el szükségszerűen a testből.

A fenti rövid összefoglaló áttekintést kíván nyújtani a fázisváltozás mellett lejátszódó transzportfolyamatok mellékes, de nem lényegtelen kérdéséről, a fázisváltozáshoz szükséges hő és a kötési energia kapcsolatáról, valamint a kötési energia mérésének néhány módszeréről.

Jelölések

L latens hő, kcal/kg
r párolgáshő, kcal/kg
q differenciális kötési hő, kcal/kg
R gázállandó, kcal/kg, °K; erg/mól, °K
φ relatív egyensúlyi gőztenzió
T abszolút hőmérséklet, °K
S entrópia, kcal/°K
V fajtérfogat, m³/kg
P telített gőznyomás, kg/m²
p' kötött nedvesség parciális gőznyomása, kg/m²
ε dielektromos állandó
δ fázisszögveszteség
ν frekvencia, 1/sec
k Boltzmann-állandó, erg/°K
U aktiválási energia, erg
τ_0 relaxációs idő, sec

IRODALOM

[1] *Maltry, W.:* Beitrag zur Thermodynamik der Feuchtigkeitsbindung und zur Anwendung des Mollier i-x Trocknungsdiagramm. „Thermodynamik und Wärmetechnik" II. Kollokvium Drezda 1963.
[2] *Rey, L.:* L'humidité résiduelle des produits lyophilisés. (Liofilizált termékek visszamaradó nedvességtartalma). Aspects théoriques et industriels de la lyophilisation. p. 199. Edition Hermann, Paris. 1964.

[3] *Simatos, D.:* L'eau et les formes de liaison de l'eau dans les produits lyophilisés. (Víz és a víz kötési formái a liofilizált termékekben.) Idem: p. 235.

[4] *Zimmerman, J. R.* et *Lasater, I. A.:* J. Phys. Chem. *62.* p. 1157. (1958).

[5] *Sasaki, M. Kawai, T.* et *Hirai A.:* J. Phys. Soc. Jap. *15,* 1652. (1960).

РЕЗЮМЕ

В статье обсуждаются следующие вопросы:

— Роль теплоты связания в транспортных явлениях, происходящих в пористых или коллоидных средах. Теплота связания принимается, как в отдельных случаях значительная часть теплоты, необходимой для фазовых превращений.

— Действительность уравнения Клапейрона и доказательство его действительности в случае связанной влаги.

— Зависимость энергии связания от температуры, сообщение некоторых относящихся к данному вопросу опытных данных.

— Методы определения энергии связания (исходя из сорбдионных изотерм материала; калориметрический, диэлектрический методы и метод ядерно-магнитного резонанса).

— Влияние энергии связания на результаты отдельных мевтодо испытания.

SUMMARY

In this paper the following problems are investigated:

— the part played by the bonding energy during transport phenomena occuring in porous and colloidal media: it can sometimes constitute an important fraction of the phase change energy;

— the validity of the Clapeyron equation for bound water;

— the dependence of the bonding energy on the temperature (some experimental data are presented);

— The methods for determination of the bonding energy (from the sorption isotherms of the material; the calorimetric method; the dielectric method; the nuclear magnetic resonance method);

— the influence of the bonding energy on the results of certain experimental methods.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

Szempontok laboratóriumaink belső berendezéseinek és azok elrendezésének tervezéséhez

DÁN JÁNOS*

Laboratóriumok berendezése mindenkor a technológustervező hatáskörébe tartozik a belső berendező segítségével, mivel a berendezési tárgyak jelentős hányada a laboratóriumi technológiával szorosan összefügg és egyes esetekben maga a berendezés is műszerként szerepel, illetve szorosan vett technológiai feladatot lát el (pl. kromatográfiás asztalok, elektrolizáló asztal stb.). A berendezést a technológiával célszerű szorosan együtt tervezni, mert a nem így tervezett berendezések a technológia követelményeit nem elégítik ki tökéletesen és öncélú kialakítást eredményeznek [10].

A belső berendezés a tervezésnél számbajöhető legkisebb egységesíthető egység, mivel a laboratórium különféle eszközeinek, műszereinek méretegységesítése sem méretben, sem típusban jelenleg nem megoldott. Bár történtek lépések a műszerek egységes méretkialakítására is, mind hazai, mind külföldi vonatkozásban. (ASA rendszer, KGSZ 83.0200, RSZ ajánlás.) Az eddigi szerzőktől eltérően a legkisebb, a tervező által egységesíthető egységből, a belső berendezésből indulok ki, mivel a vegyész munkájához felszerelési tárgyain és műszerein kívül ez áll legközelebb.

A laboratóriumban dolgozók munkaidejük nagyrészét asztalaiknál töltik, ezért az egységes belső berendezés kialakításánál a tervezők igyekeznek a laboratóriumban dolgozók igényeit, az ott folyó munkák mellett messzemenően figyelembe venni. Így az egységes belső berendezési tárgyak tervezésénél az azon folyó munka szükségletein kívül az ember méretadottságait vettük alapul. Az egységesített berendezési tárgyak kis hányadának belső kialakítását a Magyar Szabványügyi Hivatal sok államot megelőzve, 1952-ben szabványosította. Ezen szabványokat azonban az idő túlhaladta, ezért azokat hatálytalanították.

Laboratóriumi asztalok

A laboratóriumi asztalnak négy követelménynek kell megfelelnie:

1. Megfelelő munkafelületet kell biztosítania elfogadható méret és karakter mellett;

2. Lehetőséget kell adnia a gyakran használatos készülékek és vegyszerek tárolására;

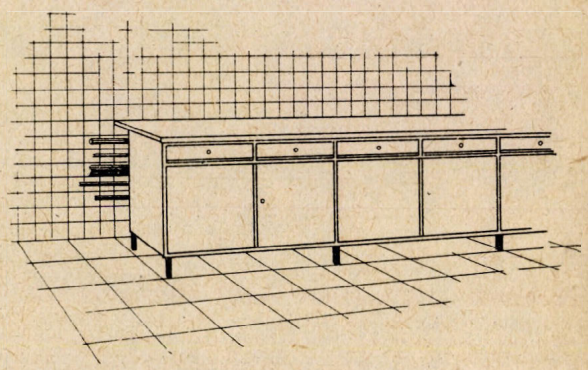
3. Biztosítania kell az installációs szerelvények elhelyezését;

4. Speciális igényeket kell kielégítenie (pl. mérlegasztal). Ezekívül fenti követelmények alapján elkészített asztal legyen kivitelében tetszetős és az egységesítést a leggazdaságosabban biztosítsa. A konstrukciónál a variálhatóságot kell messzemenően figyelembe venni, mert egyrészt a technikai fejlődés, másrészt a nem laboratóriumi épületben elhelyezkedő laboratóriumi helyiségeknél, átalakításoknál és bővítéseknél is biztosítani kell a berendezhetőséget. A tervezés során ezek figyelembevételével alakult ki a konstrukció, mely megszabta a laboratóriumi asztalok egységesítésének irányát [11].

Konstrukció

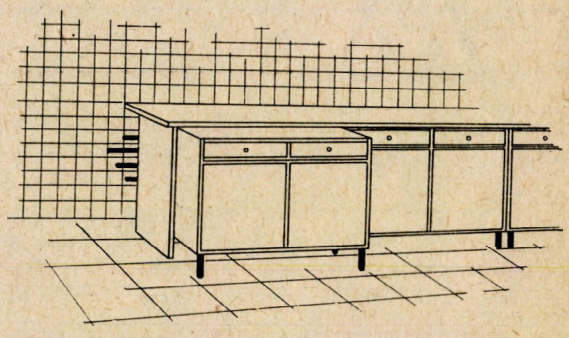
A világon sokféle asztal-konstrukció használatos, melyek azonban fő jellemvonásaik alapján négy csoportba oszthatók.

1. Fix összeépítésű asztalsor szerelvényes pódiummal, beépített vezetékkel (1. ábra).



1. ábra. Fix összeépítésű asztal

2. Az asztallap épített vagy fából készített, élére állított lapokon nyugszik, mely alá a szekrényelem betolható és az installációs vezetékek részére külön hely van biztosítva (2. ábra).

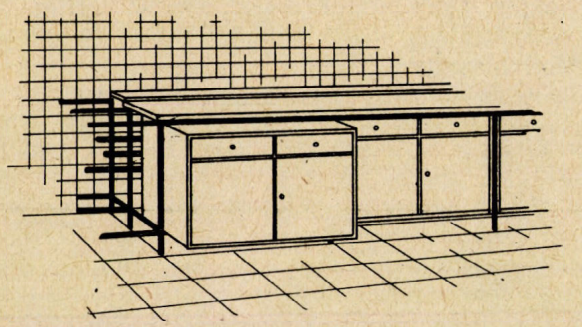


2. ábra Élére állított lapokon nyugvó fából készített asztallap alá tolt szekrényelemmel

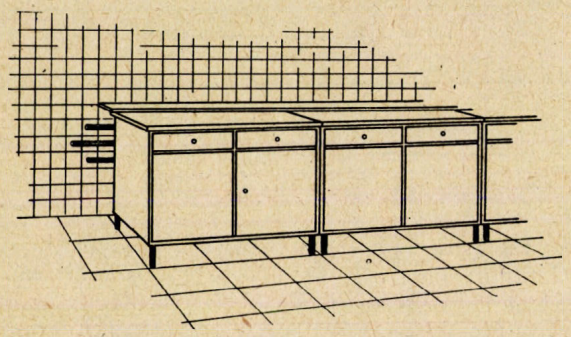
3. Az asztallap idomacél vagy négyszögkeresztmetszetű acélszerkezeten van elhelyezve, mely alá a szekrényelem be van tolva. Az installációs vezetékek a szerelvényes pódiumba vannak elhelyezve (3. ábra).

4. Az asztallapokat a szekrények tartják, melyek függetlenítve vannak a szerelvényes pódiumtól. Az installációs csatlakozások az asztaloktól függetlenül a szerelvényes pódiumon vannak elhelyezve (4. ábra).

* Vegyiműveket Tervező Vállalat.



3. ábra. Idomacél szerkezeten nyugvó asztallap alá tolt szekrényelemmel



4. ábra. Szekrényelemeken nyugvó asztallapok független szerelvényes pódiummal

Természetesen a fent említett fő típusokon kívül a konstrukciók számos alfajra oszlanak meg különös tekintettel a szekrények alsó részének kiképzésére (lábazat, láb stb.). Hazai vonatkozásban a lábas megoldás jöhet számításba, mivel a fa- vagy fémlábazat az egyenlőtlen padlón nehezen állítható be, nem biztosítja a takaríthatóságot és propán-bután-gázellátás esetén nem engedélyezik. A lábas megoldás ezzel szemben biztosítja a jó felfekvést, a fűtés asztal mögötti elhelyezését és a propán-bután-gáz használatának lehetőségét. Előnye még a könnyű tisztántarthatóság is. Próbálkoztak épített lábazat kialakításával is, amely azonban igen pontos építészeti munkát igényel, a varriálhatóság lehetőségét csökkenti és meglehetősen drága megoldás.

Többfajta meggondolás alapján a negyedik konstrukciós típus látszott a legmegfelelőbbnek, mint azt *Werner Schramm* táblázata is alátámasztja (1. táblázat) [12]. Ez a konstrukció egyébként egyezik több cég egységesített típusával is, az egységesített amerikai berendezési konstrukcióval [1], az NDK és nyugatnémet szabványokkal, sőt az 1952-ben megjelent magyar szabvány is ezen az elven épült fel. A konstrukció tisztázása után az egyes elemek méretegységesítésére törekedtünk [29, 30, 31, 32, 33, 34, 13].

Méretezés

Olyan egységes belső berendezési méretezést igyekeztünk választani, amely tág lehetőséget biztosít a belső berendezési tárgyak elhelyezhetőségére, valamint a méretarányon belüli különböző típusú és célú belső berendezési tárgyak tervezésére és kialakítására. A tapasztalat alapján ezenkívül a különböző országok és cégek egységes méreteit elemezve az ISO és KGST névleges méretsorait vizsgálva alakultak ki a belső berendezési tárgyak tipizált egységes méretarányai [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 25, 26].

Kiindulási alapként az ember laboratóriumi munkájához szükséges legkisebb alapterületet vettük figyelembe, továbbá az általánosan használt laboratóriumi eszközök és készülékek méreteit. A fentiek alapján a 60 cm, 90 cm és 120 cm hosszúságú 67,5 cm mély és 89, illetve 80 cm magasságú elemasztalok kerültek kialakításra. A 60 cm szélességű elemasztalok a legkisebb egységek, amelyek még önmagukban megállhatnak. Általánosan használatosak elemasztal sorban a 120 cm elemasztalok, amelyek kényelmes munkalehetőséget biztosítanak. A 90 cm-es elemeket inkább speciális esetekben használjuk. A 67,5 cm-es mélység egyrészt a szerelvényes pódiumokból kinyúló szerelvények, másrészt a KGSZ 830 200 szabványban lefektetett asztali műszer maximális mélységméretének figyelembevételével lett megállapítva. A kétféle magassági méret biztosítja egyrészt az álló-, másrészt az ülőmunka kényelmes elvégezhetőségét.

A kémiai laboratóriumoknál általánosan 89 centiméteres magasságú asztalt használunk, mivel

Laboratóriumi asztalok konstrukció alapján való értékelése *1. táblázat*

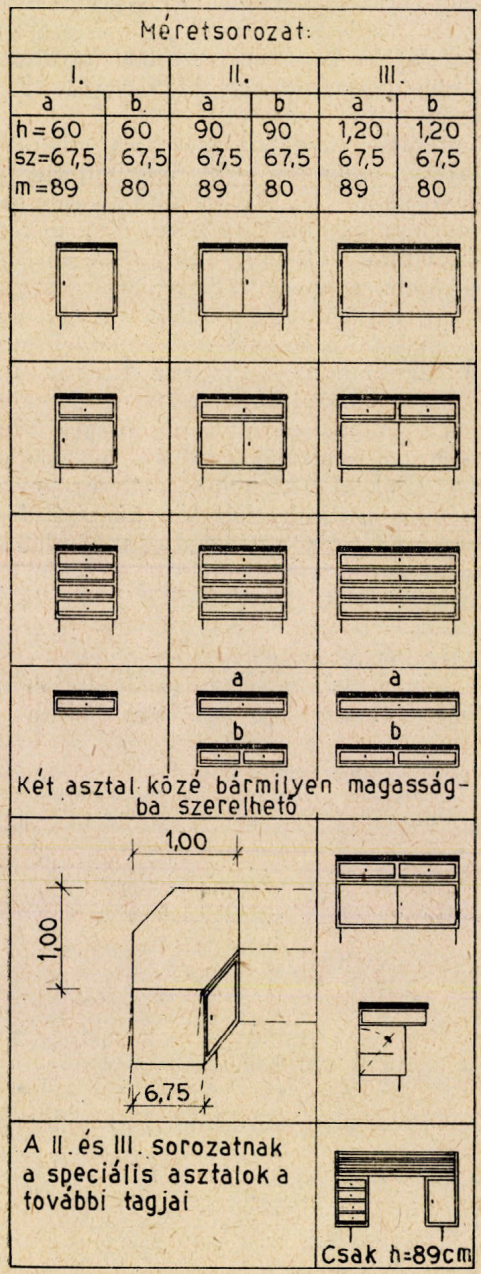
(a táblázat csak kivonatos, mert csak a lábas kivitelű asztalokat veszi figyelembe, a lábazatos kivitelek a lábas kivitellel szemben rosszabb értékelést mutatnak) [12]

Tulajdonság \ Konstrukció száma	1.	2.	3.	4.	Magyarázat
1. Konstrukció					
1.1 Konstrukció	1.	2.	2.	1	1. Egyszerű
1.2 Előregyárthatóság, egységesíthetőség	3.	4.	3.	3.	2. Már nem egyszerű
2. Szállíthatóság	5.	6.	6.	5.	3. Racionálisan lehetséges
3. Szerelhetőség	7.	9.	9.	8.	4. Csak részben lehetséges
4. Installáció					5. Könnyen szállítható
4.1 Beépíthetősége az asztalba	10.	11.	11.	12.	6. Részben könnyen szállítható
4.2 Hozzáférhetőség a vezetékekhez és vezeték ellenőrizhetősége	4.	11.	11.	12.	7. Egyszerű 8. Egyszerű, szakember szükséges
4.3 Utólagosan további vezetékbehúzási lehetőség	13.	4.	4.	12.	9. Nehézkes, szakember szükséges 10. Nem megfelelő
5. Variálhatóság					11. Lehetséges
5.1 Az elemek cserélhetősége	13.	11.	11.	12.	12. Jól lehetséges
5.2 Variábilis használhatóság	13.	11.	11.	12.	13. Nem lehetséges
5.3 Áthelyezhetőség	11.	4.	11.	12.	

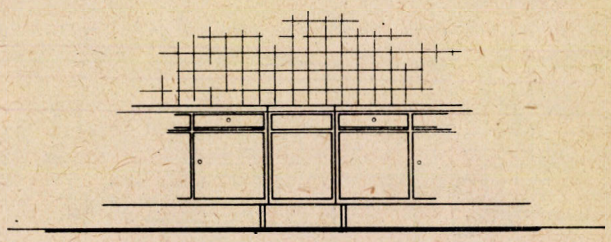
ez a méret felel meg az átlagmagasságú hazai dolgozónak. A laboratóriumi asztal átlagmagassága az északi államokban magasabb (pl. Anglia), viszont távol-keleti államokban alacsonyabb (pl. Korea). A 80 cm-es magasság általában véve bakteriológiai, orvosi, gázlaboratórium és középiskolai laboratóriumoknál használatos. Az előbbiek ülőmunka és a készülék magassága miatt, míg az utóbbi a tanulók magassága miatt célszerű magasság. Természetesen, mint minden egységesítésnél, kivételt kell tennünk különféle készülékek elhelyezésénél, pl. gázkromatográf és egyéb különleges rendeltetésű asztalok (Duktilométer asztal, mosási görbe felvételére szolgáló asztal stb.).

Asztal-típusok

Az egységes méretezés kialakítása után az egyes általánosan használatos asztaltípusokat az 5. ábrán kívánom bemutatni, amely az alapul választott 4 sorszámú konstrukción belüli típus-variánsokat ábrázolja. A rendszer rugalmasabbá tételére abban az esetben, amikor az asztalsort két fal közé hézagmentesen állítjuk, lapkitoldásokat használunk, mely lapkitoldások két asztal közé vannak felerősítve és profiljukban követik a mellettük levő asztalok profilkialakítását. A lapkitoldások biztosítják az asztalok csonkításnélküli elhelyezhetőségét, lehetővé teszik üzemi laboratóriumok és meglevő épületekben létesülő laboratóriumok esetében különféle méretű asztalsor kiépítését (6. ábra).

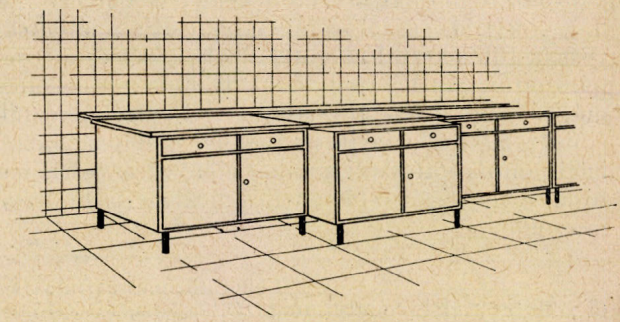


5. ábra. Elemasztalok típusváltozatai



6. ábra. Lapkitoldás beépítése az asztalsorba

A 2. és 3. konstrukció azon előnyét, hogy az asztallap elmozdítása nélkül a csővezetékekhez hozzá lehet férni, azáltal biztosítottuk, hogy az asztallap felerősítését a szekrénytesthez könnyen oldhatóvá tettük és oldás után a szekrénytest az asztallap mozdítása nélkül is kihuzható (7. ábra). A csővezetéken való kisebb javítás a szekrénytesten keresztül is elvégezhető, mivel az asztalok hátsó lapja a polc kiemelésével előre kibuktatható (5. ábra). Így a 2. és 3. konstrukció előnyét a 4. konstrukciónál is biztosítani lehetett. Természetesen az egyes asztalelemek asztallappal együtt is elmozdíthatók, illetve átrendezhetőséget biztosítanak.

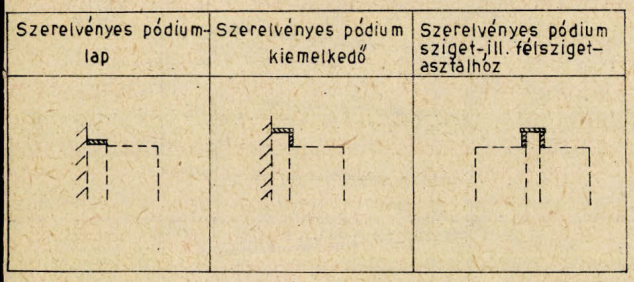


7. ábra. Az asztallaptól függetlenül kihúzható szekrényelem

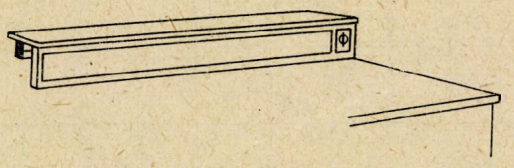
Szerelvényes pódiumok

Az asztaloktól függetlenül szerelt szerelvényes pódiumoknak méret és alak szerint háromféle típusuk használatos (8. ábra). A leghasználatosabb forma a kiemelt pódium, mely egyrészt a hazai szerelvényekkel jobban szerelhető, másrészt vegyszeres üvegek tárolására is alkalmas. Az említett három típuson kívül természetesen különlegesen kiképzett pódiumok is ismertek. Pl. világítótesttel ellátott pódium viszkozitásméréshez (9. ábra), csattornás pódium desztillációs munka elvégzéséhez (10. ábra).

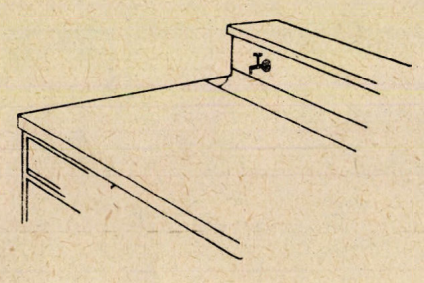
A falmelletti szerelvényes pódiumok idomacélból készült lábas konzolon helyezkednek el, amely egyben a vezetékek tartására is szolgál. Az idom-



8. ábra. Szerelvényes pódiumfajták

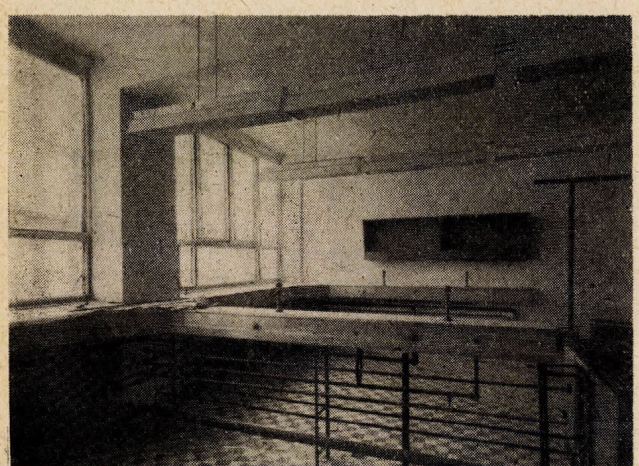


9. ábra. Világításos pódium

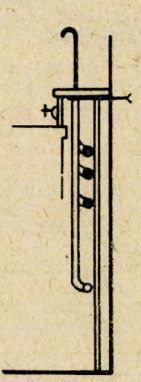


10. ábra. Csatornás pódium

acél konzol könnyű szerelhetőséget biztosít és magassági, illetve szélességi méretei megfelelnek az említett szerelvényes pódiumok méreteinek (11. ábra). A félszigetasztal, illetve szigetasztal pódiumtartóját a falmelletti konzol kétszereséből alakítjuk ki (12. ábra). Így elérhetjük, hogy a szerelvényes pódium az asztaltól független. Az esetleges asztalcserét a szerelvények és vezetékek mozgatása nélkül így elvégezhetjük. E rendszer lehetővé teszi a nagyobb javítások könnyű elvégzését, újabb szolgáltatási helyek kialakítását, továbbá újabb szolgáltatások vezetékeinek elhelyezését. Abban az esetben, amikor az asztal a fűtőtest elé kerül, a szerelvényes pódiumon a felső lapot megnyitjuk és a keletkezett nyilást élráccsal zárjuk le, így biztosítjuk az asztal lábai között beáramló hideglevegő felmelegedését és az élrácson keresztül való távozását (konvektor).



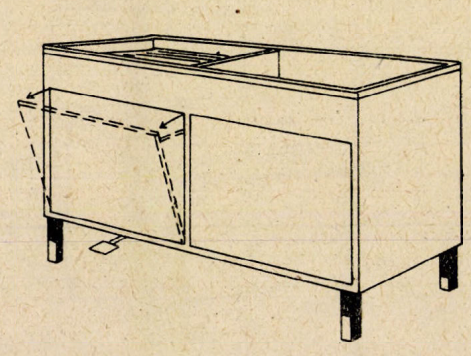
11. ábra. Félsziget asztal pódiumtartója szerelés alatt (a szerelvényes pódium és a csővezetékek egy része már fel van szerelve)



12. ábra. Szerelvényes pódiumot tartó vas installációs vezetékek és szerelvényes pódium tartására

Különleges asztalok

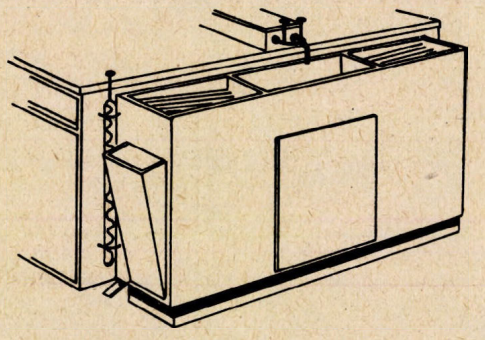
Az említett asztaltípusokon kívül a főméretek tartása mellett számos technológiai célt szolgáló elemasztal-típus kerül kialakításra, pl. papírkromatográfiás elelmasztal, előhívó és értékelő asztal papírkromatográfiához, elektrolizáló asztal, titráló asztal, fotolaboratóriumi asztalok, fajsúlyozó asztal, szűrőasztal stb. Ezekről későbbi közleményben fogok beszámolni, itt csak a mosogatóelem ábráját mutatom be (13. ábra).



13. ábra. Mosogató elemasztal beépített zománcozott mosogatóval

Külön említést érdemel a félsziget- és szigetasztalok egy, illetve két végén elhelyezkedő záróelem kialakítása. Az általunk kiválasztott záróelem a különféle megoldások mérlegelése alapján készült [14]. Az asztalvégeken rendszerint szabadon laboratóriumi kiöntő kerül felszerelésre és ez a helyzet a fajanszból készült kiöntők gyakori töréséhez vezetett. Az új formájú saválló zománcozású lemezkiöntők lehetővé tették az új kialakítást. A lemezkiöntő két csurgótálca közé épített kiöntőből áll, mely lehetővé teszi hogy a két csurgótálca alatt szekrénykék helyezkedjenek el. Az egyik csurgató tálca alatt elhelyezkedő szekrénykében fiókos megoldást alakítottunk ki, az apróbb tárgyak elhelyezésére, míg a másik szekrény billenőajtós sze-

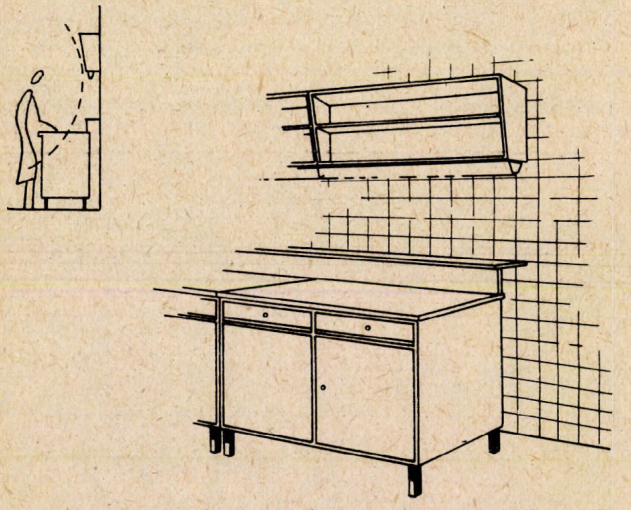
métgyűjtőt foglal magába. Ily módon a leöblített edényről a víz a csurgótálcákon lecsepeghet. Ez a kialakítás lehetővé teszi asztalvégződéseknél a leszálló hűtők elhelyezését is (14. ábra).



14. ábra. Új kialakítású félsziget asztal, ill. szigetasztal záróelem

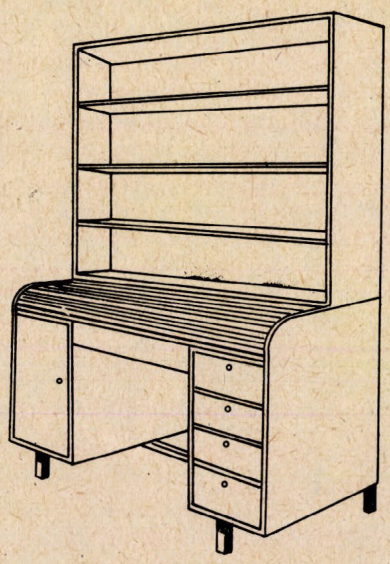
Tároló egységek (szekrények stb.) [15]

Az általánosan használt laboratóriumokban a szerelvényes pódium fölé vegyszer-tárolás céljaira vegyszer-polcot tervezünk. A vegyszerpolc mindig követi az alatta elhelyezkedő elemasztal méretét és célszerűen a vegyszerpolc homlokfelét a kéz ívben való felnyúlása érdekében ferdén előre döntöttük (15. ábra). A polc aljában helyi megvilágítás

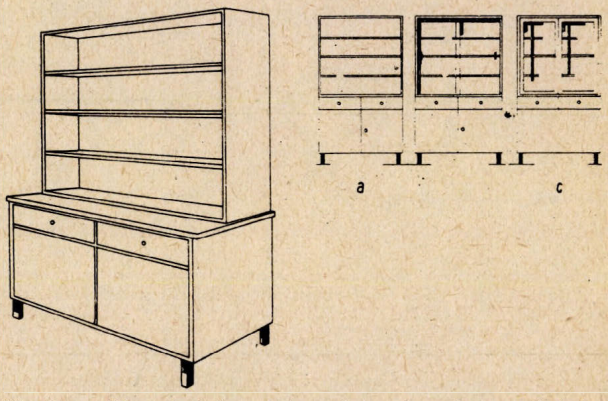


15. ábra. Vegyszerpolc elhelyezkedése a laborasztal-elem felett

is elhelyezhető. A vegyszerpolcok egyébként háromféle kivitelben készülhetnek: nyitottan, tolóüveggel vagy tolóajtóval, nyílószárnyú ajtóval. Az eszközök tartására ezenkívül a laboratóriumokban szekrények is szükségesek, melyek új épület esetén beépített kivitelűek lehetnek. A magassági méreteit a vegyifülke és az elszívásos asztalok párkánymagasságával egyezően 2,10 m méretben kötjük meg. A nem beépített szekrényeket az elemasztal testéből és a felsőrészét a polcból képezzük ki. Ezek a felsőrészek használatosak a laboratóriumi íróasztaloknál könyvespolcként (16. ábra). A méretek megegyeznek az egységesített méretekkel. A szekrények felső részének kiképzése háromféle lehet: *a)* nyitott, *b)* tolóüveges, *c)* nyílóajtós (17. ábra), míg alsó része bámelyik elemasztal

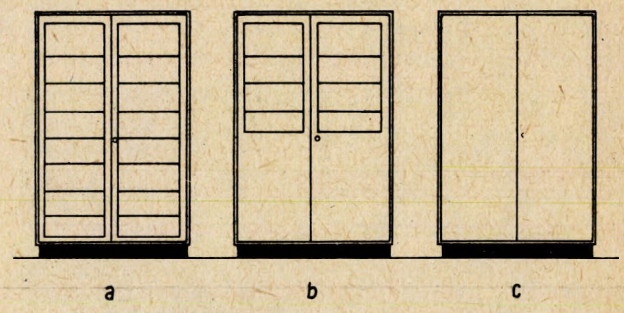


16. ábra. Laboratóriumi íróasztal könyvespolccal



17. ábra. Nem beépített laboratóriumi szekrény alsórésze elemasztalokból, felső része háromféle kivitelben
a nyitott; *b* tolóüveges; *c* nyílóajtós

forma lehet. A beépített szekrények kiképzése is háromféle lehet: *a)* nyílószárnyú teljes üvegezéssel, *b)* nyílószárnyú üvegbetéttel, *c)* teleajtós (18. ábra).



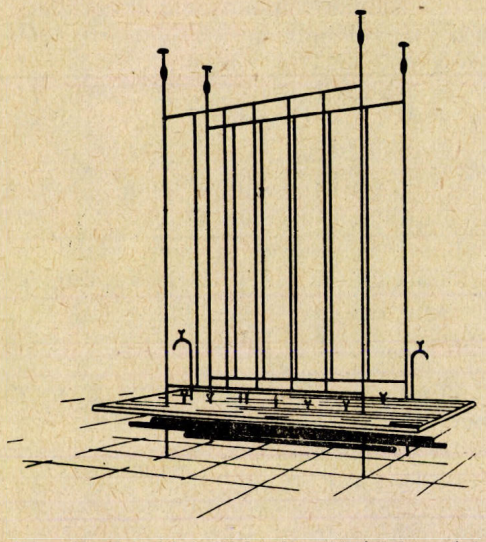
18. ábra. Beépített szekrénytípusok
a teljes üvegezésű; *b* üvegbetétes; *c* teleajtós

Fémből készült berendezési tárgyak

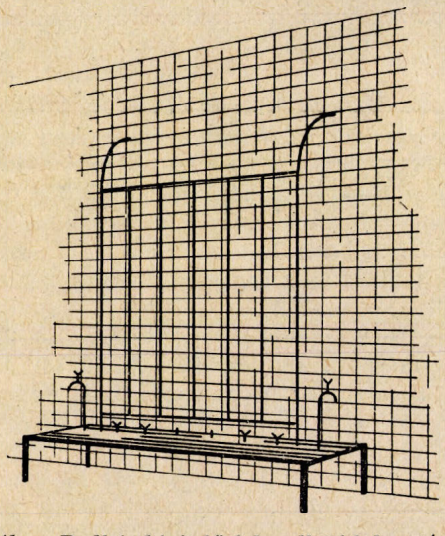
A laboratóriumokban nemcsak laboratóriumasztalok, szekrények helyezkednek el, hanem a laboratóriumi technológia által megkövetelt egyéb és részben fémből készült berendezési tárgyak, is amelyek a laboratóriumi felszerelés kiegészítését képezik. Itt elsősorban a szerelőállványokat kell említeni, amely szerves preparatív és még sok más

laboratóriumnál elengedhetetlenül szükséges berendezési tárgyak. Elsősorban a nem asztalon elhelyezhető készülékek szerelésére szolgáló szerelőállványokat említjük, amelyek két főcsoportba oszthatók:

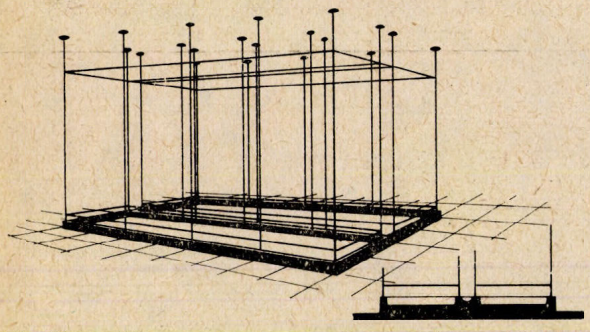
1. Padkás kivitelű (19—20. ábra).
2. Kármentő tálcás kivitelűek (21—22. ábra).



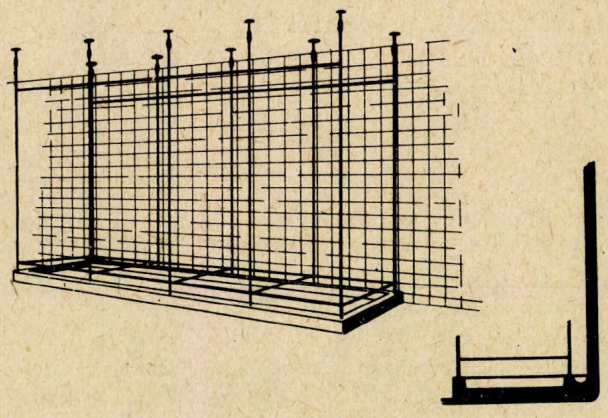
19. ábra. Padkás kivitelű középen álló laboratóriumi szerelőállvány



20. ábra. Padkás kivitelű fal melletti laboratóriumi szerelőállvány



21. ábra. Kármentőtálcás, középen álló szerelő állvány csatornás elfolyóval



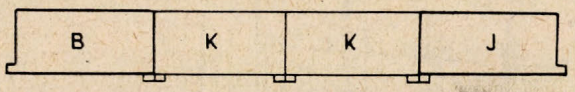
22. ábra. Kármentőtálcás fal mellett álló szerelőállvány csatornás elfolyóval

E kétfajta kivitelben készülnek a laboratórium közepén és a fal mellett elhelyezkedő szerelőállványok. A padkás kivitelű szerelőállványok főleg kisebb készülékek szerelését teszik lehetővé 10 literes edényekig. Míg a kármentő tálcásak 10 liter feletti edények szerelésére alkalmasak. Ez utóbbi csoportba tartoznak a magasított szerelőállványok is, amelyek néhol 2 emeleten keresztül, néhol több emeleten keresztül húzódnak (kolonna szerelés). Ezek kármentős kivitelben készülnek. A szerelőállványok méretezésénél a hosszúsági méretet 3 m-nek vettük, amely hossz lehetővé teszi a kényelmes szerelést. A mélység méret a padkás kivitelnél 50 cm, míg a kármentő-tálcás kivitelnél 1 méter. A magasság általában véve a laboratórium magasságát veszi figyelembe (kb. 3 m).

A szárítószekrények és egyéb erősen hőkeltő laboratóriumi eszközök elhelyezésére csempézett asztalokat használunk. A csempézett asztalok kialakításuk alapján lehetnek falmellettiek, és lehetnek laboratórium közepén elhelyezkedők (sziget). A falmelletti csempézett asztalok rendszerint konzolos kialakításúak, egységes méretük 50, illetve 89 cm magas, 70 cm, illetve a középen állónál 120 cm mély. A hosszúsági méretek az elhelyezkedő tárgyak méretétől és a rendelkezésre álló helytől függenek, amelyek lehetőleg 30 cm többszörösei.

Vegyifülkék és helyi szellőzéssel ellátott asztalok

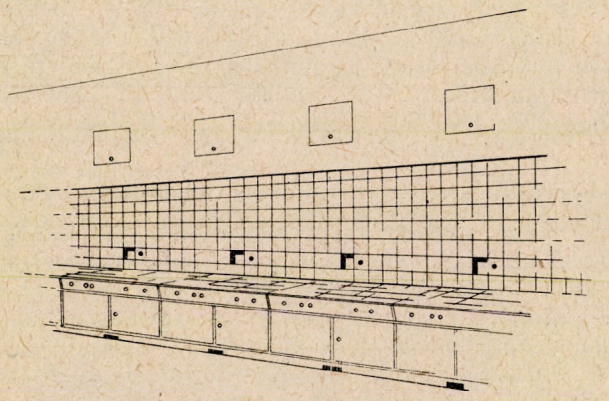
Külön csoportot képeznek a laboratóriumok berendezésénél a vegyifülkék és a helyi szellőzéssel ellátott asztalok. Terveinknél az MSZ 6619—61 vegyifülke szabvány *B* és *C* változatát használjuk, amelyeket típusként kidolgoztunk. A szabvány *A* változata ritkán használatos ma már, ez a változat idejét múlta. A méret megállapítása az általunk is használatos 30 cm-es alapméretet veszi alapul, bár a szabvány biológiai munkák elvégzésére 1 m hosszúságot is megenged. Típusként a beépített kialakítású formát használjuk mind a *B*, mind a *C* változatnál. A fülke beépítése bármilyen laboratóriumnál lehetséges és a beépítés mellett szól, hogy lényegesen kisebb a korrodálódó fémfelület, továbbá ez a megoldás olcsóbb a falnak támasztott kivitelnél. Mozgathatóság tényezője a vegyifülkénél elhanyagolható, mivel a helyét a szel-



23. ábra. Fülkesor összeépítése egy balos (B), két közép (K), egy jobbos elemből (J)

lőzés és egyéb szolgáltatások csatlakozásai amúgy is kötötté teszik. A beépített vegyifülkéket is egységesített elemekből építjük össze (23. ábra).

A középelemek számának növelésével tetszőleges számú vegyifülkesor építhető össze mind a *B*, minda *C* változatban. Ezenkívül mindkét változatból egyes vegyifülke is kialakítható. Az említett fülkéken kívül egyéb különleges célt szolgáló vegyifülke egységeket is kidolgoztak. A nagyobb és magasabb készülékeket magasított vegyifülkében helyezhetjük el, amely a szokásos típusméret tartásával készült (300×75 cm), magassága a helyiség belmagasságától függ. A két fülke típus az ajtó kialakításában tér el, mivel a magasított vegyifülkének ajtaja nyílószárnyú és nem feltolható kivitelű. Kénhidrogénezési munkák elvégzésére kénhidrogénes vegyifülke típusa is elkészült, amelyek hármas-négyes csoportban kerülnek összeépítésre és falra akasztható kivitelben készülnek. Méretük 30×50×40 cm. A fluorsavas munkák elvégzését a műanyagból készült savazó vegyifülke, a savas feltárások céljaira fából készített vegyifülke szolgál, amelyek méretarányaiban az MSZ 6619—61 szabvány méreteinekfelelnek meg. A vegyifülkéken kívül ebbe a csoportba tartoznak az elszívással ellátott asztalok, amelyek kemence elhelyezését, porzással járó munkák elvégzését teszik lehetővé. Az elszívással ellátott asztalok alsó része megegyezik a vegyifülkék alsó részével, míg a felső része világítással ellátott elszívóernyő. Méreteiben az elemasztalok méretegységesített méreteit vettük figyelembe (24. ábra).



24. ábra. Elemekből összeépített elszívásos asztalsor

Az eddig ismertetett berendezési tárgyak nemcsak egységes méretűek, hanem azokat egységes méretű alkotóelemekből terveztük (pl. fiók, ajtó, oldalfalak, stb.) ami a gyárthatóság szempontjából nem elhanyagolható előny és sorozatgyártásra lehetőséget biztosít, mint azt az eddigi gyártás is igazolja. A kialakított egyes elemeket időről időre felülvizsgálja, ellenőrzi a tervező, és a szükséges korszerűsítéseket elvégzi. Az elemasztalok konstrukciója tekintetében korszerűségi szempontból a jövőben változás nem várható. Viszont az egyes elemasztaloknál a bővülő anyagválaszték adta lehetőség — elsősorban a műanyagok fokozottabb felhasználása — teszi az egyes elemeket korszerűbb kialakításúvá (műanyagfiókok, műanyaglábak stb.) [27, 28].

Jelen közleményemben nem tárgyalom a berendezési tárgyak anyagára vonatkozó adatokat, mert azok megválasztása külön közleményt érdemel. Itt csak annyit akarok megjegyezni, hogy az említett berendezési tárgyak anyagválaszték szempotjából számos kivitelben készülnek.

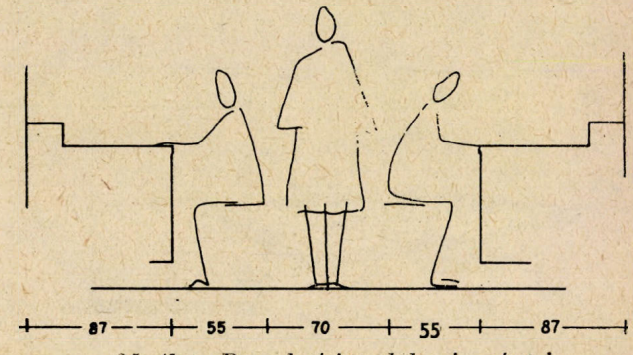
A laboratóriumi modul és kialakításának alapméretei

A belső berendezések méretkialakítása és konstrukciója lehetővé teszi a legkülönfélébb méretű helyiség laboratóriumi berendezhetőségét. A laboratóriumi berendezés elhelyezésének is vannak célszerű méretei. A laboratóriumi berendezési modul méretkialakításánál a laboratóriumban a belső berendezést, nagyobb műszereket és a közlekedési területet kell alapul venni. Az alapméretek kialakításánál természetesen figyelemmel kell lenni a biztonságtechnikai és tűzrendészeti szempontokra, valamint építészeti adottságokra is. Az épületgépészeti szempontokat a berendezési modul kialkításánál elhanyagolhatjuk a méretkialakítás szempontjából, mivel a belső berendezés a szerelvényes pódiumok alatti sávban a szükséges helyet biztosítja, így külön helyet nem foglal el.

A laboratóriumi berendezési modul méretei

A méretkialakításnál figyelembe kell venni az ember méretadottságait és biztosítani kell a két berendezési tárgy között két ember egymásmögötti munkáját s a harmadik ember közlekedését vagy ember helyett műszer, gép elhelyezését az asztal előtt (pl. vákuumasztal, vákuumszivattyú stb.) [2, 3, 4, 5, 6, 7, 9].

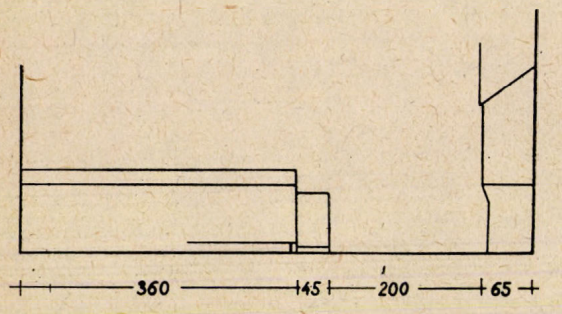
A 25. ábra szerint a berendezési axis 3,54 m. Bár ez a méret a kémiai laboratóriumoknál szűkíthető, azonban a berendezési axis távolságot 3,44 méternél az eddigi tapasztalatok szerint nem célszerű kisebbre venni. A fizikai és kémiai-fizikai laboratóriumoknál, valamint egyéb nagy műszerigényes laboratóriumnál nagyobb xisméret szükséges a műszerek, gépek stb. elhelyezése miatt. A gyakorlatban rendszerint a kémiai és kémiai-fizikai laboratóriumok építésének igénye együt-



25. ábra. Berendezési modul axis méretei

tesen lép fel, így a technológus tervezőnek mindig mérlegelnie kell, hogy melyik laboratórium fajta van túlsúlyban, és annak a célszerű berendezési axis távolságát kell a tervezésnél alapulvenni. Egyébként a berendezési 3,54 m axisméret ideális és leggazdaságosabb méretnek tekinthető, mert kivéve a fizikai laboratóriumokat, jó elrendezhetőséget biztosít bármilyen technológiájú laboratóriumnál. Egyébként az említett axistávolságot gazdaságossági szempontból több szerző vizsgálat alá vette és célszerű méretként azonos eredményre jutott [16, 17, 18, 19, 20]. Az axis többszöröse kisebb és nagyobb laboratóriumok kialakítását teszi lehetővé. A félszigetasztal elhelyezése csak kétaxisú laboratóriumba vagy annak többszörösébe helyezhető el. (Lásd az elrendezési példákat.) Az építészeti axisnak nem feltétlenül kell a berendezési axissal egyeznie, bár mindig célszerűbbnek látszik, hogy a külső a belsővel összhangban legyen [20]. A laboratórium hosszúsági mérete a félszigetasztal hosszúságából, a közlekedési út méretadásából és a folyosóval párhuzamosan elhelyezett szekrénysor, vegyifülkesor mélységméretéből adódik. A méretezésnél lehetőleg csak félszigetasztallal számolunk, mivel a szigetasztalokhoz padlócsatorna vagy kettős födém és nagyobb mélységű helyiség szükséges. A padlócsatorna és kettősfödém csak meghatározott födémű speciális épületet tesz lehetővé, mindkettő nehéz karbantartási lehetőséget biztosít és a kettősfödém ezek mellett felesleges légköbméter beépítését teszi szükségessé. A tervezésnél így a szigetasztalos laboratórium kiképzése ritkán és igen indokolt esetben fordul elő. A félszigetasztal hosszmérete függ az ott dolgozók tevékenységétől, amely az eddigi tapasztalatok szerint egy dolgozóra vetítve maximálisan 3,60 m [8]. A laboratóriumi dolgozó ennél hosszabb asztalsort csak igen ritka esetben vesz igénybe. A modul hosszmérete ennek folytán a 26. ábrán is feltüntetett alábbi összetevőkből adódik: A szolgáltatási sáv (30 cm) a félszigetasztal hossza (3,60 m), a félszigetasztal végén elhelyezkedő kiöntő (45 cm), a közlekedés részére 1,60 m szükséges, amelyhez hozzájárul a beépített szekrény, illetve vegyifülke mélységmérete 65 cm, ebből adódóan a laboratórium célszerű hosszúságmérete 6,60, méter (26. ábra).

A laboratóriumok átlagos tiszta belmagassága 3,00 és 3,60 m, melyet egyrészről biztonságtechnikai okok, másrészt a laboratóriumba elhelyezhető műszerek, készülékek és vegyifülkék méretei határoznak meg, de 3,00 méternél alacsonyabb nem lehet. Épültek ettől a méretkialakítástól eltérő méretű laboratóriumok is, de ezek helykihasználása a berendezhetőség és technológia szempontjából túlzottan vagy alig biztosított.



26. ábra. Laboratóriumi berendezés hosszirányú elrendezése félszigetasztal esetén

A laboratóriumi berendezési modul leírása

A fenti térméretekkel határolt területet hívjuk laboratóriumi berendezési modulnak, amely egy kutató fő és segédszemélyzete (általában 2—3 fő) vagy három elemző fő számára szolgáló legkisebb munkaterület, belelértve a belső közlekedési területet is. A berendezési modul természetesen nem egyezik az építészeti egységek méreteivel (falméretek, akna stb.). Az 1 főre jutó m^2 tehát a laboratóriumoknál tapasztalat szerint 7 m^2—10 m^2. Ez a szám azonban rövid időn belül különösen az analitikai, kémiai-fizikai laboratóriumoknál, beleértve üzemellenőrző és minősítő laboratóriumokat is, a műszerezettség és automatizálás elterjedésével növekedni fog. Így az 1 főre szükséges m^2 nőni fog [21].

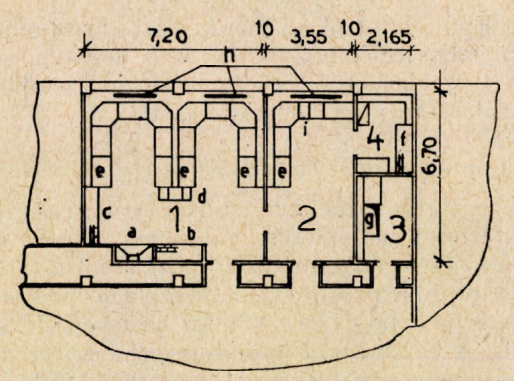
A modul épületgépészete

Mint azt már az előzőekben is említettem, a laboratóriumi elemasztalok függetlenek a szerelvényes pódiumtól, így a szerelvények eloszlása is független az egyes elemektől, kivéve az egyes különleges technológiai célt szolgáló asztalokat. A szerelvények eloszlása egyenletes és átlagosan 1,80 m-ként ismétlődik. A szolgáltatások fajtáit a mindenkori technológia szabja meg. Általában véve, ha a technológia más szükségességet nem ír elő, úgy ezen méretben szolgáltatási fajtánként egy-egy csatlakozást biztosítunk, kivéve a dugaszolóaljakat, melyből az említett hosszon 2 db van elosztva. A kiosztásnál mindig figyelemmel kell lenni a biztonságtechnikai előírásokra (pl. vízcsap alá dugaszolóalj nem szerelhető) [22, 23].

A modulnak ezenkívül vannak berendezéssel nem összefüggő szolgáltatásai is, így a helyiség szellőzése, tűzoltóberendezések, önmentő készülékek (önmentő pokróc, önmentő zuhany stb.), általános világítás, melyet szintén a laboratóriumi technológiák alapján a technológus laboratóriumi tervező határoz meg és a szaktervező tervez meg. Ezek egyéb részleteinek tárgyalás a jelen cikk terjedelmét meghaladja, így tárgyalását mellőzöm.

Laboratóriumok elrendezése

Az említett modul alapján kialakított laboratóriumi helyiségek elrendezéséről csak néhány példát szeretnék említeni a hely rövidsége miatt. A bemutatott elrendezéseknél domborodik ki, hogy a berendezés milyen rugalmas elrendezhetőséget biztosít. Így megépült gyógyszeripari típuscsarnok nyaktagjában elhelyezett üzemellenőrző laboratórium egységét (27. ábra), olajfinomító kutatólaboratóriumának egységét (28. ábra) mint kisegységű laboratóriumot és ásványolajipari laboratórium kétféle nagytermes kialakításának elrendezését mutatom be (29., 30. ábra). A jövő a nagytermes kialakítású laboratórium, amely új és gazdaságos tervezést tesz lehetővé, jól berendezhető, boxosítottan elrendezhető, a technológus

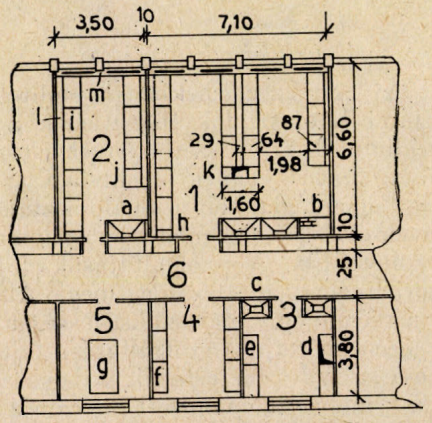


27. ábra. Gyógyszeripari típuscsarnok-nyaktag laboratóriumi egysége

1 üzemellenőrző laboratórium; *2* kis laboratórium; *3* mosogató; *4* mérlegszoba

Berendezés: *a* vegyifülke; *b* elszívásos asztal; *c* szerelőállvány fal melletti, padkás kivitelű; *d* záróelem; *e* elemekből összerakott asztalsorok; *f* konzolasztal; *g* mosogatóelem; *h* élrács a fűtőtest felett; *i* lapkitoldás

(Tervezte: VEGYTERV Építészeti Iroda és Laboratóriumi Tervező Csoport)



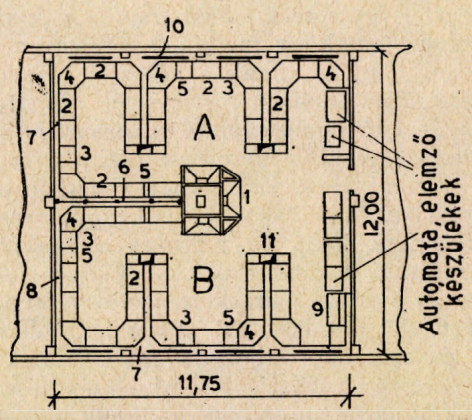
28. ábra. Olajfinomító kutató laboratórium emeleti részlete

1 kétmodulos laboratórium; *2* egymodulos laboratórium; *3* mosogató; *4* mérlegszoba; *5* tárgyalószoba; *6* folyosó

Berendezés: *a* vegyifülke; *b* elszívásos asztal; *c* edényszárító szekrény; *d* mosogató; *e* oldószeres mosogató; *f* mérlegasztal; *g* tárgyalóasztal; *h* lapkitoldás; *i* elemasztal (1,20 m-es); *j* elemasztal (60 cm-es) *k*; záróelem; *l* szerelvényes pódium; *m* szerelvényes pódium fűtőtest és vezeték tartására szolgáló vassal és homlok nyújtással

(Tervezte: Épület és épületgépészet: Győri ÉM Tervező Iroda. Technológia és berendezés: VEGYTERV Laboratóriumi Tervező Csoport)

kívánságának megfelelően kialakítható és az alapterülethez viszonyítva szerelőaknát alig igényel. A boxosított és nagytermes elhelyezésre kerülő laboratóriumok kis egységek összesítései, amelyek technológiai csoportonként a berendezéssel vannak elkülönítve, közös közlekedési útvonal és légtér mellett, amely egyszerűsíti a szolgáltatások biztosítását, jóval kevesebb szellőzőberendezést igényel, nem beszélve a közös felszerelés beruházási összegénél való megtakarításról sem. Ez a kialakítás lehetővé teszi — mivel épített válaszfal nincs — a berendezésből adódó rugalmas elrendezési formát, a könnyű átalakíthatóságot, amely nem elhanyagolható szempont a változó elemzési technológiák szemszögéből nézve. Jól összehangolt elemzési sor kialakítása legkevesebb műszerrel így biztosítható a legjobban és a közlekedésből adódó időtöbblet is a minimálisra csökkenthető. Az egyéb helyiségek (iroda, mérlegszoba stb.) a terem mellett nyernek elhelyezést. Ez az elrendezési forma

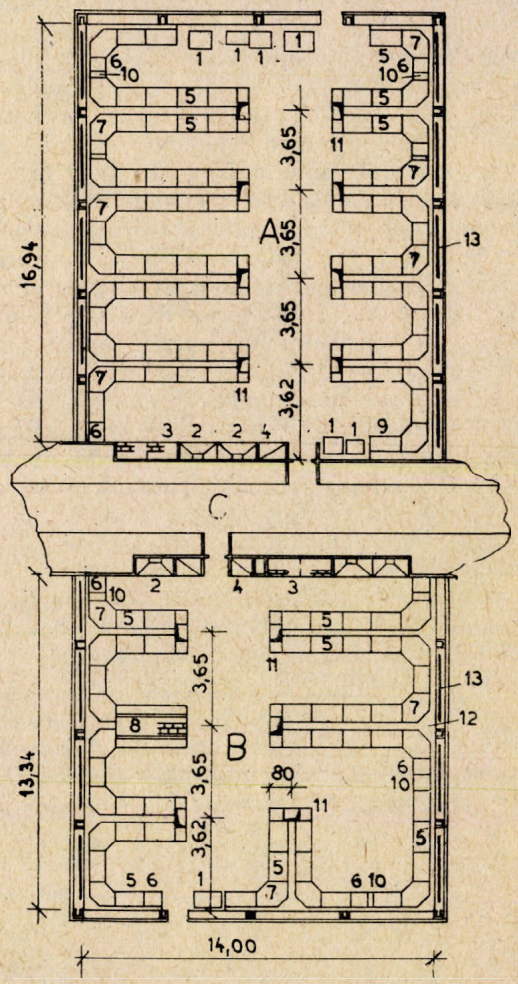


29. ábra. Boxosított elrendezésű ásványolajipari laboratórium

A fehérárurész; *B* fűtőolajrész

Berendezés: *1* vegyifülke; *2* elemasztal (120 cm-es); *3* elemasztal (60 cm-es); *4* sarokelemasztal; *5* lapkitoldás; *6* szerelvényes pódium üvegfallal; *7* szerelvényes pódium; *8* szerelvényes pódium világítós; *9* fajsúlyozó asztal; *10*; élrács a fűtőtest felett; *11* záróelem

(Tervezte: Épület, épületgépészet: IPARTERV 2. sz. Iroda. Technológia és berendezés: VEGYTERV Laboratórium Tervező Csoport)



30. ábra. Boxosított elrendezésű, nagytermes ásványolajipari laboratóriumi részlet kéttermes kialakítása

A fehéráru laboratórium; *B* általános kémiai laboratórium; *C* folyosó

Berendezés: *1* földön álló nagyobb automatikus elemző műszerek; *2* vegyifülke, *3* elszívásos asztal; *4* beépített szekrény; *5* elemasztal (120 cm-es); *6* elemasztal (60 cm-es); *7* sarokasztal; *8* középen álló padkás szerelőállvány; *9* fajsúlyozó asztal; *10* lapkitoldás; *11* záróelem; *12* szerelvényes pódium; *13* élrács a fűtőtest felett.

(Tervezte: Épület és épületgépészet: IPARTERV 2. sz. IRODA. Technológia és berendezés: VEGYTERV Laboratóriumi Tervező Csoport)

különösen nagyüzemek központi ellenőrző laboratóriumainál jöhet számításba. A nagytermes kialakítás a biztonságtechnikát is jobban szolgálja (nagyobb mennyiségű ártalmas vegyszer szükséges a mérgezési küszöb eléréséhez) [24]. Természetesen a kialakítás is mindenkor a technológia függvényében mérlegelendő.

A tapasztalat azt mutatja, hogy 2—3 szintnél magasabb laboratóriumi épületet nem célszerű építeni, mert a szerelőakna mérete a szintek számával növekszik és magas épület esetén a szint m^2-ének 12—16%-át is elfoglalhatja. Földszintes épület esetén függőleges szerelőaknát csak a szellőzés részére kell biztosítani. Így jól kihasználható laboratóriumokat lehetőleg földszintesen vagy maximálisan 3 szint magasságban célszerű tervezni jó beépítési terület esetén.

Köszönetet szeretnék mondani mindazoknak, akik akár kritika formájában is segítséget nyújtottak a helyes tervezési szemlélet kialakításához, nem utolsó sorban munkatársaimnak és *Simay Lajos* belsőépítésznek, akik cikkem megírásához segítséget adtak.

IRODALOM

[1] *Colemann, H. S.:* Laboratory Design, New York, Reinhold Publ. Co. 1951.
[2] *Schramm, W.:* Chemische und Biologische Laboratorien, Planung, Bau, Einrichtung. Weinheim, Verlag Chemie GMBH. 1957 és 1960. London, Pergamon Pres. Ltd. 1965.
[3] *Schram, W.:* Physikalische und Technologische Laboratorien. Weinheim, Verlag Chemie GMBH. 1962.
[4] *Lassen, F.:* Laboratorien, Planung, Bau, Einrichtung.
[5] *Munce, J. F.:* Laboratory Planing. London, Butterworth 1963.
[6] *Lewis, H. F.:* Laboratory Planing for Chemistry and Chemical Engineering. New York — London, Reinhold Publ. Co. — Chapmann and Hall 1962.
[7] *Dehlholm:* Projektering, bygning og indreting af Laboratorier Köbenhaven, 1963.
[8] *Guy, K.:* Laboratory Organization and Administration. London, McMillan et Co. 1962.
[9] *Szendrői, L.:* Ipari épületek. Gépgyárak. Budapest, É. M. Dok. Központ, 1954.
[10] *Kay, H. D.:* Laboratory Practice. *12*, 818—822 (1963).
[11] *Dobson, E. W.:* Laboratory Practice.*12* , 830—834, 908—911 (1963).
[12] *Schramm, W.:* G. I. T. *7*, 56—60 (1963).
[13] *Schramm, W.:* G. I. T. *6*, 166—168 (1962).
[14] *Schramm, W.:* G. I. T. *6*. 120—121 (1962).
[15] *Schramm, W.:* G. I. T. *7*, 684—686 (1963).
[16] *Volkov, Sz.:* Architektura SZSZSZR. *3*, 58—60 (1965).
[17] *Schiemenz, W.:* Zentralblatt für Industriebau *10*, 161—167 (1964).
[18] *Seydel, J.:* Deutscher Export 6—7 (1961).
[19] *Henrich, W.:* Deutscher Export 9—12 (1961).
[20] *Munce, J. F.:* Laboratory Practice *12*, 823—825 (1960).
[21] *Munce, J. F.:* Laboratory Practice *12*, 1073—1076 (1963).
[22] *Munce, J. F.:* Laboratory Practice *12*, 984—989 (1963).
[23] *Dobson, E. W.:* Laboratory Practice *12*, 994—998 (1963).
[24] *Krak-Schuster:* Laboratory Practice *12*, 835—836 (1963).
[25] *Schramm, W.:* G. I. T. *6*, 385—387 (1962).
[26] *Schramm, W.:* G. I. T. *7*, 290—291 (1963).
[27] *Fisher Sc. Co.:* C. a. En. *8*, 57 (1965).
[28] *Davies, R. L.:* Laboratory Practice *6*, 410—417 (1957).
[29] *Griffin—Grundy:* Laboratory furniture (1961).
[30] *Gebrüder Klees:* Für Ihr Laboratorium (1961).
[31] *D. I. A.:* Laborator (1961).
[32] *Fisher* et *Co.:* Fisher Unitized Laboratory Furniture Cat. B. (1951).
[33] *Fisher* et *Co.:* Fisher 63 Modern Laboratory appliance 493—529 (1963).
[34] *Metrimpex:* Laboratoriumok belső berendezése (1961) (orosz nyelvű)
[35] *Köttermann:* Kunststofflabormöbel (1963).
[36] *Waldner:* Laboreinrichtungen (1962).

РЕЗЮМЕ

В работе описаны точки зрения по выбору конструкции и расчета внутренних лабораторных оборудований, а также разработанные на основе этого ассортименты лабораторных столов, складочных мест, вытяжных шкафов, металлических и прочих объектов. Далее изложены точки зрения по выбору модульных размеров лабораторных оборудований, — модуль внутреннего оборудования. Наконец показаны примеры как оборудований, так и построенных в связи с модулем лабораторий.

SUMMARY

Some principles of the construction and selection of the dimensions of laboratory equipments are given, and also the range of types of laboratory benches, storage places, fume cupboards, metal and other equipments are dealt with. The principles of choosing of standard dimensions of laboratory furniture and also examples of it are presented.

„*Exportra keressük* a MAGYAR KÉMIA FOLYÓIRAT és a MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA régi évfolyamait, elsősorban az indulástól 1949-ig, és az 1963—1966. között megjelent sorozatokat, teljes köteteket, esetleg egyes füzeteket.

Felvilágosítás:

Közületek részére: KULTÚRA Antikvár folyóiratexport, Bpest I., Fő u. 32. Tel.: 159-450.

Magánosok részére: ÁKV 61. sz. Antikvárium, Bpest XI., Bartók Béla út 15. Tel.: 469-112., valamint a vidéki antikváriumok."

Önkioltó telítetlen poli-észterek

MAROSNÉ, GRÉGER KATALIN*

A műanyagok alkamazása ma már minden iparágban hatalmas fejlődésnek indult. Mivel a műanyagok szerves anyagok, éghetőségük általában nagyobb mértékű, mint a klasszikus értelemben vett szerkezeti anyagoké. Mind értékvédelmi, mind munkavédelmi szempontból tehát alkalmazásukkal párhuzamosan fokozott jelentőséget nyernek a felmerülő tűzbiztonsági problémák. E problémák megoldását szolgálják mindazon vizsgálatok, melyek a műanyagok magas hőmérséklet, ill. tűz hatására történő viselkedésével foglalkoznak. A széles körben elterjedt vizsgálati irányzatok vannak hivatva annak felderítésére is, hogy a hő, ill. tűz hatásának kitett műanyag milyen változásokon megy keresztül, s melyek a változások törvényszerűségei (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Mindezek ismeretében megállapítható, hogy milyen módszerekkel befolyásolható kedvezően a műanyagok éghetősége és hogy ezek a módszerek mennyire hatékonyak.

Az idevonatkozó alapfogalmak közül a műanyagok gyúlékonyságának, éghetőségének és önkioltásának ismerete szükséges. Az utóbbi években számtalan dolgozat, vizsgálati módszer, szabvány jelent meg, melyekből megállapítható az a tény, hogy az említett fogalmak kvantitatíve, egyértelműen nem definiálhatók, mivel nemzetközi viszonylatban semmiféle egységes szemlélet nem alakult ki, mely lehetővé tenné ezek egzakt kifejezését.

Műanyagok *gyúlékonyságának* meghatározására többféle lehetőség adódik, többnyire magát a gyulladási hőmérsékletet mérik [11], vagy pedig adott hőenergia mellett az anyag meggyulladásáig eltelt időt [12].

Az *éghetőség* tekintetében könnyen éghető és nehezen éghető kategóriákra oszthatók a műanyagok [13, 14]. Számos eljárás foglalkozik ezek meghatározásával, mely meghatározások során többnyire a láng terjedési sebességét [15, 16], a bekövetkezett súly- és hosszveszteséget [17], valamint a égési gáztermékek hőfokát mérik.

A műanyagipari szakirodalom *önkioltónak* (self-extinguishing, selbstlöschend, flammwidrig), ill. lángállónak nevezi az olyan nehezen éghető műanyagokat, melyek a külső lánghatás megszűnte után önmagukban vagy egyáltalán nem, vagy csak rövid ideig égnek tovább.

A fentiek alapján nyilvánvaló, hogy a műanyagok hő- és lánghatással szembeni viselkedése „egyetlen" vizsgálati módszerrel nem jellemezhető. Az összetevő tulajdonságokat külön-külön kell megvizsgálni és a terméket az így kapott mutatók sorával lehet csak jellemezni [18].

Az égésgátló anyagokat az egyes típusú műanyagoknál elméleti megfontolások alapján válogathatjuk ki. Mivel többnyire magának az égési mechanizmusnak megváltozásával érjük el a kívánt hatást, az alkalmazott adalékok az égési láncreakció inhibitoraiként működnek.

Látható tehát, hogy a műanyagok éghetőségének problémaköre ma már általános jellegű. E problémakörön belül kívánunk foglalkozni a hazánkban is egyre szélesebb körben alkalmazott telítetlen poliészterek éghetőségével, ill. az éghetőség csökkentését szolgáló különféle módszerekkel.

Telítetlen poli-észterek éghetősége

A poli-észterek — könnyen gyulladó, jól égő anyagok. Felhasználásuk a második világháború óta eltelt mintegy két évtized alatt az ipar csaknem minden területén elterjedt. 1945—50. között kezdték alkalmazni az üvegszállal erősített poli-észtereket a repülőgépgyártásban [19] (burkolatok, szellőztető és légcsatornák) és lényegében ez a problémakör indította el a lángálló, ill. önkioltó poli-észter típusok kifejlesztésének szükségességét. Indokolta továbbá e típusok fontosságát gyors elterjedésük a többi járműiparban is, mint az autó-vasút-, hajóipar. Az utóbbi években az építőipar mind nagyobb mennyiségben alkalmaz erősített poli-észter sík- és hullámlemezeket, főleg tetőburkolatok, térleválasztó elemek formájában, ami természetesen egyúttal a tűzbiztonsági problémák növekedését is jelenti.

Mindezek figyelembevételével mégis helytelen lenne a problémát úgy körülhatárolni, hogy tűzveszélyes helyen az önkioltó poli-észter anyagok alkalmazása lényegesen biztonságosabb lenne, mint a konvencionálisaké. A kockázat foka mindig a tűzveszély fokától és jellegétől függ. 750°C hőmérséklet fölött pl. már nehéz különbséget tenni önkioltó és konvencionális típus között. A tűz terjedésének foka viszont már magának a struktúrának lángálló képességétől függ, továbbá az anyag formai jellegétől, tömörségétől stb.

A szokásos összetételű poli-észter gyanták (amelyek pl. maleinsav-anhidridből, ftálsav-anhidridből, etilén-glikolból vagy propilén-glikolból készülnek polikondenzálással) égését a termikus bomlás vezeti be. Az égés mechanizmusa ma sem teljesen tisztázott és nem részleteiben kivizsgált. Magas hő hatására szabad atomok vagy csoportok keletkeznek, melyek fokozatosan reagálnak az oxigénnel, és egy sor közbenső terméken át (formaldehid, szén-monoxid, hidrogén-peroxid stb.) keletkeznek az égési folyamat végtermékei. Kézenfekvő, hogy az oxigén valamilyen úton történő kizárásával vagy távoltartásával a gázalakú termékek égése leállítható, és a láng kialszik. Megállapított tény, hogy az égés mechanizmusa ugyanolyan elemi fázisokkal jellemezhető, mint maga a gyökös polimerizáció, így iniciálással, láncnövekedéssel, láncátvitellel és inhibicióval. Így az égés nem más, mint egy láncreakció, melyet meg lehet állítani vagy mechanikusan, vagy a reakció mechanizmusába való beavatkozással. Ez utóbbi törté

* Műanyagipari Kutató Intézet.

nik akkor, amikor fizikai vagy kémiai modifikálással konvencionális poli-észtert önkioltóvá alakítunk át. A modifikáló anyag az esetek legnagyobb részében valamilyen szerves halogenid. A halogen szerepe az égési folyamat, a láncreakció inhibitálása. (Ez a hatás érvényesül lényegében egyes általánosan ismert tüzoltási módszernél is, pl. a hidrogéngázt 15% metil-bromid tartalommal normális körülmények között nem lehet meggyújtani). Az égés folyamán — megfelelő hőmérsékleten — halogén atomok hasadnak le. A láng spektrális vizsgálatával bizonyítottnak látszik az a tény, hogy a szabad halogének, szabad hidrogénatomokat, hidroxil vagy egyéb a lángban jelenlevő gyököket vonnak el, halogenideket képezve. Az alábbi reakciók lehetségesek [20]:

$$H\alpha + X \rightarrow HX + \alpha$$

$$\beta + HX \rightleftharpoons X + H\beta$$

X = halogén atom,

$H\alpha = HCO\cdot$, $HO_2\cdot$ típusú gyök,

$\beta = H\cdot$, $HO\cdot$, $CH_3\cdot$ típusú gyök.

A halogének hatásossága az égés-gátlás szempontjából nem azonos, leghatékonyabb a bróm, legkevésbé a fluor.

Van olyan feltevés is [21], mely szerint a poli-észterbe épített bróm, vagy klór a tűzhatásnak kitett anyag szénig, ill. vízig történő lebontódását meggyorsítja. Ezzel lerövidül a bomlástermékként képződő, jól égő gázok élettartama, tehát a láng tovaterjedési lehetősége is.

Egyértelmű azonban az az összefüggés, mely szerint a láng terjedési sebessége egyenesen arányos az inhibitor móltörtjével, természetesen negatív hajlásszöggel:

$$S = S_0 - k \cdot x_i$$

S = láng terjedési sebessége, $cm \cdot sec^{-1}$

x_i = az inhibitor móltörtje.

Így pl. különböző brómtartalmú inhibitorok viselkedésének részletesebb tanulmányozásával (HBr, CH_3Br, CH_2Br_2, $CHBr_3$ stb.) igazolták [22], hogy a keresett konstans egyenesen arányos az inhibitormolekula brómatom-számával:

$$\frac{dS}{dx_i} = -k = k' \cdot N_{Br}$$

$\frac{dS}{dx_i}$ = közelítőleg az adott inhibitorra jellemző állandó.

Ezzel összhangban a $CH_4 + 1/2\ Br_2$ elegyének ugyanolyan a hatása az égés sebességének csökkentésére, mint a CH_3Br-nak, amiből levonható az a következtetés, hogy a hatékony komponens mindkét esetben az atomos, vagy molekuláris bróm.

Poli-észterek éghetőségére, ill. önkioltására igen jellemző adatot szolgáltat a láng hőmérséklete, mely természetesen az anyag égési-hőjének függvénye. Ismervén a komponenseket, ezen érték kiszámítható. *Zvonár* [23] munkájában összefoglalóan ismerteti az ezzel kapcsolatos termodinamikai összefüggéseket. A kereskedelemben előforduló konvencionális gyantatípusok égéshője 5 kcal/mól körül van és a nem éghető típusoké nem lépi túl a 2,5 kcal/mól értéket. Ezek alapján tehát az önkioltás lényegét úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a pirolízishez szükséges égéshőt csökkenteni kell, miáltal az égés egy endoterm folyamathoz fog hasonlítani, és az anyag önmagától való égésre már nem képes. Láng segítségével ugyan meg lehet gyújtani, de a láng eltávolításával a tűz igen rövid időn belül kialszik.

Az eddigiekben — mint égésgátló anyagokat — csak a szerves halogéneket említettük. Kétségtelen, hogy világszerte első helyen állnak az önkioltó poli-észter típusok gyártásában. Ma már azonban a különféle foszforsavas, ill. halogénezett foszforsavas észterek használata is elterjedt. Ha figyelembe vesszük, hogy 4—5% foszfor a termékben megfelel 25% klórtartalmú anyag lángállóságának, érthető, hogy a fejlődés másik iránya a foszforos poli-észterek felé halad. Tekintettel azonban jó önkioltó hatásuk mellett fennálló egyéb hátrányos tulajdonságaikra, továbbá ezzel kapcsolatos saját tapasztalataink hiányosságára, ezeket a megfelelő fejezetekben csak érintőlegesen említjük. A hazai gyártás lehetőségei is a halogénezett típusok közelebbi ismeretét követeli meg.

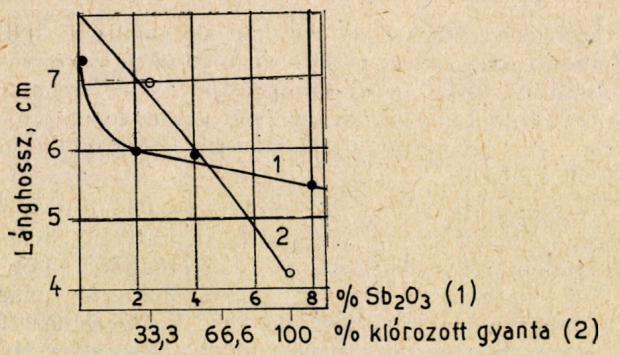
A továbbiakban azt vizsgáljuk, milyen elvi lehetőségek adódnak önkioltó poli-észterek előállítására.

Adalékok bekeverése a gyantába

Legelterjedtebbek a *klórozott paraffinok*. Ezen anyagok lehetnek folyadék vagy viasz-szerűek, de minden esetben követelmény a nagy klórtartalom, melynek 50—80% között kell lennie. A kereskedelemben található ilyen adalékok általában hosszú szénláncú szénhidrogének, összetételük közel $C_{22}H_{26}Cl_{20}$ (pl. „Cereklor" ICI). Hátrányuk általában, hogy a gyantát lágyítják, rossz a gyantához való kompatibilitásuk, ami idővel a gyantából való lassú kiizzadásukat eredményezi. Ez egyúttal maga után vonja egyéb paraméterek romlását is, mint pl. a vízzel, vagy erózióval szembeni ellenálló képességüket. Megfelelő önkioltó hatás 25% feletti klórparaffin-tartalommal érhető el.

Csökkenthető a klórparaffin mennyiség, ha a keverék *antimón-trioxidot* is tartalmaz. Az Sb_2O_3 igen nagy mértékben javítja az önkioltó sajátságot, ezért széleskörben alkalmazzák mind a fizikailag, mind a kémiailag modifikált típusoknál. Hatása abban rejlik, hogy melegítéskor, ill. a fellobbanás után antimón-klorid keletkezik (Lewis-sav), amely olyan magas hőmérsékleten hasadó halogenid, mely alkalmas az égés inhibitálására. Az inhibíció mechanizmusa azonban más törvényszerűségek szerint megy végbe, mint az előzőekben vázoltak alapján. Ezt bizonyítja az összes paraméterek meredek esése a legkisebb antimón-oxid koncentráció esetén, míg a további mennyiségek hatása már csekély. Optimumként 2—4% Sb_2O_3-ot lehet tekinteni. Példaként az 1. ábrán szemléltetjük a klórtartalom, valamint az antimón-oxid tartalom növekedésével összefüggő lánghosszváltozást.

Látható, hogy a klórtartalom növekedésével egyenletesen csökken a láng hossza, míg az antimónoxid esetén ez hamar minimumot ér el és a további mennyiségek növelésével változatlan marad. Az Sb_2O_3 egyéb jó tulajdonságaihoz tartozik pl. könnyű diszpergálhatósága a gyantában, olcsó



1. ábra. A lánghossz változása a poli-észterek antimon-, illetve klórtartalmának növekedésével

ára, és szinte egyedüli hátránya, hogy a gyantát homályosítja, vagy teljesen fedetté teszi. Ha a fényáteresztés követelmény, helyette többféle szerves antimon vegyület használható, mint pl. triaril-antimon-klorid, -fluorid, -hidroxid és -alkoholát [24], valamint egyértékű szerves savak: kapronsav, fahéjsav, vajsav stb. antimonsói [25]. Ezek elterjedését elsősorban magas áruk, valamint a kötési időre gyakorolt kedvezőtlen hatásuk gátolja.

E fejezetben kell megjegyeznünk, hogy bizonyos *szervetlen töltőanyagok* — mint a kvarcliszt, homok, káli-timsó, -kalcium-szulfát-dehidrát [26] természetszerűleg szintén csökkentik az éghetőséget. Hatásuk csak nagyobb mennyiségben érvényesül, hígítván az anyag szénhidrogéntartalmát. Alkalmazásuk csak ott elterjedt, ahol elsődleges szempont az olcsóság és nem követelmény a termék fényáteresztése.

Figyelembe kell azonban venni az *üvegnek*, mint erősítő anyagnak a poli-észterek éghetőségére gyakorolt hatását. Erről a későbbiekben saját vizsgálataink alapján külön közleményben számolunk be.

A kémiai modifikálás lehetőségei

A telítetlen sav módosítása

Csaknem kizárólag a monoklór-maleinsav jöhet számításba. Alacsony klórtartalma miatt azonban csak antimon-oxiddal való együttes alkalmazása hatásos. Ciklo-pentadiénből nyert Diels—Alder adduktumai is használhatók a kondenzátum komponenseiként.

A telített sav módosítása

A legáltalánosabban elterjedt útja a kémiai modifikálásnak. Ismeretes, hogy a kereskedelemben forgalomban levő poli-észterek telített sav komponense a ftálsav, ill. ennek anhidridje (a ftálsav ugyan tartalmaz kettős kötéseket, de ezek a poli-észtereknél szokásos polimerizációs körülmények között nem aktiválódnak, így telítetteknek tekinthetők). A ftálsavat a polikondenzációs folyamatban helyettesíthetjük valamely halogénezett származékával. Ezek a következők lehetnek:

tetraklór-ftálsav,

tetrabróm-ftálsav,

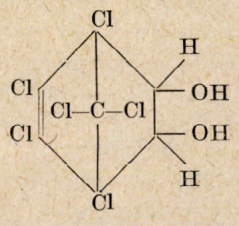
HET-sav (hexaklór-endometilén-tetrahidro-ftálsav),

difluor-HET sav (difluor-tetraklór-endometilén tetrahidro-ftálsav).

A *tetraklór-ftálsav*, ill. — anhidrid alkalmazása már egymagában is növeli a lángállóságot [27], de a felhasználási területek többségében nem elegendő hatásfokkal. Hatása adalékanyag bekeverésével fokozható (pl. klórozott viasz, triklór-etil-foszfát). Az ilyen fajta gyanták a kémiai és fizikai modifikálás együttes alkalmazását képviselik. Áruk viszonylag alacsony.

A *tetrabróm-ftálsav*, ill. — anhidrid beépítése a gyantába minden adalék nélkül kiváló önkioltó sajátságot biztosít, tekintettel a brómnak a klórénál nagyobb égésgátló hatására. Míg egy a jó önkioltónak mondható poli-észter klórtartalmának legalább 20—25% körül kell lennie, addig ugyanezen sajátság eléréséhez 10% brómtartalom is elegendő. A tetrabróm-ftálsav-anhidrid, mint kereskedelmi termék csak az utóbbi években használatos. Ára ma is mintegy hatszorosa a megfelelő klórszármazéknak [28]. Mégis egyre terjedő alkalmazását főleg az indokolja, hogy a nyert magas brómtartalmú poli-észter kondenzátum bármely konvencionális poliészterrel jól keverhető, miáltal azt is önkioltó sajátsággal felruházva adalék nélküli, átlátszó termék lesz az eredmény. A KGST-ben résztvevő országok közül az NDK-ban gyártják [29] „AP 80" megjelöléssel.

A *HET-sav* ($C_9H_4O_4Cl_6$) a legmagasabb halogéntartalmú kémiai modifikátor. A hexaklór-ciklo-pentadién és maleinsav Diels—Alder adduktuma, képlete:



Klórtartalma: 54,7%. A klór atomok a HET-sav molekulában teljességgel lekötöttek — nincs mód a láncátvitelre — így a vele történő polikondenzáció, valamint a polimerizáció vinilmonomerekkel elvileg megegyezik a klasszikus eljárásával. Az Egyesült Államokban kezdték alkalmazni az ötvenes évek elején. Ma a világ poliészter össztermelésének tetemes mennyiségét képviselik. Elterjedésére jellemző adat pl., hogy 1961-ben a Hooker Chem. Corp. (New York) által gyártott HET-sav alapú poliészterek (Hetron) mennyisége 13 000 tonna volt [30] és azóta mintegy kétszeresére növekedett a termelés.

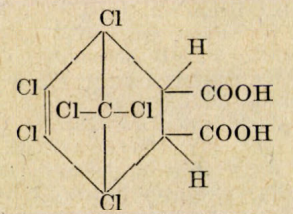
A HET-sav a hőbomlás folyamán is egyedi viselkedést mutat. Míg a többi halogénezett nyersanyag az égésnél mindenekelőtt hidrogénkloridot vagy klórt szabadít fel, a HET-sav nagyobb hőmérsékleten is a Diels—Alder-adduktum kiindulási komponenseire bomlik. Ez annyit jelent, hogy az ilyen poliésztergyanta hexaklór-ciklopentadiént ad le, mely egyrészt védő atmoszférát képez, másrészt befolyásolja az égési reakció menetét.

Tekintettel széleskörű alkalmazására és a hazánkban is megvalósításra kerülő üzemesítés lehetőségére, a HET-savas poli-észterekkel külön cikkben foglalkozunk.

A *difluor-HET-sav* égésgátló hatása még nagyobb, mint a HET-savé. Előállítási nehézségek miatt nem tartozik az ismert kereskedelmi termékek közé. Ára igen magas.

A glikolok módosítása

Halogénezett glikolok poli-észterekbe való beépítését a gyakorlatban ritkán alkalmazzák. Főleg *klór-propilén-glikollal* próbálkoztak. Az Egyesült Államokban kísérleteket folytattak a HET-savval analóg *ciklikus dialkohol*-származékkal:



amely hexaklór-ciklo-pentadiénből és acetilénből (vagy vinilkloridból) állítható elő [31]. További lehetőség *glicerin-poliklór-fenilmonoéterek* beépítése [32].

A polimerizációs monomer módosítása

Mint ismeretes, a telítetlen poliésztereknél, leginkább használatos térhálósító monomer a sztirol, továbbá a metil-metakrilát. Mindkettő klórozott származéka ismeretes; *2,5-diklór-sztirol*, ill. *metil-klórakrilát* formájában. Megfelelő önkioltás csak akkor érhető el, ha pl. a polikondenzátumba előzetesen már olyan klórozott savakat is beépítettünk, melyek egymagukban szintén nem elegendő hatásúak, de a késztermékben ezen kétfajta komponens égésgátló jellege együttesen hat [33].

A konvencionális térhálósító monomerek azonban nemcsak halogénezett származékaikkal, hanem pl. foszfortartalmú szerves telítetlen vegyületekkel is helyettesíthetők. Ezek önkioltó sajátsága olyannyira megfelelő, hogy semmi további kémiai vagy fizikai módosítást nem kívánnak. Néhány példa ezekre:

diallil-benzol-foszfonát:
$C_6H_5PO—(—O—CH_2—CH=CH_2)_2$

diallil-izobutenil-foszfonát:
$C_4H_7PO—(—O—CH_2—CH=CH_2)_2$

triallil-foszfát: $OP—(O—CH_2—CH=CH_2)_3$

A gyanta fizikai tulajdonságait nem rontják le, ellentétben sok egyéb modifikáló anyaggal. Monomerként való egyedüli alkalmazásuk mégsem elterjedt, mert a kötési időt igen kedvezőtlenül befolyásolják. Ezért sztirollal együttesen használják.

Ugyancsak újtípusú halogénezett monomer a *hexaklór-butadién*. A belga Solvay cég dolgozott ki ezzel kapcsolatos eljárásokat [34].

Átészterezés

Ha a polikondenzációs elegy egyik komponense a lángállóságot biztosító foszfortartalmú vegyület *(dialkil- vagy trialkil-foszfit)*, a polikondenzációs reakció mellett átészterezési reakció is lejátszódik a jelenlevő alifás glikollal:

$$(R'O)_2—POH + HO—X—OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HO—\left[\begin{array}{cc} O & O \\ \| & \| \\ XOP—OXO—PO— \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n —H + R'OH$$

Így tehát a glikol „X" alkil részébe épül be a foszfor. A melléktermékként képződő alkohol a rendszerből kidesztillálható. Ilyen típusú vegyületek viszonylag egyszerű metodikával előállíthatók (pl. dimetil-foszfitből és etilén-glikolból fémnátrium katalizátorral) [35]. Jó lángállósági eredményeket értek el továbbá a *glicerin maleinsavas észtere*inek trimetil-foszfittal történő átészterezése során [36]. Ezeknek a poli-észtereknek fénystabilitása fölülmúlja az összes önkioltó típusét.

Egyre használatosabbak az *organofoszforsavas észterek* klór- és brómszubsztituált származékai, melyek csak a legutóbbi években jelentek meg a piacon *(„Phosgards"*—Monsanto Chemical Corp.*)* Kevés HET-savat tartalmazó gyantákba az önkioltás fokozása céljából *antimon-alloxidot* szoktak keverni. Az antimon-alloxid $Sb(O—CH_2—CH=CH_2)_3$ mintegy 2%-os mennyisége átészteresedés útján a poliészterbe kémiailag beépül.

A modifikált poli-észterek tulajdonságai

Nyilvánvaló, hogy az összes eljárás, mellyel a konvencionális poli-észterek lángállóvá, ill. önkioltóvá alakíthatók át, a fizikai vagy kémiai — legtöbb esetben mindkettő — sajátságok megváltozását is maga után vonja.

Legáltalánosabb probléma az, hogy ezek az anyagok idővel veszítenek önkioltó jellegükből, különösen ott, ahol állandó eróziós hatásnak vannak kitéve. Az 1. táblázat különböző ideig kitett poliészter minták önkioltási idejének változását tünteti fel [19].

1. táblázat

Poli-észterek önkioltási idejének változása a kitételi idő függvényében
(adatok sec-ban)

Megnevezés \ Kitételi idő, hónap	3	6	9	12	24
A anyag	40	54	67	80	—
B anyag	5	27	23	72	78
C anyag	12	18	25	28	27

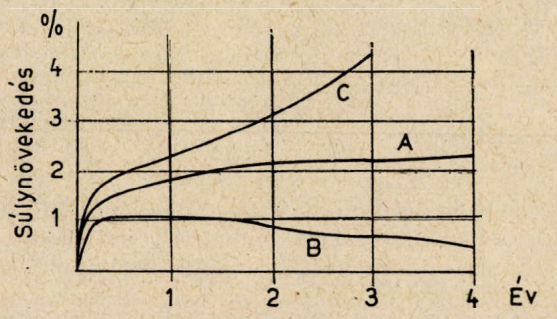
A anyag = normál poli-észter + klórozott viasz + Sb_2O_3
B anyag = tetraklór-ftálsavas poli-észter
C anyag = HET-savas poli-észter

Látható, hogy mindhárom poli-észter halogéntartalmú. Mint ilyeneknek, fénystabilitásuk roszszabb a konvencionális típusokénál. Nagyobb az elszíneződés mértéke is. UV fény hatására (310 mμ hullámhossz körül) valószínűleg HCl-lehasadás következik be — hasonlóan a PVC fénybontódásához —, ami a klórtartalom, s ezzel együtt a lángállóság csökkenését vonja maga után. A fényállóság növelésére olyan stabilizátorok megfelelőek, amelyeknek abszorpciós maximuma 300 és 370 mμ közé esik, s így a napfény káros UV sugaraival szemben mintegy szűrőként viselkednek. Poli-észterek esetében ezek lehetnek fenil-triazol szárma-

zékok („TINUVIN" féleségek), benzo-fenon származékok („CYASORB" féleségek), továbbá a szalicilsav különféle észterei [37, 38].

A mechanikai sajátságokat illetően az önkioltó poli-észterek — ellentétben az általános véleménnyel — nem minden esetben hátrányosak; ez inkább csak a fizikai úton modifikált típusokra vonatkozik. Szilárdsági adataikban nincsenek nagy eltérések, sőt egyes esetekben jobbak a konvencionális típusokénál [29]. Feltétlenül hátrányos azonban ezen anyagok nagyobb törékenysége, ridegsége. A kondenzátum magas viszkozitása — különösen HET-savas gyantáknál — technológiai problémát is jelent a gyanta sztirollal való kikeverésénél. Lágyítók alkalmazásával (palmitinsav, trixilil-foszfát) a ridegség csökkenthető.

Önkioltó poli-észterek hőállósága (Martens és Vicat) 20—40°C-szal magasabb a normál gyantákénál. Vízállóság tekintetében szintén hátrányt jelent a modifikálás (2. ábra).



2. ábra. A vízfelvétel időbeli változása különféle típusú poli-észterek esetén
A konvencionális poli-észter; *B* klórozott paraffin és Sb_2O_3-tartalmú poli-észter; *C* tetraklór-ftálsavas poli-észter

Látható, hogy a konvencionális poli-észter vízállósága a legstabilabb.

Igen fontos kérdés lenne ezen anyagok vegyszeállóságának ismerete, tekintettel arra, hogy üvegerősítéssel párosítva mind nagyobb mértékben alkalmazzák tartályok, csővezetékek, reaktorok, folyadéktárolók stb. céljaira. Átfogó ismertetés erre vonatkozólag nem található a szakirodalomban, egyes típusokra vonatkozóan történtek csak szisztematikus korróziós vizsgálatok, ilyen pl. a Hooker Chem. Corp. HETRON gyantája [39]. Komplikálja a kérdést az üvegtartalom, mely tudvalevően erős lúgok és fluortartalmú anyagok esetén rontja a vegyszerállóságot.

Jól alkalmazhatók az önkioltó poli-észterek a villamosiparban is. Dielektromos állandójuk és veszteségi tényezőjük (tg δ) különböző frekvenciáknál alacsonyabb az egyéb poli-észterekénél. A villamos tulajdonságok hosszabb eróziós hatásnak kitéve is csak kevés változást mutatnak.

Égésnél keletkező bomlástermékeik toxicitása erősebb a normál gyantákénál. Előállításuk során az alapanyagok bőr-, nyálkahártya és szemgyulladások okozói lehetnek.

E rövid felsorolás az önkioltó poli-észterek tulajdonságairól csak néhány szempont megadását szolgálja. Annak eldöntését, hogy egy adott típus a kijelölt célra megfelelő-e vagy sem, részletes, konkrét vizsgálatoknak kell megelőznie.

IRODALOM

[1] *Scheichl L.:* Brandlehre und chemischer Brandschutz. Dr. Alfred Hüttig Verlag GmbH., Heidelberg (1958).
[2] Handbook of fire protection. Boston (1954).
[3] *N. N.:* What about flame resistance in plastics.? Modern Plastics *37*, 81 (1959).
[4] *N. N.:* Research, born of necessity is bringing progress in self-extinguishing plastics. Modern Plastics *37/3*, 90 (1959).
[5] *Friedrich, M.:* Brandverhütung-Bekämfung *9*, 1 (1959).
[6] *Carpenter, C. H.—Mack, G. P.:* British Plastics *34*, 541 (1961).
[7] *Wolgast W.:* Brandschutz *9* 180, 202, 224 (1960).
[8] *Rockey K. W.:* Plastics *26*, 103 (1961).
[9] *Friedrich M.:* VFDB Zeitschrift *7*, 176 (1958).
[10] *Jach W.:* Kunststoff Berater *6*, 704 (1961).
[11] ASTM E 136—56 T.
[12] *Thinius, K.—Thater, R.—Richter, K.:* Plaste und Kautschuk *11*, 398 (1964).
[13] *Dorn H.:* Materialprüfung *5*, 58 (1963).
[14] *Seekamp H.:* Brandverhütung-Bekämfung *11*, 33 (1961).
[15] ASTM D 757.
[16] BS. 2782.
[17] MSZ 1428—61.
[18] *Házkötő G.:* Műanyag *1*, 369 (1964).
[19] *Parkyn, B.:* British Plastics 32 29 (1959).
[20] *Rosser, W. A.—Wise, H.:* Mechanism of Flame Inhibition. Final Rept. PB 131795 (15) 5 (1957).
[21] *Rockey, K. W.:* Applied Plastics *6*, 42 (1963).
[22] *Simons, R. F.—Wolfhard, H. G.:* Trans. Faraday, Soc. *51*, 1211 (1955).
[23] *Zvonár, V.:* Chemicky Prumysl *12*, 321 (1962).
[24] US.P. 2,913.428 (1959).
[25] US.P. 3,031.425 (1962).
[26] B. P. 870.331 (1961).
[27] Cseh. P. 99189, 99811 és 99813 (1961).
[28] Modern Plastics Encyclopedia 43/1A 471 (1966).
[29] *Schulze, H.:* Plaste und Kautschuk *11*, 131 (1964).
[30] *Arne, F.:* Chemical Engeneering *69*, 62 (1962).
[31] US.P. 2,736.730 (1958).
[32] B. P. 800.215 (1960).
[33] DB.P. 1,103.021 (1959).
[34] Belga P. 549.425 (1957).
[35] Can. P. 588.239. (1959).
[36] *Hindersinn, R. R.—Boyer, N. E.:* Ind. Eng. Chem. *3*, 141 (1964).
[37] Can. P. 591.062 (1960)
[38] *Gähde J.:* Plaste und Kautschuk *11*, 134 (1964).
[39] *Szymanski, W. A.—Talbot, R. C.:* Ind. Eng. Chem. *56*, 39 (1964).

РЕЗЮМЕ

Распространение полиэфирных смол, армированных стеклянным волокном, а различных отраслях промышленности, как например в строительстве, транспорте, одновременно означает увеличение проблем противопожарной техники безопасности. Автор занимается теми возможностями, с помощью которых легко горючие обычные ненасыщенные полиэфирные смолы могут быть превращены в самозатухающие. Обычно можно применять два метода : с одной стороны желаемый продукт может быть получен из любого обычного типа путем смешивания с добавочными материалами, а с другой стороны — химической модификацией.

В большинстве случаев самозатухаемость достигается введением в полиэфир галогенных атомов.

SUMMARY

The use of the glassfiber-reinforced polyesters in various industries — as building industry and production of vehicles generally leads to increasing problems of fire safety. Author deals with the possibilities of the conversion of the highly inflammable, conventional unsaturated polyester type resins to fire-proof, selfextinguish ones. Usually two procedures can be used; on the one hand mixing of organic or inorganic compounds to a conventional type of polyester, on the other chemical modification of the polyester resin. The selfextinguishing property can be reached mostly by incorporation of halogen atoms.

Az Országos Gumiipari Vállalat, a vegyipar nagyvállalata

HORVÁTH LÁSZLÓ*

Az 1963. évi ipari koncentráció során — a vegyipar más ágaitól eltérően — a gumiipart ipari nagyvállalat formájában szervezték. E forma összefogja a Nehézipari Minisztérium irányítása alatt működő gumiipart, egyben az ország ilyen jellegű termelésének döntő részét. A nagyvállalat magja a több mint nyolc évtizedes múltú Ruggyantaárugyár lett, ehhez csatlakozott a Műszaki Gumigyár, Palma Gumigyár, a Gumiabroncs Készletező és Értékesítő Vállalat, a Gumiipari Kutató Intézet. Az akkor képződött gazdasági egység terjedelmét a következő számok fejezik ki: az állóeszközök bruttó értéke 1963. I. 1-én 1 042 858, Ft, a termelt nettó érték 1963-ban 1 372 168 eFt, az összlétszám 7222 fő. A műszaki-gazdasági arculat sajátos: igen nagy a gyártmányok száma, sokrétű a technológia, változatosak az ehhez szükséges állóeszközök. Nagytömegű a műszaki jellegű, kapcsolat más ágazatokhoz, az alkatrész jellegű gyártmányok nagy száma miatt. (A gyártmányok száma mintegy 80 000!) Volumenben legnagyobb a gumiabroncs, termékszámban a kisebb-nagyobb gumialkatrészek, az úgynevezett műszaki gumicikkek.

Összefoglaló adatok

A termelés összmennyisége 1966. évben nettó áron közel két milliárd forint. Ebből kereken 1 milliárdot a főleg gumiabroncsgyártással foglalkozó Cordatic Gumigyár, több mint 400 milliót a Palma, 330 milliót a szegedi Emergé Gumigyár, kb. 230 milliót az Újhegyi úton levő Tauril Gumigyár állított elő. A termékek több mint 20%-a export. Ez a gumiipari termelés kb. 75 000 t készárusúlynak felel meg. A nagyobb tömegű gyártmánycsoportok ebben a termelésben a következő számokkal szerepelnek:

Tehergépkocsi abroncsok	410 000 db
Személygépkocsi abroncsok	230 000 db
Szállítószalagok	280 000 m²
Mélyfúráshoz használt nagynyomású (150—300 atü) csövek	60 000 m
Egyéb cső kb.	4 000 000 m
Ékszíj kb.	4 000 000 m
Felfújható gumimatrac	800 000 db

A termékek a népgazdaság minden területére, a fogyasztás majd minden ágába eljutnak. A gumiipar termelésének mintegy 29%-át közlekedés, 27%-át a bányászat és ipar, 13%-át a mezőgazdaság, kb. 20%-át a külkereskedelem, 10%-át a belkereskedelem használja, illetve forgalmazza.

Már az 1966. évi termelési adatok is mutatják az az új gazdasági egység nagy vitalitását. Néhány év alatt az OGV nagy beruházásokat helyezett üzembe. 1966. év végi állóeszközállomány már lényegesen meghaladja az 1,7 milliárdot. A létszám is megnőtt több mint nyolc és félezer főt foglalkoztatnak ma az OGV üzemei és szervei. Meggyorsult a Kutató Intézet intenzív részvételével a gyártmányfejlesztés és nagyrészt a beruházások hatására az utóbbi években ugrásszerűen fejlődtek a gyártási eljárások.

Az új szervezeti forma gazdasági képe ma eléggé bonyolult. Bizonyos útkeresés az ilyen új képződményeknél elkerülhetetlen. Nincs semmiféle recept arra, hogy hogyan lehet vállalati formában nagy önállóságú gyárakat igazgatni. A felesleges igazgatási lépcsőket úgy próbáljuk elkerülni, hogy a központosított feladat teljes körű elvégzése, befejezése a megfelelő szervek feladata. Pl. a beruházásoknál nemcsak az eszközök elosztása, keretek meghatározása a beruházók feladata, hanem a kivitelezés, üzembehelyezés is. A központosított anyaggazdálkodás azt jelenti, hogy az anyagok beszerzése, raktározása, szállítása stb. is e szervek feladata. Majdnem teljesen decentralizáltak a termeléssel összefüggő tevékenységek. Az egyes gyárak „terve" csak a szállítási szerződések gazdaságos teljesítése. A központosított tervező, gazdálkodó szervek feladata, hogy a szerződések teljesítéséhez szükséges anyagokról, eszközökről, munkabérről stb. gondoskodjék.

Az OGV nagy apparátussal készíti elő a következő évtized fejlődését. A munka sokirányú: a piac felmérése, a nemzetközi együttműködés, kereskedelmi megállapodások, beruházások, tervezés, káderképzés, stb. a kérdés fontos részfeladata. A gumiipar viszonylag pontos, elég részletes tervekkel rendelkezik a következő évtizedre, összhangban a hazai automobilizmus fejlődésével és más ágazatok célkitűzéseivel. Ilyen módon eléggé reálisan lehet megrajzolni az egyes termelő egységek körvonalait, gazdaságosan lehet megtervezni pl. a telepek szolgáltató létesítményeit stb. Bizonyosra vehető, hogy e fejlesztési terv legnagyobb létesítménye a szegedi telep továbbépítése lesz. Itt akkora gyáróriással kell számolni, amelynek állóeszközállománya, termelési volumene 1975 körül önmagában nagyobb lesz, mint ma a teljes OGV: kb. 3 milliárd forint állóeszközérték mellett több mint 3 milliárd forint termelés, mintegy 6—7000 fős létszám stb. Az OGV igazgatása, a fejlesztő, tervezőmunka, a beruházások fejlett módszereket igényelnek. Az igazgatás, adatfeldolgozás számítógépes megoldásaira, hálódiagramos beruházás-tervezésre stb. van szükség.

Termékek, gyártási eljárások

A gumiipar a hasonló jellegű, nagymolekulájú anyagokat feldolgozó termelési ágak mellett régi keletű iparág, évszázados múlttal rendelkezik. A fémfeldolgozás és más hagyományos ágazatok mellett mégis nagyon fiatal. A használatos kémiai

* Országos Gumiipari Vállalat

eljárások aránylag egyszerűek, hiszen a természetes kaucsuk, 1,4 cisz-poliizoprén láncainak összekapcsolása, hálósítása a folyamatok célja. Az igen hosszú, nagy molekulasúlyú láncokat az esetek túlnyomó részében kétértékű kénhidak segítségével kötjük össze. Elméletileg csupán a megfelelő hőmérséklet, idő, a felületnyomás megválasztása a feladat. Bár a több mint évszázados gumiipari gyakorlat empirikus alapon számtalan tulajdonságú terméket állított elő, mégis a kaucsuk térhálósítása folyamatainak elméleti kibogozása a gyakorlati gumikeverékekben, üzemi körülmények között, fogas feladatnak bizonyult. Ezért az a különös helyzet állott elő, hogy más nagymolekulájú szerves anyagokat feldolgozó iparágak sokkal fiatalabb koruk ellenére definiáltabb, elméletileg megalapozottabb technológiával dolgozhatnak, mint a gumiipar. Egy-egy gyakorlati gumikeverék olyan kolloid-rendszer, amelyben rendszerint többféle polimer szerepel, változatos molekulasúly eloszlásban, számos aktív és nem aktív szilárd anyagot diszpergálunk ebben a közegben, katalitikus hatású anyagokkal gyorsítjuk, a térhálósodást, más anyagokkal gátoljuk a molekulaláncok oxidatív tördelését — a kaucsukpuhítás közben, gyakran ugyanazt a folyamatot katalizáljuk — a keveréket lágyító, keményítő adalékokkal egyidőben befolyásoljuk stb. Mielőtt a gumikeverék végleges alakját térhálósított formában elnyeri, sok bonyolult megmunkálási folyamaton megy keresztül. Ezek során rendszerint melegítjük. Hogy a hálósodás közben kevéssé következzék be, késleltető adalékokat is juttatunk a keverékhez. A kaucsukanyagot olyan irányba is befolyásoljuk, hogy jól tapadjanak szálasanyagokhoz, fémekhez, mert a gumiipar szerkezetei a gyakorlatban vázanyagokkal együtt kerülnek felhasználásra.

Bár ez a bonyolultság az elméleti alapok tisztázását nehezíti, nagy előny, hogy a különféle gumiipari termékek a legkülönfélébb fizikai-mechanikai tulajdonságokkal állíthatók elő. Többszáz százalékos, vagy akár 1000 százalékos nyútjhatóságú termékektől a szilárd ebonitig mindenféle termék gyártható. A radírgumitól az acélnál jobb kopásállóságú abroncs futófelületig mindenféle változatot, de sorolhatnánk a kémiai ellenálló képességet, a hőállást, mágneses gumit, elektromosságot kitűnően szigetelő, vagy éppen vezető gumiféleségeket. A variációk számát korlátlanul növeli a sokoldalú házasítási lehetőség is. Az OGV terméklistája ennek megfelelően igen nagy. Nem egyszerű feladat áttekinteni a gyártási eljárásokat a gyártmányszerkezeteket. Ezért csak néhány általános technológiai műveletet és a legfontosabb gyártmányok szerkezetét, eljárásait ismertetjük.

Keverés

Bármely termék előállításánál szükséges a kaucsuk és a házasított anyagok előzetes kezelése. Az előkészítő technológiai eljárások az OGV-nál sokfélék, technikai színvonaluk különböző. Aszerint változik, hogy egy-egy gyár milyen tömegű termelést bonyolít le.

A gumiipar névadó anyaga a ma már nagy típusszámban ismert természetes vagy szintetikus úton előállított elasztomer, más néven kaucsuk. Az elhatárolás, a napról napra növekvő műanyagválasztéktól körülményes ugyan, mégis azt mondhatjuk, hogy általában a gumiipar feldolgozási körébe csak a térhálósodó elasztomerek tartoznak, ill. más műanyagok és a kacsuk kombinációi. Ez nem zárja ki azt, hogy azonos technológia esetén, pl. termoplasztikus anyagok (PVC) nem kerülhet bele a gumiipari termékkörbe.

A térhálósodó elasztomerekbe különböző kaucsuktípusokba kisebb-nagyobb mennyiségben különböző hatású, kaucsukkal kémiai kötést létesítő vagy fizikai folyamatban keveredő anyagot juttatunk. Ilyen anyagok a térhálós szerkezet kialakításához szükséges kén és a folyamatot gyorsító, szabályozó szerves és szervetlen vegyületek, az öregedést gátló anyagok stb. Az anyagok másik csoportja erősítőhatást fejt ki. Ezek a rendszerint nagyfelületű, aktív anyagok. A kormok, szilíciumdioxid stb. értékes fizikai-mechanikai sajátosságokat, pl. szilárdságnövekedés, kopás-csökkenés, modulusznövekedés stb. eredményez a kész gumiban. A megdolgozási folyamatokhoz tekintélyes lágyító mennyiség szükséges. Ezek telítetlen zsírsavak, az ásványolaj feldolgozás nafténes és aromás maradékai is jól megfelelnek erre a célra.

Az anyagok nagy csoportja csupán a termék olcsóbbítására, töltésére szolgál. Mindezeket az anyagokat megfelelő előkészítés, szitálás, szárítás, egalizálás után a kaucsukba kell juttatnunk olymódon, hogy az egyenletes diszperziót alkosson azzal, ill. egyenletesen duzzadjon be, oldódjon stb. Kereskedelmi forgalomban kapható kaucsuktípusok, főleg a természetes kaucsuk, különleges megdolgozást, képlékenyítést igényel, hogy ezek az idegen anyagok bedolgozhatók legyenek. Mindazt a műveletcsoportot, amely ezeket a célokat szolgálja a keverékkészítés címen foglaljuk össze.

Az OGV a keverék-készítés korszerű megoldásait alkalmazza rekonstruált és új gyáraiban. A keverés nagy áramigényű folyamat, így pl. egy 155 l űrtartalmú belső keverőt, mintegy 800 KW teljesítményű motort igényel. A fajlagos energiafogyasztás csökkenését, a jobb diszperziók kialakítását szolgálják ezek a modern, nagyteljesítményű, gyors és nagyobb nyomással működő berendezések A nehezen keverhető aktív anyagok jobb eloszlatását koromelőkeverékek készítésével oldják meg a gumiiparban: két fázisban készül a keverék. Erre a célra fejlesztették és az OGV Cordatic Gumigyárában alkalmazzák az úgynevezett pelletizáló eljárást. Ez a nagyteljesítményű gyártóvonalban összeállított, automatizált berendezéscsoport óránként 3 t keverék előállítására képes.

Kalanderezés, extrudálás, alakító műveletek

Legegyszerűbb alakító művelet a darabolás, de az az ipari gyakorlatban ritkán elégséges. A további feldolgozó műveletek attól függően változnak, hogy a kaucsuk keveréket önmagában vagy más anyagokkal társítva (szálasanyag, acél, azbeszt stb.) kívánjuk-e félkésztermékké feldolgozni.

Az alapműveletek e második csoportjának az

a célja, hogy a gumikeverékekből és az ahhoz társított egyéb anyagokból olyan külső méretű és más fizikai sajátossággal rendelkező darabokat állítsunk elő, amelyek felépítő és vulkanizáló műveletek számára használhatók. Ha csupán kaucsuk keverékből álló félkészgyártmányt állítanak elő, lemezkalanderen vagy extruderen alakítjuk a kaucsuk keveréket. A lemezhúzó kalanderek vékonyabb lemezek esetében 3 hengeres, vastagabb lemezek esetében 4—5 hengeres berendezések. A lemez méretét a hengerrészek állításával lehet szabályozni. A kalander hengerei közé csak szűk határok közé beállított képlékenységű, előmelegített anyagot lehet adagolni. Ezt a műveletet rendszerint nyitott hengerszéken végezzük. A kalander hengerei fűthetők, hűthetők. Fontos, hogy a terhelés alatt is a teljes szélesség mentén egyenletes legyen a rés, amit vagy bombírozással vagy axiális állítással érünk el. Extrudálással alakítjuk az olyan termékeket, amelyeknél meghatározott profilt kell adni a nyerstermékeknek vagy olyan vastag már a félkész darab (pl. gumiabroncs futórésze), hogy hólyagmentesen már kalanderezni, több hengeren átvezetve sem lehetne. Az extruderekbe ugyancsak felmelegített, adott képlékenységű kaucsuk keveréket táplálunk be, bár az OGV már az úgynevezett hideg extruderekkel is kísérletezik. Ezeknél a keverék előzetes megdolgozása, felmelegítése nem szükséges, a növelt csigahosszú, nagyteljesítményű extruderek az adagolási utáni első szakaszban elvégzik az előmelegítést, képlékenyítést. Az OGV gyáraiban kalanderezéssel állítják elő a szállítószalagok fedőlemezeit, az úgynevezett műszaki tömítőlemezeket, padlót, extrudálással a különböző csövek belső záró részét, az úgynevezett lelket, profilozott tömlőzsinórokat, szalagokat, gumiabroncs futórészét stb. Bonyolultabb a kalanderezés, extrudálás abban az esetben, ha más szerkezeti anyaggal kell házasítani a kaucsuk keveréket. Keresztfejes gépeken gumizzuk pl. a gumiabroncsok acélhuzalait, fedlapozzuk a tömlők textilbetéteit. Komplikált vezérlésű, nagy értékű gépcsoportokat, nagy sebességű kalandereket alkalmaz a hazai gumiipar, pl. a gumiabroncsok kordpályáinak megdolgozásánál. A gépek 60 m/perc sebességgel kb. 0,7 mm átmérőjű kordpályákra egyszerre két oldalt 0,25 mm filmet visznek fel. A berendezés folyamatosan dolgozik, a nagy értékű gép minél jobb kihasználása igen fontos. Ezért a véges hosszúságú kordszövet tekercseket különleges préssel végtelenítjük. Kb. 120 m teljesítményű kompenzátor tartalékolja azt a szövetet, ami a végtelenítés ideje alatt a kalander zavartalan munkájához szükséges. A berendezéshez szárítóberendezés, izotópos vastagságmérő és vezérlő műszer, hűtődobok, elszívó berendezések stb. tartoznak. A nagyméretű kalander palástjában furatok vannak és ebben forróvíz áramoltatásával automatizált rendszerben biztosítják az állandó hőmérsékletet. A nagy mennyiségű kaucsuk keveréket óriáshengerszékeken puhítják, melegítik és szállítószalag rendszer gondoskodik az adagolásról. A hatalmas gépcsoport komplikált elektromos vezérlőrendszerrel terelő központosító szerkezetekkel stb. is el van látva.

Abroncsgyártás

Ez a gumiipar egyik legrégibb gyártmánycsaládja, egyben a termelés főtömegét is ez adja. A század elején gyártott tömörabroncsokat ma már csak kis mennyiségekben, pl. targoncák számára gyártja az OGV, jelentéktelen a szivacsos abroncsok mennyisége is. Az OGV abroncsgyártás fő típusai: a nagyteljesítményű teher, mezőgazdasági vagy különleges óriás abroncsok és a személygépkocsik gumiabroncsai. Az állandóan növekvő sebesség és súlyterhelés miatt igen nagyok a követelmények a korszerű abroncsokkal szemben. A szerkesztőnek ma már pl. 100—120 km-es sebességgel száguldó autobuszok számára olyan köpenyeket kell szerkesztenie, amelyek kerekenként 3—3,5 t statikus terhelés mellett, következtől és más tárgyaktól származó ütéseket kell elnyelniök károsodás nélkül. Ez a szerkezet állandó húzásnak, összenyomásnak és ciklikus ilyen igénybevételeknek, hajtogatásnak van kitéve, $3—5 \times 10^7$ nagyságú ilyen igénybevételt is el kell viselnie. Az abroncs a maga rugózó, erőátvivő, lökésgátló szerepével a modern technikában egészen különleges szerepet tölt be. Ennek megfelelően a méretezése is különleges, a kordpályában ébredő feszültséget az alábbi képlettel számolva:

$$N_{max} = \frac{p(R^2 - r_0^2)}{2R\Sigma i_k} \cdot \frac{-1}{\cos^2 \beta_k}$$

N_{max} = kordcérnában fellépő maximális erő, kp
p = üzemnyomás, kp/cm²
R = a köpeny belső legnagyobb átmérője, cm
$r_0 = \frac{R - r}{2} + r$; r = a kerékpár sugara, cm
i_k = a koronában levő összes betétek kordsűrűségének összege,
β_k = a kordok korona szöge.

Ezt a terhelést egybevetve a pálya szakító erejével:

$$B = \frac{N_{szak}}{N_{max}}$$

olyan biztonsági tényezőhöz jutunk, amelynek értéke általában 8—20 között változik (dimenzió nélküli szám). A tényező nagyságát aszerint változtatjuk, hogy milyen sebesség, útviszonyok mellett dolgozik egy-egy abroncstípus. Szokatlanul magasak ezek az értékek, hiszen az acéliparban kényes szerkezeteknél sem választunk 2,5—3-nál nagyobb számot szilárdsági tartalék céljára. Az említett üzemeltetési körülmények a szálasanyagok és gumi folyási, fáradási, öregedési, tulajdonságai azonban mindezt indokolják, különösen nagy dinamikus igénybevételekhez kapcsolódóan. Az abroncs építő elemei az OGV gyakorlatában túlnyomó részt az üzemi keverékek mellett a nagy fajlagos szilárdságú viszkózselyem és az ugyancsak nagy szilárdságú, kis nyúlású acélhuzalok. Az egyes rétegekhez felhasznált anyagok néhány jellemző adatát az 1—2. táblázat tartalmazza. Néhány gyakran használt abroncsméret legfontosabb adatai a 3. táblázatban találhatók.

A gyakorlatban az említetteken kívül számtalan tényező befolyásolja az abroncs legfontosabb

1. táblázat

Gumiabroncsok egyes rétegeihez felhasznált anyagok néhány jellemző adata

Megnevezés	Szakítószilárdság, kp/cm²	Maximális nyúlás, %	Keménység, °Sh	Kopási viszonyszám, cm³/km
Futókeverék				
Személyméretű gumiabroncs	145	450	58—63	0,27
Teher- és társas gk. gumiabroncs	200	550	58—63	0,30
Mezőgazd. gk abroncs	175	540	58—63	0,34
Kordbetétek közötti gumiréteg				
Személy és mezőgazdasági abroncs				
belső réteg	170	570	55	
külső réteg	200	600	59	
Teher és társas gk				
belső réteg	170	635	52	
külső réteg	220	650	53	

2. táblázat

Gumiabroncs betétekhez alkalmazott kord jellemző tulajdonságai

Megnevezés	Szerkezet	Szakítószilárdság, kp/cérna	Nyúlás, % 4,5 kp. terh.	Szakítási nyúlás, %
S1	1650×2 450/400	12,5	3 ±0,2	10—14
S2	1650×2 470/470	15,5	3,5±0,5	10—14
S3	1650×2 450/420	18,9	2,6	15
Acélhuzal	⌀1,2	$\sigma B = 180$ kp		3

gazdasági mutatóját, gyakorlati teljesítményét. Ezek az értékek nehezen formulázhatók, kielégítő útviszonyok mellett egy-egy személyabroncs a jármű tulajdonságaitól, sebességétől függően 30—60 000 km, nagyméretű teherabroncstól az üzemeltetési körülményektől függően 40—90 000 km. átlagteljesítményt várunk, mezőgazdasági abroncsok pedig 2—3 idény munkáját viselik el biztonsággal.

A kényes abroncsszerkezetek gyártási eljárásai pontosan, részletesen kidolgozott technológiák és ezeknél a berendezéseknél, eljárásoknál nagy mértékű a gépesítés, automatizálás. A gyártási eljárásokat két fő csoportra lehet osztani: felépítő és vulkanizáló műveletekre. A felépítés során az abroncsot a célszerűen alakított rétegekből, alkatrészekből úgy „szereljük" össze, hogy az a végleges szerkezet méreteinek minél inkább megfeleljen. Az OGV abroncsgyárában, a Cordatic Gumigyárban a felépítő műveletek általában korszerű, úgynevezett félautomata gépekkel történnek. Ettől csak a nem nagy szériában előállított köpenyek esetében térünk el. A köpenyek nagyságától függően bonyolultabb vagy egyszerűbb vállal kiképzett dobok palástja mentén történik a kordpályákból álló szövetváz rétegek összeállítása és összevasalása megfelelő görgős szerkezetekkel. Erre épülnek a párnarétegek és az egy vagy a több részből extrudált futófelület, az oldalgumi. A dob vállrészére építik fel a köpenyek peremszerkezetét. Ez a felépítő művelet egyik legkényesebb, igen nehezen gépesíthető része, mert változó átmérőjű komplikált görbével leírt felületen kell egyenletesen eloszlatni, visszahajlítani az acélhuzalgyűrűk körül a kordpályákat, ügyelve arra, hogy lépcsők ne keletkezzenek — ezek káros támadási pontokat jelentenek a köpeny deformálásánál. — Ügyelni kell a rétegek levegőmentes illesztésére, mert a levegő elválásokat, hólyagokat okoz, ami nagyon gyorsan tönkre teszi az abroncsot.

Az így elkészített nyersköpeny csak abban különbözik a kész abroncstól, hogy a gumirétegek plasztikus állapotban vannak és a térhálósodás kémiai folyamata még nem játszódott le. Külső alakjuk is eltér még az abroncsok ismert körgyűrűhöz közelfekvő formájától. Ezek a nyersköpenyek inkább hordó alakúak.

A vulkanizálás során nyeri el az abroncs végleges formáját és válik a kaucsuk keverékből vulkanizált gumi az ismert fizikai-mechanikai tulajdonságokkal.

A művelet igen kényes és ezért költséges berendezéseket igényel. Az alakítást és a térhálósodást bonyolulttá teszi az a körülmény, hogy itt igen nagy darabokról, felületről van szó. Nagy nyomóerővel kell egymáshoz sajtolni a rétegeket

3. táblázat

Néhány gyakran használt abroncsméret legfontosabb adatai

Jellemzők	Különleges 20 bet.	Személygépkocsi abroncs	Teher és társas gk. abroncs	Mezőgazdasági gumiabroncs
Méretek	14,00—24	6,00—16	11,00—20/16	15—30
Terhelés kp				
20 km	5750	500	3250	2400
50 km	5200			
Légnyomás att	6	2,5	7,0	1,4
Kordbetétek száma	20/22 PR	4/6 PR	14/12 PR	6/8 PR
Statikus sugár, mm	680±7,5	330±3	510±5	A terhelt gumiabroncs
Dinamikus sugár, mm	637±7,5	333±3	519±5	sugara álló keréknél 714±5

4. táblázat

Szállítószalagok szövetszerkezetére jellemző tulajdonságok

Szövetminőség	P 40	P 60	V-120	V-250
Nyersanyag	Pamut	Pamut	Viszkóz műselyem	
Jellemző tulajdonság nyers állapotban:				
szakítóerő, kp/cm				
lánc		76	140	290
vetülék		22	45	80
szakítási nyúlás, %				
lánc		28—38	15—23	18—22
vetülék		8—16	10—18	12—18
Szövetsúly, g/m²		960 ± 50	1000 ± 50	1750 ± 80
Fonalsűrűség/100 mm				
lánc	100	120	176	500
Vetülék	56	52	54	40
Fonalfinomsági szám, Nm				
lánc	17/8		1650 × 2	1650 × 6
vetülék	17/6		1650 × 2	1650 × 2 × 2

egyszerre kívülről és belülről, erőteljesen mintázott felületeket kell hibátlanul kialakítani. A kémiai reakció hő hatására játszódik le. A szükséges hőmennyiséget vastag, rossz hővezető rétegeken keresztül kell eljuttatni az abroncs minden egyes pontjához. A vulkanizálás során lágyulás, folyósodás és keményedés, térhálósodás, egymás mellett játszódik le. A folyamatnak jól határolt optimuma van, egyaránt rossz, ha a térhálósodás nem kellő mértékű, de rossz az úgynevezett túlvulkanizált termék is. Mindkettő a fizikai tulajdonságok lényeges eltérését eredményezi. A jól működő berendezéseken kívül tehát az is szükséges, hogy az egyes gumirétegek gyorsítását pontosan állítsák be a hőkezelés lehetőségeivel összhangban. A hőmérsékletet pedig előre meghatározott módon kell szabályozni. Ezért a vulkanizálási folyamatot előzetes mérésekkel laboratóriumi és üzemi módszerekkel pontosan meghatározzák.

Az OGV az abroncsok jelentős részét az erre a célra Amerikában kifejlesztett BOM préseken gyártja. A berendezések a hőkezelés, a hőmérséklet-szabályozás számára vezérlő műszerekkel vannak felszerelve. Ezek egyben a présszerkezet nyitását csukását és más mozgatását is végzik. A prés nyomását bezárt állapotban az előfeszített nagyméretű acélkeretek adják. Ehhez erősítik a két fél formát, a formák belsejében hőálló kaucsukból készült membrán helyezkedik el. Nyitott állapotban ez a membrán hordó alakú, illetőleg palást részét vákuummal ráncba húzzuk. A membránt két olyan gyűrűrendszer fogja közre, amely egyrészt a membrán szélét rögzíti, másrészt a köpeny peremének megfelelő módon képezzük azt ki. A nyersköpenyt a behúzott membránra helyezve az alsó peremet peremgyűrűn eligazítva a prés zárni kezd, egyidejűleg a membránba kialakul a nyersköpeny alakításához szükséges gőznyomás. Az egyszeri vagy többszöri alakítás (bombírozás) után a berendezés zár. Meghatározott menetrend szerint a formát körülvevő dómba vagy gőzköpenybe gőzt juttat (kisebb méreteknél elektromos fűtést használunk) és meghatározott menetrend szerint túlhevített kb. 18 atm-ás, 170—180°C hőmérsékletű vizet ereszt a membrán belsejébe. A különleges présszerkezettel tehát mintegy háromrészes szerszámban térhálósítjuk az abroncsszerkezetet. Ennek a szerszámnak a harmadik része azonban hajlékony, a köpeny belső falához igazodó butilkaucsuk membrán. Ez a művelet szabályozás mellett is nagy gyakorlatot kíván a kezelő munkástól, a szerszámok gondos kezelése szükséges stb. Az abroncsok minőségi ellenőrzés, csinozás, esetleg centrirozás után néhány nap múlva üzemszerűen felhasználhatók.

5. táblázat

Szállítószalag gumirétegeire jellemző tulajdonságok

Gumianyagok	Szakítószilárdság, kp/cm²	Max. nyúlás, %	Keménység, °Sh
Borító és szélrétegek			
gyenge igénybevételre	95	350—550	57—65
közepes igénybevételre	190	450—600	58—64
erős igénybevételre	250	500—650	60—64

Erőátvitel, szállítás céljára készült gumiszerkezetek

Elvileg az abroncsok is ebbe a kategóriába tartoznak, hiszen a motor e szerkezeten keresztül kerül a talajjal, uttal összeköttetésbe. Mégis ebbe a csoportba hajtószíjakat, ékszíjakat soroljuk és ide tartoznak a húzóerő átvivő, egyben szállító elem szerepét is betöltő szállítószalagok. Talán az ékszíj példázza legjobban, hogy gumi-textil szerkezetekből milyen sokoldalú, emellett viszonylag egyszerű és olcsó alkatrész állítható elő. Ipari ékszíjjal 300 LE-ig vihető át a hajtómotor teljesítménye a meghajtott elemre, tekintélyes 18—22 m/sec szíjsebességgel. Ez az alkatrész amellett, rugalmas, így nem merev a kapcsolat a tengelyek között, egyszerűen szerelhető, cserélhető, a csatlakozó fémrészek, tárcsák könnyen, olcsón előállíthatók. A nagy teljesítmény mellett nagy előny a kis önsúly és a nagy élettartam. A szíj méreteinek, tulajdonságainak változtatásával számtalan variáció állítható elő. Ugyancsak sokoldalúan közelíthető meg az átvitt teljesítményhez tartozó ékszíjszerkezet. A fő összefüggéseket az alábbi képlettel számíthatjuk:

$$N = \frac{v}{75} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \left(\frac{S}{x} - f\gamma \frac{v^2}{100} \right) \text{LE}$$

6. táblázat

Olajfúró berendezéseknél használt fúrótömlő műszaki adatai

Névleges méret	1½″	2″	2,5″	3″	3″	3,5″	4″	4″
Belső átmérő, mm	40	51	65	76	76	90	101	101
Falvastagság, mm	14	14	19	19	21	21	23	24
Megengedett üzemi hőfok, °C max	60	60	60	60	60	60	60	60
Üzemnyomás, kp/cm²	150	150	150	150	300	150	150	300
Próbanyomás vízzel, kp/cm²	200	200	200	200	200	200	200	400
Erősítő acélsodrony v. huzalköteg rétegszáma	2	2	2	2	2	2	2	2
Erősítő acélhuzal pászma szerkezete szálszáma × ∅	10×0,9	10×0,9	12×1,2	12×1,2	=	=	=	=
Sodronykötél szerkezete szálszám × ∅	=	=	=	=	12×0,7	12×0,7	12×0,7	19×0,7
Erősítő acélsodrony v. huzalköteg szilárdsága, kp/kötél, ill. pászma					870	870	870	1380

N = átvihető teljesítmény, LE,
v = kerületi sebesség, m/sec.,
S = az egész szíj keresztmetszetére eső szakítóerő, kp,
x = biztonsági tényező (13—8,5),
f = szíj keresztmetszete, m²
γ = a szíj térfogatsúlya, kp/dm³,
ε = rugalmassági tényező.

A rugalmassági tényező a súrlódási tényezőből (μ/gumi és tárcsa anyaga között) és az α átfogási szögből számítható: $e^{\mu\alpha} = \varepsilon$

Az ékszíjgyártásnál különösen kell ügyelni a felépített alkatrészek méretére, elhelyezkedésére. Hiszen a gyártmány illeszkedése a hajtó és meghajtott tárcsa hornyaiba szükségszerűen nagy pontosságot igényel. A gyártmány legfontosabb rétege a szilárdságot hordozó kordváz, amelyet az abroncsgyártáshoz hasonlóan előzetesen impregnálnak és ilyen vagy olyan módon ágyazó gumiréteggel borítjuk ezeket a pályákat. A kordváz kiképzése attól függően változik, hogy egy rétegű vagy több rétegű szíjtípusról van-e szó. Az előbbi a rövidebb, az utóbbi a nagyhosszúságú 2—20 m-es szíjak előállításánál használatos. Mindkét esetben a kordpályákból hurkot képezünk, mégpedig egyrétegű szíjaknál a vastag egyedi köteleket spirál alakban egymás mellé vezetjük. A többrétegű szerkezeteknél a több kordpályából álló csíkokat többször egymásra tekerjük.

Az ékszíj magja megfelelő tartós alakú keresztmetszetet ad az ékszíjnak és a kordpályát a semleges zóna felett tartja. A burkolószövetek javítják a szíj alaktartását, egyben ezek a rétegek veszik fel és adják át a motorteljesítményt. Ezért ezek a koptató hatással szemben ellenálló, az ékszíj magjához jól tapadó rétegek. E követelmények miatt a többféle változatban használatos felépítő eljárások mind azt célozzák, hogy a végleges alakot megközelítő, jól egymáshoz vasalt rétegeket alakítsanak ki és lehetőleg a pályákban levő feszültség egyenletes legyen. Az OGV-nál e célból alkalmazzák az olyan eljárásokat, ahol a kordpályákból, az ágyazórétegekből és a maglemezekből egy dobon egyszerre nagyszámú ékszíjat építenek fel, majd leszúrva ezeket a magokat géppel vagy kézzel burkolják, összevasalják. Olyan módszer is használatos, hogy a végleges alaknak megfelelően hornyolt felépítődobokra építik fel a szíjakat és ez egyben a vulkanizáló szerszám. A vulkanizálást lényegében kétféle módon végezzük: a formában vulkanizált szíjakat — főleg ha kisebb a hurokhossz — egyetlen menetben kazánban, a többit szakaszosan présben, ill. folyamatos vulkanizálógépeken gyártjuk. A vulkanizálásnál a folyamat technológiai paramétereinek betartása mellet a fontos művelet a szíjak feszítése, a hosszméretek rögzítése. A különféle induló hosszúságú és eltérő nyúlású szíjak ugyanis igen nagy problémákat okozhatnak, ha azokat egymás mellett egy időben használjuk.

A gumiipar másik jellegzetes, jelentős szerkezete a szállítószalag. A 4. és 5. táblázat foglalja össze azokat a tulajdonságokat, amelyek a felhasznált szövetszerkezetekre, gumirétegekre jellemzők.

A termékek igen nagy száma lehetséges attól függően, hogy milyen széles, hány rétegű, milyen szilárd rétegekből készülő, milyen vastag szállítószalagot kívánunk felhasználni.

A szalagok igénybevétele sok irányú. A szalag egyes rétegei változóan húzó, nyomó igénybevételnek vannak kitéve, gyakran a ráhulló anyag fajtájától függően nagy ütéseket, mechanikai hatásokat kell elviselniök. Az időjárás viszontagságaival szemben épp úgy ellenállónak kell lennie, mint a görgők és a szállított anyagok koptató hatásával szemben. Ezen kívül olaj, hőálló kémikáliákkal szemben ellenálló kivitelek, élelmiszerminőségek is készülnek. Az OGV Emergé Gumigyárában e széles választékú gyártmány majd mindegyike előállítható. A berendezések megengedik a 2 m feletti szélességű óriás szalagok előállítását is. Az ilyen nagy teljesítményű szalagrendszerek, mint pl. a visontai külfejtés szalagjai évenként óriási mennyiségű anyagot szállítanak, gyakran több kilométeres távolságra.

Ma már a kémiai szálakból készült szalagok is használatosak. Ezeknél a szerkezeteknél a láncirányú szilárdság eléri vagy meghaladja a 450 kp/betétcm értékét is. A szállítószalag gyártása az OGV-nál mindkét korszerű módszerrel a nagyfelületű préseken és folyamatos vulkanizáló berendezéseken egyaránt folyik. Az Emergé óriás prése 25 m² felületű 7500 t nyomóerővel, folyamatos vulkanizáló berendezése pedig 2 m széles, két szalagos vulkanizálásra alkalmas. A hatalmas acéldobra itt végtelen acélszalag szorítja rá nagy nyomással a

hevedert. Ezeknél a berendezéseknél is lényeges a vulkanizálás alatti nyújtás. A technológia viszonylagos egyszerűsége mellett nagy gond az igen nagy felületek hibaszámainak csökkentése.

Hajlékony csövek

A hazai gumigyártmányok jelentős csoportja ez és bár egyik legrégebbi termékfajta, jelentősége a motorizálással, gépesítéssel, kemizálással együtt állandóan nő. Az OGV üzemeiben a legkülönbözőbb tulajdonságú nyomó, vagy szívó típusokat állítják elő az eléggé pontatlan műszaki tömlő gyűjtőnév alatt.

Az egyszerű vizet vagy levegőt szállító szerkezetektől, az üzemanyag, élelmiszer (pl. bor), habarcs, zagy, poranyag mozgatására vagy hidraulikus, pnumatikus rendszerek alkatrészeként számtalan fajta terméket gyártunk, beleértve a kémiailag ellenálló féleségeket is.

Kevés túlzással azt lehet mondani, hogy bizonyos hőmérséklethatáron belül korlátlan a variációk száma és majd minden műszaki célra megfelelő gyártmányt lehet konstruálni. A variációs lehetőségekre jó példa az olajfúró berendezéseknél használt úgynevezett fúrótömlő, amelyet a hazai gumiipar 18 m-es hosszakban, sokezres darabszámban állít elő évente és sokat kedvezően exportál. A műszaki tulajdonságokra a 6. táblázat adatai jellemzők.

A sokféle cső gyártási eljárásai a következő műveletcsoportba sorolhatók: a lélek készítés, szilárdító rétegek és fedőrétegek előállítása, vulkanizálás, nyomáspróba, szerelés, csinozás. Rendszerint extrudált vagy más módon csőalakban kiképzett az a réteg, amelyet a szakmai nyelv léleknek ismer. Az esetek nagy részében szilárd magra épül ez az elem, de az úgynevezett magnélküli gyártást is alkalmazzák a hazai gumiiparban. Ez a réteg érintkezik a folyadékkal, gázzal vagy poranyaggal és ennek záróképessége, kémiai ellenállása, nagy koptató hatásokkal szembeni érzéketlensége, hajlékonysága, rugalmassága azok a tulajdonságok, amelyek gumi alkalmazásával könnyen elérhetők. A szilárdító rétegek sokfélék, szálasanyagok mindenféle fajtája felhasználható erre a célra, beleértve a fémeket is. Ezeket általában megfelelő gumiágyazással visszük fel a lélekre, gondoskodva arról is, hogy határozott adhézió legyen az egyes szerkezeti elemek között. A védő rétegek ugyancsak sokfélék lehetnek, az egyszerűen felvitt gumirétegektől az azbesztes, acélfonatos védőrétegekig. A megfelelő módon felépített, általában 20—30 m hosszú nyers terméket kazánokban vulkanizáljuk megfelelő szállító kocsikon vagy dobra tekerve stb. A termékek gépesített gyártását sokféle, célszerűen kifejlesztett berendezés segíti. Így pl. a fonatolást, betétcsíkok felvezetését vagy éppen az acélszálak, kötelek felvitelét gyakran különleges berendezésekkel lehet csak megoldani. Néhány ilyen berendezést a hazai gumiipar fejlesztett ki és tervezett vagy gyártott. A csöveket nagyobb hosszúságú tekercsekben hozzuk forgalomba, megfelelő próbaállomásokon megnyomtatva, kötegelve, csomagolva. Az esetek egy részében így pl. a táblázatban felsorolt tömlőféleségeknél, a csatlakozó elemek beépítésére is sor kerül, ami határozott előny a felhasználó ágak számára.

Camping termékek

E gyártmánycsoport a legutóbbi évtized szülötte. A camping mozgalom jó talajt szolgáltatott, a könnyen mozgatható, kis súlyú, sokféle rendeltetésű bútor, sportcikkek fejlesztése számára.

Ilyen pl. a felfújható gumimatrac, amely leeresztett, összehajtott állapotban igen kis méretű, ennek ellenére használható ülőbútorként, fekvőhelyként, úszó, napozó sportcikként. Látszólag ez a gyártmány egyszerű szerkezet, valóságban azonban sokféle műszaki feltétel betartása, technológiai fogás alkalmazása szükséges ahhoz, hogy jó minőségű gyártmány keletkezzék. A felhasznált szövetek kis négyzetméter súly mellett nagy szilárdságúak. A tetszetős színek és mintázat előállítása nem egyszerű, hiszen ez a termék napfényben sós vízben, sokféle fizikai, kémiai és mechanikai hatásnak van kitéve. A légzáró rétegek csak egészen vékony filmek lehetnek stb. Nem egyszerű a különféle bordázatok, párnarész, pontos kialakítása sem.

Az OGV Palma Gumigyára a matracgyártás fejlesztésében, a gyártó vonalak technológiájának, szerkezeteinek kialakításában európai mértékkel mérve is kiváló eredményeket ért el. Ennek eredménye, hogy viszonylag szűk helyen ebből a termékből mintegy 800 000 db-ot gyárthatunk évente és ennek nagy részét a világ számtalan államába, főleg nyugati országokba exportáljuk a hagyományos látex cikkek, játékok stb. mellett.

Segédüzemek

Említettük, hogy az iparág energiaigénye nagy. A beépített villamos berendezések teljesítménye mintegy 25 MW, a gőztermelő kapacitás pedig megközelíti a 200 t/h-t. A pneumatikus, hidraulikus, kalikvahálózatok egész rendszerét üzemelteti a gumiipar különböző nyomásokon, hőmérsékleteken. A sokféle energiahálózat fenntartása és üzemeltetése tekintélyes számú ilyen szakember foglalkoztatását teszi szükségessé és ugyanez vonatkozik a karbantartó műhelyekre is. Jelenleg a fizikai munkásainak mintegy 14—15%-a dolgozik ezeken a munkahelyeken és a mérnöklétszám mintegy fele is gépész, elektromos, építész stb. képzettségű. Jelentős melléktevékenység a gumiiparban a gépgyártás és szerszámgyártás. Célgépeket, gumiipari szerszámokat állítunk elő, a különleges berendezések generáljavítását végezzük.

Kiterjedt melléktevékenység a nagy és kiskereskedelem, beleértve az import termékek forgalmazását is. Emiatt és az egyébként is nagytömegű termelés miatt, a raktározási, szállítási feladatok igen nagy volument jelentenek. Különleges szolgáltató tevékenységet is ellát az OGV: a gumiabroncsok futózását. Jelenleg mintegy 100 000 db lefutott abroncs futózására van a vállalat felkészülve, de 1—2 éven belül kapacitása eléri az évi negyedmilliót.

A közeljövőben az OGV két fő irányban kíván változásokat elérni: a szegedi gumigyárak, a nyíregyházi üzemek építésével a termelő kapacitást fejlesztjük, a hazai abroncsellátás javítása, a hagyományos export bővítése érdekében, másrészt a gazdasági reform követelményeihez igazodva gazdasági, kereskedelmi tevékenységét, apparátusát erősíti.

РЕЗЮМЕ

Сообщение коротко извещает о значении и развитии Венгерского Резинового Комбинатас о времени основания с 1963 г. по 1966 г. Описывается также направление дальнейшего развития, иллюстрируя некоторыми характерными данными, многообразность резиновой промышленности.

Для нее характерны большой выбор резиновых изделий и сложность переработки многочисленных видов сырья, используемого в производстве. Описываются основные процессы и аппараты резиновой промышленности (подготовка основных материалов и их смешение), процессы переработки (каландрование, шприцевание и т. д.). Также описываются некоторые теоретические и практические вопросы, связанные с получением и структурой некоторых важных резиновых изделий, как например: шины, конструкции для передачи мощностей, конструкции для транспортировки материалов, легкосгибающиеся резиновые рукава, изделия для туризма и т. д.

SUMMARY

The publication shortly outlines the importance and development of the United Hungarian Rubber Factories, from their formation in 1963 to 1966 — the trend of development in the coming years, supported by some characteristic data — and the many aspects of the Rubber Industry.

This is characterized by the large assortment of rubber products and the complexity of processing the envolved manifold raw materials. It describes the basic operations and machine equipments (preparation and compounding of the raw materials), the shaping operations (calendering, extrusion etc.). It introduces further the theoretical and practical problems connected with the construction and manifacturing of some important rubber products, as tyres, transmission and transport devices, flexible tubing and camping articles.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

ALKALMAZOTT REOLÓGIA

Szerkeszti: VÁMOS ENDRE és MÓZES GYULA

Vizes kaolin diszperziók és kaolintartalmú mázolópaszták reológiája

OTTO HUBER* és ALFONS PENZKOFER*

A vizes kaolinszuszpenziók reológiájának ismerete számos iparág szempontjából fontos. A szuszpenziók folyási tulajdonságainak vizsgálatakor, tehát reológiai mérések során a viszkozitást általában a sebességgrádiens és a nyírási idő függvényében vizsgáljuk meg [2, 3, 4]. E vizsgálatok alapelveire vonatkozóan utalunk az ismert irodalomra és jelen sorozat megelőző közleményeire [12, 13, 14].

Az itt ismertetett méréseket az *Epprecht*-Viskorator STV-vel végeztük [12]. Abból a célból, hogy ezzel a viszkoziméterrel nyírási időtől függő folyási tulajdonságú szuszpenziókkal reprodukálható reogramokat nyerjünk, minden felvételnél 60 sec forgási idő után frekvencia-változást idéztünk elő és lépcsőváltoztatáskor a műszert mindenkor 2 percre leállítottuk. Viszkozitásmérés végzésekor a skálaértéket mindenkor 60 sec-el a bekapcsolás után olvastuk le. A forgótesteket, amelyek a sebességgrádienst előidézik, eközben mindenkor 64 fordulat/perc sebességgel forgattuk. A viszkozitás nagyságától függően a A, B vagy C mérési rendszert használtuk. Ezen a helyen tehát nem a kaolinszuszpenziók reológiájának teljes összefoglalására, hanem az egyik alkalmazási lehetőségnek, a papíripari felhasználásnak, mint példának tárgyalására törekedtünk. Ezért sok esetben nem vettük fel a folyásgörbét, hanem egypont méréseket végeztünk.

Kaolinok reológiai vizsgálata

A vizes kaolindiszperziók viszkozitása és folyási tulajdonságai nagymértékben függenek a kaolin részecske nagyságától, ásványtani összetételétől, fajlagos felületétől és felületi potenciáljától.

A gömbalakú részecskék viszkozitása a legkisebb, a viszkozitás a részecskék megnyúlásával növekszik [1]. A kaolin legfontosabb alkatrésze a kaolinit hexagonális lemezes szerkezetű [6]. A részecskék átmérője és vastagsága eredetüktől függően változó. Ezen túlmenően több lemezke összenőhet és nagyobb szögletes, szintén lemezes szerkezetet, kristályvázat alkothat. A kaolinban előfordul még a lemezes káliumcsillám (muszkovit) és a szintén lemezes káliföldpát, továbbá némi kvarc, ritkábban a csöves vagy pálcás alakú haloysit. Az ásványtani összetétel hatását a folyási tulajdonságokra általában egyrészt az egyedi kristályok különböző szerkezeti formáira, másrészt az alkotó ásványok eltérő felületaktivitására vezethetjük vissza.

* A Papírtechnikai Alapítvány Intézete, München

A kaolinrészecskék méretének növekedésével a viszkozitás nő, mivel a haxagonális részecskék hatósugara nagyobb lesz és így nő a részecskék ütközésének gyakorisága [7]. Papíripari finomkaolinok esetén ezért szükséges, hogy az összes részecskéknek 80 s%-a kisebb legyen mint két mikron, és a 10 mikronnál nagyobb méretű részek aránya ne haladja meg az 1%-ot. A részecskenagyság hatását kísérletileg igen nehéz meghatározni, mert különböző részecskeméretű kaolinok rendszerint más szempontból is eltérnek egymástól és ezek az eltérések is befolyásolják a viszkozitást. A hatást két hirschaui kaolin esetében vizsgáltuk meg éspedig egyik esetben optimális pH mellett diszpergálószer, tehát Na-polifoszfát hozzáadása nélkül, másik esetben optimális pH mellett optimális polifoszfát *(Calgon)* adagolással (1. táblázat).

1. táblázat

A viszkozitás függése a kaolin részecskeméretétől

Kaolin megjelölése	2 mikronnál kisebb részecskék %-a	η-opt. Calgon nélkül, poise	η-opt. Calgonnal, poise
I.	95	1,25	0,20
II.	88	2,02	0,47

A fajlagos felület nagymértékben befolyásolja a részecske feltölthetőségét. A részecskék aprítása a viszkozitás növekedésével, a töltés növekedése pedig a viszkozitás csökkenésével jár [6].

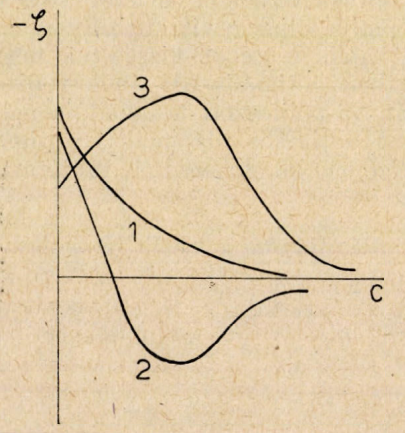
Adott koncentrációjú vizes kaolindiszperzió viszkozitása legnagyobb mértékben a részecskék *felületi potenciáljától* függ. A felületi potenciál változtatásával nagymértékben változtatható a viszkozitás. A felületi potenciál függ a diszperzitásfoktól, a diszperziós közegtől, az elektrolitoktól és a fajlagos felülettől. Mivel a papírmázolásban a kaolindiszperzió és kész festék viszkozitása a felületi potenciál változtatásával nagymértékben módosítható, a következőkben foglalkozunk a felületi potenciál egyes kérdéseivel.

Az elektrokinetikus ún. ζ-potenciál keletkezésének oka a diszperz-rész disszociációja, ionok adszorpciója a diszperz részen, vagy egyes esetekben dörzselektromosság lehet. A ζ-potenciál azért befolyásolja a viszkozitást, mert a részecskék azonos előjelű elektromos töltést nyernek, miáltal ezek kölcsönösen taszítják egymást és így stabil diszperziót alkotnak. Ha az elektrokinetikai potenciál csökken, akkor a taszítóerők kisebbek lesznek és jobban érvényesülnek a *van der Waals*-féle vonzó-

erők. Az izoelektromos pontban a ζ-potenciál nulla és így taszítóerők nem működnek, tehát a részecskék a *van der Waals* erők következtében koagulálnak. A viszkozitás tehát a ζ-potenciál csökkenésével nő. Valamely diszperzió elektrokinetikai potenciálját legkönnyebben az ionadszorpció változtatásával módosíthatjuk. A különféle ionok adszorpcióképessége eltérő:

Több értékű kationok és főleg H^+-ionok negatív (anionaktív) részecskék ζ-potenciálját nagymértékben csökkentik és ellenkezőleg gyorsan növelik kationaktív részecskék ζ-potenciálját. Egyértékű kationok csaknem teljesen hatástalanok. Több értékű anionok és főleg OH-ionok pozitív töltésű részecskék ζ-potenciálját gyorsan csökkentik, illetve maximumra növelik negatív töltésű részecskék ζ-potenciálját. Egyértékű anionoknak alig van hatásuk.

Az ionoknak adszorpció folytán tanúsított fenti viselkedéséből következik, hogy a ζ-potenciál változtatásának az 1. ábrán látható lehetőségei állnak fenn.

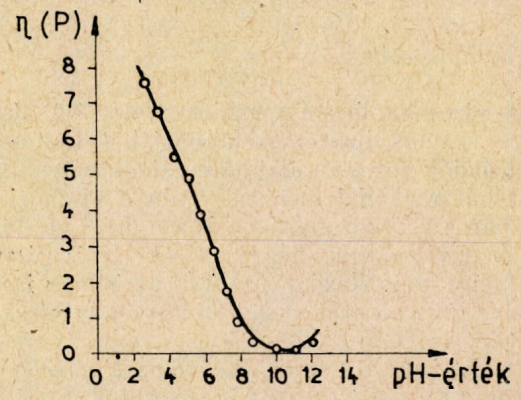


1. ábra. A ζ-potenciál függése a többértékű ionok koncentrációjától

1 hidrofil negatív töltésű részecske+kation;
2 hidrofol negatív töltésű részecske+kation;
3 negatív részecske+anion

Abból a célból, hogy megvilágítsuk az ionadszorpciós viszonyokat kaolinrészecskék esetén, szükséges, hogy közelebbről foglalkozzunk a kaolin legfontosabb alkatrészének a kaolinitnek kémiai szerkezetével és adszorpcióképességével [8]. A kaolinit váltakozó rétegekből áll. A váltakozó rétegek bázisfelületei eltérőek, éspedig az egyik réteg hidroxilmentes, a másik hidroxilcsoportokat tartalmaz. A hidroxilcsoport-tartalmú felület hidrofillé teszi a kaolinitet és negatív ζ-potenciált kölcsönös neki. H^+-ionok hozzáadása, tehát a pH csökkentése révén a felületi potenciált lassan csökkenthetjük és a viszkozitás nő. A kaolinit hidroxilmentes felületi rétegein elsősorban kationok adszorbeálódnak, melyek csökkentik a negatív ζ-potenciált és így növelik a viszkozitást. Ha tehát a pH növelésével a viszkozitást csökkenteni akarjuk, akkor csak olyan bázisokat szabad alkalmaznunk, melyeknek kationja a viszkozitást kevéssé befolyásolja. Ilyen pl. az egyvegyértékű Na^+-kation. Az OH-ionok hozzáadásával tehát a pH növelésével a ζ-potenciált maximumértékig növelhetjük, amely után az az ismertetett okoknál fogva ismét csökken. Hasonlóan növekvő pH-értékkel a viszkozitás minimumhoz tart, majd ismét nő.

A pH-érték hatását a viszkozitásra angol kaolinon vizsgáltuk 30%-os diszperzióban. A pH-csökkenést H_2SO_4-el, a pH-növelést NaOH-val végeztük. E vizsgálatok során nem adagoltunk diszpergálószert. Az eredményeket a 2. ábra mutatja.

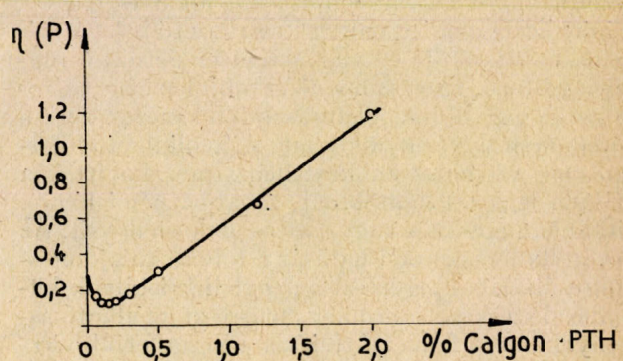


2. ábra. Mázolókaolin viszkozitásának függése a pH-értéktől

Diszpergálószer hozzáadása esetén optimális pH-érték mellett is még növelhetjük valamennyire a ζ-potenciált és továbbá csökkenthetjük a viszkozitást. Alkalmas diszpergálószerek általában foszfát vagy polifoszfát anionokat tartalmaznak, mint pl. a *Calgon PTH*. A foszfát, illetve polifoszfát anionok számára még rendelkezésre állnak adszorpciós aktív pontok a kaolinit részecskéinek szögletein. Bizonyos adalékmennyiség túllépése esetén a ζ-potenciál ismét csökken, és a viszkozitás nő, mert most már az összes adszorpciós helyek borítottak és az ionkoncentráció növelése révén pozitív töltésű ionok hatolnak be a diffúz kettős rétegbe.

A *Calgon PTH* hatását a viszkozitásra szintén angol kaolinon vizsgáltuk meg 60% szilárdanyagtartalom, és optimális pH-érték mellett. A vizsgálati eredményeket a 3. ábra mutatja.

Ugyancsak angol kaolinon vizsgáltuk a kaolin diszperziók semleges állapotához tartozó optimális *Calgon*-szükségletet és az optimális pH-értékhez tartozó *Calgon*-szükségletet, valamint összehasonlítottuk a kapott viszkozitási értékeket (2. táblázat). Megállapítható volt, hogy bár neutrális pH



3. ábra. Mázolókaolin viszkozitásának függése a Calgon-adalékolástól

mellett több *Calgon* adszorbálódik, mégis a ζ-potenciál nem elég mgas ahhoz, hogy ugyanazt az alacsony viszkozitást szolgáltassa. Valószínű, hogy az OH-ionok adszorpciója erősebb mint a Calgon-ionok adszorpciója. Különleges diszpergálószerekkel azonban lehetséges már kisebb pH-érték mellett kisebb viszkozitás elérése. *G. H. Hemstock* és *J. W. Swanson* ezt nátrium-tetrafoszfáttal kapcsolatban kimutatták [9].

2. táblázat

Az optimális Calgon-szükséglet függése a pH-értéktől vizes kaolinszuszpenziókban

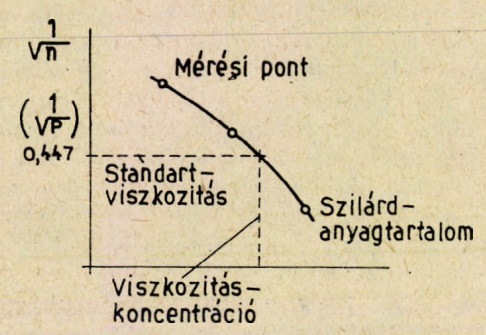
pH-érték	Optimális *Calgon* PTH szükséglet, %	Látszólagos viszkozitás, poise
7,9	0,2	1,1
10,8	0,07	0,5

Kaolinok alkalmassági vizsgálata mázolópasztákban való felhasználás szempontjából

Az *English Clays Lovering Pochin and Co. Ltd.* módszere szerint a kaolin alkalmasságát mázolópaszta előállítása céljára a „viszkozitási koncentráció" meghatározásával állapítják meg [10].

Viszkozitási koncentráción a szilárd kaolin azon koncentrációját értjük, amelynél a viszkozitás éppen 5 poise, ha a kaolint optimális állapotban (pH-opt., *Calgon*-opt.) mechanikusan diszpergáljuk és ezután *Brookfield* rotációs viszkoziméterrel [12] a 3. sz. orsó alkalmazásával 100 fordulat/perc sebességnél mérjük.

A szilárd anyag szükséges koncentrációjának közelítő meghatározására folyáspróbát célszerű végezni. Ekkor az adott kaolinmennyiséghez 0,2% *Calgon PTH*-t adunk 10%-os oldatban és keverés közben addig titráljuk pH = 13-nál valamivel lúgosabb vízzel, míg az anyag éppen folyásra hajlamossá nem válik. A vízfogyasztásból kiszámítjuk a szilárd anyag koncentrációját. A viszkozitási koncentráció meghatározásához ezek után először az optimális pH-értéket és optimális *Calgon*-szükségletet kell megállapítani. Gyorsvizsgálatokban úgy is eljárhatunk, hogy 10,5 pH és 0,2% *Calgon* adalékolással dolgozunk, mert az ezen állapothoz tartozó viszkozitás az optimálistól csak kevéssé tér el. Vakpróbában meghatározzuk a kívánt pH-értékhez tartozó nátrium-hidroxidfogyasztást úgy, hogy az oldatnak vízzel való hígításakor a nátrium-hidroxid-mennyiségét a *Calgon-PTH* mennyiséggel együtt mindját meg lehessen adni. A kaolinszuszpenziót ezután mechanikusan diszpergáljuk a koagulumok teljes feloszlatásáig, majd 22°C-ra állítjuk be. A diszperzió viszkozitását három különféle koncentrációnál határozzuk meg, éspedig úgy, hogy az első koncentráció a folyási próbában meghatározottal azonos legyen, majd a koncentrációt víz hozzáadásával kb. 1,5%-kal csökkentjük. A kapott viszkozitási értékeket $1/\sqrt{\eta}$ értékekre számítjuk át és felrajzoljuk a koncentráció függvényében. Meghatározzuk a mérési görbének azon pontját, mely a standard viszkozitásnak felel meg és amely egyenlő $0{,}447 \cdot 1/\sqrt{P}$. E pontról az abszciszszára bocsátva kapjuk a viszkozitás-koncentrációt. A mérési görbének elméletileg egyenesnek kellene lennie [1, 2, 10], de mivel a nyíróerők megoszlása a *Brookfiled* viszkoziméterben nem definiált, igen gyakori, hogy konvex-görbét kapunk. Az *Epprecht* Viscorator jó közelítéssel egyenest szolgáltat. A 4. ábra sematikusan mutatja a *Brookfield* viszkoziméterrel nyerhető mérési görbét.



4. ábra. A viszkozitás—koncentráció meghatározása

A *Brookfield* viszkoziméterre definiált viszkozitás-koncentrációt más mérőműszerrel egyértelműen nem lehet meghatározni, mivel két különböző műszer csak azonos nyírófeszültség és a nyíróerők azonos megoszlása mellett szolgáltat azonos látszólagos viszkozitást. Kizárólag *Newton*-féle folyadékok esetén áll fenn az a helyzet, mint már említettük, hogy különböző sebességgrádiensnél azonos viszkozitást kapunk. Fennáll viszont annak lehetősége, hogy bármely üzem a viszkozitás-koncentrációt saját műszerére vonatkoztatva definiálja és így saját mérésein belül reprodukálható összehasonlítást nyerjen. Abból a célból, hogy az *Epprecht* Viscoratorral közelítőleg ugyanazokat a viszkozitás-koncentrációkat nyerjük, a viszkozitás-koncentrációt a következőképpen definiáltuk: standard viszkozitásként a 3 poise látszólagos viszkozitást fogadtuk el arra az esetre, ha a diszperziót a B orsóval 133,3 fordulat/perc sebesség mellett mérjük. Megjegyzendő, hogy az említett műszert már nem állítják elő. Helyébe a javított *Contraves—Epprecht—Rheomat-15* műszer alkalmazható. Ez az előbbi műszerrel mindenben megegyező adatokat szolgáltat.

A vizsgált kaolinok esetén a viszkozitási-koncentráció 64—73% között volt. A kaolin annál alkalmasabb, minél nagyobb a viszkozitási-koncentrációja. A kaolin diszpergálásához ugyanis nem szabad sok vizet felhasználni, mert a kötőanyag oldáshoz sok víz kell és így a mázolópaszta koncentrációja alacsony volna. Ezt az alábbi példa során szemléltetjük. A példa egyszerű mázolópaszta kompozícióra vonatkozik:

kaolin: 100 rész,
kötőanyag: 20 rész,
a mázolópaszta szilárdanyagtartalma: 50%,
a mázolópaszta víztartalma: 120/05—120 = = 120 rész,
a kötőanyag koncentrációja: 25%,
víz adagolása kötőanyaghoz 20/025—20 = 60 rész,

víz adagolása kaolinhoz: 120—60 = 60 rész,
a kaolin diszperzió szilárdanyagtartalma:
100/160 = 62,5%.

Kötőanyagok viszkozitásának vizsgálata

A kötőanyag feladata, hogy a festéket a nyers papírhoz kösse és a réteg összetartását is biztosítsa. E célból szükséges, hogy a kötőanyag kolloid oldatba menjen, a pigmenssel kompatibilis legyen és jól eloszoljék a mázoló festékben. A természetes kötőanyagok általában többé-kevésbé hidrofil, anionaktív jellegű, lineáris kolloidok. E részecskéket vízből álló lioszférájuk és negatív ζ-potenciáljuk stabilizálja és így a mázoló kaolinnal kompatibilisek. A kötőanyagok viszkozitása a koncentrációtól, a lineáris kolloid egységek hosszától, a szolvatáció mértékétől (hidrofil jelleg) és a ζ-potenciáltól függ. Minél hosszabb a lineáris kolloidok molekulalánca, és egyben minél nagyobb a részecskehossz által befolyásolt viszkozitás, annál nagyobb a kötőanyag kötőképessége. Az alábbiakban ismertetendő kísérletekben csak kazeint és keményítőt alkalmaztunk kötőanyagként, bár újabban műanyagok is használatosak.

A kazein, mint kötőanyag

A kazein alkálikus közegben kolloid oldatba megy. Az oldást gyakran 25%-os ammóniaoldattal végzik, de nátrium-hidroxidot vagy nátriumkarbonátot is lehet alkalmazni. Az oldást 60°C-on végeztük és annál jobban ment végbe, minél lúgosabb volt az oldat. Eközben a viszkozitás csökkent. Vizsgáltuk egy 15%-os argentin tejkazein oldat viszkozitásának változását a pH-értékkel, 18 órás tárolás után 22°C-on (lásd a 3. táblázatot).

3. táblázat

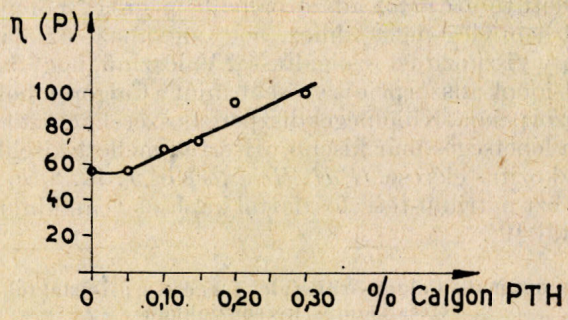
A kazein oldási fokának függése a pH-értéktől

Az oldat pH-ja	Oldás jellege	Látszólagos viszkozitás, poise
5,0	Nem oldódik	—
8,4	Kolloid	76
10,9	Kolloid	45

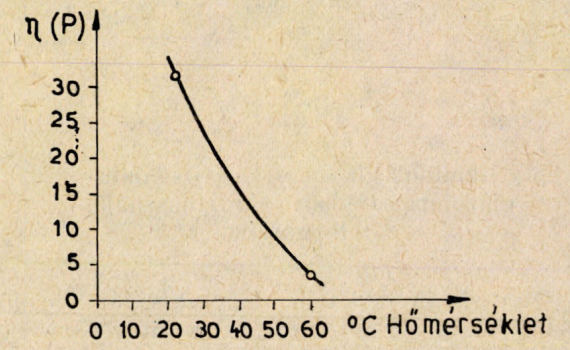
A kazein részecskéi a kolloid oldatban részben lineárisak, részben gombolyagokat alkotnak és kevéssé hidrofilek. A részecskéknek negatív ζ-potenciáljuk van. A kismértékű szolvatáció miatt az oldat a savanyú pH-tartományban flokkulálódik. A pH növelésével a viszkozitást némileg csökkenteni lehet.

A *Calgon* tartalom hatását a viszkozitásra 15%-os kazeinoldattal vizsgáltuk 22°C-on (lásd az 5. ábrát).

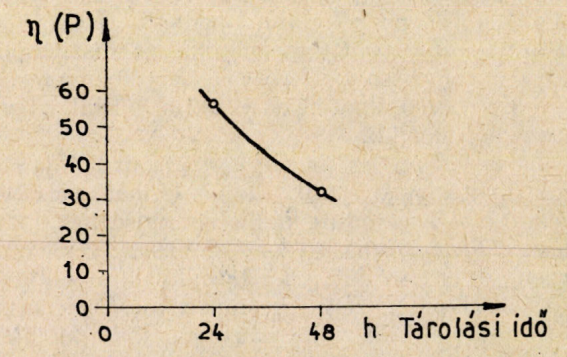
Kismennyiségű *Calgon* hozzáadása a viszkozitást alig változtatja, míg nagy mennyiség hozzáadására a viszkozitás nő, mivel a kazein, mint minden kevéssé hidrofil rendszer sókra érzékeny [1]. A viszkozitást a hőfok függvényében is vizsgáltuk (6. ábra).



5. ábra. A viszkozitás függése a Calgon-hozzátéttől kazein esetén



6. ábra. Kazein viszkozitásának függése a hőmérséklettől



7. ábra. Kazein viszkozitásának függése a tárolási időtől

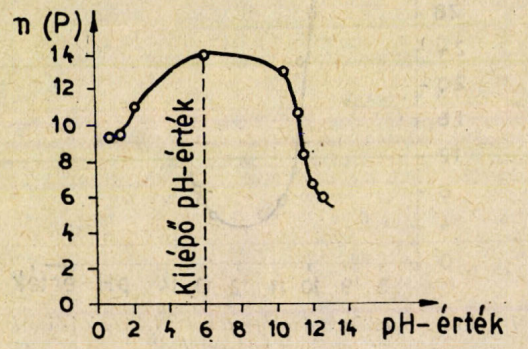
Látható, hogy a viszkozitás a hőmérséklet csökkenésével nő, mivel a diszperzitás fok a csökkenő *Brown*-féle mozgás következtében ugyancsak csökken.

A tárolási idő is némi hatással van a viszkozitásra. A 7. ábrán látható egy 15%-os kazeinoldat viszkozitásának változása a tárolási idővel 22°C tárolási hőfok esetén. A viszkozitás a tárolási idővel csökken. A kazeint kb. 24 órával az oldás után fel kell használni [11], mivel túlságosan hosszú tárolás után a kazein lebomlik és rothadni kezd. A 15%-os kazeinoldatnak egybekben közelítően newtoni áramlási tulajdonságai voltak.

Keményítő, mint kötőanyag

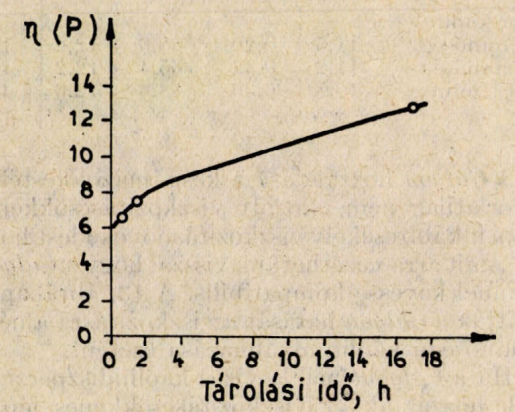
A papíriparban főleg kukoricakeményítőt és burgonyakeményítőt alkalmaznak. A natív csirizesített keményítő viszkozitása általában túl nagy ahhoz, hogy a papíriparban felhasználják. Ezért többnyire oxidatív úton lebontott keményítőt

használnak, amelyben az amilopektin oldalláncait lehasítják, az amilóz lánchosszúságát csökkentik és egyes glukózgyűrűk is oxidatív változásokat szenvednek. A lebontás foka szerint nagy, közepes és kis viszkozitású keményítőkről beszélünk. A kis viszkozitású keményítők kötőképessége kicsi ugyan, de ezekkel 60%-nál is nagyobb szilárdanyag koncentrációjú mázolófestékeket lehet előállítani. Ennek pedig a papírgyártás szempontjából az a jelentősége, hogy lehetőleg kevés vizet kelljen elpárologtatni. A lebontott keményítőoldat lineáris kolloid szerkezetű. Ezek a kolloidok igen hidrofilek, és töltésük negatív. Az oldat viszkozitása a pH csökkentése és növelése esetén is csökken. Ezt 25%-os oxidatív úton lebontott kis viszkozitású keményítő oldaton állapítottuk meg (lásd a 8. ábrát).



8. ábra. Keményítő viszkozitásának függése a pH-értéktől

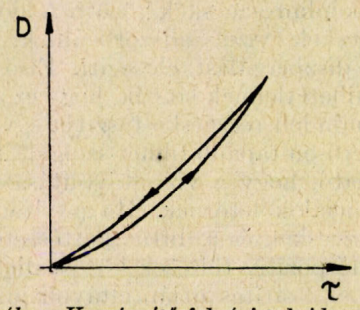
A viszkozitás azonban meglehetősen széles pH tartományban csak kevéssé változik, mivel a diszperzitásfokot elsősorban a szolvatáció befolyásolja. A nagyfokú szolvatáció következtében flokkuláció nem következik be. A viszkozitás csökkenést a pH-csökkentése esetén azzal magyarázhatjuk, hogy ennek során a keményítő hidrolitikusan lebomlik. Ha a pH-t 11 fölé növeljük, akkor szintén kémiai bomlással kell számolni. A keményítőoldat előállításakor legcélszerűbb, ha az önként beálló 5 pH-t nem módosítjuk. *Calgon* adagolása a viszkozitást nem befolyásolja. Az erősen hidrofil keményítő oldat igen jól van diszpergálva és ezért sókkal szemben érzéketlen. A viszkozitás itt is, csak úgy, mint a kazein esetében függ a hőmérséklettől, tehát a hőmérséklet növekedésével csökken.



9. ábra. Keményítő viszkozitásának függése a tárolási időtől

A tárolás idejével a viszkozitás kissé nő, mivel az amilóz molekulák retrogradációja (kristályosodása) lép fel, és ezáltal oldhatóságuk csökken. Ezt 25%-os keményítőoldaton vizsgáltuk meg (lásd a 9. ábrát).

A keményítő oldatot közvetlen csirizesítés után célszerű a kaolinoldattal elkeverni, majd kb. 50°C-ra hűtve kell a papírra felvinni. 25%-os oxidatív úton lebontott kisviszkozitású keményítőoldat folyási szempontból 22°C-on pszeudoplasztikus-tixotróp. Az egyszerűsített folyásgörbét a 10. ábra mutatja.



10. ábra. Keményítő folyási tulajdonságai

Mázoló festékek viszkozitásának vizsgálata

A kész mázolófesték esetén a vizes kaolindiszperzió és a kötőanyagoldat viszkozitása összeadódik és az adalékanyagok hatása is jelentkezik. A kaolin és kötőanyag viszkozitásának átlapolása nagymértékben függ a két anyag kompatibilitásától. Ugyanez vonatkozik az adalékanyagokra is. Ha valamely komponens a hozzáadott harmadik anyaggal nem kompatibilis, akkor a viszkozitás nagymértékben megnő. A kompatibilitás feltétele, hogy a komponensek ionaktivitása vízben azonos jellegű legyen (anionaktív, vagy kationaktív), és hogy a komponensek vizes közegben egymással ne reagáljanak. A mázolófesték összetétele a bevonat megkívánt tulajdonságaitól függ. A kötőanyag hatása a viszkozitásra különösen nagy, és ennek menynyisége a bevonat megkívánt szilárdságától függ. A mázolófesték viszkozitása lehetőleg kicsi legyen, hogy az oldat szilárdanyagkoncentrációját növelni lehessen. A mázolófestéktől tixotróp folyási tulajdonságokat kívánunk, hogy viszkozitása a legnagyobb nyírófeszültségű helyen legkisebb legyen, és a festékréteg a papír és felhordó henger között egyenletesen szakadjon le anélkül, hogy „narancshéj" effektus lépne fel [7]. A felhordás sikeressége szempontjából a viszkozitás változása a koncentrációval is fontos, mivel a papír vízfelvétele következtében a festék koncentrációja az érintkezési felületen nő. Ez a jelenség természetesen a papír szívóképességétől függ, amelyre vonatkozóan különleges feltételeket szokás kikötni. A kötőanyagnak olyan mélyen kell a papírba behatolnia, hogy a papírrostok száradása után szilárdan a papírfelülethez kötődjék. A kötőanyag túl mély behatolása a papírba hátrányos, mert akkor kevés kötőanyag maradna a kaolinrészecskék felületen való rögzítésére. Mivel azonban a cellulóznak éppúgy, mint a kötőanyagnak és a kaolinnak negatív felületi potenciálja van, nem lép fel olyan affinitás, amely a kötőanyagot a papírba beszívná. A behatolás mély-

sége nagymértékben függ a festék viszkozitásától. Mivel a festék a papírfelületen a hidrofil rostok vízfelszívása következtében betöményedik, a kötőanyag mozgékonysága is csökken, és a behatolás mélysége a papírba szintén csökken.

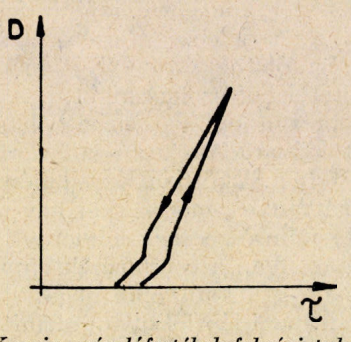
Mivel a festéknek lehetőleg kis viszkozitásúnak kell lennie, diszpergálószerek és pH-beállítás révén a lehető legnagyobb ζ-potenciált kell beállítani, tehát a kaolinrészecskéket és kötőanyagrészecskéket lehetőleg nagymértékben negatív töltéssel kell ellátni. A kölcsönös taszítás révén jó diszpergálást, és a kötőanyag egyenletes megoszlását érhetjük el a kaolinrészecskék között. A hidrofil kötőanyagrészecskék vizet adszorbeálnak, és ez az egyenletes diszpergálást elősegíti. Első közelítésben talán hihetetlennek látszik, hogy ez a rendszer, amelyben minden részecske taszítja egymást, szárítás után erősen tapadó filmet szolgáltat. Ez azzal magyarázható, hogy a víz eltávolítása után a felületi potenciálok letörnek. Ha a vizet, amely a negatív részecskék és a diffúz kettősrétegen kívül elhelyezkedő pozitív töltések között dielektrikumként szerepel, szárítás útján eltávolítjuk, akkor a pozitív és negatív töltések kiegyenlítődhetnek, és szilárd kötés jöhet létre. Ehhez járul még, hogy az egyes kötőanyagmolekulák között kémiai egyesülési reakciók mennek végbe, és így az egész felületen szilárd összeszövődött film képződik.

Kazein mázoló masszák viszkozitásának vizsgálata

A vizsgálatok céljaira 100 rész kaolin és 20 rész kazein felhasználásával kazein mázolófestéket állítottunk elő. A szilárdanyag-tartalmat 40%-ra állítottuk be. Kaolinként különböző angol és német termékeket használtunk fel. Kazeinként lúgban oldható anyagot használtunk 15%-os koncentrációban.

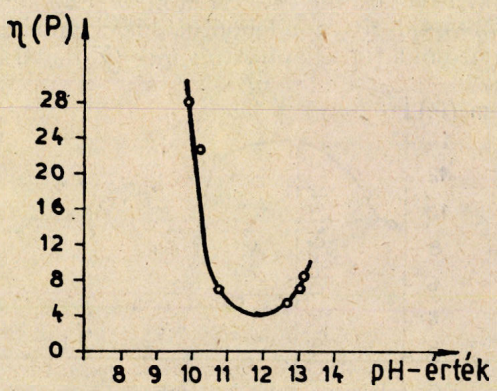
Minden megvizsgált mázolófestéknek plasztikus tixotróp tulajdonságai voltak, kb. olyan jelleggel, mint ahogy azt a 11. ábrában bemutatjuk.

A plasztikus tulajdonságokat az oldat nagy pigmenstartalma okozza. A tixotróp viselkedés főleg a lineáris kolloidokból álló kötőanyag következménye. A sebesség növelésekor a láncmolekulák kuszán keresztbe állanak és nagy ellenállást fejtenek ki. A mozgás során fokozatosan rendeződnek úgy, hogy az ellenállás csökken. A sebesség csökkentésekor most már a részecskék az áramlás irányában kiegyenesített és rendezett állapotban vannak, és így a mozgással szemben nem tanusítanak oyan nagy ellenállást, minek következtében a lefele haladó folyásgörbe balfelé tolódik el.



11. ábra. Kazein mázolófestékek folyási tulajdonságai

A pH csökkentésekor a viszkozitás erősen megnőtt és flokkulálódás lépett fel. A pH növelésekor a viszkozitás nagyon gyorsan csökken és kb. pH 12,2 közül minimumot ér el. Ezen érték fölött a viszkozitás megint nőtt, mivel a rendszerben a kaolin viszkozitás növekedése észlelhetővé válik, és valószínűleg a kazein oldat is ismét viszkózusabbá válik. Ezt a viselkedést a 12. ábrán bemutatjuk be, olyan mázolófesték példájával, melyet angol kaolinnal állítottunk elő.



12. ábra. Kazein mázolófestékek viszkozitásának függése a pH-értéktől

A mázolófesték optimális pH értéke a kaolinoldat optimális pH-jától eltérően felfelé tolódott el, és minden vizsgált mázolófesték esetén közelítőleg ugyanarra az értékre állt be, amint az a 4. táblázatból látható.

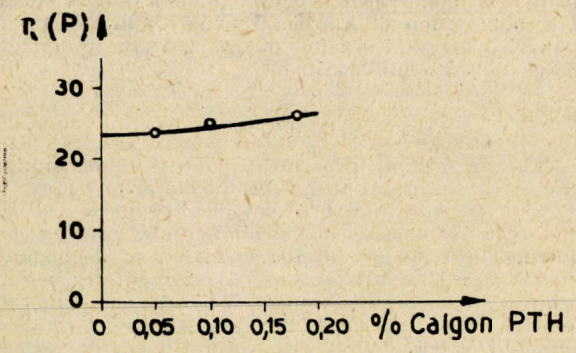
4. táblázat

Különböző mázolófestékek összehasonlítása eltérő kaolinok és azonos kazein kötőanyag alkalmazása esetén

Kaolin eredete	60%-os kaolin oldat		Viszkozitás koncentráció, %	40%-os mázoló festék	
	pH-opt.	η-opt. Calgonnal, poise		pH-opt.	η-opt. Calgonnal, poise
Német kaolin					
I. minőség	11,5	0,20	65,6	12,2	1,6
II. minőség	11,2	0,47	65,4	12,2	1,6
Angol kaolin	10,8	0,30	68,6	12,0	4,6

A *Calgon* hozzáadása a kész mázolófestékhez gyakorlatilag nem okozott viszkozitáscsökkenést, hanem inkább csekély viszkozitásnövekedést hozott létre, amit arra vezethetünk vissza, hogy a *Calgon* a kazeinnel kevéssé kompatibilis. A 13. ábrában bemutatjuk a *Calgon* hatását a viszkozitásra a német II. minőségű kaolin alkalmazása esetén.

Ha a *Calgont* már a vizes kaolindiszperzióhoz adjuk hozzá, akkor viszkozitáscsökkenés lép fel, mivel a kaolin jobban diszpergálódik, és a *Calgon* már nem befolyásolhatja a kötőanyagot. Ezt a



13. ábra. Kazein mázolófesték viszkozitásának függése a Calgon adaléktól

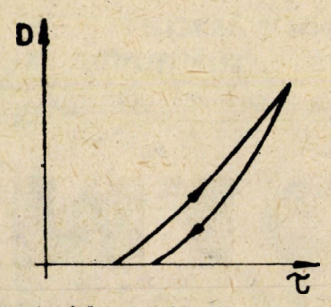
viselkedést angol kaolinnal előállított mázolófestéken tanulmányoztuk:

viszkozitás, poise, *Calgon* nékül 33
viszkozitás 0,07% *Calgonn*al (a kaolinra számítva), poise 28,3

A kaolin hozzáadása a mázolófesték tixotrópiáját némileg növelte.

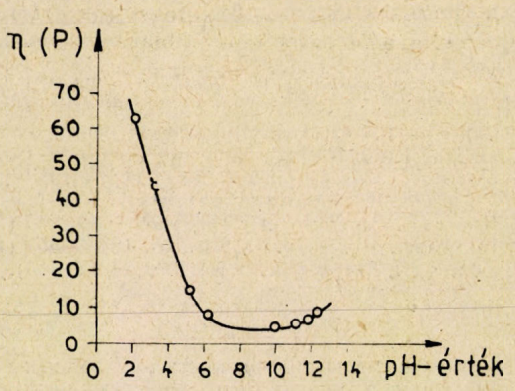
Keményítő-tartalmú mázolófestékek viszkozitásának vizsgálata

100 rész kaolin és 20 rész keményítő felhasználásával mázoló-festékeket készítettünk. A mázolófestékek szilárdanyag-tartalmát 50%-ra állítottuk be. Ebben az esetben is német és angol kaolinokat alkalmaztunk. A keményítő oxidáció útján lebontott kis viszkozitású kukoricakeményítő volt. Ebben az esetben is azt tapasztaltuk, hogy a vizsgált mázolófestékeknek 22°C-on plasztikus tixotróp folyási tulajdonságaik vannak, amint ez a 14. sematikus ábrából is kitűnik.



14. ábra. Keményítő mázolófesték folyási tulajdonságai

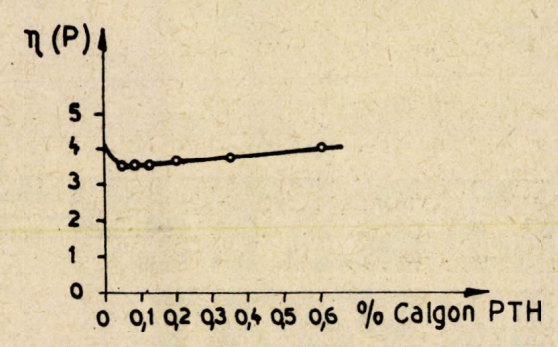
A viszkozitás minimum minden megvizsgált mázolófesték esetén 9,5 pH körül volt. A viszkozitás széles pH közben (kb. pH 7—11-ig) csak kevéssé változik. További pH-csökkenésekor a viszkozítás meredeken emelkedik, ami arra vezethető vissza, hogy a kaolin viszkozitás nő és a hidrolízis útján lebomló keményítő diszpergálóképessége csökken. Flokkuláció nem lép fel, mivel a hidrofil keményítő a kaolin-részecskéket beburkolja. A pH igen nagyfokú növelésekor a viszkozitás ismét nő, mivel a kaolin viszkozitása nő, és a kötőanyag kémiai lebomlása folytán diszpergáló képessége csökken. A 15. ábrán angol kaolinnal előállított mázolófesték példáján bemutatjuk a pH-érték hatását.



15. ábra. Keményítő mázolófesték viszkozitásának függése a pH-értéktől

Az optimális pH-érték minden vizsgált mázolófestéknél közeleső volt egymáshoz, és a tiszta kaolin szuszpenzióhoz képest valamelyest csökkent. Ezt arra vezethetjük vissza, hogy a keményítő optimális diszpergáló képessége pH = 6 körül van.

Ha a kész mázolófestékhez *Calgont* adunk, akkor a viszkozitás némileg csökken. Az optimális adalékanyagmennyiség túllépése esetén a viszkozitás ismét lassan nő. A 16. ábrában II. minőségű német kaolinnal előállított mázolófesték példáján mutatjuk be ezt a viselkedést.



16. ábra. Keményítő mázolófesték viszkozitásának függése a Calgon-adaléktól

Ha a *Calgont* már a vizes kaolindiszperzióhoz adagoljuk, akkor a viszkozitás, amint azt az angol kaolinnal készült mázolófesték példáján alábbiakban bemutatjuk, némileg csökkenteni lehet:

viszkozitás, poise, *Calgon* nélkül ... 6,5
viszkozitás 0,07%, *Calgonn*al, poise 5,0

A *Calgon* hozzáadása révén a mázolófesték tixotrópiája kissé csökken.

IRODALOM

[1] *Jirgensons—Straumanis:* A kolloidkémia rövid tankönyve. Springer, Berlin.
[2] *N. O. Clark:* Kaolin-mázolófestékek reológiája, a China-Clay Handelsges. különlenyomata, Bassermann és Grolman.
[3] *Contraves A. G.:* Reológiai tulajdonságok mérése, a Contraves A. G. különlenyomata, Zürich.
[4] *K. Steiger-Trippi, A. Ory:* Pharmaceutica Acta Helvetiae *26*, 205 (1961).
[5] *A. G. Epprecht:* Chemische Rundschau 18. sz. (1957).
[6] *H. M. Köster:* Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft E. V., 41. kötet, (1964).
[7] *H. Petereit:* Das Papier *19*, 9 (1965).

[8] *A. Weiss:* A kínai porcelán egyik titka. A heidelbergi Egyetem Szervetlen Kémiai Intézetének közleménye.
[9] *G. A. Hemstock, J. W. Swanson:* TAPPI *39*, 35 (1965).
[10] Papír-kaolin szabványmódszerek üzemi vizsgálatokhoz. English Clays Lovering Pochin & Co. Ltd.
[11] *K. Engel:* Mázolt papírok, Papiertechn. Bibliothek 10. kötet, Dr. Sändig (1958).
[12] *Huber O., Penzkofer A.:* Das Papier *19*, 847 (1965).
[13] *Vámos E., Mózes Gy.:* MKL., *20*, 484 és 551 (1965).
[14] *Vámos E., Mózes Gy.:* MKL., *20*, 602 (1965).

РЕЗЮМЕ

Авторами испытаны вязкость обмазочных каолинов, вяжущих и красок, и их свойства течения. Они пытались теоретически истолковать влияние добавления диспергирующего средства на вязкость на основе ζ-потенциала. В случае обмазочных каолинов авторы занимались влиянием размера, формы и удельной поверхности зерен на вязкость. Далее описан метод для испытания пригодности каолинов к использованию их в малярных пастах; метод заключается в определении вязкости-концентрации. В случае вяжущих было изучено кроме влияния значения pH и добавки диспергирующего вещества также и действие температуры и продолжительности хранения на вязкость. По готовым малярным пастам было испытано перекрывание вязкостей вяжущего и водяной дисперсии каолина, и было исследовано влияние значения pH и дисперсионной среды. В работе описано таким образом испытание специального случая в области реологии суспенсий каолина.

SUMMARY

The rheological behavior of coating clays, binders and clay containing coatings in aqueous dispersions.

The viscosity and the rheological properties of different types of coating clays, binders and coatings are studied. The influence of pH and that of dispersants upon the viscosity is determined experimentally besides attempting a theoretical approach by means of the zeta potential. With coating clays, investigations are also conducted in connection with the influence of particle size, particle shape and their specific surface areas on the viscosity of coatings. Besides presenting a method for testing the suitability of china clays for their use in coatings, the authors describe a method for determining the "viscosity concentration". The study of binders was also extends to the investigation of the influence of pH and that of the dispersants besides including an examination of the influence of temperature and storage time upon the binder's viscosity. The overlapping of the individual viscosities — i. e. that of binders as well as that of the aqueous clay suspensions — as occurring in the coatings prepared is studied and consideration is given to the influence exerted by the final pH and by the dispersants used.



MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

Földgáz Nyugat-Európában

A földgázelőfordulások, melyek kiemelkedő jelentőséggel bírnak Nyugat-európa energiaellátásában, 4 csoportra oszthatók:

1. Az első csoportba sorolhatók azok, melyek helyileg Nyugat-Európában vannak és jelentőségük az országhatárokon túl terjed. Az egyetlen ilyen földgázmező a 60-as évek elején feltárt, Groningen melletti, hollandiai mező. Ennek kitermelhető készletét 1500 milliárd m³-re becsülik.

E készlet nemzetközi jelentőségét mérete mellett az adja meg, hogy olyan kis országban tárták fel, amelyik azt 30—40 év alatt — ilyen időszakra szokták előirányozni a földgázmezők kitermelését — nem tudja gazdaságilag ésszerűen hasznosítani.

Az export lehetőségek kiaknázására folyamatban levő tárgyalások jelenlegi állása mellett néhány éven belül az alábbi mennyiségek külföldi értékesítése várható:

Nyugat-Németországba	12 milliárd m³/év
Belgiumba	5 milliárd m³/év
Franciaországba	5 milliárd m³/év
Összesen	22 milllárd m³/év

Angliával még folynak a tárgyalások, amelyeket minden bizonnyal a szigetország tengerpartjain folyó olaj és földgáz kutatások eredménye fog befolyásolni.

2. A második csoportba azok a földgázelőfordulások tartoznak, melyek országhatáron belüli jelentőséggel bírnak. Ilyenekkel rendelkezik Olaszország, Franciaország és az NSZK.

Olaszország földgázkészletét 170 milliárd m³-re becsülik, melyből jelenleg évente mintegy 7 milllárd m³-t fogyasztanak. E mennyiségen felüli igény kielégítésére azonban vagy újabb feltárások, vagy import szükséges.

Franciaországban a Lacq melletti földgázmező készlete kb. 200 milliárd köbméter, amiből 5 milliárdot fogyasztanak évente. Bár ez a fogyasztás még növelhető, az energiaellátás ugrásszerű javítására azonban már nem elégséges.

Az NSZK készlete az utolsó 5 évben emelkedett az európai élvonalba. 1962-ben még 34 milliárdosra becsült földgázkészlet 1966-ra 250 milliárd m³-re növekedett — hatalmas iramú kutatás eredményeképpen. A fogyasztás ezt a gyors növekedést természetszerűleg még nem tudta követni; 1965-ben 2,2 milliárd m³ került hasznosításra. 1975-re azonban már 9 milliárd m³-es fogyasztást várnak.

3. A harmadik csoportba azok az Európán kívüli előfordulások tartoznak, melyek adottságaik következtében elsősorban Nyugat-Európa földgázellátására lehetnek hivatva, mivel tőke híján országon belül csak igen lassan volnának hasznosíthatók. Ide az afrikai, elsősorban észak-afrikai földgázmezők sorolhatók.

Az algériai Szahara mezői nagyságrendileg a hollandiaival azonos földgázmennyiséget tartalmaznak. Mint az első észak-afrikai földgázexportáló ország, Algéria már megkezdte az exportot. 1965. évben 1 milliárd m³ földgázt cseppfolyósítottak, aminek $^1/_3$ részét Angliába, $^2/_3$ részét Franciaországba szállították tartályhajón. Terveik szerint az alábbi mennyiségek exportját kívánják elérni:

Spanyolországba	1 milliárd m³/év
Franciaországba	2 milliárd m³/év
Olaszországba	5 milliárd m³/év
Svájcba	1 milliárd m³/év
Jugoszláviába	1 milliárd m³/év
Ausztriába	2 milliárd m³/év
Csehszlovákiába	1 milliárd m³/év
Összesen	13 milliárd m³/év

E tervek valóraváltását elsősorban a líbiai földgáz veszélyezteti. Olaszország máris évi 2,4 Spanyolország pedig 1 milliárd m³ cseppfolyósított földgáz szállítására kötött szerződést Líbiával.

Újabban hír érkezett, hogy Anglia évi 1 milliárd m³ földgáz átvételét tervezi Nigériából.

4. A negyedik csoportba a reményteljes, de még fel nem tárt földgázelőfordulások tartoznak. Ezek közül elsősorban Anglia partjai mentén folyó földgázkutatást kell említeni, ahol eddig 2 db kutatófúrás eredményesnek bizonyult. Ezekből 1967. évben megindul a termelés és 1970-re 1 milliárd m³ szolgáltatására készülnek.

A tengerparton folyó kutatások eddig eredménytelennek bizonyultak. Annál eredményesebbek voltak az utóbbi időkben a szárazföldi kutatások.

Összefoglalva megállapítható, hogy a földgáz szerepe Nyugat-Európa energiaigényeinek fedezésében nagyarányú növekedés küszöbén áll a közeljövőben. Elsősorban áll ez a megállapítás Hollandiára, ahol 1975-re évi 20 milliárd m³ belföldi fogyasztással számolnak, ami az ország energiaszükségletének kereken 30%-a. Hollandiát követi az NSZK, Franciaország és Belgium ahol a földgáz az energiahiány 7—10%-át fogja 1975-re fedezni — a már megkötött szerződések alapján. Az NSZK mintegy 22 milliárd m³-es — amiből kb 12 lesz import — Franciaország 12 milliárd m³-es — aminek mintegy fele lesz import — Belgium pedig 5 milliárd m³-es — teljes egészében külföldi eredetű várható földgázfogyasztással számol.

Bizonytalan még, hogy a földgáz milyen arányban fog a közeljövőben részesedni az angol, olasz, spanyol és osztrák energiagazdaságban.

[Erdöl und Kohle 19 377 (1966)]

Ausztrália földgáz- és ásványolajtermelése

Ausztráliában a nemzeti jövedelem már több mint 10 év óta egyenletesen és folyamatosan évi 4,5%-kal nő. Ezt azáltal érték el, hogy a nemzeti jövedelem 25%-át rendszeresen ipari beruházásokra fordítják. Ausztrália jelenleg a 12. helyen áll a vezető gazdasági országok ranglistáján.

A további fejlődés záloga a legutóbbi években feltárt természeti kincsek. Ezek eredményeként Ausztrália vezet a világon az ólomérc, és harmadik helyen áll a cink-érc termelésében. Az ötvenes években fedezték fel a világ legnagyobb bauxit készletét Queenslandban.

Az utolsó 10 évben az energiahordozók felhasználása évente 4,9%-kal, az ásványolajtermékek iránti kereslet évente 9%-kal nőtt. Az elkövetkező 10 évre ugyancsak évi 7%-os növekedéssel számolnak, de ez is meghaladta az energiahordozók felhasználására előirányzott 5%-os emelkedést. Az olajtermék fogyasztásban elsősorban a közlekedés, beleértve a hajózást és a lakásfűtés érdekelt.

A földgáztermelés jelenleg napi 7 millió m³-es értéken áll, amit a feltárt kb. 60 milliárd m³-es készletek figyelembevételével 1970-re napi 17 millió m³-re kívánnak növelni. Ennek érdekében kb. 200 millió £ értékű távvezeték beruházást kívánnak megvalósítani, elsősorban az alumínium, acél és nikkelipar érdekében.

[Gas und Wasserfach 107 531 (1966)]

Petrolkémiai kombinát Puerto Ricoban

Puerto Ricoban hatalmas petrolkémiai kombinát létesítését tervezi az amerikai Philips Petroleum Co. A kombinát végső kiépítésében 33 000 dolgozót foglalkoztatna és beruházási költsége 600 millió $ volna. A létesítményben a puerto-ricoi kormányzat 25%-kal részesedne.

A kombinát első lépcsője 2,15 millió t Venezuelából szállított nyers benzinből ciklohexánt, benzolt, alkilbenzolt és xilolokat, paraffinos részt és melléktermékként kb 1,1 millió t nagy oktán számú benzint termelnek. A beruházási költséget 45 millió $-ra becsülik.

Az építkezés megkezdését 1967-re tervezik.

[Erdöl und Kohle 19 391 (1966)]

Etiléntárolás cseppfolyós halmazállapotban

A nyugat-németországi Holsteinben levő DEA-olajfinomítóban 3 db gömbgáztartót építettek cseppfolyós etilén tárolására. A 12,5 m átmérőjű 1025 eff. m³ űrtartalmú gömbgáztartókban 19 ata nyomáson és —30°C fokon tárol az etilén. A tartók 0,7% Ni-tartalmú nemesacélból készültek, ami —60°C-ig bírja az igénybevételt.

Az új ötvözetből készült tartó ilyen méretek mellett is viszonylag kis falvastagság — 30 mm — mellett biztonságos

[Erdöl und Kohle 19 392 (1966)]

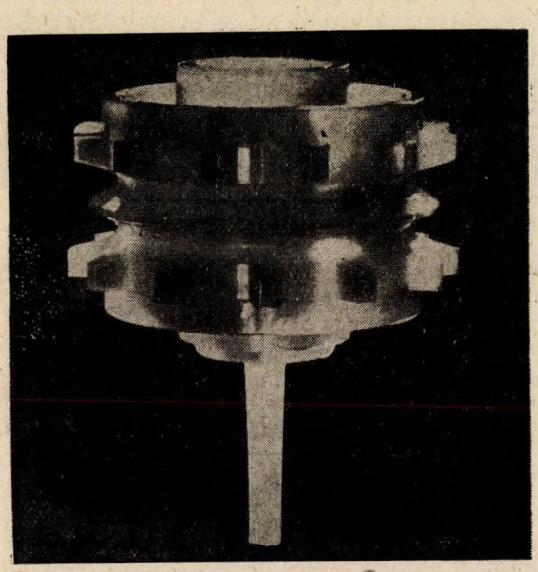
P. J.

nünchritzer silikone

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz 2, Kreis Riesa

silikontrennmittel





Szilikonos leválasztószereink biztosítják a kifogástalan formakibontást

Elsősorban a műanyag- és gumifeldolgozó ipar részére szállítjuk a következő típusokat:

- Szilikonolajok NM 1
  (eddigi megjelölés Silikonöl MO)
- Szilikonolaj-emulzió NE 5
  (eddigi megjelölés MOE 60/T)
- Szilikonolaj-oldat NM 50
  (eddigi megjelölés OEL 6014)
- Szilikon-spray
  (eddigi megjelölés Silikon-Spray 200/T)
- Szilikonzsír NP 13
  (eddigi megjelölés F 4203 F)

Leválasztó és formakibontó szereink különleges jellemzői és előnyei:

- Egyszeri használatuk többszöri formakibontást tesz lehetővé.
- Az olajfilm a legbonyolultabb formák felszínét is bevonja.
- Az idomdarabok játszi könnyedséggel válnak le a formáról.
- A mintázóforma maga ragyogóan tiszta marad.

Szereink használata a munkát racionálisabbá és eredményesebbé teszi, a termelést fokozza.

VEB Chemiewerk Nünchritz
8401 Nünchritz, Kreis Riesa
Német Demokratikus Köztársaság

Exportügyekben felvilágosítást ad:
Chemolimpex
Budapest V., Bécsi utca 4.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS



Urea

KARBAMID

nagy nitrogéntartalmú, koncentrált műtrágya a mezőgazdaság és az ipar számára

AMMÓNIUM-NITRÁT

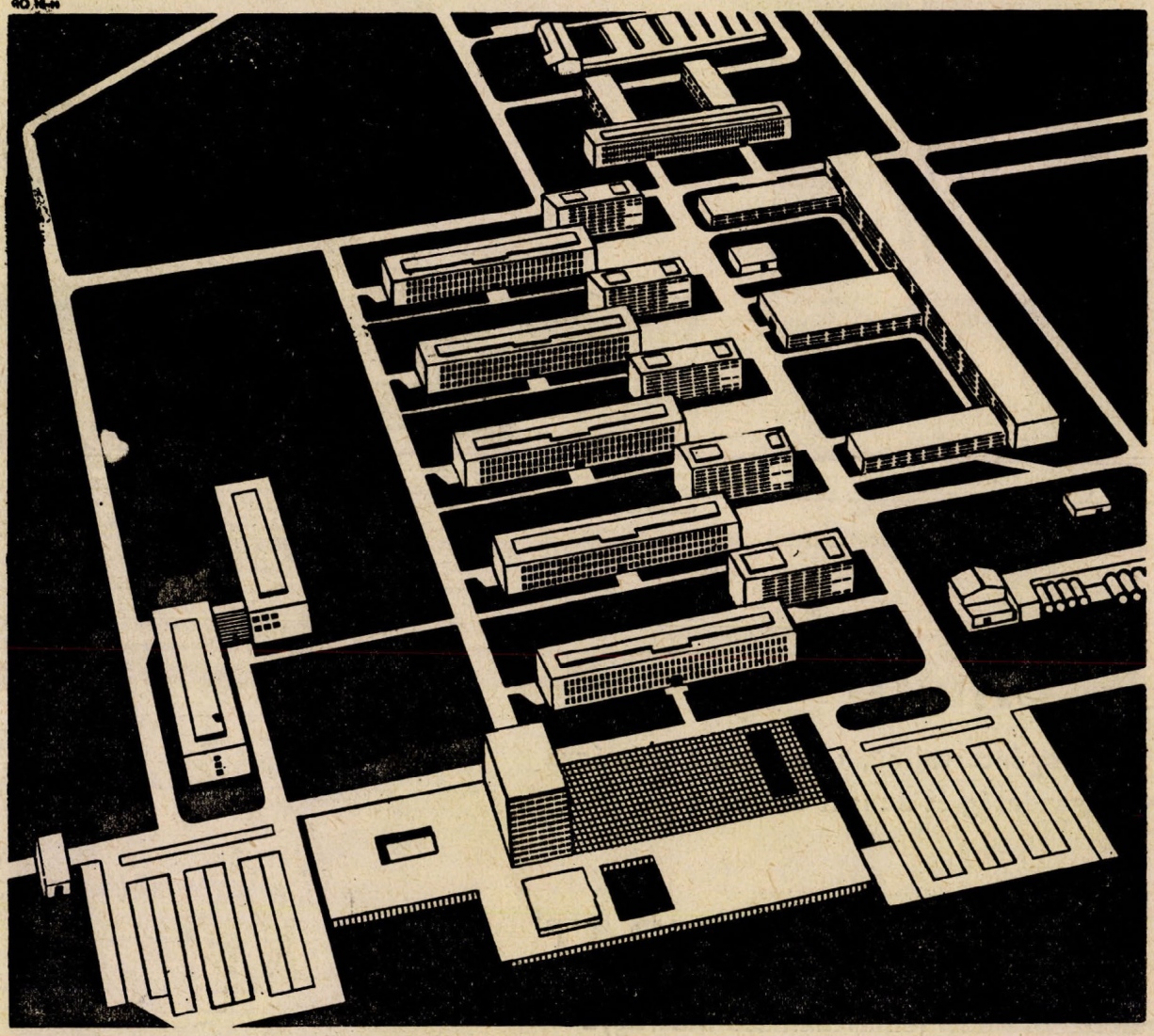
legáltalánosabban felhasználható műtrágya

CHIMIMPORT

SOFIA **BULGÁRIA**
Stefan Karadja Str. 2
Táviratcím: Chimimport
Telex: 522

Hoechst építi fel Európa egyik legkorszerűbb kutató központját

A kutatómunka kimagasló szerepet játszik a vegyipar területén. A Hoechst-cég pl. 1966-ban 243 millió márkát fordított kutatási és fejlesztési célokra. Több mint 8000 szakembere dolgozik e területen és ezek közül a természettudósok száma 1100 felett van. A Hoechst-cég központi kutatóintézetét közvetlenül a törzsgyár szomszédságában létesíti. Minden laboratórium-épülethez egy-egy kísérleti üzem kapcsolódik, biztosítva a kutatók és a műszakiak közvetlen együttműködését. A hagyományos módszerekkel el nem végezhető fizikai, kémiai és fiziológiai vizsgálatok céljára rádiókémiai laboratóriumot hoztak létre



Kutatómunkánk eredményeinek számos példáját mutatjuk be a Kérjük, keressen fel bennünket. 44. sz. csarnok, 3. sz. stand, 1967. május 19-29.

BUDAPESTI NEMZETKÖZI VÁSÁRON

HOECHST

FARBWERKE HOECHST AG FRANKFURT/M.-HOECHST

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



1987 JUN 12

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

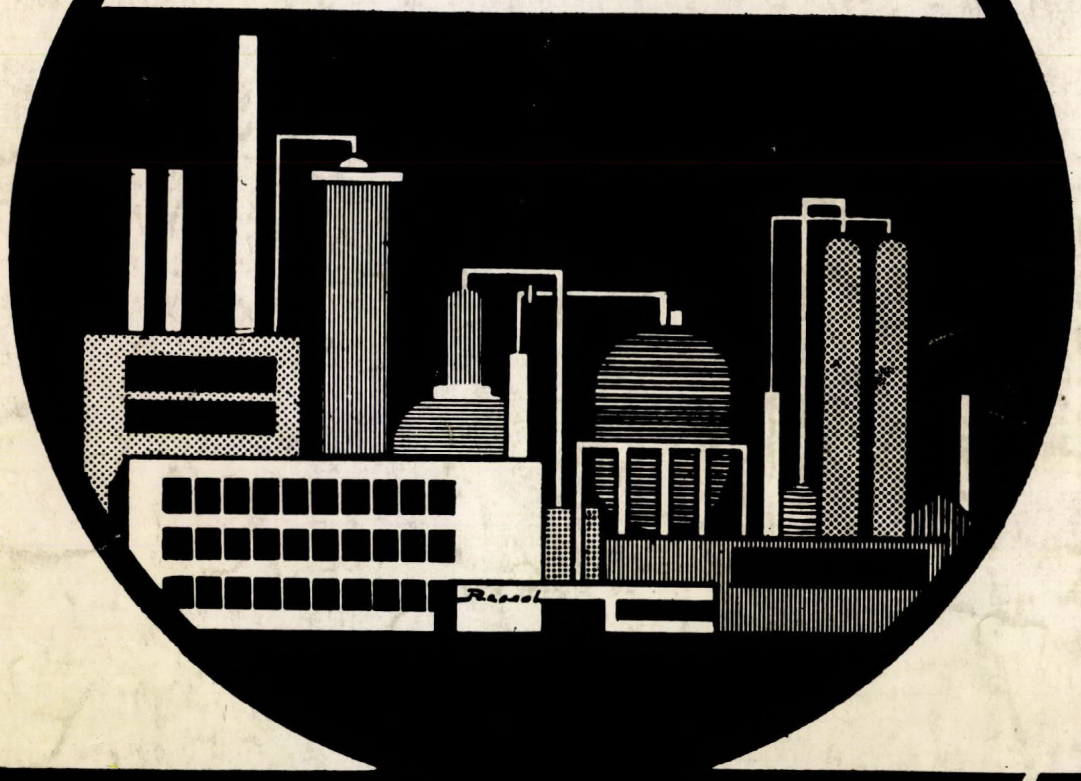
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR,
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E 674

Magyar Kémikusok Lapja



6

1967

XXII. ÉVFOLYAM

285—336. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 6. - 4391 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 6. SZÁM 1967. JÚNIUS

Címképünkön: A Kőbányai Gyógyszerárugyár UNIVERSAL-extraktor üzeme

Az U-extraktor gyógynövények hatóanyagainak folyamatos, ellenáramú kivonatolására szolgáló, nagykapacitású és korszerű berendezés.

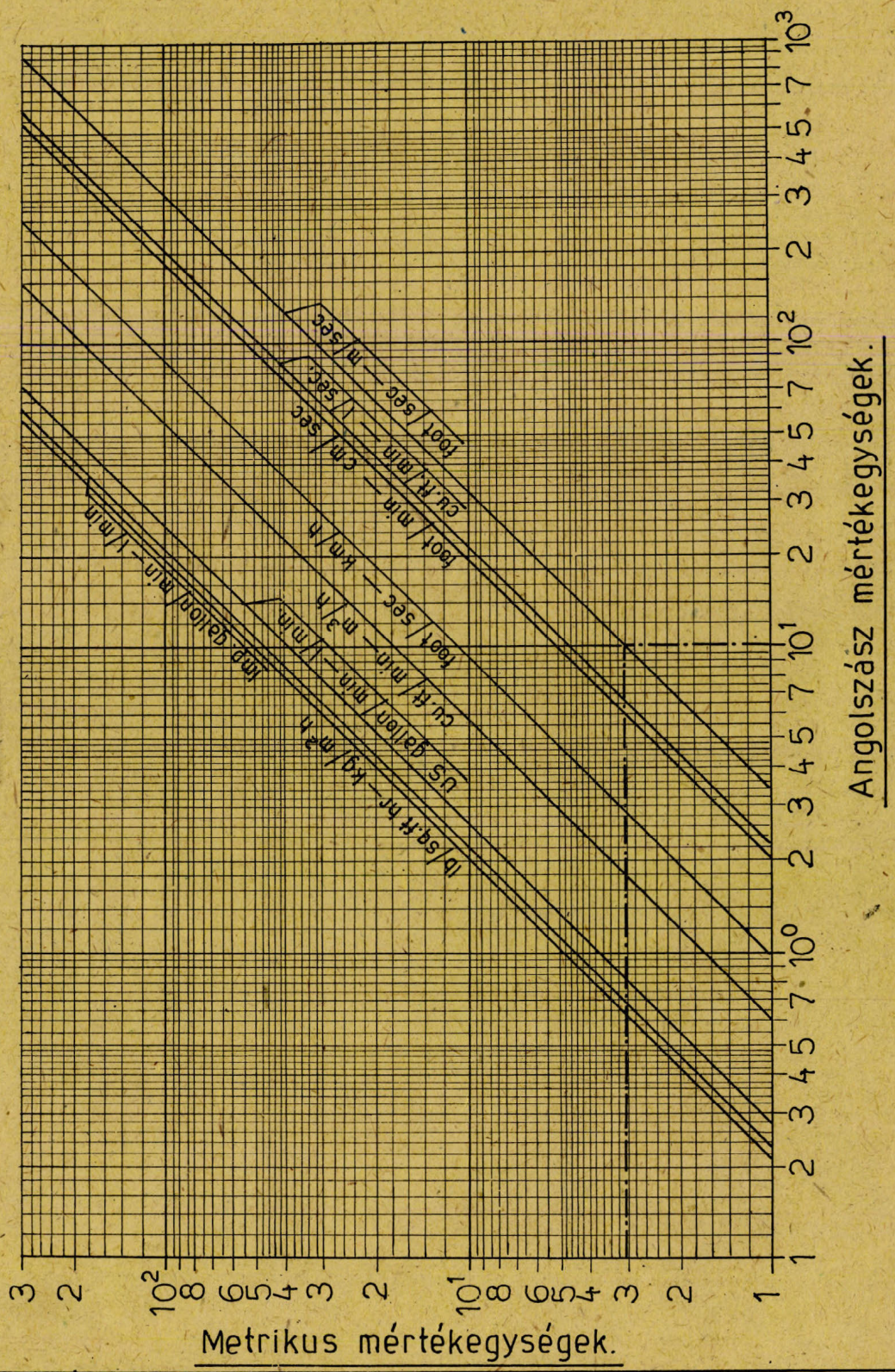
Maga az extraktor U-alakú cső, amelyben a száraz, megőrölt növényi anyagot láncrafűzött szűrőtárcsák továbbítják, miközben az ellentétes irányban áramló oldószer tömény kivonat formájában lép ki a berendezésből. A kivonatolást vibrátor gyorsítja és teszi teljessé.

A berendezés az U-alakú extraktoron kívül magába foglalja azokat a gépegységeket, amelyek a csatlakozó műveleteket (anyagellátás, kivonat szilárd anyag préselése, oldószermentesítése stb.) folyamatosan és szinkronizálva végzik. A berendezés lehetővé teszi az oldószer-, munkaóra- és energiaráfordítás harmadára való csökkentését, a kivonási hatásfok növelését a korábbi (szakaszos ellenáramú) kivonatoló rendszerrel szemben. Prototípusa a Kőbányai Gyógyszerárugyár növénykémiai laboratóriuma, növénykémiai üzeme és gépészeti osztálya többéves együttműködése révén jött létre s közel egy éve folyamatosan üzemel.

E 674

MAGYAR ÁLLAMI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Magyar Kémikusok Lapja	Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra. Sebesség.	M-006.



1967.	Szerkesztette: Mátéffy Géza.	

Angolszász mértékegységek átszámítása metrikusra

Sebesség

Az M-006 számú nomogram segítségével a sebesség angolszász mértékegységben megadott mennyiségének metrikus egységben kifejezett megfelelő értéke közvetlenül leolvasható a napi gyakorlat számára kielégítő pontossággal.

A nomogram mindkét tengelyének számértékeit a tíz egészszámú hatványaival egyidejűleg növelve vagy csökkentve, használhatósága minden nagyságrendben kiterjeszthető.

Példa: 10 feet/sec (láb/másodperc) hány m/sec-al egyenértékű:

Megoldás: Az angolszász mértékegységek skálájára a 10^1 értéktől merőlegest emelünk a „foot/sec—m/sec" jelzésű egyenesig; a metszéspontból ismét merőlegest húzunk a metrikus mértékegységek skálájára; ez metszi a keresett értéket, ami a példa esetében 3,04 m/sec.

Forrás: Szekeres Gábor szerk.: Üzemi vegyészek kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1962.

MŰSZAKI KÖNYV... 1963

TARTALOM

Nádor Károly: A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete. II. .. 285
Dobó János: A sugárkémia ipari perspektívái .. 293
Lőrinc Imre: Beszámoló az „ILMAC 1966" évi kiállításról .. 301
Kovatsits Máté: Félmechanikus módszerek alkalmazása a kémiai-biológiai szakirodalom dokumentálására .. 307
Szolcsányi Pál: A termodinamika dinamizálása, III. Illusztráló példák az első főtételhez .. 314
Vámos Endre: Bioreológia .. 319
Szekeres László: Újabb adatok foszfát- és arzenátionok meghatározásához csapadékos titrálással .. 326
Töll László—Énekes Gyuláné: A 34% N-tartalmú ammónium-nitrát műtrágya analítikai vizsgálatának tapasztalatai .. 328
Csajághy Gábor: A króm, az összes kén, a bárium és a nikkel meghatározása szilikátokban, egy bemérésből .. 333
Könyvismertetés .. 335
Egyesületi hírek .. 336

СОДЕРЖАНИЕ

К. Надор: Настоящее воззрение связы химической структуры и фармакологического влияния. II. часть .. 285
Я. Добо: Промышленные перспективы радиационной химии .. 293
И. Леринц: Отчет о выставие „ИЛМАК 1966" .. 301
М. Ковачич: Применение полумеханических методов для документации химико-биологической спецлитературы .. 307
П. Солчани: Динамизирование термодинамики Илюстративные примеры к первому закону III .. 314
Э. Вамош: Биореология .. 319
Л. Секереш: Новые сведения в области определения фосфорнокислых и мышьяковокислых ионов путем титрования по методу осаждения .. 326
Л. Телл—Д. Энекеш: Опыты аналитического испитания аммиачной селитры с 34%-ным содежанием азота .. 328
Г. Чаяги: Определение содержания хрома, общего содержания серы, содержания багия и никеля в силикатах, из одной навески .. 333

CONTENTS

K. Nádor: The Modern Concept of the Relationships between Chemical Structure and Pharmacological Action. Part II. .. 285
J. Dobó: The Industrial Perspectives of the Radiation Chemistry .. 293
J. Lőrinc: Report on the ILMAC 1966 — Exhibition .. 301
M. Kovatsits: Application of Semi-mechanical Methods for the Documentation of Chemical-biological Literature .. 307
P. Szolcsányi: The Dynamisation of the Thermodynamics III. Illustrative examples to the First Law .. 314
E. Vámos: Biorheology .. 319
L. Szekeres: A Contribution to the Determination of Phosphate and Arsenate Ions by Precipitation Titration .. 326
L. Töll—M. Énekes: Experiences at the Analytical Examination of 34% N Ammonium Nitrate Fertilizer .. 328
G. Csajághy: Determination of Chromium, Total Sulphur, Barium and Nickel in Silicates on a Single Weighing .. 333

A

MŰSZAKI ÉLET

márciustól újabb kedvezményt nyújt előfizetőinek: minden szám mellékletet tartalmaz, amelyben az

Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság

keretében kidolgozott komplex fejlesztési elgondolásokat (koncepciókat) ismerteti

A

MŰSZAKI ÉLET

melléklete, a

MŰSZAKI FEJLESZTÉS

nagy segítséget nyújt a szakemberek számára, hogy megismerjék az egyes termelési ágazatokban várható fejlődést, a legkorszerűbb technikai-tudományos irányzatokat és ezek gazdasági összefüggéseit.

Ezt a mellékletet díjmentesen bocsátják a Műszaki Élet előfizetőinek rendelkezésére,

s továbbra is megmarad a kedvezményes előfizetési díj: félévre mindössze 26,—, egész évre 52,— Ft.

Egyéni előfizetéseket felvesz Budapesten minden kerületi kézbesítő postahivatal, vidéken minden postahivatal, valamint a levélkézbesítők. Közületek továbbra is a Posta Központi Hírlap Iroda 61,066 sz. csekkszámlájára, vagy MNB 8 egyszámlájára utalhatják át előfizetéseiket.

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Nádor Károly: **A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete. II.**

A tanulmány befejező részében a szerző néhány olyan újabb módszert mutat be a kémiai szerkezet és a gyógyszertani hatás összefüggéseinek vizsgálatára, melyek matematikai módszerek alkalmazásával igyekeznek az összefüggések kvantitatív jellegét kimutatni. Így amino-indánok példáján bemutatja Free és Wilson módszerét, amely a szubsztituensek hatásának additivitásán alapszik és aminek a segítségével egy vegyületsorozatból a hiányzó tagok farmakológiai hatása előre közelítőleg megállapítható a sorozat többi tagjaira jellemző adatokból. Bemutatja klóramfenikol származékok esetében, hogy a megoszlási hányados és a disszociációs állandó figyelembevételével, a Hansch-egyenlet segítségével hogyan lehet a sorozat egyes tagjai hatásának mértékét kiszámítani. Kolineszteráz gátló piperidin-karboxamidok esetében pedig bemutatja, hogy a fizikai-kémiai tényezők hogyan befolyásolják a hatás nagyságát és a hatás és szerkezet összefüggését, milyen fizikai-kémiai tényezők figyelembevételével lehet kvantitatív, vagy félkvantitatív módon értelmezni.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 285. (1967)] 615.5:541.697(04)
615.5.004.15.001:24

Dobó János: **A sugárkémia ipari perspektívái**

A kemonukleáris reaktor megvalósulása esetén nagyon olcsó és nagymennyiségű sugárzási energiát fog szolgáltatni a vegyiparnak. Közvetlen ipari érdekessége azonban hazánkban csak a független sugárforrásoknak (kobaltforrásoknak és elektrongyorsítóknak) van. E források viszonylag nagy sugárzási költsége még hosszú ideig a nagy hatásfokú folyamatokra korlátozza az ipari sugárkémiai eljárásokat. A külföldön eddig iparilag megvalósított eljárások többsége a műanyagkémia területére esik.

A kobaltforrások és gyorsítók között a folyamat jellege, a gazdaságosság és az üzemelési tapasztalatok alapján kell választani. Hazánkban egy Van de Graaf elektrongyorsító és több kobaltforrás feállításával újabb lehetőségek nyílnak sugárkémiai kísérletekre és félüzemi termelésre.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 293. (1967)] 66.085.5
678.02:66.085.5
621.039.54:66.085.5

Lőrinc Imre: **Beszámoló az „ILMAC 1966" kiállításról**

A cikk az 1966. évi bázeli ILMAC kiállításról és a hozzá csatlakozó vegyésztalálkozóról számol be. Áttekintést ad erről az eseményről és részletesebben ismertet több különösen érdekes új témát a vegyipari műszerezés és automatizálás területén. Utóbbi területen előtérbe helyezi a logikai elemekből felépíthető rugalmas vezérlőrendszereket, amelyek a vegyiparban nagy jelentőséggel bírnak. Az előadások közül kiemelkednek azok, amelyek az automatizálás gyakorlati megvalósításáról adnak számot.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 301. (1967)]
66 (150) (061.3/.4) (494.231.1) „1966"
061.3/.4 (494.231.1) „1966": 66 (100)
66.012—52

Kovatsits Máté: **Félmechanikus módszerek alkalmazása a kémiai-biológiai szakirodalom dokumentálására**

A szerző ismerteti a kutatás és az ipar szükségleteinek megfelelő szakirodalmi dokumentációk készítését. A dokumentált adatok tárolására kézi- és félmechanikus válogatású optikai- és peremlyukkártyákat használt fel. Részletesen ismerteti a dokumentációk összeállítását, szervezését és folyamatos feldolgozását. A kártyatípusokat egy-egy példán bemutatja és közli a dokumentáció összeállításakor szerzett tapasztalatokat.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 307. (1967)]
002.513+002.9.002.2:54/59+66/67:651.838.2/.

Szolcsányi Pál: **A termodinamika dinamizálása III. Illusztráló példák az első főtételhez**

A szerző matematikailag pontos fogalmazásra törekedve egyszerű modelleken bemutatja a mérlegegyenletek számszerű alkalmazását olyan műveleti egységekre, melyekben kémiai reakció játszódik le. Felírja a mérlegegyenletet keverős üstre, mint nemfolytonos áramlástani rendszerre és egydimenziós csőre, mint folytonos áramlástani rendszerre. Külön bemutatja a lokális és a szubsztanciális alakot. Egyszerű példát hoz fel kémiai reakció előjellel vett komponensforrásaira, majd ezeket alkalmazza az előbbi áramlástani rendszerekben komponensmérleg felírására. Végül felírja a hőmérséklet-egyenletet (entalpiamérleget) és ennek alapján hőmérleget állít fel az előbbi rendszerekre kémiai reakció esetében.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 314. (1967)] 536.7:536.72:541.124(04)
536.7:536.72:536.71(076.5)
536.722:662.614(076.5)

Vámos Endre: **Bioreológia**

A reológia a biológia és biokémia számos területén alkalmazható, és segítséget nyújt a szervezeteket alkotó halmazok kolloid szerkezetének felderítésére és az életfolyamatok közben végbemenő egyes változások vizsgálatára. Ebben az értelemben különös patológiai, egyes esetekben diagnosztikai alkalmazására van lehetőség és az orvosi laboratóriumok vizsgálati módszerei között a jövőben nagy jelentőségre tehetnek szert reológiai módszerek. Ennek feltétele, hogy megfelelő mikroeljárások álljanak rendelkezésre.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 319. (1967)]
577+541.69—148+612.015:532.135
616—073.213.5

Szekeres László: **Újabb adatok a foszfát- és arzenátionok meghatározásához csapadékos titrálással**

A foszfátionok meghatározása *Hahn* és *Meyer* szerint csapadékos titrálással a következő módon történik: NH_3, NH_4Cl és fémindikátor jelenlétében titrálunk $MgSO_4$ mérő oldattal. A titrálás folyamán magnézium-ammónium-foszfát-hexahidrát csapadék képződik. A végpontban a feleslegben levő magnézium ionokat a fémindikátor jelzi. Az ismertetett célra kiválóan megfelel a *ftalein-ibolya* (phtalein-violett) indikátor.

A *Hahu* és *Meyer*-féle módszer elvét sikerült alkalmazni az arzenátionok meghatározásánál is.

Ha a foszfát- vagy arzenátionok mellett alkáliföldfémek, vas(III), Cu, Ni, Co, Cd, vagy Zn van jelen, akkor a kétértékű kationokat EDTA oldattal vagy KCN-dal, a vas(III) pedig aszkorbinsavas redukció után KCN-dal álcázható.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 326. (1967)]
543.243/.244:546.185—128+546.195—128

Töll László—Énekes Gyuláné: **A 34% N-tartalmú ammónium-nitrát műtrágya analitikai vizsgálatának tapasztalatai**

A szerzők a műtrágya kémiai összetevői között függvénykapcsolatot állítottak fel. Feltevésüket nagyszámú kísérleti eredmény feldolgozásával ellenőrizték. Megállapították, hogy a szárításos módszerrel mért nedvességtartalom nem alkalmas a kémiai összetétel leírására. Fordított Karl-Fischer titrálás segítségével sikerült az össznedvesség tartalmát meghatározni, melynek értékei igazolták a függvénykapcsolat helyességét.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 328. (1967)]
631.842.2:543.71+541.6+543.24

Csajághy Gábor: **A króm, az összes kén, a bárium és a nikkel meghatározása szilikátokban, egy bemérésből**

A mintát Na_2CO_3-tal feltárjuk, vízzel kilúgozzuk és szűrjük. A szűrletben először a Cr-ot határozzuk meg kolorimetriásan, vagy fotometriásan, azután az oldatot megsavanyítva az összes kén leválasztható és meghatározható mint $BaSO_4$. A szódás feltárás kilúgozási maradékát híg H_2SO_4-ben oldva a Ba leválik és mint $BaSO_4$ megmérhető, szüredékében pedig a Ni határozható meg dimetil-glioximmal.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 333. (1967)] 543.064:546.284

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakra hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

1. Lapunk tartalmi célkitűzése a következő:

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 egyes ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő cikkek megjelentetése. Alkalmazott fizikai kémiai és vegyipari műveletekkel összefüggő szakterületen rendszeres tájékoztatást ad a lap az elért hazai eredményekről.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalójukat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket 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.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

3. Kérjük, hogy a közleményen a közlendő sorrendben adják meg a szerző és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) Az első kézirat-oldal alján a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és társszerzők munkahelye.

4. A közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven kérjük a kézirathoz mellékelni. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendő a szerző(k) családneve és keresztneve, utána kettőspont. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen.

5. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját adatok összegyűjtését mikor zárták le. Tudományos eredményt ismertető közleményen fel kell tüntetni a beküldés időpontját.

6. Kérjük, hogy a Szerkesztőségünknek megküldött közlemények nyomdakészek legyenek. A kézirat nyomdakészségének fontosabb követelményei a következők:

a) A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratoldalnak csak az egyik oldalára szabad írni.

b) A fontosabb írásjelek egységesítése céljából felhívjuk szíves figyelmüket arra, hogy a %-jel előtt nincs szóköz, pl. 179%.

c) Nem szabad a kézirat javítását a nyomdai levonatok korrektúrájával összetéveszteni, aminek megfelelően a kéziratot nem a margón megismételt jelzésekkel javítjuk, hanem a hibás részét áthúzzuk és a helyes szót fölé gépeljük, vagy fölé írjuk.

d) Az ábrákat és táblázatokat sorszámmal kell ellátni. A táblázatokra és az ábrákra való hivatkozást a szövegben fel kell tüntetni. Kérjük, hogy a kéziraton tüntessék fel az ábrák vagy táblázatok helyét.

e) 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 s 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.

7. Mértékegységek jelölése:
A mértékegységek használatánál és jelölésüknél a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete az irányadó.

Az alábbiakban csak a leggyakoribb és a legtöbbször hibásan írt mértékegységek szabványos jelölését soroljuk fel.

Időmennyiségek: óra: h; perc: min; másodperc: s vagy sec (nem ó, p, mp).

Tömegmennyiségek: kilogrammtömeg: kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomolsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erőkilogramm (kilopond): kg; nyomás: mm v. o.; torr (nem mm Hg o.); at; ata; att; lóerő: LE; kilowatt: kW; kilowattóra: kWh.

Hőmennyiségek: kalória: cal; kilokalória: kcal.

Villamos és mágnes mennyiségek: henry: H (nem Hy); hertz, kiloherzt, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kiírjuk a nevét.

8. A Szerkesztőségnek beadott kéziratot kérjük, hogy az alábbi kéziratrészek szerint csoportosítsák:

a) Szövegrész.

b) Táblázatok.

c) Ábrák. Kérjük, hogy fényképek közlését lehetőleg mellőzzék, legcélszerűbbek az egyszerű vonalas ábrák.

d) Ábracímek és ábraaláírások. Kérjük, hogy külön lapon készítsék el.

e) Irodalomjegyzék. Az irodalomjegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait a következő sorrendben:

A szerző családneve és keresztneve, vagy annak kezdőbetűje. A keresztnév kezdőbetűje után pontot teszünk; ha nem magyar a szerző, a keresztnév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén a keresztnév közlése elmarad és a családneveket nagykötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és keresztnév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv esetén a mű címét eredeti címen kell megadni, utána esetleg zárójelben magyarul. Folyóiratcímeknél a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyett, utána pont következik.

Ezt követi a megjelenés helye (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot teszünk). 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).

Az irodalomra a szövegben szögletes zárójelbe tett sorszámmal kell hivatkozni.

9. A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében).

10. Kérjük, hogy képletek, rajzok más szerzőktől való átvétele esetén pontosan hivatkozzanak az átvétel helyére.

11. Kéziratokat a Szerkesztőség nem ad vissza és nem őriz meg.

12. A közleményekről készült hasáblevonatok korrektúráját a Kiadó korrektúrája mellett, a szerzők is elvégzik. Kérjük, szíveskedjenek a levonatokat gondosan átnézni és az esetleges hibákat kijavítva a hasábokat postafordultával megküldeni a Szerkesztőség címére. A korrektúra javítása során a nyomdai hibákat kék, a szerzői hibákat piros ceruával kérjük megjelölni. A nyomdaipari szabvány szerint az ettől eltérő jelölés esetén a nyomda az egész korrektúra költségét a szerzők terhére számítja fel. Tekintve, hogy a Szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat, azok kézhezvételétől számított 2 napon belül nem kapja vissza a Szerkesztőség, úgy tekinti, hogy a kefelevonatban javítani való nem volt és a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. Kérjük a szerzőket, hogy a hasáblevonatok javítása során mellőzzék az átszövegezést, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent és ezek költségeit kénytelenek leszünk a szerzőkre hárítani.

Kérjük, hogy a megküldött ábralevonatokat ragasszák a hasáb margójára a betördelési helyhez.

14. Különlenyomatokat maximálisan száz példányban tudunk készíteni, darabonként 1 Ft-os áron. Kérjük, hogy a korrektúra visszaküldésénél közöljék, hány darab különlenyomatot igényelnek.

ÖKSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 6. SZÁM

A kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggéseinek mai szemlélete II.*

NÁDOR KÁROLY**

Szubsztituensek hatásának additivitása. Matematikai módszerek alkalmazása

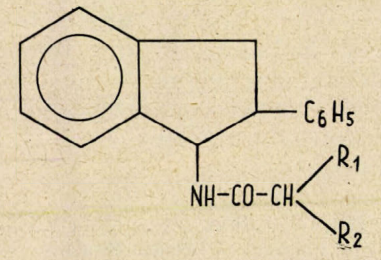
Néhány éve *Free* és *Wilson* [30] szubsztituensek hatásának additivitására közelítő matematikai módszert dolgoztak ki, melynek segítségével egy vegyületsorozatból a hiányzó tagok farmakológiai hatása előre közelítőleg kiszámítható a sorozat többi tagjaira jellemző adatokból.

A 3. táblázatból, mely indán-aminok farmakológiai hatását, illetve toxicitását mutatja be, kiolvasható, hogy ha $R_1 = H$ és $R_2 = N(CH_3)_2$ (tehát az I. vegyület esetében) az $LD_{50} = 2{,}13$ mg/10 g és így a legjobbnak látszik a négy közül. Ennek kijelentésénél nem voltunk egyelőre arra tekintettel, hogy a farmakológiai hatást még más tényezők is befolyásolják.

Ezekből az adatokból bármelyik szubsztituens hatása (hozzájárulása), könnyen meghatározható. Ha az átlagot (1,475) az R_1 szubsztituenséhez hasonlítjuk, úgy kifejezhetjük a H hozzájárulását az R_1 helyzetben: $1{,}705 - 1{,}475 = +0{,}23$, a CH_3 hozzájárulása pedig az R_1 helyzetben: $1{,}245 - 1{,}475 = -0{,}23$. Ez a szimmetria ($+0{,}23$ és $-0{,}23$), mint később látni fogjuk, hasznosan beépíthető a megoldás matematikai módszerébe. Hasonlóan kimutatható, hogy az $N(CH_3)_2$ oldallánc átlagos hozzájárulása $1{,}885 - 1{,}475 = +0{,}41$, míg a másik oldalláncé $-0{,}41$. A példa bemutatásának az volt a célja, hogy illusztrálja az analógok additív tulajdonságát. *Free* és *Wilson* matematikai modellje azon alapszik, hogy az analógok sorozatában van néhány ilyen „additivitás". Folytatva a példával,

3. táblázat

Indán-aminok szerkezete és farmakológiai hatása



Vegyület	R_1	R_2	LD_{50}, mg/10 g
I.	H	$N(CH_3)_2$	2,13
II.	H	$N(C_2H_5)_2$	1,28
III.	CH_3	$N(CH_3)_2$	1,64
IV.	CH_3	$N(C_2H_5)_2$	0,85

R_2	R_1		Átlag
	H	CH_3	
$N(CH_3)_2$ ...	2,13 (I)	1,64 (III)	1,885
$N(C_2H_5)_2$	1,28 (II)	0,85 (IV)	1,065
Átlag	1,705	1,245	1,475

amely a matematikai modellt illusztrálja, a következő formula írható fel: Farmakológiai hatás = átlag $+R_1$ szubsztituens hatása $+R_2$ szubsztituens hatása,

azaz:

$$LD_{50} = w + a[CH_3] + a[H] + b[N(CH_3)_2] + b[N(C_2H_5)_2],$$

ahol w = az összes adat átlaga, a további négy

* Magyar Kémikusok Egyesülete Biokémiai Szakosztálya által rendezett Vegyészkonferencián, Debrecenben 1966. szeptember 6-án tartott előadás. [A közlemény I. részét l. MKL *22*, 231 (1967),]

** MTA Kísérleti Orvostudományi Kutató Intézet Gyógyszerkutatási Osztálya.

mennyiség pedig az illető szubsztituens hozzájárulása az R_1, illetve R_2 pozícióban. Helyettesítsük most az LD_{50} értékeket ebbe az egyenletbe:

$2{,}13 = w + a[H] + b[N(CH_3)_2]$,
$1{,}28 = w + a[H] + b[N(C_2H_5)_2]$,
$1{,}64 = w + a[CH_3] + b[N(CH_3)_2]$,
$0{,}85 = w + a[CH_3] + v[N(C_2H_5)_2]$,

illetve:

$a[CH_3] + a[H] = 0$ és
$b[N(CH_3)_2] + b[N(C_2H_5)_2] = 0$.

Ebben a 6 egyenletben 5 ismeretlen van: w; [H] $a[CH_3]$; $b[N(CH_3)_2]$ és $b[N(C_2H_5)_2]$. Mivel:

$a[H] = -a[CH_3]$ és
$b[N(CH_3)_2] = -b[N(C_2H_5)_2]$,

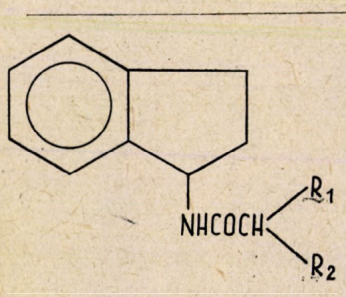
ezeket behelyettesítve az ismeretlenek száma 3-ra csökken (w, [H], $b[N(CH_3)_2]$). Ez igen leegyszerűsíti a feladat megoldását, ami pl. a legkisebb négyzetek módszerével már könnyen elvégezhető.

Az a tény, hogy csak 3 egyenlet szükséges a probléma megoldásához, adja azt a lehetőséget, hogy valamennyi ismeretlen megoldására elegendő csak három vegyületre megadni az adatokat, 4 helyett. Ez továbbra is azon feltevés mellett igaz, hogy additív modellel van dolgunk.

A következő egyszerű példán szeretném bemutatni ennek a matematikai módszernek az alkalmazását ismeretlen hatású vegyület várható hatásának kiszámítására, természetesen azonos sorozaton belül. Induljunk ki az előzőhöz hasonló aminoindán származékokból (4. táblázat). A feladat a táblázatban „?-" jellel megadott vegyület hatásának kiszámítása a homológ 3 vegyület hatása alapján.

4. táblázat

Amino-indánszármazékok sorozatából a hiányzó tag farmakológiai hatásának kiszámítása Free és Wilson szerint



R_2	LD_{50}-adatok (mg/10 g egéren) R_1 = H	R_1 = CH_3
$N(CH_3)_2$	2,75	?
$N(C_2H_5)_2$	1,90	1,55

Először az egyes csoportokra vonatkoztatva felírjuk azt a 3 egyenletet, mely a farmakológiai hatást az előző definíció alapján az egyes csoportok hozzájárulása alapján eredményezi. A 2. táblázat alapján tehát felírhatjuk:

$2{,}75 = w + a[H] + b[N(CH_3)_2]$,
$1{,}90 = w + a[H] + b[N(C_2H_5)_2]$,
$1{,}55 = w + a[CH_3] + b[N(C_2H_5)_2]$,

mivel:

$a[CH_3] = -a[H]$, és
$b[N(C_2H_5)_2] = -b[N(CH_3)_2]$ (mivel numerikusan megegyeznek),

így:

$2{,}75 = w + a[H] + b[N(CH_3)_2]$, I.
$1{,}90 = w + a[H] - b[N(CH_3)_2]$ II.
$1{,}55 = w - a[H] - b[N(CH_3)_2]$ III.

I. és III. egyenleteket összeadva:

$2w = 2{,}75 + 1{,}55$, ahonnan
$w = 2{,}15$

A II. és III. egyenleteket összeadva

$1{,}90 + 1{,}55 = 2w - 2b[N(CH_3)_2]$,

mivel $w = 2{,}15$, ezt behelyettesítve
$3{,}45 = 4{,}30 - 2b[N(CH_3)_2]$, ahonnan
$b[N(CH_3)_2] = 0{,}425$.

ezeket az értékeket az I. egyenletbe helyettesítve:
$2{,}75 = 2{,}15 + a[H] - 0{,}425$, ahonnan
$a[H] = 0{,}175$.

Így a hiányzó adat $= w - a[H] + b[N(CH_3)_2] = 2{,}15 - 0{,}175 + 0{,}425 = 2{,}40$.

Látható tehát, hogy egyszerű matematikai módszerrel, annak kifejezett feltételezésével, hogy a hatást szubsztituens okozta additív tulajdonságok determinálják, egy sorozat hiányzó tagja farmakológiai hatásának nagysága előre kiszámítható. A módszer teljesítőképességének igazolására elvégezték a farmakológiai vizsgálatot és a kapott érték 1,77-nek adódott. Tehát kb. 30%-al tér el a számított és talált érték, amit *Free* és *Wilson* részben biológiai variációs faktorokkal, részben az additivitás nem teljes érvényével magyaráznak. Nyomatékosan szeretném hangsúlyozni, hogy a farmakológiai hatást és változását még egy sorozaton belül sem lehet csak additív tulajdonságokkal magyarázni. Sok típus esetében lenne szükséges a módszer általános érvényéről meggyőződni, de mint egyszerű módszert érdemesnek látszott bemutatni.

A megoszlási hányados jelentősége és a Hansch-egyenlet

Újabban egyre növekvő érdeklődés irányul arra vonatkozólag, hogy kvantitatív összefüggésbe tudják hozni az egyes vegyületek fizikai-kémiai tulajdonságait, pl. megoszlási hányadosát és szubsztituensére jellemző adatokat a vegyület biológiai aktivitásával. Elsősorban *Hansch*-nak és munkatársainak [31—35] munkái stb. indították el azokat a kutatásokat, amelyek matematikailag követhető összefüggést igyekeztek találni a szerkezet és hatás kérdésében. Éppen ezek a munkák mutatták meg azt, hogy lehetőség van a különbözően szubsztituált vegyületsorozat egyes tagjai biológiai aktivitásának közelítőleg pontos kiszámítására fizikai-kémiai tulajdonságok ismeretének segítségével. A szerkezet-hatás közötti kapcsolat leírására hivatott összefüggések helyességét tulajdonképpen csak akkor tudjuk ellenőrizni, ha pontosan ismerjük a biológiai aktivitás adatait, amelyek pontosság tekintetében megközelítik a fizikai-kémiai méréseket. Ezen utóbbi követelmény, ti. a biológiai aktivitás mérési pontosságának fokozása, a biológiai mérések technikájában is a modern, elektronikus műszerek bevezetését vonta maga után. Ennek egyik, igen impresszionáló megoldását klóramfeni-

kol és származékai esetében a következőkben szeretném vázlatosan ismertetni.

A klóramfenikol analógoknak mikroorganizmusokra kifejtett hatását *Semjakin* és munkatársai [36] már korábban vizsgálták. Módszerük a közismert sorozatos-hígítás volt, amellyel mintegy ±25%-os pontosságot értek el. *Garett* és munkatársai [37] a klóramfenikol analógok hatásának kitett Escherichia coli-tenyészet növekedési sebességét modern elektronikus számlálóval tudták mérni, amely a növekedési sebességet gyorsan és 2%-os pontossággal adta meg. Ez lehetőséget nyújtott számukra, hogy a pontos biológiai aktivitás-adatok ismeretében kvantitatíve tudják értékelni a szubsztituens befolyásoló hatást. Az Escherichia coli-tenyészet növekedési sebessége kinetikusan elsőrendű folyamat, amelyet a következő jól ismert egyenlet ír le:

$$N = N_0 e^{kt} \qquad (4)$$

ahol N_0 az E coli baktériumok száma $t = 0$ időpillanatban, N pedig a baktériumok száma t sec eltelte után, k pedig a növekedés sebességi állandója. Logaritmizálva az (4) egyenletet, olyan kifejezéshez jutunk, amelynek grafikus ábrázolásából könnyen meghatározható a k sebességi állandó:

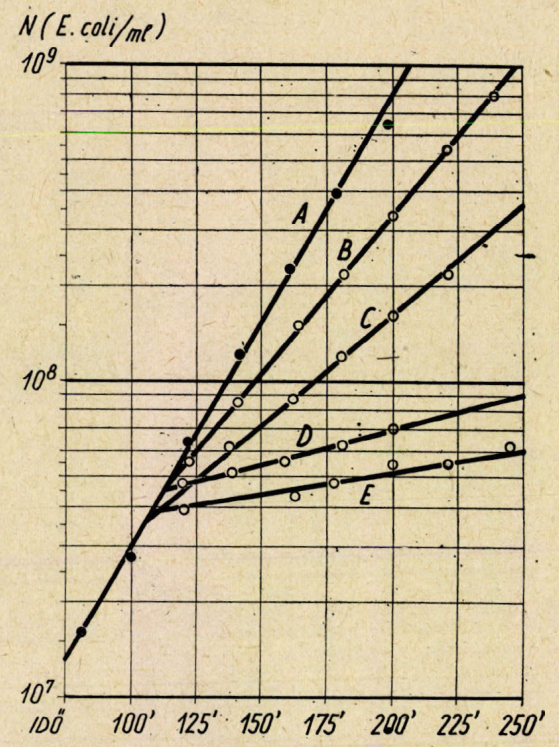
$$\log N = \log N_0 + \frac{kt}{2{,}303} \qquad (5)$$

Ha a log N-t a $\frac{t}{2{,}303}$ függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, amelynek meredeksége pontosan k-val egyelő.

Kimutatták továbbá, hogy a klóramfenikol esetében a sebességi állandó lineárisan arányos az antibiotikum koncetrációjával, a következő egyenlet szerint:

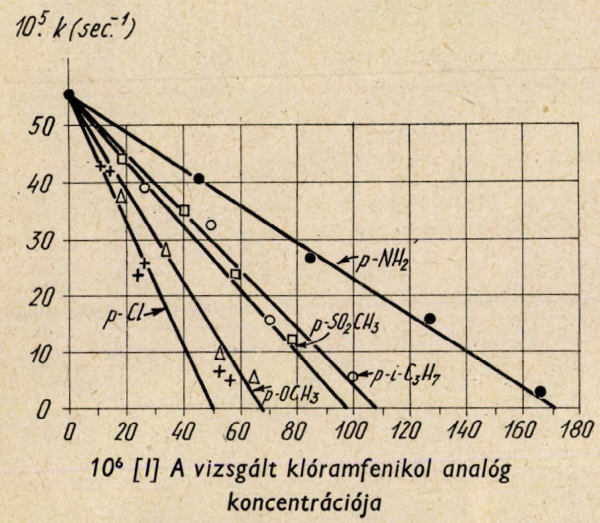
$$k = k_0 - k_I[I] \qquad (6)$$

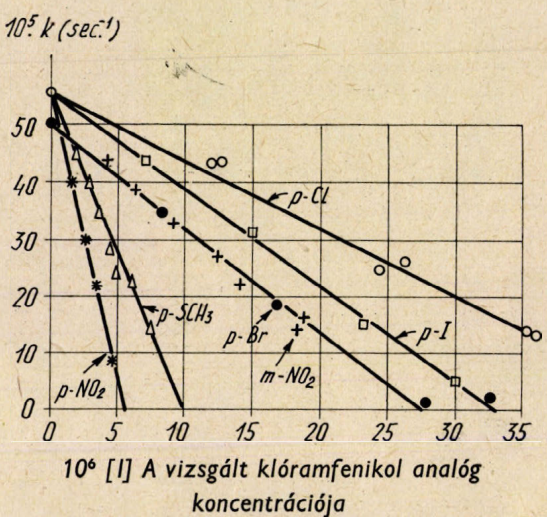
ahol k_0 a növekedési sebességi állandó, ha antibiotikum nincs jelen a rendszerben, tehát $[I] = 0$. A k_I pedig az I antibiotikumra vonatkoztatott fajlagos inhibitor-állandó, $[I]$ pedig a vizsgált klóramfenikol analóg koncentrációját jelenti. A (6) egyenlet alapján úgy kaphatjuk meg az egyes analógokra jellemző k_I értékeket, hogy néhány, különböző $[I]$ koncentráció esetén meghatározzuk a baktériumtenyészet növekedési sebességének állandóját, azaz a (6) egyenletben szereplő k-értéket.



9. ábra. Coli-tenyészet növekedése az idő függvényében a klóramfenikol metoxi analógjának jelenlétében

A 9. ábra az idő függvényében a baktériumtenyészeti növekedési sebességét mutatja. Jól látható, hogy a tenyészet növekedése valóban az első rend szerint megy végbe, azaz az egyenesek matematikailag megfelelnek a (5) logaritmizált egyenletnek. Az A sorozat esetében a rendszer nem tartalmazott klóramfenikol származékot, tehát a meredekség a k_0 értéket adja, míg B—E egyenesek esetében a p-metoxi-klóramfenikol-analóg koncentrációja növekszik. A (6) egyenletünk alapján pedig





10. ábra. A k sebességi állandó az antibiotikum származékok koncentrációjának függvényében

5. táblázat

Klóramfenikol analógok k_I értékei

Szubsztituens	Sztereoizomér	k_I
4 — NH_2	*D*	3,16
4 — C_3H_7-*i*	*DL*	5,36
	*D**	10,80
4 — SO_2CH_3	*D*	5,60
4 — OCH_3	*DL*	8,22
	*D**	16,40
4 — Cl	*D*	11,20
4 — I	*DL*	16,30
	*D**	32,60
4 — Br	*D*	19,00
3 — NO_2	*D*	19,00
4 — SCH_3	*D*	51,50
4 — NO_2	*D*	90,00

* Nem mért adatok. Feltételezve, hogy a treo-*D* forma kétszer aktívabb, mint a treo-*DL* forma

belátható, hogy az egyenesek meredeksége, ami a k sebességi állandóval arányos, csökken.

A 10. ábrán k sebességi állandó látható az antibiotikum koncentrációjának függvényében, különböző szubsztituált klóramfenikol-analógok esetében. Látható, hogy az egyenesek az ordinátából k_0 értéket metszik ki, míg meredekségük a (6) egyenletünk értelmében a k_I inhibitor állandót adja. Ezeket a k_I értékeket foglalja össze az 5. táblázat. *Hansch* és munkatársai olyan egyenletet dolgoztak ki, amely a vegyület kémiai szerkezete és biológiai aktivitása közötti kapcsolatot írja le a következő formában:

$$\log A = a\pi^2 + b\pi + c\sigma + d \qquad (7)$$

ahol az A érték a klóramfenikolra vonatkoztatott, %-ban kifejezett relatív aktivitást jelenti, egy-egy korábban I-vel jelölt klóramfenikol analógra. Így tehát:

$$A = \frac{k_I}{k_{4-NO_2}} \cdot 100, \text{ ill. } \log A = \log \frac{k_I}{k_{4-NO_2}} \cdot 100$$

ahol a k_{4-NO_2} a 4-nitro-vegyületre, a klóramfenikolra vonatkozó érték.

A π érték a megoszlási hányadosokkal kapcsolatos és a fenoxi-ecetsav és a klóramfenikol-analógokkal azonosan szubsztituált fenoxi-ecetsav megoszlási hányadosaiból számítható ki a következő képlettel:

$$\pi = \log \frac{P_{szubszt}}{P}$$

ahol $P_{szubszt}$ a szubsztituált fenoxi-ecetsav, míg a P a fenoxi-ecetsav víz-oktanol rendszerben meghatározott megoszlási hányadosát jelenti, a σ pedig az ún. Hammett-konstanst. Ez a fogalom [38] az elméleti szerves kémiában használatos és fizikai tartalmát tekintve azt fejezi ki, hogy egy szubsztituens bevitele a molekulába miként módosítja a molekula belső energetikai viszonyait. Egy szubsztituens bevitele pl. eltolódásokat okozhat az elektronszerkezetben: egyes atomokon megnövekszik, más atomokon lecsökken az elektronsűrűség. Ismeretes, hogy pl. egy elektronvonzó

6. táblázat

Klóramfenikol analógok biológiai aktivitásának kísérletileg talált és számított adatai

Szubsztituens	Izomér	σ_m	σ_p	π	log *A* talált	log *A* számított (*a*)	log *A* számított (*b*)
4 — NH_2	*D*	—0,17	—0,66		0,55		
4 — *i*Pr	*DL*		—0,15	1,4	0,78	0,57	
	D				1,08		1,27
4 — SO_2CH_3 ...	*D*	0,65	0,73	—1,26	0,80 !	3,15	1,77
				—0,47	0,80 !	2,21	1,60
4 — OCH_3	*DL*	0,12	—0,27	—0,04	0,96	0,98	
	D				1,26		1,22
4 — Cl	*D*	0,37	0,23	0,70	1,10	1,24	1,21
4 — I	*DL*	0,35	0,28	1,26	1,26	1,37	
	D				1,56		1,40
4 — Br	*D*	0,39	0,23	1,02	1,32	1,34	1,31
3 — NO_2	*D*	0,71	0,78	0,10	1,32		
4 — SCH_3	*D*	0,14	—0,05	0,62	1,76 !	0,84	1,18
4 — NO_2	*D*	0,71	0,78	0,06	2,00	1,96	2,06

(*a*) $a = 0{,}4$; $b = 0{,}5$; $c = 1{,}75$; $d = 0{,}75$. (*b*) $a = 0{,}7$; $b = -0{,}1$; $c = 1{,}25$; $d = 1{,}11$.

klóratom bevitele megnöveli a savak erősségét, míg az elektrontaszító metil-csoport csökkenti ezt. *Hammett* a σ értékek definiálásakor éppen az ionizációs konstansokból indult ki. A legtöbb ionizációs konstans-adat (k) a benzoesav és szubsztituált származékai körében ismeretes, ezért a benzoesavakat választva alapnak, *Hammett* a következő egyenlettel definiálta a értékeket:

$$\sigma = \log \frac{k}{k_0}$$

ahol k a szubsztituált benzoesav ionizációs állandó ja, k_0 pedig a benzoesavé.

A 6. táblázat a log A kiszámításához szükséges adatokat, tehát π-t, σ_m-et, σ_p-et, tehát az m és p-helyzetű szubsztituensre vonatkoztatott értéket jelenti, valamint a log A-ra kísérletileg talált és a (7) egyenlettel kiszámított értékeket tartalmazza.

A Hansch-egyenlet a log A kiszámításához szükséges fizikai-kémiai mennyiségeken kívül még 4 betűparamétert (a, b, c, ill. d) is tartalmaz, melyeket meg kell határozni a rendelkezésre álló log A, π és σ értékekből. A táblázat utolsó két oszlopa a számított log A értéket tartalmazza, amelyeket két különböző paraméter sorozattal (a, ill. b) számítottak ki. A paraméterek meghatározására algebrai módszerek állnak rendelkezésre, pl. regresszív analízis, de a paramétersorozat megadása lehetséges statisztikus- vagy digitális-computer technikával is, de nagyobb vegyületsorozat esetében kerülő módszereket is használhatunk. Erre a táblázatban látható π, σ és log A értékeket használjuk fel. A 4-NO_2 és 4-OCH_3-klóramfenikol analógok *speciális* esetében π értéke ugyanis gyakorlatilag zérus, ezért egyenletünk már csak két ismeretlen paramétert (c, d) fog tartalmazni. E két ismeretlen paraméter kiszámítására van matematikailag két egyenletünk, ugyanis a Hansch-egyenletet a szóban forgó két klóramfenikol analógra következőképpen írhatjuk fel:

$c\sigma_m + d = \log A$, azaz

$c \cdot 0{,}12 + d = 0{,}96$ mivel $\sigma_m = 0{,}12$ a OCH_3-csoport esetén,

$c \cdot 0{,}71 + d = 2{,}00$ mivel $\sigma_m = 0{,}71$ a NO_2-csoport esetén, így

$c = 1{,}75$, $d = 0{,}75$.

Egy sorozat egyenlet állítható fel az a és b kiszámítására is. Alakítsuk át ebből a célból a Hansch-egyenletet:

$$a = \frac{(\log A - c\sigma_m + d)}{\pi^2 - b\frac{1}{\pi}}$$

Ha a-t b függvényeként ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, amelynek $(\log A - c\sigma_m + d)/\pi^2$ a tengelymetszete és $-\frac{1}{\pi}$ a meredeksége. Ez utóbbi két adat (tengelymetszet és meredekség) a táblázat adataiból kiszámítható. Ha az így átalakított egyenletet az *egyes* klóramfenikol-analógokra alkalmazzuk, úgy *valamennyire* egy egyenest kapunk, amelyeknek egy pontban kellene metszeniük egymást, ha az eredeti Hansch-egyenlet valamennyi klóramfenikol analóg aktivitását tökéletesen visszaadná. Valójában azonban az egyenesek nem egyetlen pontban metszik egymást, azért a és b kísérleti hibán belül eső értékét az egyenesek által kimetszett terület középpontjának ordinátája, ill. abszcisszája adataiból lehet megbecsülni. A táblázatból látható az is, hogy néhány szubsztituensnek a biológiai aktivitásra kifejtett hatását nem lehet pontosan kiszámítani a többi szubsztituensnél használt paraméterekkel. Ilyen pl. a 4-SO_2CH_3- és a 4-SCH_3-csoportok esete.

Egy egyszerű homológ sorozaton belül p-állású nitro, metoxi, halogének stb. esetében több paramétersorozat is alkalmas lehet helyes, a kísérletivel egyező log A értékek megadására. Az a tény, hogy a π értékek mind para-nitro, mind a meta-nitro származékra ugyanazok és a σ_m is csaknem akkora, mint a σ_p, arra a következtetésre vezethetne, hogy a két analóg ugyanolyan hatású. A négyszeres különbség viszont világosan mutatja, hogy nem lehet a m- és p-szubsztituált vegyületeket a Hansch egyenlet érvényességi körébe bevonni.

Általánosságban elmondható, hogy bár a lineáris szabad energia és a megoszlási összefüggések jó, első közelítésként szolgálnak arra vonatkozólag, hogy előre megmondjuk egy szubsztituens hatását a biológiai aktivitásra, más tényzőket is mérlegelni kell még olyan tökéletesen reprodukálható és biológiailag egyszerű rendszerekben is, mint amilyen az Escherichia coli tenyészete.

Fizikai-kémiai tényezők szerepe a hatás és szerkezet összefüggésében

Purcell és munkatársai [39, 40, 41] a szerkezet-aktivitás összefüggés tanulmányozása során piperidin-karboxamid származékok kolineszterázra kifejtett bénító hatását vizsgálták és megpróbálták az egyes vegyületek biológiai hatását szintén fizikai-kémiai mennyiségekkel összefüggésbe hozni. Ebből a célból megmérték a vizsgálatba vont vegyületek dielektromos állandóját, kiszámították az elektroneloszlást és megmérték a vizsgált vegyületek megoszlási hányadosát, valamint meghatározták a kolineszterázbénító aktivitást.

A 7. táblázat a vizsgált N-decil-3-karbamoil-piperidinek sorozatát, a biológiai aktivitás értékeit és a megoszlási hányadosokat mutatja be, a 11. ábra pedig az aktivitás és megoszlási hányados kapcsolatát ábrázolja, ez utóbbit benzol-víz rendszerben határozták meg. Az aktivitás és megoszlási hányados közötti kapcsolatot elég jól leírja a következő egyenlet:

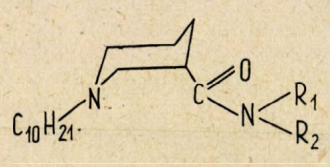
$$I_{50} = c \cdot P^m,$$

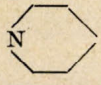
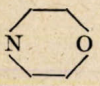
ahol P a megoszlási hányados, c és m konstansok, amelyeket az egyenlet logaritmizálása ($\log I_{50} = \log c + m \log P$) útján kaphatunk meg, ahol pl. $\log c$ az ábrázolás útján kapott tengelymetszettel azonos. A 7. táblázat a karbamoil-piperidin származékok kísérletileg meghatározott és a képlettel kiszámított aktivitás adatait tartalmazza, valamint a Hansch képletével következőképpen definiált π értékeket:

$$\pi = \log \frac{P_x}{P_H}$$

7. táblázat

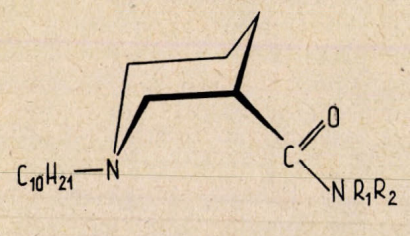
N-decil-3-karbamoil-piperidin származékok talált és számított aktivitása, valamint a megoszlási hányados és az aktivitás összefüggése



N R_1 R_2	$I_{50}M \times 10^5$ talált	$I_{50}M \times 10^5$ számított	Megoszlási hányados	π
NH_2	6,23	7,93	0,03	0,0
$NH—CH_3$	3,48	4,20	0,07	0,37
$NH—C_2H_5$	1,37	1,18	0,38	1,10
$N(CH_3)_2$	2,17	1,91	0,20	0,82
$N(C_2H_5)_2$	0,53	0,40	1,58	1,72
$N(C_3H_7)_2$	0,11	0,13	7,26	2,38
	0,77	0,97	0,49	1,21
	0,32	0,37	1,81	1,78
	2,57	1,98	0,19	0,80

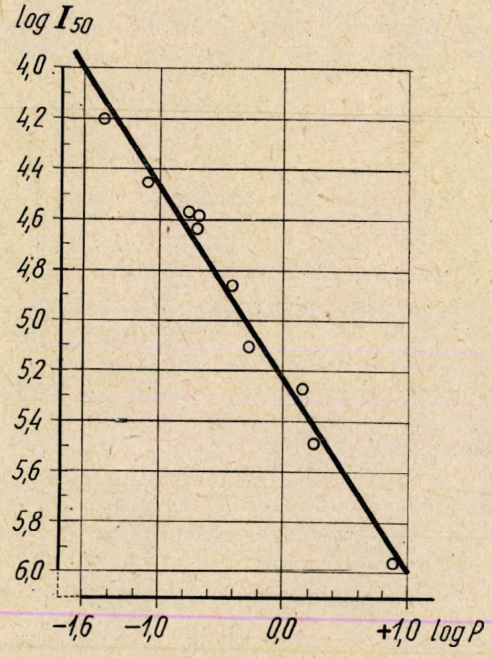
8. táblázat

N-decil-3-karbamoil-piperidin származékok esetében a nettó töltés az amid-N-en és az amid-csoport elektromos momentuma



N R_1R_2	Nettó töltés az amid N-en	Az amidcsoport elektromos momentuma	$I_{50}M \times 10^5$
NH_2	+0,1375	$\mu = 3,77$	6,23
$NH—CH_3$	+0,2126	4,21	3,48
$NH—C_2H_5$ ...	+0,2088	4,23	1,37
$N(CH_3)_2$	+0,2763	4,87	2,17
$N(C_2H_5)_2$	+0,2701	5,05	0,53
$N(C_3H_7)_2$	—	5,12	0,11

ahol P_x egy származék megoszlási hányadosa, P_H pedig az alapvegyület ($R_1 = R_2 = H$, azaz $NR_1R_2 = NH_2$). A π tehát az alapvegyületre vonatkoztatott megoszlási hányadosok logaritmusa.



11. ábra. A megoszlási hányados és a biológiai aktivitás összefüggése N-decil-3-karbamoil származékoknál

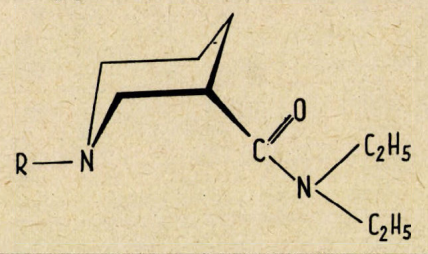
A 11. ábra grafikonja világosan mutatja, hogy a log I és log P között lineáris összefüggés áll fenn, míg a 6. táblázatból látható, hogy I_{50} legalább 75 százalékos pontossággal kiszámítható a megoszlási hányadosból, az az észlelt és számított I_{50} közötti különbség max. 25%. A biológiai aktivitás, mint a táblázat mutatja, egyenes arányban áll a Hansch által a fenti módon definiált π értékekkel.

A 8. táblázat 2. és 3. oszlopa pedig az elektroneloszlással kapcsolatos mennyiségeket, azaz az amidnitrogénen levő nettó töltést és az amid-csoport elektromos momentumát adja meg. A nitrogén-atomon levő töltést *Hückel*-molekulapálya módszerével számították ki. Mivel ezek a számítások lényegükből eredően közelítő jellegűek, nem azok abszolút értéke a fontos, hanem az, hogy velük összehasonlíthatjuk a N-atomon levő szubsztituensek hatását. Az adatok azt mutatják, hogy a biológiai aktivitás növekszik az amid-csoport nitrogénjének pozitív töltésének, valamint az amid-csoport elektromos momentumának növekedésével. A karbonil-csoport szén és oxigén atomjainak töltése viszont nem volt jellemző a kolineszterázbénító hatásra.

Az amid-csoport vizsgálata három olyan fontos sajátosságra hívja fel a figyelmet, amely sajátságok befolyásolják a kolineszterázbénító hatást. Az elektroneloszlás hatása az előbbiek alapján egyértelmű, de a gátló hatást *Purcell* szerint az N alkil csoportok nagysága és a hidrogén-hidak kiépülésének lehetősége ugyanúgy befolyásolhatja, mint az elektronszerkezet. A kolineszterázbénító sajátságot tehát nem tulajdoníthatjuk egyetlen faktornak, hanem több tényező együttes hatásának,

9. táblázat

Az N-alkil-lánc hosszának hatása az N,N-dietil-3-karbamoil-piperidin-alkán származékok aktivitására



R	$I_{50}M \times 10^5$
CH_3	63,5
C_2H_5	118,5
C_3H_7	101,0
C_4H_9	78,0
C_5H_{11}	26,1
C_6H_{13}	8,13
$C_{10}H_{21}$	0,53

amely hatások szét is választhatók. Pl. a 3-karbamoil-piperidino-dekán N-metil és N-etilszármazékai közötti aktivitás-különbség nem a N-en levő elektronsűrűség-differenciának tulajdonítható (ez ugyanis elhanyagolhatóan csekély), hanem a metil- és etil-csoportok közötti sztereokémiai különbségnek. Ugyanígy, az N-metil és amino-vegyületek közötti aktivitás-különbség, nem egyenlő az N,N-dimetil és az N-metil származékok közötti aktivitáskülönbséggel. Ebben az esetben az aktivitás értékeket mind az elektroneloszlás, mind a szubsztituensek térigénye, mind a hidrogénhidak kialakulásának lehetősége befolyásolják.

Ha figyelmünket a piperidin gyűrűn levő N-alkillánc hosszára, ill. ennek aktivitására kifejtett hatására fordítjuk, két fontos tényezőt figyelhetünk meg (9. táblázat). Az első: az alkilcsoport elektronküldő hatása a gyűrű N-jét kevésbé pozitívvá teszi, ezért lecsökken az elektrosztatikus vonzás közte és az enzim anionos centruma között. A második: az alkil-lánc hidrofób sajátsága folytán az inhibitor-molekula szorosan az enzim felületéhez tapad és ezzel növekszik az inhibitor és enzym közötti kapcsolat, tehát az aktivitás növekedése. Mindkét hatásnak növekednie kell az alkil-lánc hosszának növekedésével, de az elektronküldő hatás a lánchossz növekedésével gyorsan eléri határértékét, míg a hidrofób erők folytonosan növekednek az alkil-lánc hosszabbodásával. Ezt a következtetést erősítik meg a 3-N,N-dietil-karbomoil-piperidino-alkánok sorozatában mért I_{50} értékek is. Ha a piperidin-gyűrű N-jéhez metil-csoport kapcsolódik, I_{50} értéke $63{,}5 \cdot 10^{-5}$, ha viszont etil-csoport, akkor $I_{50} = 118{,}5 \cdot 10^{-5}$, tehát az aktivitás csökken, mivel a nitrogén kevésbé pozitív az utóbbi esetben és így a kolineszteráz anionos centrumával az elektrosztatikus kapcsolat gyengébb. Az N-propil-származék a növekvő hidrofób hatás miatt már nagyobb aktivitással rendelkezik, míg az N-decil származék aktivitása már olyan nagy ($I_{50} = 0{,}53 \cdot 10^{-5}$) az N-metil származékéhoz képest, hogy itt a hidrofób effektus mellett az elektronküldő hatás elhanyagolhatóvá válik.

Már az előbbieken is szó volt az amid-csoport polaritása és az N-szubsztituált karbamoil-piperidinodekánok biológiai aktivitása között. Ez a kapcsolat megvilágítható a kolineszterázhoz való kapcsolódás szempontjából is. Ugyanis minél nagyobb az amid-csoport polaritása, annál erősebb az enzim és a közötte levő elektrosztatikus vonzás, azaz a bénító hatás. Ugyancsak növekszik a bénító hatás, amint csökken az elektronsűrűség az amid-csoport nitrogénjén, mivel ezzel növekszik az elektrosztatikus vonzás a nitrogén és az enzimben levő szerin hidroxiljának oxigénatomja között. A szerkezet- és hatásösszefüggés ilyen arányú értelmezése és kezelése — mint látjuk — ezen a téren is szorosan kapcsolódik a gyógyszerhatás receptorelméletéhez és ennek ismerete alapvető fontosságú a gyógyszerkémikus és farmakológus számára, hogy céltudatosan választott vegyületek után kutathasson és a kapott eredményeket értelmezni tudja.

Az elmondottak alapján világos, hogy elég sok faktor határozza meg a karbamoil-piperidino-alkánok kolineszterázbénító hatását. Bár az elektron-eloszlással első közelítésben többé-kevésbé megmagyarázható a biológiai aktivitás, a vegyületek szerkezetének gondos megfigyelése sztereokémiai és H-kötéssel kapcsolatos tényezők mérlegelését is ajánlatossá teszik.

Összefoglaló következtetések

Mielőtt a kémiai szerkezet és gyógyszertani hatás összefüggése modern kezelésének ismertetését befejezném, két nagyon fontos faktorra szeretnék rámutatni; egyrészt arra, hogy a gyógyszerkutatás és annak is a vezérelve: a szerkezet és hatás összefüggésének kutatása az elmúlt években új utakra tért és különböző, más tudományágak: fizikai-kémia, biokémia, kvantum-kémia segítségével igyekszik tartalmat adni a hatás és szerkezet összefüggésének, illetve a farmakon-receptor kapcsolatnak. Másrészt széles körben vitatottá vált, de a bemutatott példák alapján azt gondolom, hogy eldőltnek tekinthető az a kérdés, hogy a receptor alatt funkciót vagy fizikai-kémiai módon definiált, morfológiai egységet értsünk. Ezeknek az új módszereknek a teljesítőképességéről azonban nincsen még elég tapasztalatunk. Ezért a gyógyszerkutatás módszereinek fejlesztése céljából az a kívánatos, hogy minél több kutató vegye igénybe és kritika alá ezeket az új módszereket, tegye magáévá azt a gondolatot, hogy lehet, ha nem is könnyen, a gyógyszerhatás és tényezőinek fizikai-kémiai és biokémiai tartalmat adni. Ha kicsit is sikerült ezt az érdeklődést felkelteni, akkor azt gondolom ez a munka elérte célját.

IRODALOM

[30] *Free, S. M.—Wilson, J. W.:* J. Med. Chem. *7*, 395 (1964).

[31] *Hansch, C.—Muir, R. M.—Fujita, T.—Maloney, P. P., Geiger, F.—Streich, M.:* J. Am. Chem. Soc. *85*, 2817 (1963).

[32] *Hansch, C., Fujita, T.:* J. Am. Chem. Soc. *86*, 1616 (1964).
[33] *Hansch, C.—Steward, A. R.:* J. Med. Chem. *7*, 691 (1964).
[34] *Fujita, T.—Iwasa, J.—Hansch, C.:* J. Am. Chem. Soc. *86*, 5175 (1964).
[35] *Iwasa, J.—Fujita, T.—Hansch, C.:* J. Med. Chem. *8*, 150 (1965).
[36] *Semjakin, M. N.—Koloszov, M. N.—Levitov, M. M.—Germanova, K. I.—Karapetyan, M. G.—Szvetcsov, M. B.—Bamdas, E. M.:* Zsurn. Obscsej, Khimii *26*, 885 (1956).
[37] *Garett, E. R.—Wriht, O. K.—Miller, G. H.—Smith, K. L.:* J. Med. Chem. *9*, 203, (1960).
[38] *Wiberg, K. B.:* Physical Organic Chemistry, p. 278., J. Wiley, New York, 1964.
[39] *Purcell, W. P.—Beasley, J. G.—Quintana, R. P.:* Biochim. Biophys. Acta *88*, 233 (1964).
[40] *Purcell, W. P.:* J. Med. Chem. *9*, 294 (1966).
[41] *Purcell, W. P.—Beasley, J. G.—Quintana, R. P.—Singer, J. A.:* J. Med. Chem. *9*, 297 (1966).

РЕЗЮМЕ

В последнем части очерка автор показывает несколько более новых методов исследовании связов фармакологических влияний, которые попробуют показывать количественный характер связов применением математических методов.

На примере амино-инданов показывает метод Фриа и Вилзона, основывающий на аддитивности влияния субституентов, с помощю которого фармакологическое свойство членов, отсутствующих из одного ряда соединий можно приблизительно предсказать из данных, характерных на других членах ряда. Он показывает в случае произходящих хлорамфеникола, что учётом частного разделения и диссоциального константа, с помощю уравнения Ханша как можно расчитать меру влияния одного члена ряда.

В случае пиперидинных карбоксамидов, предпятствовающих колинестераза показывает, физическихимические свойства как оказают влияние на большинство влияния, и учётам каких физическо-химических фактов можно тольковать его каличественно или полуколичественно.

SUMMARY

This review discusses up-to-date methods aiming at describing the quantitative characteristics of structure-activity relationships by the application of mathematical techniques. Illustrating their application on indanamines, the method of Free and Wilson is demonstrated. This method is based on the additivity of the effects of the substituents, and enables to approximate nicely the pharmacological activity of a missing compound from the data characteristic of all the other compounds in a series. Further, it is shown how, by duly taking into account the distribution quotient and the dissociation constant, the activity of a chloramphenicol derivative can be determined with the use of the Hansch equation. Lastly, it is demonstrated how the physicochemical factors influence the activity and the structure-activity relationship of the cholinesterase-inhibiting piperedine carboxamines, and which of the factors need to be taken into consideration in quantitative and semi-quantitative interpretations of this relationship.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

A sugárkémia ipari perspektívái

DOBÓ JÁNOS*

A sugárkémiai tudomány és ipar fejlődéséről a Magyar Kémikusok Lapja már több ízben tájékoztatta olvasóit. *Hardy Gyula* [1] a vegyipar számára érdekes sugárkémiai folyamatokról adott kimerítő összefoglalót, különös tekintettel a műanyagkémiai alkalmazásokra. *Kiss István* és *Róder Magda* [2] elsősorban a szerves alapanyagiparban elért eredményeket foglalta össze, részletesen kitérve a reaktorok sugárforrásként való felhasználására. A sugárkémiai ipar fejlődésének egyéb kérdéseiről más közlemények is megjelentek magyar nyelven [3—5].

Ebben a közleményünkben a legújabb fejlődést ismertetjük, külön súlyt helyezve a sugárkémiai ipar helyzetének és perspektíváinak azokra a vonatkozásaira, amelyek a nem túl távoli jövőben hazánkat is érinthetik.

Ipari jellegű sugárforrások

A sugárkémia a nagyenergiájú részecskék által kiváltott kémiai hatással foglalkozik. Ez a hatás az elvi alapokat tekintve lényegében független a sugárforrás típusától, akár a világűrben a kozmikus sugárzás, a tömegspektrográfban az elektronsugárzás vagy pedig a kobaltforrás gammasugárzása nyomán játszódik le a sugárkémiai folyamat. A gyakorlati sugárkémikus számára viszont alapvető kérdés a megválasztandó, illetve rendelkezésre álló sugárforrás.

Az ipari sugárkémia szempontjából számbajövő sugárforrásokat célszerűen három csoportba oszthatjuk:

1. a kémiai célokra szolgáló atomreaktor („kemonukleáris reaktor"),
2. az egyéb célokra szolgáló atomreaktor üzeméhez közvetlenül kapcsolódó sugárforrások;
3. független sugárforrások.

A kemonukleáris reaktor

Az atomreaktorokban felszabaduló hatalmas energiamennyiség kémiai hasznosítása rendkívül sokat ígérő. Ez az energia keletkezése pillanatában magasrendű formában van jelen: az atomreaktorok összteljesítményének mintegy 85 százalékát a szétrepülő maghasadványok kinetikus energiája, további 6 százalékát pedig a reaktorban fellépő gamma-sugárzás teszi ki. Ez a maghasadásonként mintegy 180 MeV-ot kitevő energia jelenleg csak hőenergiává való degradálás után, az atomerőművekben hasznosítható, és még így is versenyképes a hagyományos energiahordozókkal! Nyilvánvaló, hogy rendkívüli gazdasági előnyökkel kecsegtet jelentős hányadának közvetlenül kémiai reakciók kiváltására való felhasználása. A technikai nehézségek azonban oly nagyok, hogy egyelőre nem sikerült kielégítő megoldást találni. Az egész világon, mindenekelőtt az Egyesült Államokban és a Szovjetunióban több mint egy évtizede folyó hatalmas kutatómunka ellenére kemonukleáris reaktor mindezideig nem működik. A két alapvető problémát a hasadványok kis hatótávolsága (vízben mintegy 20 mikron) és a reakciótermékek radioaktivitás-mentességének követelménye jelenti. Terveztek pl. üveggyapot vagy fémdrót fűtőanyagú reaktorokat, amelyeken átáramoltatják a besugárzandó gázokat [2].

A kemonukleáris reaktorral előállítandó sugárzás rendkívül olcsó lesz: 1 dollárcent körüli árra számítanak kilowattóránként (1 kWh sugárzás megfelel 360 megarad-kilogramnak). Ez annyit jelent, hogy forradalmasíthatja bizonyos vegyi alapanyagok előállítását. Alkalmazhatóságát mindazonáltal, a műszaki problémákon túlmenően, korlátozni fogják beruházási igényei és szükségszerűen nagy termelési volumene. Egyetlen kemonukleáris reaktor az Egyesült Államok vagy a Szovjetunió szükségletének negyedét vagy felét is fedezheti a kémiai nagyipar egy-egy termékéből. Másutt több ország erőfeszítéseinek és igényeinek összehangolására lesz szükség egy kemonukleáris reaktor megépítéséhez.

A reaktor üzeméhez kapcsolódó sugárforrások

A kemonukleáris reaktornál jóval kisebb az energiahasznosítása a többcélú reaktorba épített huroknak, amelyen a besugárzandó folyadék átáramoltatható. A hurok falán csak a reaktor gamma- és neutronsugárzása képes áthatolni, vagyis az összteljesítménynek legfeljebb mintegy 10%-a (a gyakorlatban ennek csak töredéke) hasznosítható kémiailag.

Egy további megoldásban valamilyen, neutronok által radioaktívvá váló anyagot, pl. gallium—indium ötvözetet vagy fémes nátriumot keringetnek a reaktoron átvezetett hurokban. A neutronokkal sugárzóvá tett „sugárközlő" anyag azután egy szomszédos kémiai reaktorban adja le a sugárzását. Ebben a megoldásban a reakcióterméket nem éri neutronsugárzás, vagyis a radioaktív szennyeződés veszélye kiküszöbölhető. A Szovjetunióban több kísérleti gallium—indium hurok működik.

Ide kívánkozik a reaktor-fűtőelemekben felgyűlő izotópok sugárzásának hasznosítása is. Ez történhet úgy, hogy a fűtőelemeket állandóan cserélik az atomreaktor és a besugárzó berendezés között, vagy pedig a kiégett fűtőelemeket helyezik el egy besugárzásra alkalmas tárolóban.

A fenti eljárások kidolgozásában abból a meggondolásból indultak ki, hogy a vegyileg hasznosított energia egy atomerőmű melléktermékeként keletkezik. A kiégett fűtőelemes besugárzó berendezésben a besugárzó üzem a fűtőelem-tárolót is pótolja. Mindennek alapján várható, hogy a reaktor-

* Műanyagipari Kutató Intézet

üzemhez kapcsolódó sugárforrások által szolgáltatott sugárzás, ha drágább is a kemonukleáris reaktorra várható árnál, sokkal olcsóbb lesz a meghatározott besugárzási célokra készült, független sugárforrásoknál.

A reaktorüzemhez kapcsolódó sugárforrások gazdasági előnyeit azonban nem sikerült ipari alkalmazásokban realizálni. Amennyire a rendelkezésre álló adatokból megállapítható, a legnagyobb nehézséget az jelenti, hogy a besugárzó berendezések a reaktorüzem függvényei és így nem építhetők be elég rugalmasan az ipari folyamatokba. Az ilyen típusú sugárforrások többnyire a kísérleti üzemi stádiumig jutottak el.

Független sugárforrások

Az ipari jellegű sugárforrásoknak ez a csoportja független az atomreaktor üzemétől, tetszés szerinti teljesítménnyel beépíthető kémiai folyamatokba és szükség szerint, viszonylag könnyen és rugalmasan növelhető vagy csökkenthető teljesítményű. Jelenleg, ipari eljárásokban, kizárólag független sugárforrásokat alkalmaznak. E csoporton belül megkülönböztethetők a gammasugárzó izotópforrások (kobalt-60, cézium-137) és az elektrongyorsító gépek.

Gamma-sugárforrásként ipari célra úgyszólván kizárólag kobalt- 60-at használnak. Ezt az izotópot az atomreaktorok neutronsugárzásával állítják elő kobalt-59-ből. Felezési ideje 5,2 év, ami jól megfelel az ipari igényeknek. Az aktivitás állandó szinten tartása érdekében ugyanis évente az eredeti töltetnek mintegy 13 százaléka pótlandó, s ez összhangba hozható a karbantartási, javítási munkálatokkal. 1,25 MeV átlag energiájú gamma fotonjainak oly nagy az áthatolóképessége, hogy a sugárnyaláb intenzitásának felére csökkentéséhez 10 cm víz- vagy műanyagréteg szükséges. Ezért nemcsak sugárkémiai célokra, hanem pl. öntvények átvilágítására, sugárterápiára is használatos.

A kobalt-60 ára, ipari mennyiségben, 1956 óta az Egyesült Államokban mintegy tizedére esett, jeleg 40 cent/curie-re tehető. Szakértők véleménye szerint azonban még ez az ár is mesterségesen magasan van tartva. Nagy forrásoknál már pespektivikusan 11—15 cent/curie-vel számolnak, sőt az amerikai atomenergia bizottság belső elszámolásaiban az árak 10 cent/curie alatt vannak. Ennél is jellemzőbbek a fejlődésre a termelési adatok: az Egyesült Államokban 1966-ban 16 millió curie kobalt- 60-at állítottak elő, ami több, mint háromszorosa az Egyesült Államokban 1965-ig előállított összmennyiségnek. Kevésbé ugrásszerű a fejlődés Kanadában és Nagy-Britanniában, ahol korábban álltak rá nagy mennyiségű kobalt-60 előállítására.

Az izotópforrások közül a kobalt-60 egyetlen potenciális versenytársa a cézium-137. Ezt az izotópot nem kell mesterségesen előállítani az atomreaktorokban, hanem hasadási termékként keletkezik és a kiégett fűtőelemek feldolgozása útján nyerhető ki. Azonos aktivitás mellett feleannyi fotont bocsájt ki mint a kobalt-60, fotonjainak energiája is csak mintegy 0,6 MeV, viszont felezési ideje hosszabb: 33 év. Jelenlegi ára hatvanadrésze a 10 évvel ezelőttinek és a kobalt-60-éval versenyképesnek tekinthető: 12,5 cent/curie. Behatolóképessége valamivel kisebb, éppen ezért a szükséges sugárvédelem is kevesebb. A következő években, az űrhajók energiaforrásául is használt stronciun-90 mellett mintegy melléktermékként, egyre több cézium-137-et fognak kinyerni a reaktorok kiégett fűtőelemeinek feldolgozása útján. Ezzel a cézium-137 a kobalt-60 komoly versenytársa lesz. Mindenek előtt a mozgatható berendezésekben és általában ott fog elterjedni, ahol a sugárvédelmet nem betonfallal, hanem ólomköpennyel oldják meg.

A sugárkémiában használatos gépi sugárforrások az elektronok vákuumtérben való gyorsításán alapulnak. Ilyen sugárforrás a röntgengép is. Ipari célokra csak az ún. elektrongyorsítók jönnek számításba, amelyekből az elektronnyalábot egy többnyire 40—80 mikron vastag alumíniumablakon át kiléptetik a vákuumkamrából a szabadba. E sugárnyaláb alatt vezetik el a besugárzandó terméket, miközben a nyalábot az elvezetés irányára merőlegesen eltérítik, pásztázzák.

A gyorsítók elektronnyalábja sokkal kisebb behatolású, mint a gammasugárzás: a 2 MeV-os elektronnyaláb pl. csak mintegy 7 mm mélyre hatol be a vízbe, s a behatolási mélység az energiával arányos.

A gyorsítógépek a modern atomfizika ismert berendezései. A sugárkémikusok által használt gyorsítókkal szemben azonban rendszerint mások a követelmények. A részecske-energia kisebb: a fizikai kutatások több száz, sőt több ezer MeV energiáival szemben a sugárkémiai gyorsítók felső energiahatára mintegy 12 MeV, mivel efelett már nemkívánatos magreakciókkal is számolni kell. Általában kisebbek a stabilitási követelmények is, viszont éppen az ipari eljárásokban természetesen mennél nagyobb sugárteljesítményre van szükség.

A sugárkémiában használatos elektrongyorsítók klasszikus működési elve szerint valamilyen módon nagyfeszültséget állítunk elő, azután a légüres térbe bejuttatott elektronokat a röntgencsőhöz, vagy az egyszerű elektroncsőhöz hasonló módon a nagyfeszültségnek megfelelő energiára egylépésben felgyorsítjuk. Ezek a berendezések (Van de Graaff generátor, kaszkád generátor, rezonáns transzformátor) tulajdonképpen csak a nagyfeszültség előállításának módjában különböznek. Feszültségüket a szigetelési problémák a gyakorlatban 2—4 MV-ra korlátozzák (vagyis az elektronok maximális energiája 2—4 MeV).

Ennél nagyobb energián van jelentősége a lineáris gyorsítónak, amelyben az elektronnyaláb végső energiáját sok lépésben, pl. rádiófrekvenciás tér hatására éri el. A lineáris gyorsítók elve hasonló a fizikai kutatásokból ismert körpályás gyorsítók (ciklotron, szinkrotron stb.) elvéhez, de általában azoknál kisebb energiákra és nagyobb teljesítményre használatosak.

A lineáris gyorsítókkal igen nagy elektronenergia érhető el nagyfeszültség előállítása nélkül. A berendezések viszonylag kisméretűek. A lineáris gyorsítók egyre inkább terjednek a fizikai kutatás-

ban és a sugárkémiai kutatásokban is. Az ipari besugárzási eljárásokban azonban, a kezdeti fellendülés után, komoly problémák merültek fel.

Az egylépéses gyorsítók többnyire folytonos elektronáramot szolgáltatnak, míg a lineáris gyorsító mindig impulzus üzemű. A tapasztalat szerint a mikroszekundumos impulzus üzem megnehezíti a besugárzás egyenletességének biztosítását ipari jellegű besugárzásokban. Ez a körülmény is hozzájárulhatott ahhoz, hogy az ipar az utóbbi években visszatért az egylépéses gyorsítókhoz.

Nem túlságosan nagy feszültség előállítására gazdaságos és üzembiztos eszköz a transzformátor. A röntgengépekhez használatos, vagy hasonló berendezésekkel 300—500 kV feszültség még előállítható, a 300—500 keV energiájú elektronok pedig már kiléptethetők egy vékony alumínium ablakon át, és alkalmasak 1 mm-nél vékonyabb fóliák vagy bevonatok besugárzására.

A kobaltforrások és elektrongyorsítók összehasonlítása

Besugárzó üzemek létesítésénél az alapvető kérdés, hogy az iparban használatos két sugárforrás-típus közül melyikkel oldjuk meg a feladatot. A kérdés eldöntéséhez ma már a működő üzemek tapasztalata is felhasználható [6]. Ha összehasonlítjuk a kobalt-60 és a gépi sugárforrásokat, az alábbiakat tapasztaljuk:

1. Azonos energia esetén a gammasugárzás sokkal nagyobb behatolóképességű. Ez rendszerint előnyös, de nem mindig, például: fóliák és gázok sugárkezelésében nem.

2. Hasonló teljesítményű elektrongyorsító sokkal nagyobb intenzitású sugárzást, nagyobb dózisteljesítményt szolgáltat. Jellegzetes dózisteljesítmények: kobaltforrás: 10^5 rad/h, elektrongyorsító sugárnyalábjának átlagértéke: 10^{10} rad/h.

3. A gammasugárzás gömbfelületen terjed, ami megnehezíti a jó kihasználást, az elektronsugárzás viszont irányítható. A kobaltforrásokhoz ezért folytonos üzemben sokkal bonyolultabb szállítószalag-rendszerre van szükség.

4. A kobalt-60 töltet fele 5,2 év alatt elbomlik, rendszeres pótlására van szükség. A gyorsítóban viszont bizonyos alkatrészeket kell rendszeresen cserélni.

5. A kobaltforrás rugalmasabb, teljesítménye a töltet aktivitásának növelésével könnyen növelhető.

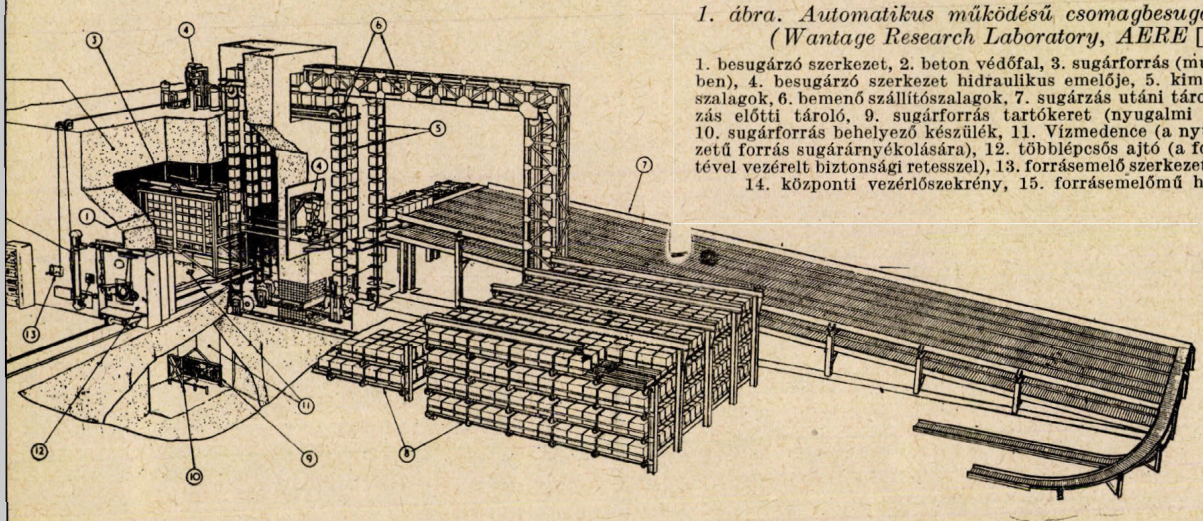
6. Az elektrongyorsító kikapcsolható, tehát könnyen használaton kívül helyezhető és karbantartható.

7. A kobaltforrás üzembiztosabb, működtetéséhez nincs szükség különleges nagyfeszültségű technikára. A gyorsítógépekből egyes szakértők szerint a folyamatos termelés biztosítása végett célszerű tartalékberendezést felállítani.

A kobalttal működő berendezésekben az elbomlott töltet folyamatos pótlása a tapasztalat szerint nem okoz nehézséget. A forrást különálló egységekből állítják össze úgy, hogy minden egység meghatározott, egymástól eltérő aktivitással rendelkezzék. Ezután szabályos időközökben friss egységre cserélik a legkisebb aktivitású egységet. Húsz egység esetén például körülbelül negyedévenként kerül cserére sor. A Slough-i ipari sterilező üzemben már 7 egységgel is egyenletes sugárteljesítményt érnek el. Minthogy a forrástartó keretben üres helyeket is hagytak, a berendezés teljesítménye újabb egységek behelyezésével egyszerűen megnövelhető.

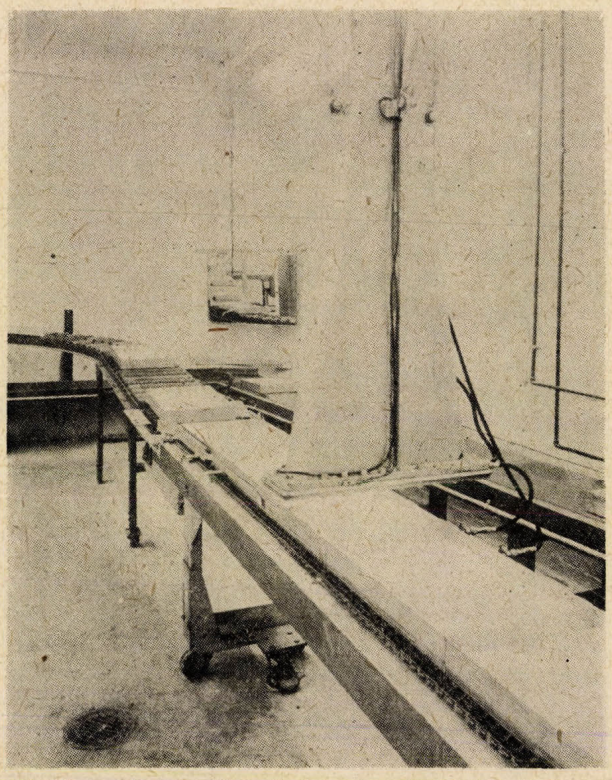
Ami a kezelést illeti, a Slough-i üzem működése automatikus, éjszaka is felügyelet nélkül hagyható. A besugárzandó céltárgyak 12 órára előre előkészíthetők és a raktárbahelyezés is automatikusan történik. Ennek feltétele a kifogástalan szállítóberendezés, amely a céltárgyakat meghatározott program szerint, 8 menetben viszi el a forrás mellett. A folytonos besugárzó üzemek szállítószalag-rendszerének megtervezése nagy gyakorlattal rendelkező specialistákat igényel (1. ábra).

Gyorsítók esetében (2. ábra) gondolni sem lehet felügyelet nélküli üzemre, már csak a nagyfeszültség és — a szállítóberendezés hibája esetén — a helyi túlmelegedés és tűzveszély miatt sem. Ezenkívül, főleg kezdetben, gyakoriak a kisebb üzemzavarok, vákuumhiba, fókuszolási nehézségek, rossz áramstabilitás vagy energiastabilitás (ami a szétterített elektronnyaláb szélességét is módosítja) stb. Az Edinburgh-i kobalt-60-as be-



1. ábra. Automatikus működésű csomagbesugárzó üzem (Wantage Research Laboratory, AERE [6])

1. besugárzó szerkezet, 2. beton védőfal, 3. sugárforrás (munkahelyzetben), 4. besugárzó szerkezet hidraulikus emelője, 5. kimenő szállítószalagok, 6. bemenő szállítószalagok, 7. sugárzás utáni tároló, 8. sugárzás előtti tároló, 9. sugárforrás tartókeret (nyugalmi helyzetben), 10. sugárforrás behelyező készülék, 11. Vízmedence (a nyugalmi helyzetű forrás sugárárnyékolására), 12. többlépcsős ajtó (a forrás helyzetével vezérelt biztonsági retesszel), 13. forrásemelő szerkezet vezérműve, 14. központi vezérlőszekrény, 15. forrásemelőmű henger



2. ábra. Van de Graaff elektrongyorsító kiszélesített vákuumkamrája, az alatta elvezetett szállítószalaggal (High-Voltage Engineering Co)
A folyamat a középen hátul elhelyezett tükör segítségével kísérhető szemmel

sugárzó üzemben ezzel szemben az első hónapokban csupán 0,5 százalék volt az állásidő.

A gyorsítós és az izotópos üzemek költségelemzése általában valamivel előnyösebbnek mutatja az elektrongyorsítók alkalmazását [3]. A fent kifejtett üzemelési tapasztalatok mégis inkább az izotópok javára billentik a mérleget azokban az esetekben, amelyekben a besugárzási feladat mindkét sugárforrás-típussal megoldható lenne. A forrás megválasztásában végülis rendszerint maga a folyamat jellege a döntő (lásd az 1. táblázatot). Oxigénre érzékeny folyamatokhoz pl. előnyös az elektrongyorsító alkalmazása, mivel a nagy dózisteljesítmény mellett nincs idő az oxigén diffúziójára. Másrészt azokat a folyamatokat, amelyeknek sebessége a dózisteljesítmény egynél kisebb hatványával arányos, célszerűbb kobaltforrással elvégezni. Ide tartozik a legtöbb láncreakció: a klórozási és folyadékfázisú polimerizációs reakciók, valamint az ojtásos kopolimerizáció, ha a polimert és monomert egyidejűleg sugározzuk be.

Az ipari sugárkémiai eljárások várható gazdaságossága

A sugárkémiai vonatkozású tudományos közlemények nagy száma tanúsítja, hogy a sugárforrások ma már a kémiai — mindenekelőtt a fizikokémiai — laboratóriumok standard eszközeinek tekintendők. Az ipari megvalósítások száma ezzel szemben — talán a műanyagipar kivételével — csekély. Ennek egyik oka kétségkívül a sugárzásnak még ma is magas költsége. A sugárkémiai eljárások ipari alkalmazhatóságának kérdését ezért gyakran eleve eldönti a besugárzás hatékonysága és ennek alapján a várható besugárzási költség.

Ha a besugárzandó anyag (illetve a termék) molekulasúlya M, elbomlási (képződési) hozama G molekula/100 eV és N az Avogadro-féle szám, akkor a reakció dózisszükséglete:

$$D = \frac{N \cdot 100}{G \cdot M} = \frac{6{,}03 \cdot 10^{25}}{G \cdot M} \text{ eV/g}$$

A sugárzástechnikában az elnyelt sugárenergiát (dózist) általában rad-ban mérik. 1 Mrad = $6{,}24 \cdot 10^{19}$ eV/g, vagyis

$$D \approx \frac{10^6}{G \cdot M} \text{ Mrad}$$

Az egyszerű szerves kémiai reakciókban G értéke gyakran kb. 3, M pedig mintegy 100, vagyis $D \approx 3 \cdot 10^3$ Mrad.

A jelenleg működő nagyobb ipari kobalt-60 és elektrongyorsító üzemekben 100%-os sugárkihasználást feltételezve a besugárzás költsége 0,5 cent/Mrad-kg körül van [3]. Ilyen körülmények között 1 kg anyagnak $3 \cdot 10^3$ Mraddal való sugárkezelése mintegy 15 $-ba kerülne. Ha figyelembe vesszük, hogy a sugárzás kihasználása ritkán növelhető 25—30% fölé, akkor ennek az árnak a három-négyszeresével kell számolnunk. Ezt a költséget a kémiai folyamatok többsége nem bírja el.

A besugárzás költsége jelentősen csökken, ha G nagy, pl. ha láncreakciókban a sugárzást csak a reakció iniciálására használjuk fel. Ilyen esetben a bruttó G-érték 10^5-t is elérheti, a besugárzás költsége pedig 1 cent/kg körül lehet. Gazdaságos lehet a sugárzás kis G értékű reakciók esetében is, ha a molekulasúly nagy (pl. 10^5 molekulasúlyú poli-

1. táblázat

Az ipari besugárzási eljárások megoszlása a sugárforrás típusa szerint

	Kizárólag izotópforrás	Túlnyomóan izotópforrás	Túlnyomóan elektrongyorsító	Kizárólag elektrongyorsító
Kémiai eljárások	Etil-bromid előállítás Klórozás Szulfoxidálás Etilén polimerizációja Formaldehid polimerizációja	Ojtásos kopolimerizáció egyidejű sugárzással (vastag tárgyak) Fa—műanyag kombinációk	Ojtásos kopolimerizáció a polimer előzetes besugárzásával (fóliák és szemcsék)	Polietilén térhálósítás Fa felületkezelése
Egyéb sugárkezelések	Sterilezés, 5 cm-nél nagyobb anyagvastagság	Sterilezés, vékony tárgyak		Félvezetők elektronbesugárzása Elektronmaratás

merek). Hasonló a helyzet biológiai rendszerek besugárzásánál (sterilezésénél). Jelenleg csak ilyen körülmények között folyik ipari sugárkezelés és a közeljövőben is csak ilyen rendszerek ipari sugárkezelése perspektivikus.

Néhány sugárkémiai eljárás hozzávetőleges dózisszükséglete a 2. táblázatban található.

2. táblázat

Sugárkémiai folyamatok hozzávetőleges dózisszükséglete

Folyamat	Dózis, Mrad
Mutációk a növényekben	0,001
Burgonya csírázásgátlása	0,015
Etil-bromid előállítása*	0,25
Ojtásos kopolimerizáció*	0,3
Klórozási reakciók*	0,3
Pasztőrözéses élelmiszertartósítás	0,4
Polimerizáció*	1
Orvosi segédeszköz sterilezés	2,5
Polietilén térhálósítása	15
Kaucsuk vulkanizálás	50

Megjegyzés: a fenti adatok tájékoztató jellegűek és nem vesznek figyelembe több fontos tényezőt, pl. azt, hogy egyes folyamatok hozama a dózisteljesítmény növelésével csökken. A dózisteljesítményre különösen érzékeny folyamatokat *-gal jelöltük.

Szerves kémiai reakciók

A sugárkémia szempontjából érdekes nagyhatásfokú szerves kémiai láncreakciók közül eddig egy folyamat ipari megvalósításáról vannak részletes adataink, ez etil-bromid előállítása etilénből és hidrogén-bromidból. Az eljárást a Dow Chemical Co valósítja meg kobalt-60 sugárforrással, évi 500 t mennyiségben.

A reakció gazdaságosabbnak bizonyult a korábbi katalizátoros etilalkohol—hidrogén-bromid alapú eljárásnál [2, 6].

Ipari jellegű folyamat a paraffinszénhidrogének sugárkémiai szulfoxidálása is [2, 6]. Ezzel az eljárással nátrium-alkán-szulfonát mosószerek állíthatók elő, amelyeket a folyóvizek mikroorganizmusai elbontanak. Így elkerülhető az üzemek szennyvizeinek kellemetlen habzása. Alkán-szulfonát előállító üzemek építését Nagy-Britannia után több országban tervbe vették. A szulfonsavak ebben az eljárásban gázalakú SO_2 és O_2, valamint a sugárzás egyidejű hatásával állíthatók elő. A *G*-érték kedvező körülmények között eléri a 10^4-t, azonban telítetlen és elágazott szénhidrogének gátolják a láncreakciót.

Nagy *G*-értékük következtében iparilag perspektivikusnak látszanak egyes klórozási reakciók. Így pl. $4 \cdot 10^5$ *G* értékkel állítható elő a féregirtó Gammexan (hexaklór-ciklohexan). *Almásy* és *Róna* oktaklór-ciklopentánt állítottak elő tetraklór-ciklopentán sugárzásos klórozásával, majd egy következő lépésben hexaklór-ciklopentadién növényvédőszert kaptak sugárzásos klórlehasítással [6].

Ipari megvalósítás alatt álló sugárkémiai reakció a Csehszlovák Szocialista Köztársaságban a xilol brómozása műanyaghabok égésgátló adalékanyagának előállítása céljából.

Szervetlen kémiai reakciók

Egyetlen szervetlen kémiai sugárzásos reakció sem ismeretes, amely a jelenlegi besugárzási költségek mellett gazdaságos lenne. Nagyarányú kísérletek folynak vízmentes hidrazin előállítására ammóniából, aminek pl. rakétahajtóanyag vonatkozásban is jelentősége lenne. A mintegy 1—2-es *G*-érték azonban csak kemonukleáris reaktorok kifejlesztése esetén tenné lehetővé az ipari termelést. Ugyancsak a kemonukleáris reaktor megvalósítása esetén lenne perspektivikus a „nitrogén-fixáció", vagyis nitrogén-oxidok előállítása nitrogénből és oxigénből.

A katalizátorok besugárzása nem tartozik szigorúan témakörünkbe. Az egyes esetekben tapasztalt meglepő kitermelés-növekedés elképzelhetővé teszi a gyakorlati felhasználást. A kérdésről magyarnyelvű összefoglaló is készült [7].

Polimerkémiai reakciók

A polimerkémiai reakciók egy része — a polimerizáció — láncreakció, így nagy *G*-értékkel végezhető el. A szilárd polimerek — műanyagok — besugárzásában viszont a nagy molekulasúly biztosít jó dóziskihasználást.

A monomerek sugárkémiai polimerizációjának mintegy 10 évvel ezelőtt nagy ipari jövőt jósoltak. Erre legalábbis három indok volt: a sugárzásos iniciálás tiszta, adalékmentes végterméket és jól kontrollálható körülményeket biztosít, ezenfelül egyes monomerek polimerizációja egyéb úton nem végezhető el. Nagyipari sugárzásos polimerizációs eljárás mindazonáltal nem fejlődött ki, elsősorban a sugárkezelés nagy költsége és a gyorsan fejlődő nem-sugárzásos eljárások versenye miatt. Az utóbbi években azonban egyes félbehagyott kutatásokat ismét elindítottak.

Az etilén sugárzásos polimerizációjára irányuló kísérletek a Ziegler-katalizátoros, kisnyomású polietilén megjelenésekor abbamaradtak. Most több országban újra nagyméretű kísérleteket indítottak el. Ebben közrejátszhatott a sugárforrások egyre csökkenő ára, a sugárzással előállított polietilén kedvező tulajdonságai és bizonyos sugárzás-nyújtotta új lehetőségek, pl. az etilén kopolimerizációja szénmonoxiddal. A sugárzásos polimerizáció további lehetőségeinek szemléltetéséül megemlítjük a sztirol sugárkémiai polimerizációjának példáját. Mint ismeretes, a sztirol a sugárkémiában éppenúgy, mint a klasszikus polimerizáció-kinetikában a legalaposabban tanulmányozott monomer. A sugárkémiai polimerizáció kérdése néhány évvel ezelőtt alaposan tanulmányozottnak és megnyugtatóan lezártnak tűnt azzal, hogy szobahőfokon a jólismert gyökös mechanizmus szerint játszódik le, míg mély hőmérsékleten klórozott oldószerek jelenlétében kationos jellegű. Nemrég több laboratóriumban, egymástól függetlenül megfigyelték, hogy ha a sztirol monomert gondos szárításnak vetik alá, a polimerizáció sebessége megnő (lásd *S. Okamura* előadását a II. tihanyi sugárkémiai szimpóziumon [8]). A gondosabb vizsgálatok szerint, különlegesen tisztított monomer és edényzet alkalmazása esetén, szobahőfokon adalékanyagok

nélkül nemcsak gyökös, hanem egyidejűleg kationos és anionos folyamatok is megfigyelhetők, a polimerizáció sebessége pedig a gyökös polimerizációra megállapított sebesség többezerszeresét is elérheti. Elképzelhető, hogy ezek az eredmények más monomerekre, sőt egyéb szerves anyagokra is kiterjeszthetők lesznek és több sugárkémiai eljárás ipari érdekességét újra felül kell vizsgálni az ionos folyamatok lehetőségének figyelembevételével.

A szilárdfázisú monomerek sugárzásos polimerizációja területén végzett hatalmas kutatómunka eddig egy ipari megvalósításra vezetett, ez a poliformaldehid szálak kísérleti üzemi előállítása Japánban közvetlenül szilárd trioxánból. Úgy tűnik azonban, hogy a szilárdfázisú polimerizáció bizonyos jellegzetességei a nem túl távoli jövőben megérnek a nagyobbméretű ipari kiaknázásra. Így pl. szilárd fázisban megváltozik a monomerek reakcióképessége, más összetételű, más tulajdonságú kopolimerek állíthatók elő, mint folyadékfázisban. Továbbá, a különlegesen mély hőmérsékletű polimerizáció szabályosabb molekulaszerkezetek kialakítását teszi lehetővé.

A sugárzásos ojtásos kopolimerizáció kétféle polimerlánc kombinálására ad lehetőséget. A világszerte folytatott nagyarányú kutatómunka alapján az utóbbi évekig egyetlen ipari megvalósítás született, az ioncserélő membránok sugárkémiai előállítása [1, 4]. Egyéb területeken csak ott tudott ipari jelentőségre szert tenni az ojtásos kopolimerizáció, ahol a sugárzásos eljárást klasszikus módszerekkel sikerült felcserélni, így pl. a cellulózalapú műszálak és az emulziós kopolimerizáció területén.

Az utóbbi években azonban több ipari sugárzásos eljárás megvalósításáról adtak hírt. Japánban pl. kereskedelmi forgalomba hoztak egy sugárzással ojtott műszálat, továbbá olyan kopolimert, amely klórozott polietilénből, valamint akril-nitril és sztirol keverékéből készült és fröccsöntésre alkalmas. Több országban ipari méretben állítanak elő sugárzással ojtott ragasztókat, amelyekben az ojtásnak azt a sajátosságát használják ki, hogy különféle jellegű polimerláncokat képes kémiai kötéssel összekapcsolni. Az Egyesült Államokban a Deering Milliken Inc. vállalat valósította meg a textilipar első sugárkémiai eljárását. A Visa elnevezésű Dacron-pamut műszál tartós apretúráját oldották meg sugárkémiai ojtással, amit valószínűleg a kész textilián végeznek. Az eljárás egyben csökkenti a termék szennyeződésfelvételét is. Ugyancsak ipari eljárás a lakkok és bevonatok sugárzásos keményítése a Radiation Dynamics vállalatnál, akrilmonomerek felületi ojtása vagy polimerizációja segítségével. A berendezésben csupán 300 keV energiájú, de nagyteljesítményű elektrongyorsítót használnak. A bevonó eljárással acél, alumínium, papír, falemez és betontömbök felületvédelmét oldották meg. A sugárzásos eljárások elterjesztésében úttörő Dow Chemical vállalat forgalomba hozott egy PVC—sztirol alapú ojtott kopolimer masszát. A PVC-port sztirollal összekeverve formázzák, kis hőmérsékleten besugározzák majd felmelegítik. Az ojtott kopolimer a melegítéskor keletkezik és különleges tulajdonságokkal rendelkező kemény formadarabokat képez.

A fentieknél is nagyobb gazdasági kihatásúnak látszik az Egyesült Államokban és a Szovjetunióban folyó fanemesítési eljárás. Eszerint a fát polimerizációra képes anyaggal átitatják, majd sugárzással kezelik, vagyis lényegében ojtott kopolimert hoznak létre. A fa—műanyag-kombináció főcélja a fa méretstabilitásának növelése, vízfelvételének csökkentése. Különösen jó eredményre számítanak bizonyos bútorfák, textilipari vetélők, szerszámnyelek, sílécek és egyéb különleges faáruk minőségjavítása terén [9]. Az eljárás ipari megvalósítására csak magában az Egyesült Államokban több vállalat alakult és további vállalalatok bejelentették részvételi szándékukat. Több európai országban köztük hazánkban, is biztató kísérletek folynak.

Mindmáig a legnagyobb jelentőségű ipari sugárkémiai járás a polietilén sugárzásos térhálósítása [10]. Az Egyesült Államokban többezer tonna polietilént térhálósítanak évente sugárzással és legalábbis kísérleti üzemi termelés folyik több más országban, köztük a Szovjetunióban, az NSZK-ban, Franciaországban, az NDK-ban.

A polietilénnek mint ismeretes, bizonyos alkalmazásokban hátránya, hogy 100°C felett kristályos tartományai eltűnnek, az anyag megolvad. Az olvadást meggátolhatjuk, ha nagyenergiájú sugárzás segítségével kémiai kötéseket hozunk létre a polietilén óriásmolekula-láncai között. A folyamat annyiban is emlékeztet a kaucsuk vulkanizálására, hogy a térhálós polietilén a kristályos részek olvadáspontja felett gumiszerűen rugalmasan viselkedik. Ha besugárzás után megnyújtjuk, majd felmelegítjük, visszaugrik eredeti alakjára. Ez a tulajdonsága az ún. „műanyagemlékezet", kitűnően használható a termékre zsugorítható csomagolások előállítása. Magas hőmérsékleten a szilárdsága csupán mintegy egytizede a kis hőmérsékleten a kristályos részek által biztosított szilárdságnak, viszont ez a szilárdság oxigéntől óvott körülmények között 120°C-tól 280°C-ig alig változik és elegendő ahhoz, hogy pl. hirtelen túlmelegedésekнél megóvja a villamos alkatrészeket a rövidzárlattól.

A sugárkémiai térhálósítás elektrongyorsítókkal történik. Ebben az esetben az elektrongyorsító nagy dózisteljesítménye miatt előnyösebb a kobaltforrásnál. Kobaltforrásokon ugyanis a térhálósítás csak többórás besugárzással valósítható meg. Ez idő alatt levegő jelenlétében az oxigén bediffundál a sugárzás által létrehozott gyökökhöz és térhálósodás helyett oxidációs bomlás megy végbe [5]. Vastag formadarabok, kábelbevonatok térhálósítása kémiai módszerekkel is megvalósítható. Fóliák, vékony huzalbevonatok térhálósítására azonban célszerűbb a sugárkémiai módszer. A sugárkémiai eljárás ezenfelül különleges hatások elérésére is lehetőséget nyújt. Ha pl. vastagfalú polietilén csőnek csupán a felületét térhálósítjuk, majd a csövet magas hőmérsékleten kitágítjuk, kettősrétegű polietilén csőhöz jutunk. Ha ebbe behúzzuk a szigetelendő kábelereket, felmelegítés után a külső térhálós réteg összehúzódik és nagy nyomás-

sal az erekre sajtolja a belső, megolvadt, térhálósítatlan polietilént.

A térhálós polietilénnek két fontos felhasználási területe van: az egyik a csomagoló ipar, a másik a villamosszigetelő ipar. A csomagolásra szolgáló térhálós polietilén-gyártást az Egyesült Államokban egyetlen nagy vállalat végzi. Ezzel szemben a besugárzott polietilén szigetelőanyag gyártással mintegy tíz kisebb vállalat foglalkozik, különféle szigetelt huzalokat, tekercseket, kábelvégszigeteléseket hozva forgalomba. A vegyipari alkalmazások is felfejlődőben vannak: a térhálós polietilénből hő- és vegyszerálló, feszültségi repedezéstől mentes formadarabok állíthatók elő.

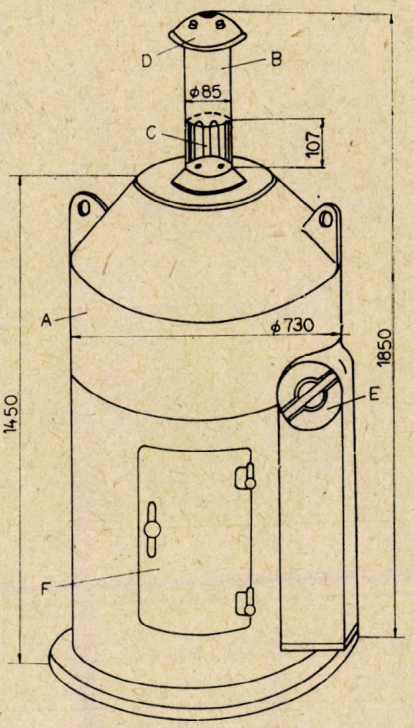
Egyéb sugárzásos eljárások

A besugárzási iparnak van néhány olyan területe, amely nem tartozik a sugárkémiához, azonban eszközeit és problémáit tekintve kapcsolódik hozzá. Ilyen mindenek előtt az orvosi segédeszközök sugársterilezése, ami az Egyesült Államokban, az NSZK-ban, Nagy-Britanniában és több szocialista országban már üzemi méretekben folyik. A tapasztalatok szerint 2,5 Mrad dózissal való besugárzás biztonságos sterilitást eredményez. Készenléti műanyag fecskendők, sebvarró fonalak, atraumatikus varrótűk, sebészkések és sok egyéb orvosi segédeszköz sugársterilezését végzik.

Ide tartozik a félvezetők és mikrominiatűr áramkörök sugárzásos előállítása. Az Egyesült Államok évi termelését 1965-ben 20 millió egységre becsülték. További vonatkozást jelentenek a gyógyszerek és élelmiszerek sterilezése és sugárpasztőrözése és a fémek elektronsugaras megmunkálása. Mindezek a sugárzástechnikai eljárások sok sugárkémiai problémát is maguk után vonnak és gyorsítják a sugárkémiai módszerek elterjedését.

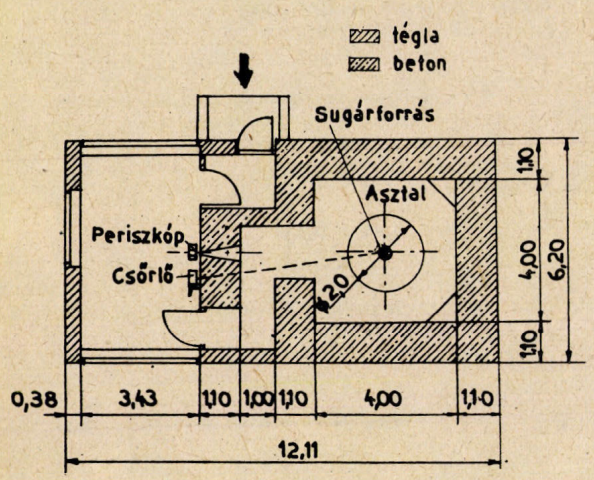
A hazai helyzet

Hazánkban a nemzetközi szakirodalom, valamint tudományos konferenciák tanúsága szerint a sugárkémiai kutatások több területen a kor színvonalán állnak. Ami viszont az ország sugárforrásokkal való ellátottságát illeti, a legutóbbi időkig kevés lehetőséggel rendelkeztek kutatóink. Üzemi vagy kísérleti üzemi termelésre alkalmas forrás nem volt és rossz volt a kutatási célú forrásokkal való ellátottság is. A hazai ipari vonatkozású sugárhatáskutatások 1960 óta úgyszólván teljes egészében a Műanyagipari Kutató Intézet mindössze 500 curie aktivitású, panorámikus felépítésű forrásán folytak (3. ábra). Itt végezték a nehézvegyipari, a textilipari, a bőripari, az élelmiszer-



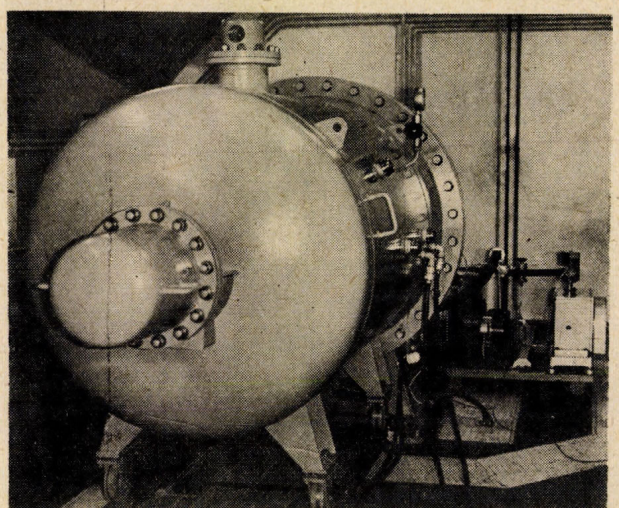
1. ábra. Függőleges működésű szállítható félautomatikus laboratóriumi besugárzó ólomtorony (Csepel Vas- és Fémművek, Izotóplaboratórium)

A ólomtorony, *B* ólomdugó kiemelt állapotban, *C* besugárzó tér, *D* ólom sugárvédő sapka, *E* kézikerék, *F* az ellensúlyt és a kiemelőszerkezetet elzáró ajtó



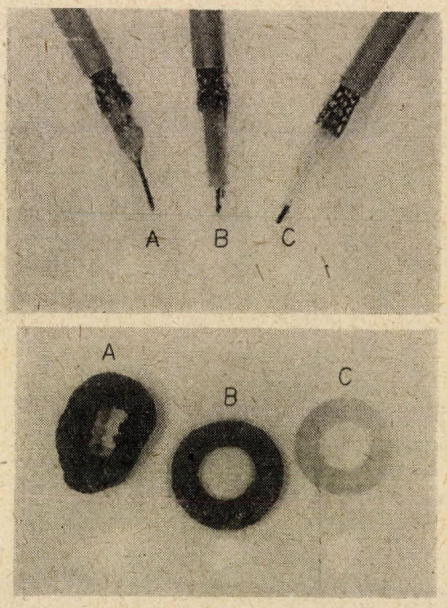
3. ábra. A Műanyagipari Kutató Intézet 500 curie aktivitású, panorámikus felépítésű kobaltforrásainak alaprajza

Az aktív töltet rúdalakú: három darab egymásra állított 24 × 24 mm-es kobalthengerből áll. A besugárzó helyiség sugárányékolását 110 cm-es betonfal biztosítja



5. ábra. A Műanyagipari Kutató Intézet TuR Dresden típusú vízszintes építésű 2 MeV-es Van de Graaff generátora

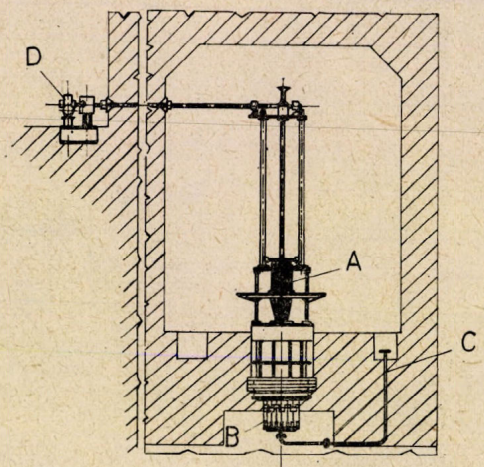
Bal oldalt a nagynyomású tank, jobb oldalt a vákuumrendszer egy része látható



6. ábra. Kísérletek a sugárzással térhálósított polietilén villamosipari és vegyipari felhasználására hazánkban
a) *Nagynyomású polietilén dielektrikumú koaxiális kábel*
A térhálósítatlan, 15 másodpercig hőkezelve 300°C-os olvadt forrasztóónban; *B* 20 Mrad-dal térhálósított és mint *A* hőkezelt; *C* hőkezeletlen
b) *Kisnyomású polietilén tömítőgyűrű*
A térhálósítatlan, tömény kénsavban 135°C-os 1 órás melegítés után; *B* 19 Mrad-dal térhálósított és mint *A* hőkezelt; *C* hőkezeletlen.

ipari kutatóintézetek, több tanszék és vállalat sugárkémiai és általában sugárkezelési kutatási munkáinak nagy részét.

Jelenleg ez a helyzet előnyösen megváltozott. A Csepel Vas és Fémművek Izotóplaboratóriuma a népi demokratikus országokban úttörő módon, kidolgozott és több példányban előállított egy ólomtoronytípusú sugárforrást, amelynek segítségével mintegy 600 ml térfogatban 250 000 rad/h sugárintenzitás biztosítható és sok sugárkémiai munka laboratóriumi körülmények között elvégezhető (4. ábra). Megépítésre kerültek más hasonló, közepes aktivitású források is, továbbá több sugárkémiai jellegű besugárzási lehetőséget biztosítanak az atomreaktorban.



7. ábra. Az MTA Izotóp Intézet épülő kobaltforrásának metszete (vázlat [11] nyomán).
Az összesen 80 000 curie aktivitású kobalt-60 izotóp 20 kazettában, besugárzó helyzetben egy 130—350 mm átmérőjű körön helyezkedik el *A* izotóptartó kazetták (besugárzó helyzetben); *B* izotóptartó kazetta tároló (nyugalmi helyzetben); *C* vízteleníto cső; *D* izotópemelő hajtómű

A Műanyagipari Kutató Intézetben 1966-ban felállításra került egy TuR Dresden típusú Van de Graaff generátor, amely 2 MeV elektronenergiával és 400 W teljesítménnyel már kísérleti üzemi termelésre is alkalmas (5. ábra). A generátoron jelenleg különleges, hőálló polietilén szigetelések és vegyipari tömítések kísérleti előállítása folyik (6. ábra). Az Izotóp Intézetben pedig rövidesen üzembe helyeznek egy 80 000 curie aktivitású, több mint 1 kW sugárteljesítményű kobaltforrást, amely — a moszkvai Karpov intézet forrásaihoz hasonlóan — a legkorszerűbb kutatási források közé tartozik és ugyancsak felhasználható majd kísérleti üzemi jellegű besugárzások céljára is (7. ábra).

A hazai ipari jellegű sugárkémiai kutatások továbbfejlesztéséhez tehát megvannak az előfeltételek.

IRODALOM

[1] *Hardy Gy.:* Magyar Kémikusok Lapja, *17*, 52 (1962).
[2] *Kiss I.—Róder M.:* Magyar Kémikusok Lapja *19* 400 (1964).
[3] *Dobó J.:* Technika, 1964. szeptember.
[4] *Dobó J.:* Atomtechnikai tájékoztató, *9*, 241 (1966).
[5] *Dobó J.:* Gyakorlati sugárkémia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967.
[6] Industrial Uses of Large Radiation Sources. A salzburgi konferencia jegyzőkönyve, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963.
[7] *Guczi L.—Tétényi P.:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *18*, 585 (1962).
[8] Proceedings of the Second Symposium on Radiation Chemistry, A II. tihanyi sugárkémiai konferencia jegyzőkönyve. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
[9] *Czikovszky T.—Kolosváry G.:* Faipar (sajtó alatt).
[10] *Somogyi Á.—Dobó J.:* Műanyag (sajtó alatt).
[11] *Hirling J.:* Atomtechnikai tájékoztató, *9* (1966).

РЕЗЮМЕ

Химико-ядерный атомный реактор может дать химической промышленности большое количество дешевой радиационной энергии. Однако в Венгрии непосредственное промышленное значение имеют только независимые источники облучения (кобальтовые источники и ускорители электронов). Однако сравнительно высокие капитальные вложения еще долгое время будут ограничивать использование радиационной энергии в промышленности на область процессов с большой эффективностью. За границей большинство осуществляемых до сих пор процессов реализовано в области промышленности пластмасс.

Выбор между кобальтовым источником и ускорителем электронов должен осуществляться на основе промышленного опыта, характера и экономичности процесса. В Венгрии с построением генератора Ван-де-Графа, и нескольких кобальтовых источников открылись новые возможности для исследований в области радиационной химии и для полупромышленного производства.

SUMMARY

Chemonuclear reactors, when once constructed, will furnish radiation energy at very low cost and in high quantities. For the near future, however, only sources independent from the reactor operation (cobalt sources and accelerators) are of interest for Hungary. The radiation from such sources being comparatively expensive, only processes of high effectivity can be envisaged for industrial application. Heretofore, radiation chemical processes have been commercialized mostly in the plastics industry.

As to the choice between isotopes and accelerators, the type of the process, economics and running experiences have to be considered. In Hungary, the installation of a Van de Graaff accelerator and of several cobalt sources will give new possibilities for the radiation chemical research and for pilot plant production.

Beszámoló az „ILMAC 1966" kiállításról

LŐRINC IMRE*

1966. október 17. és 22. között tartották a svájci Bázelben az ILMAC 1966-ot, a Nemzetközi Vegyipari Laboratóriumi, Méréstechnikai és Automatizálási Kiállítás-t, s ezzel egyidőben a svájci kémikusok találkozóját. Utóbbin több — e tárgykörbe vágó — előadás hangzott el.

A kiállításon 312 kiállító 17 ország 562 gyártócégét képviselte. A kiállítás meglehetősen gazdag volt és számos értékes, új megoldást is bemutattak: a látogató jó keresztmetszetet kapott a terület fejlődéséről. A bemutatott és az előadott anyag erősen a svájci vegyipar problémáira irányult (az előadások különösen). Ez annyiban érdekes, hogy Svájc nyersanyagokban szegény ország, akárcsak hazánk, így problémái és azok megoldása tanulságos számunkra.

A kiállítás egészében jól demonstrálta egyes korszerű irányok előretörését. Így számos bemutatott irányítástechnikai feladat csak az elektronika (és ezen belül a félvezetők) alkalmazásával volt megoldható. Az elektronika biztosítja a csaknem tehetetlenségmentes működést, az igen nagy érzékenységet, pontosságot és nem utolsósorban a megbízhatóságot A rendkívül sok alkatrész kombinációjából álló automatikák zavartalan működése változást jelent a megbízhatósággal szembeni követelmények tekintetében. Jó példa erre a relétechnika: a hagyományos elektromechanikus relék mind kisebb területen képesek versenyezni a mozgó alkatrészt nem tartalmazó félvezetőkkel. Viszont nyilvánvaló, hogy a pneumatikus elemeket gyártó vállalatokat nem utolsó sorban az elektronika térhódítása késztette mozgó alkatrészt nem tartalmazó pneumatikus logikai egységek kifejlesztésére (mint a továbbiakban említett „pneumatikus bütyköstárcsa"). Érdekes, hogy még olyan egyszerű irányítástechnikai berendezésben, mint a kétállású hőmérsékletszabályozó is, alkalmaztak elektronikát (Metrawatt).

Egyébként az üzemi mérés- és irányítástechnikának adatfeldolgozással való összekapcsolása és a digitális technika bevezetése gyakorlatilag szintén csak az elektronika alkalmazása révén oldható meg.

A kiállítás anyagában is megnyilvánult korszerű fejlődési irányok további csoportját úgy foglalhatnók össze, hogy azok a felhasználó feladatát vannak hivatva megkönnyíteni a berendezések tervezése, üzemeltetése és karbantartása területén. Ennek legszembetűnőbb képviselője az építőszekrény elv, amely lehetővé teszi különböző méretű és célú berendezések egyszerű feépítését típuselemekből, majd ezeknek a szükség szerinti variálását, vagy bővítését, esetleg egyszerű dugaszolás útján. Ugyanezen elv alkalmazása könnyíti meg a berendezések üzemeltetését és karbantartását, mert egy-egy alkatrész meghibásodása esetén az, vagy az azt tartalmazó egység egyszerű módon cserélhető.

* NIM, Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézet

A miniatürizálásra való törekvés is szembetűnő volt. A félvezetők természetesen ezt erősen megkönnyítik (amhez még a nyomtatott áramkörök, a szilárdtest fizika stb. is hozzájárul), de a nem elektronikus berendezések területén is ez volt tapasztalható. A miniatürizálásnak van többek között olyan előnye is, hogy a központi vezérlő termek, vezérőpultok kedvezőbben, áttekinthetőbben alakíthatók ki.

A kiállításon az új anyagok alkalmazásának számos példája volt látható. Így érdekes a korszerű műanyagok elterjedt alkalmazása a laboratóriumtechnikában, de a műszertechnikában is, amely területen például megemlítem a Dwyer cég (csöves) ellenőrző manométereit, amelyekben az üveget műanyag helyettesíti.

Az itt nagy vonalakban vázolt fejlődést — amihez természetesen számos új mérési elv bevezetése is járult — a továbbiakban néhány kiemelt példán keresztül kívánom bemutatni.

Mérési módszerek

A kiállított sok kromatográf e módszer elterjedését bizonyította az üzemben és laboratóriumban. Az iparban leginkább elterjedt gázkromatográfok egyik legfontosabb alkatrésze a *detektor*, amelynek érzékenységén és pontosságán múlik jelentős mértékben a műszer használhatósága. A legelterjedtebb a hővezetőképességen alapuló detektor, de ma már mindjobban elterjedtek a lényegesen érzékenyebb ionizációs detektorok. Legismertebb a *lángionizációs detektor**, érzékenysége az előbbi 10^4-szerese. Alapja: a lángoknak mérhető vezetőképességük van, amelyet jelentős mértékben befolyásol a lángba juttatott és ott ionizálódó szerves anyag. A *Varian Aerograph* bemutatta ennek továbbfejlesztését, a *foszfor detektort*. Utóbbira különösen a foszfortartalmú növényvédőszerek elterjedése miatt volt szükség, mert igen kis mennyiségű foszforvegyületeket kell kimutatni pl. klór- vagy kéntartalmú vegyületek mellett. Ez pedig különösen érzékeny foszforvegyületekre.

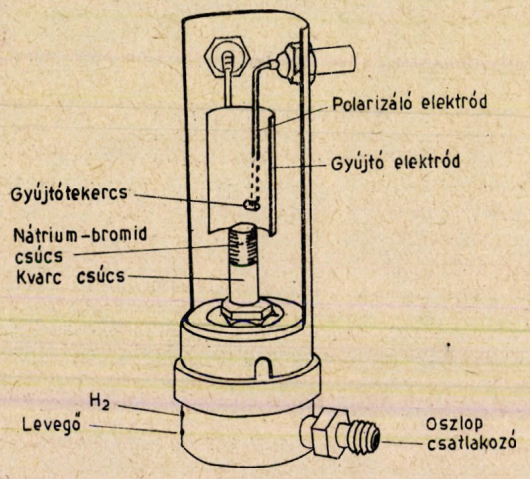
A foszfordetektor lényege: a lángionizációs detektor hidrogénlángja nátrium-bromid kristály felett ég, ezáltal a keletkező alapáram a normális lángionizációs detektorénak kb. százszorosa. Ha pedig a lángba szerves foszforvegyület jut, az áram még jelentősen megnő. A foszfordetektor működése az 1. ábrán látható. Érzékenységét mutatják az egyes növényvédőszerekből még meghatározható minimumok:

Thimet	$3 \cdot 10^{-12}$ g
Systox	$5 \cdot 10^{-12}$ g
Metil-paration	$8 \cdot 10^{-12}$ g

* Részletes ismertetése megtalálható: *Lőrinc I.*: Vegyi- és rokonipari mérőműszerek. 3. kiadás, Budapest 1967. Műszaki Könyvkiadó.

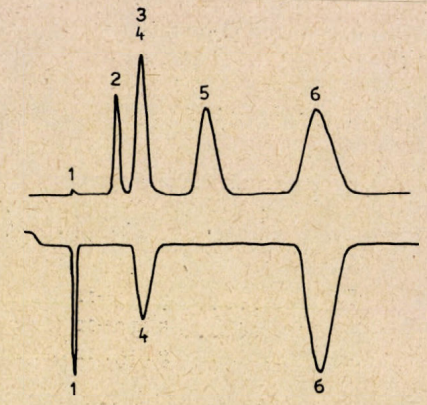
Paration .. $12 \cdot 10^{-12}$ g
Malation .. $12 \cdot 10^{-12}$ g
Etion ..... $70 \cdot 10^{-12}$ g

A kromatográf készül *kétcsatornás* kivitelben is. Ennél a megoldásnál a kromatográf-oszlophoz kétutas elosztócső csatlakozik, úgyhogy a kilépő minta pontosan 50:50 arányban lép egy foszfordetektorba és egy halogén vegyületekre érzékeny detektorba (utóbbi nemcsak lángionizációs detektor, hanem még inkább *elektron befogásos* (Electron-Capture) detektor lehet, amelyben az ionizáció elektronbefogás útján jön létre). A 2. ábrán látható a kétcsatornás kromatográfon nyert két görbe: a felső az elektronbefogásosé, az alsó a foszfordetektoré. Az *1* foszforvegyületre a foszfordetektor érzékenyen, az elektronbefogásos alig reagál. A *2* klór vegyületre csak az elektronbefogásos reagál, míg a *4* foszforvegyületre a foszfordetektor külön reagál, viszont az elektronbefogásos a *4* foszfovegyületre és a *3* klórvegyületre együtt, vagyis utóbbi közvetve határozható meg. Az *5* kénvegyület csak a felső diagramon jelentkezik, a *6* foszforvegyület mind a kettőn, ami kettős ellenőrzést tesz lehetővé.

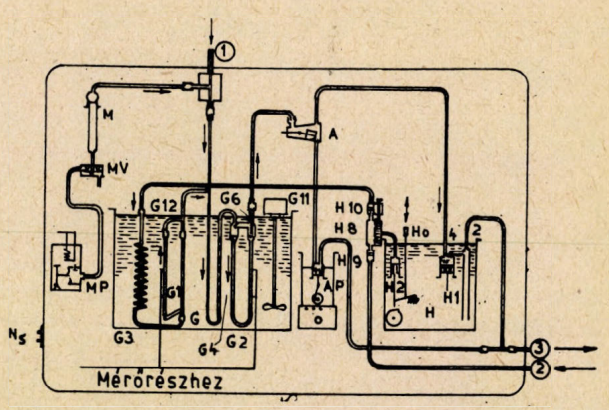


1. ábra. A Varian Aerograph-féle foszfordetektor működése

Ugyancsak *nyomelemzést* igényelnek egyes kifinomult technológiák, de a biztonságtechnika, a levegő tisztántartása is. A levegőben pl. a por mellett leggyakrabban előforduló, emberre, állatra, növényekre, az üzemi berendezésekre igen káros szeny-



2. ábra. A Varian Aerograph-féle kétcsatornás kromatográffal készült diagram



3. ábra. Wösthoff-féle Ultragas-U3S elemző része

A szintkapcsoló, *AP* elszívó szivattyú, *G* mérőcella, G_1 a friss mérőoldat mérési szakasza, G_2 a lereagált mérőoldat mérési szakasza, G_3 a mérőoldat hőmérsékletének kiegyenlítésére szolgáló üvegspirális, G_4 reakciócső, G_5 gázleválasztó G_3-höz, G_6 kis cső, G_{11} keverő, G_{12} csatlakozás G_1 számára, *H* szivattyútelep, H_1 a mérendő gáz szivattyúja, H_2 a mérőfolyadék szivattyúja, H_8 membránkamra, H_9 szívószelep, H_{10} nyomószelep, H_0 kézifogantyú H_2-höz, *M* aktívszenes előtét (SO_2 abszorpció), *MP* membránszivattyú, *MV* visszacsapó-szelep, N_5 hálózati csatlakozás, 1 gázbelépés, 2 mérőfolyadék belépés, 3 kilépő mérőfolyadék és maradékgáz

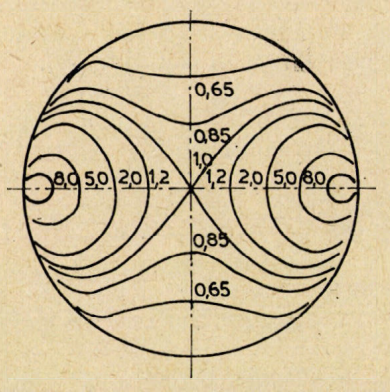
nyeződés az SO_2. Ennek nyomokban való meghatározására szolgáló folytonos gázelemző műszereket is bemutattak. Mind a *Hartmann* & *Braun*-féle *Picoflux*, mind a *H. Wösthoff*-féle *Ultragas-U3S* vezetőképesség mérésén alapszik. Ezeknél a vizsgálandó levegő folyamatosan reagens oldattal került érintkezésbe (az Ultragas-U3S-nél pl. gyengén savanyított H_2O_2-oldattal). Az oldat vezetőképessége a reakció következtében az SO_2-koncentrációval arányosan változik. A mérőrész kompenzációs kapcsolásban folytonosan méri (és SO_2%-ban regisztrálja) az eredeti vezetőképesség és a reakció utáni vezetőképesség közti különbséget. A műszer alkalmas néhány ppm SO_2 mérésére. A 3. ábrán az Ultragas-U3S *elemző része* látható.

Fontos és sokszor nehéz az áramló anyagok mennyiségmérése, különösen agresszív, szennyezett vagy szilárd anyagokat tartalmazó folyadékoké, továbbá, ha a hőmérséklet, nyomás, fajsúly erősen ingadozik, vagy ha az egyéb módszerek okozta nyomásesés nem kívánatos.

Ilyen esetekre való az *induktív áramlásmérő*, amelynek mérési elve 20—25 éve ismeretes: a csőben áramló minimális vezetőképességgel rendelkező mérendő folyadék állandó mágneses téren halad keresztül és így benne villamos feszültség indukálódik, amelyet a csőfalba épített elektródokkal levesznek. E műszereknél abból indulnak ki, hogy homogén mágneses tér esetén a csőkeresztmetszetben uralkodó átlagos áramlási sebesség és az indukált feszültség között lineáris az összefüggés.

Fischer & *Porter inhomogén mágneses térrel működő* induktív áramlásmérőket állított ki. Az *inhomogén* mágnesestér alkalmazását érdekes előadásban *(B. Ketelsen)* indokolták. Az előadó szerint az összefüggés csak akkor lineáris, ha az áramlási profil tengelyszimmetrikus, illetve a hitelesítéskor fennállott profillal egyezik.

Simafalú, körkeresztmetszetű csőben, lamináris áramlás esetén a folyadékrétegek áramlási sebessége a csőfaltól való távolságtól függ. Már régebben megállapították, hogy a levett összfeszült-



4. ábra. A feszültség-összefüggést befolyásoló faktorok eloszlása az induktív áramlásmérő elektród síkjában Fischer és Porter szerint

ség létrehozásában a folyadék különböző részecskéi nem egyformán vesznek részt. Az előadó ismertette az általuk megállapított eloszlást (4. ábra, az elektródok síkjában). A számok arányossági tényezők, mutatják, hogy a megjelölt pontokon áthaladó részecskék milyen mértékben részesek az átlagfeszültség létrehozásában. Az eloszlás még változik a vizsgált keresztmetszetnek az elektródsíktól való távolsága függvényében is.

Fentiek alapján az elektródok közötti feszültséget a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$E = \int_V W_V B_V v_V \, dV$$

ahol E a feszültség, V mérési szakasz térfogata (s ezért szükséges térfogatintegrál), dV egy térfogatrészecske, B_V a mágneses indukció összetevője, amely az elektródtengelyre és a csőtengelyre merőlegesen hat, v_V a dV részecske sebessége a csőtengely irányában, W_V a dV részecske helyétől függő tényező az összfeszültség létrehozására vonatkoztatva.

Mivel a feladat a feszültség és az átlagsebesség közti összefüggés mérése, a fenti egyenletben csak egy változó maradhat meg, éspedig v_V, vagyis $W_V \cdot B_V$ állandóként kiemelendő: $E = K \int_V v_V \, dV$.

Néhány példa arra, amikor az áramlási profil változhat és így az elmondottak szerint mérési hiba léphet fel:

— ha az áramlásmérő közel van könyökökhöz, T-darabokhoz, tolózárakhoz,

— ha szennyezett folyadékokból lerakódások változtatják a nettó csőkeresztmetszetet,

— ha a csővezetékben a mérési hely szomszédságában nagy keresztmetszetváltozás szükséges.

Mivel az áramlási profil változása W_V változását is jelenti, az utolsó egyenletben K csak akkor lehet állandó, ha B_V értéke igazodik W_V változásához; ezt biztosították az inhomogén mágneses térrel. Kísérletek során a csőkeresztmetszet részleges lezárása útján homogén mágneses tér esetén 30—35%-os mérési hibát produkáltak. Ez inhomogén mágneses térrel 1—3%-ra volt csökkenthető.

A fentebb említett példák alapján az így kialakított áramlásmérőnek komoly jelentősége lehet a vegyiparban és hozzátehető, hogy Fischer & Porter még a mérők építési hosszát is le tudta rövidíteni.

Az előbbihez hasonlítható nehézségek lépnek fel a *pH-mérésnél*, ha a mérést sűrű, szennyezett, iszapos folyadékokban kell lebonyolítani (pl. szennyvízderítőkben). Ilyenkor az elektródra szennyeződés rakódhat le, ami a mérést lehetetlenné teszi. Ennek kiküszöbölésére alkalmas elektródokat mutatott be a *Polymetron* cég. A konvencionális üvegelektródot saválló acélból készült robusztus burkolatba építi be, úgyhogy a mérőfejből csak az aktív elektródmembrán nyúlik ki, A mérőfejen ezenkívül kis terelőbordák vannak elhelyezve, amelyek a folyadékban lebegő szilárd szennyező anyagokat elterelik és megakadályozzák, hogy az elektródmembránra lerakódjanak. Ezzel biztosítják az elektród folytonos és biztonságos működését. Ugyanezt a megoldást alkalmazzák az összehasonlító elektródnál is.

Automatizálás és automatika berendezések

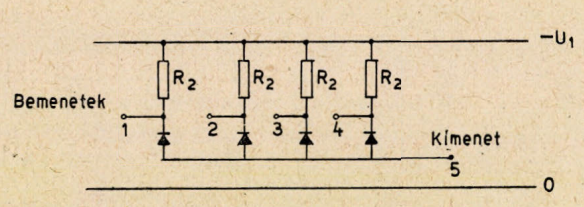
Az *automatizálás* területén látottak és hallottak visszatükrözik a svájci vegyipar sajátos problémáit, amelyben igen nagy szerepet játszanak a specialitások. Ezeket nem nagy tömegben, de igen nagy választékban állítják elő és sokszor egy berendezésben, váltakozva többféle terméket kell gyártani. Ez speciális követelményeket támaszt az automatizálás vonatkozásában. A fejlődés során az első lépés a szakaszos berendezésekben lejátszódó folyamatok egyes paramétereinek szabályozása (pl. a hőmérséklet állandó értéken tartása); ekkor még egy sor műveletet (pl. betöltés, adagolás, leürítés, felfűtés, lehűtés, a folyamat menetközbeni irányítása az idő és a változók értéke függvényében stb.) a kezelő végez. A következő lépés az említett szabályozók fölé rendelt *vezérlés*, amelynek feladata tehát az idő függvényében végzendő műveletek irányítása, az alapjelek állítása (program), a folyamat állapotáról visszajelentett ellenőrző jelek alapján a szükséges lépések irányítása, (a további program módosítása, kiegészítő, helyesbítő segédprogramok), vagyis logikai feladatok megoldásáról, különböző események kombinációjától függő parancsok adásáról van szó.

A megoldandó feladatok bonyolultságára jellemző *V. Wohler (Sandoz)* adata, amely szerint gyárukban a termékek száma 2000, amelyeket sokkal kisebb számú berendezésben állítanak elő. Ennek következtében olyan rugalmas vezérlő rendszereket kell alkalmazni, amelyek lehetővé teszik egyazon berendezésben különböző gyártási folyamatok irányítását.

Vezérlőberendezések

Az automatikus vezérlés ma ismert legmagasabb színvonalú megoldása a számítógépes vezérlés. Eddig azonban gyáraik általában nem mentek el, hanem viszonylag egyszerű logikai elemekből felépíthető vezérlő berendezéseket alkalmaztak. Az alapelem olyan kapcsoló, amely valamely bemenőjel hatására jelterjedési utat (pl. áramkört) nyit vagy zár.

A vezérlés klasszikus kapcsoló eleme az elektromechanikus *relé;* ennél azonban korszerűbb elemek állnak rendelkezésre.



5. ábra. ÉS-kapcsolás diódákkal

Így a *pneumatikus kapcsolók* általában könnyen kezelhetők, karbantarthatók, javíthatók stb. A kiállításon pl. látható volt a *Samsomatic* márkájú *pneumatikus mikrokapcsoló*, amely kis méretei miatt is előnyös, könnyen szerelhető (dugaszolható), a vezérléshez szükséges logikai kapcsolatok előállítására, a programok egyszerű változtatására alkalmas. E kapcsoló mozgó alkatrészeket tartalmaz (membránnal vezérelt háromutas szelep), de *A. Frank (Hoffmann — La Roche)* előadásában már a mozgó alkatrészeket nem tartalmazó *fluidelemes pneumatikus kapcsolók* alkalmazásáról is beszámolt, amelyeket „pneumatikus bütykös tengelyek"-nek nevezett. Ezek gyorsabbak, megbízhatóbbak, mint a mozgó alkatrészeket tartalmazó kapcsolók.

A korszerű logikai elemek sorában erősen elterjedőben vannak a *félvezetőket* (tranzisztorokat, diódákat) tartalmazó elemek. Ezekben nincsenek mozgó alkatrészek, villamos érintkezők, kapcsolási sebességük, üzembiztonságuk, élettartamuk igen nagy. Az üzembiztonság különösen fontos, amikor igen sok logikai elemből felépített programokkal vezérelnek kényes folyamatokat.

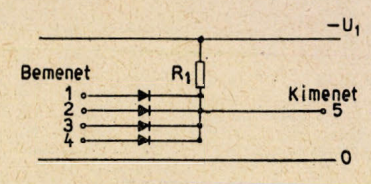
A félvezetős kapcsoló elemek működése két *egyszerű logikai egységen* mutatható be.

1. ÉS-kapcsolás (5. ábra). Feltételezzük: egy áramkör zárásához az szükséges, hogy az *5* kimeneten $-U_1$ V feszültség jelentkezzék. Ez abban az esetben következik be, ha az *1*, *2*, *3*, *4* bemenetek mind $-U_1$ V feszültségen vannak. Ha csak egy van ezek közül 0 potenciálon, akkor a megfelelő dióda vezet, az R_1 ellenállás mentén feszültségesés lép fel és az *5* kimeneten 0 V a feszültség.

2. VAGY-kapcsolás (6. ábra). Ha az *1*, *2*, *3*, *4* bemenetek közül valamelyik $-U_1$ V feszültségen van, a megfelelő dióda vezet és az *5* kimeneten $-U_1$ V jelentkezik. Ha az összes bemenet 0 V feszültségen van, az *5* kimeneten 0 V feszültség van.

Látható, hogy a logikai elem meghatározott jelkombinációk hatására zár vagy nyit.

Sprecher & Schuh logikai egysége egy 5 ÉS- és 3 VAGY kombinációt biztosító diódarendszerből (gatterből) és egy tranzisztoros erősítőből áll, direkt és inverz kimenettel. Az egység nyomtatott áramkörű és gyakorlatilag minden szóba jövő logikai kapcsolásra alkalmas: minden szükséges vezeték nyomtatott és a felesleges vezetékeket egyszerűen az alaplap átfúrásával meg lehet szakítani (az egyébként szokásos átkötés helyett).



6. ábra. VAGY-kapcsolás diódákkal

Ezekből az egységekből állítható össze a vezérlő program (ehhez még néhány, itt nem ismertetett, további építőelem is szükséges).

Fontos még a *vezérlő program gyors és egyszerű átalakítása* (erről röviden szó volt a pneumatikus mikrokapcsolónál is), mert az említett szakaszos vegyi üzemekben a gyártási feladat gyakran változik.

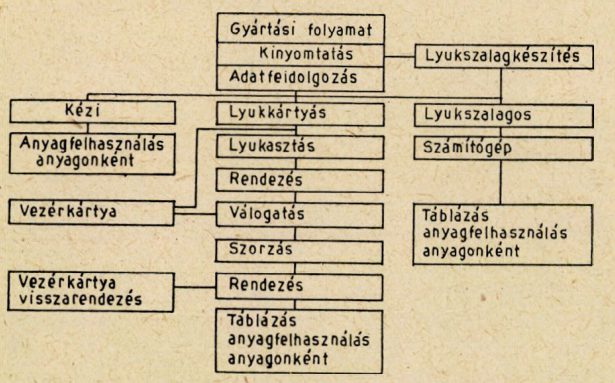
Kezdetben a vezérlésre fix programokat alkalmaztak — ezek nem biztosították a szükséges rugalmasságot. A Sprecher & Schuh által bemutatott rendszer jó példa a korszerű (és több előadásban is ismertetett) rugalmas vezérlésre. Ez esetben keresztsínes elosztót alkalmaznak (ez egy egymásra derékszögben fektetett sínek hálózata, keresztsínes mátrixnak is nevezik), amelyre a logikai elemek egyszerű dugaszolással a segédtáblázatokon megtervezett programnak megfelelő elosztásban felszerelhetők és közöttük a szükséges kapcsolatok létesíthetők. Tulajdonképpen dugaszolható elemekből mátrixokat állítanak össze. Ily módon a program a termelési folyamatnak megfelelően gyorsan át is alakítható.

Az *elektronikus vezérlés beruházási költségei lényegesen magasabbak*, mint az elektromechanikusé, előbbiének kedvező esetben 120, a legkedvezőtlenebb esetben 500%-a. Jellemző adat még a következő: egy teljesen elektronikusan vezérelt csomagszállító berendezés vezérlő rendszeréhez 10 000 tranzisztor, 17 000 dióda és 40 000 egyéb elektronikus elem volt szükséges. Világos, hogy az elemek üzembiztonságának döntő a jelentősége ilyen esetben!

A. Frank előadásában közölte, hogy egy szabályozási körökkel ellátott berendezés fölé rendelt vezérlő rendszer ára úgy viszonylik az eredeti automatikáéhoz, mint hét az egyhez. *Wohler* szerint egy keresztsínes elosztóval kialakított programozás költségei elérik a beruházási költségek 20—25 százalékát.

A magasfokú automatizálás költséges volta miatt érdekes volt megismerni néhány állásfoglalást a *gazdaságosságról*. Általában az előadásokon érdeklődés volt a gazdaságosság kérdése iránt, de meghatározott adatokat nemigen tudtak adni. *R. Hinderling (Hoffmann — La Roche)* előadásában le is szögezte: más iparágaktól eltérően az automatizálásnak a vegyiparban *nem a rentabilitás növelése a primer feladata*, hanem a termelés maximális biztonsága. A biztonság kétféleképpen értendő: a termelés lebonyolításának a biztonsága és a balesetvédelem. Természetesen ennek van közvetve gazdasági hatása. Az automatizálás szükségességét még azzal is indokolták, hogy Svájcban nagy a gyengébb kvalifikációjú idegen munkások száma. Viszont különösen a többcélú, szakaszos berendezéseknél a kezelő személyzet igénybevétele igen nagy és ezért célszerű egyes műveletek automatizálását megvalósítani.

A szilárd, poralakú anyagok keverésének a vegyipar számos területén van jelentősége. Ez rendszerint munkaigényes, úgyhogy automatizálása fontos. A *Werkzeugmaschinenfabrik Oerlikon Bührle & Co. programvezérlő rendszert* mutatott be, amely keverőüzemek teljes gyártási folyamatának auto-



7. ábra. Az Oerlikon-féle programvezérléses keverőüzemhez csatlakozó adatfeldolgozás tömbvázlata

matikus irányítására alkalmas. A vezérlés *lyukkártyákkal* történik, ezekbe van belyukasztva a receptúra és a gyártási utasítás.

A berendezés központi része a vezénylő pult, amelyen folyamatábra és az ehhez kapcsolódó kezelő- és jelzőszervek vannak elhelyezve. A parancsadó szerv lyukkártya. Ez vezérli a rályukasztott recept megvalósításához szükséges gyártási folyamatot a nyersanyagok kimérésétől a késztermék az adagoló berendezésbe való betöltéséig. A vezérlés nagy munkaerőmegtakarítást, pontos, tiszta munkát és ellenőrzést tesz lehetővé. Kis üzemek számára is készítenek vezérlő berendezést, maximálisan 20 komponensből álló termékek előállítására.

Különösen nagy választék esetén fontos a gyártási adatok gépi feldolgozása. Első lépésként csatlakozó *kinyomó* berendezés kiadja az egymásután legyártott tételek táblázatát, a kinyomóból kilépő végtelenített papíron. Ezen a tételt ötjegyű kódszám reprezentálja. A kódszám összetétele: az első számjegy a feldolgozás módját — kézi vagy automatikus — a második számjegy a késztermék további sorsát — tárolás vagy továbbfeldolgozás — az utolsó három számjegy a receptet jelenti. Ezenkívül felkerül a jegyzékre a gyártás ideje és a tétel súlya.

Ez önmagában jelentős ellenőrzési lehetőséget biztosít, de világos, hogy további adatfeldogozásra van szükség. További lépés pl. az *anyagfelhasználás* folyamatos kimutatása nyersanyagonként. Leglassabb módszer a kézi feldolgozás. Lyukkártyás feldolgozásban szükség van minden recepthez előkészített lyukkártyára (vezérkártyára), amelybe belyukasztották a recept számát, az anyagféleségeket és a mennyiségeket, továbbá szükség van gépekre a lyukasztáshoz, a rendezéshez, a válogatáshoz, a szorzáshoz és a táblázáshoz és az ellenőrzéshez. A feldolgozás menete röviden a következő: a kinyomó adatait lyukkártyákra viszik, ezeket rendezik, a vezérkártyákkal összeválogatják, ezután szorzás és rendezés következik, majd az anyagfelhasználás táblázata készül el. Lyukszalagos feldolgozáshoz periferiális gép és hozzátartozó szalaglyukasztó kell. A periferiális gép a tételek adatait kiírja és lyukszalagra viszi, a továbbfeldolgozás történhet elektronikus számítógépen (ha rendelkezésre áll). A számítógépben tárolnak a receptek adatai. Az adatfeldolgozás tömbvázlata a 7. ábrán látható. A leírt adatfelgozás az egész vállalatot átfogó adatfeldogozó rendszer (*integrált* adatfeldolgozás) része lehet.

Érdekes problémát ismertetett *E. Schär (Ciba): porlasztó szárító automatizálását*, amelynél az indítási fázist is automatizálni kellett. Ennél a szárító torony felső végén három porlasztó fúvókán lép be az oldat a függőlegesen lefelé áramló forró levegőbe. A rendelkezésre álló irányítás-technikai paraméterek: a betáplált levegő hőmérséklete, a kilépő levegő hőmérséklete, a belépő oldat mennyisége (ami viszont az oldat nyomásától és a porlasztó fúvókák keresztmetszetétől függ).

A legproblematikusabb — különösen az indítási fázis alatt — a kilépő levegő hőmérsékletének a szabályozása (amely pedig a folyamat lefolyására legjellemzőbb). A kilépő levegő hőmérsékletét a beporlasztott oldat mennyisége és természetesen a belépő levegő hőmérséklete is befolyásolja. Ezen szabályozási szakasz átmeneti függvénye a következőképpen alakul: kb. 1 perc holtidő után a kilépő hőmérséklete hirtelen felugrik egy bizonyos értékre, majd a torony falának befolyására lassan, aszimptotikusan éri el a végső értékét. Megnehezíti még a helyzetet az, hogy a porlasztó fúvókák bekapcsolása után belépő zavarójel lengésbe hozza a rendszert. A lengést minimumra sikerült szorítani egyrészt a fúvókák lépcsőzetes indítása útján, másrészt a fúvókák nyomásának szabályozása útján a bekapcsolás fázisa alatt.

Az automatizálás tervezése és bevezetése

A vegyésztalálkozó megbeszélésein foglalkoztak az *automatizálás tervezésének és bevezetésének lépcsőivel.*

B. Knechtle (Hoffmann — La Roche) az automatizálás megvalósításának gyakorlati tapasztalatairól számolt be, különös tekintettel a kémiai technológus és az automatika szakember közötti együttműködésre. Fontos eszköznek tekinti a vegyész követelményeinek és tapasztalatainak, valamint az automatika szakemberek megoldási lehetőségeinek az összhangba hozását, illetve kölcsönös megértését. Tapasztalata szerint ezeket célszerű összefoglalni közös előiratban, amely az összes feladatokat rögzíti. Ez egyrészt alapként szolgál az automatika szakember munkájához, másrészt lehetőséget nyújt a vegyésznek arra, hogy betekintést nyerjen az automatikák működésébe. Ezen előirat elkészítése történhet több lépcsőben is, mert a problémák kölcsönös megértése folyamán mindkét rész módosításokat vezethet keresztül. Az információknak az előiratban való rögzítésmódja tekintetében célszerű megfelelő hajlékonyságot tanúsítani. Ez azt jelenti, hogy a folyamatok és tevékenységek ábrázolásához e célszerűség figyelembevételével lehet táblázatokat, folyamatábrákat, képleteket, de szöveges leírást is alkalmazni. Természetesen az ábrázolás módja is fejlődik az előírt fokozatos kialakítása során.

Jelentős volt *Prof. Dr. P. Profosnak*, a *Schweizerische Gesellschaft für Automatik* elnökének az elő-

adása a logikai kapcsolások alapjairól, ezek elemeiről.

Egy magyar beszámoló is elhangzott. *Dr. Braun T.* docens (ELTE) előadásának témája: „Elemzés radioaktív reagensekkel és a radiometriás titrálások".

Az előadások szövegét a résztvevők nem kapták meg (csak igen rövid összefoglalókat); a teljes szövegeket közölni fogják az NT Neue Technik, Ausgabe A, valamint a CHIMIA című svájci folyóiratokban.

РЕЗЮМЕ

Статья дает отчет о выставке ИЛМАК 1966 и засецании химиков в Базеле. После краткого обзора детально изложены некоторые особенно интересные новые темы в области приборотехники и автоматизации. В последней области подчеркнуты управляющие системы из логических элементов, которые имеют большое значение в химической промышленности. Из докладов выделяются те, которые дают отчет о реализации автоматизации на практике.

SUMMARY

The paper reports on the ILMAC-Exhibition, 1966. Basle, and the Chemical Convention held in connection with it. It reviews the event, and gives more detailed descriptions of several interesting novel subjects in the field of instrumentation and automation in chemical industry. In the latter field it highlights flexible logic control systems which are of great importance in chemical industry. Among the papers delivered those giving account of practical problems of automation are of special interest.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTIKUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

Félmechanikus módszerek alkalmazása a kémiai-biológiai szakirodalom dokumentálására

KOVATSITS MÁTÉ*

A szakirodalom rohamos növekedése annyi adat nyilvántartását teszi szükségessé, hogy ezeket még a legszűkebb területen belül is nehéz egyénileg kezelni. E nehézségek megkönnyítésére, melyek főként az egyes témakörök irodalmának összeállításakor jelentkeznek, bibliográfiák, referáló folyóiratok és egyéb kiadványok állnak ugyan rendelkezésünkre, de ezek sem pótolhatják a legújabb, a referálás és szerkesztés átfutási ideje miatt még meg nem jelent napi irodalom áttekintését. A referáló folyóiratokban közölt adatok aktualitása tovább csökken az indexek késedelmes megjelenése miatt. Tovább nehezíti e kiadványok használhatóságát a címszó, rendszer. A címszavak megállapítása mind a referáló, mind az olvasó (visszakereső) egyéni szakmai meglátásaitól függ, a címszavak értelme nyelvenként változhat és megállapításuk elmarad a fejlődés ütemétől.

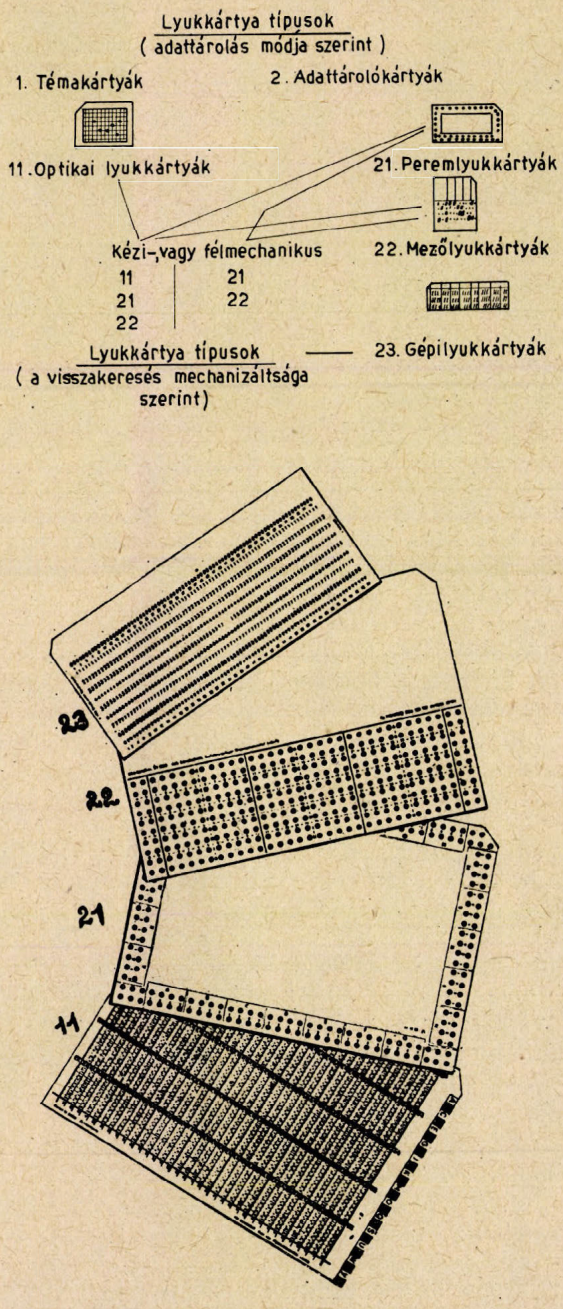
Már régebben felmerült a szakemberekben az igény olyan dokumentációs rendszer kiépítésére, amely a szakirodalmat minél tökéletesebben, lehetőleg tárgyi adatok formájában tartalmazza, hogy ezáltal lehetővé váljék a tárolt adatok gyors, esetleg gépi visszakeresése. Az objektív jelölési módot leginkább a kémiai szakirodalom teszi lehetővé a képletírással és az egységes nomenklatúrával, és talán ez az oka annak is, hogy a könyveléstechnika gépi segédeszközeit és újabban a legkorszerűbb számológépeket is először a kémiai dokumentációban alkalmazták sikerrel [1].

Közleményemben nem célom a kémaiai dokumentáció elméletéről és módszereiről átfogó ismertetést adni, vagy ezeket bírálni, hanem csupán a Kőbányai Gyógyszerárugyárban egyes tématerületek irodalmának feldolgozására alkalmazott dokumentációs módszerek kidolgozását, felépítését és a velük szerzett tapasztalatokat kívánom ismertetni, hogy megkönnyítsem a hasonló probléma elé kerülő szakemberek munkáját.

A „lyukkártya dokumentáció" rövid ismertetése

A lyukkártya dokumentáció speciális adattárolási módszer, melyben a dokumentálandó irodalmi adatokat, a „kulcs" vagy „kód" segítségével lyukasztásos jelölési rendszerré alakítva, az ún. *lyukkártyákra* visszük fel. Ez a jelrendszer egyúttal a visszakeresés alapja is. A gyakorlatban több típusú lyukkártya terjedt el (1. ábra). Az egyes típusok az adattárolás módjába, a technikai kivitelben és a visszakeresési módszerekben térnek el egymástól.

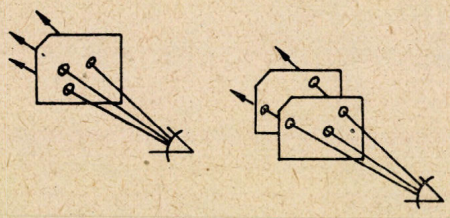
Ha a lyukkártya-típusokat az adattárolás módja szerint vizsgáljuk, megkülönböztethetünk téma- és adatkártyákat.



1. ábra. A lyukkártyák felosztása

A *témakártyák* (1. ábra: *11* optikai kártyák) *egy témakör* irodalmát egy kártyára gyűjtik. Az irodalmi utalásokat, kivonatokat külön kartonokon sorszámozva tárolják megjelölve azokon a vonatkozó témakört vagy témaköröket (szempontokat). Valamennyi témakör részére egy optikai kártyát készítünk, amelyen koordináta rendszer segítségével, számokkal jelölik az irodalmi utalás sorszámai alapján a vonatkozó irodalmat. Ha az irodalmi uta-

* Nehézipari Minisztérium Műszaki Dokumentációs és Fordító Irodája és Kőbányai Gyógyszerárugyár.



2. ábra. Visszakeresés optikai lyukkártyákkal

lás több szempontnak is megfelel, akkor a sorszám a megfelelő szempontokat gyűjtő optikai lyukkártyán szerepel. A válogatás a kártyák átnézésével történik.

A keresendő szempontnak megfelelő kártya átnézésekor a lyukakból leolvasható azon irodalmi adatok sorszáma, melyekben a keresett szempontra utalást találhatunk. Kereshetünk egyszerre több szempont szerint is, több kártya egymásra fektetésével, mert csak akkor fogunk az összefogott átnézőlapokon átlátni, ha van olyan irodalmi adat, amelyik minden keresett szempontnak megfelel, vagyis ahol a lyukak egybeesnek (2. ábra).

A témakártyák használata célszerű kisvolumenű dokumentációk készítésére; de igen jól alkalmazhatók nagyszámú (több ezer) irodalmi adat feldolgozására is, ha az egy adathoz rendelhető szempontok száma kevés (optimálisan 3—10). A már folyamatban levő dokumentációba újabb szempontok bármikor beépíthetők és ezért felfutó, fejlődésben levő témák feldolgozására, vagy kulcsok kísérleti kipróbálására is alkalmas. Kezelése könnyen elsajátítható, különösebb adminisztrációs munkát nem igényel, és a szükséges technikai segédeszközök (lyukkártyák) akár házilag is elkészíthetők.

Az adatkártyákon (1. ábra: *21, 22, 23*) *minden egyes adatnak* egy-egy kártya felel meg, tehát egy szempont irodalma csak több kártyáról gyűjthető össze. Az adatkártyák közül (1. ábra: *21*) a peremlyukkártyákon a kártya széle egy vagy több sorban lyukasztva van, a mezőlyukkártyákon (1. ábra: *22*) a lyukak a kártya belsejében vannak elhelyezve. A gépi lyukkártyákon (1. ábra: *23*) a lyukakat maga a gép lyukasztja a megadott utasítás szerint.

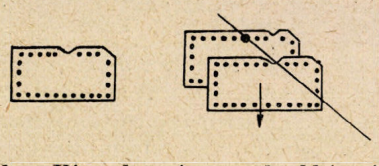
Az adattároló kártyákon két jelölési módot különböztetünk meg:

1. A lyukak jelölhetnek közvetlenül szempontokat: *direkt jelölés.*

2. A lyukakhoz csak számokat, vagy betűket rendelünk, jelentésüket a kulcsa adja meg: *indirekt jelölés.*

Adott kártyán indirekt módszerrel több szempont jelölhető, de kezelése bonyolultabb.

A jelölés előrelyukasztott kártyákon a lyukak egy, vagy többsoros kivágásával, ill. gépi lyukkártyákon magával a lyukasztással történik. Válogatáskor a keresendő szempontnak megfelelő helyre beszúrt tűről a kivágott kártyák lesenek (3. ábra)



3. ábra. Visszakeresés peremlyukkártyákkal

Adattároló kártyákat használunk nagy (több 10 000) adathalmaz sok (több 100) szempont szerinti dokumentálására. Hátrány a kártyatípusnak, hogy alkalmazása és felépítése bizonyos gyakorlatot kíván, nagyobb anyagi befektetést igényel, továbbá, hogy a folyamatban levő dokumentáción már nehéz változtatni.

Az elkészített dokumentációból az anyagot ún. *visszakereséssel* lehet kiválogatni. Ezt végezhetjük kézzel (optikai kártyák, peremlyukkártyák és mezőlyukkártyák; 2. és 3. ábra), egyszerűbb gépekkel félmechanikusan (peremlyukkártyák és mezőlyukkártyák), és alkalmazhatjuk a teljes gépi feldolgozást (gépi lyukkártyák). A gépi lyukkártya alkalmazása nem mindig racionális. A kézi vagy félmechanikus válogatású rendszerek a legtöbb esetben minden igényt kielégítenek. Adott téma feldoltozására alkalmas kártyatípust mindig a téma várható nagysága, a szempontok és a gyűjtendő adatok száma és a kihasználhatósága határozza meg. Külön ki kell emelnem, hogy folyamatban levő dokumentációnál az áttérés az egyik kártyatípusról a másikra a jelölések különbözősége miatt az addig gyűjtött adatok elvesztését jelentheti.

A kulcs készítése

Amint az eddig elmondottakból kitűnik, a jó lyukkártya-dokumentáció alapja a használható kulcs (kód) összeállítása.

Kulcsnak nevezzük azon szempontok összességét, amelyek alapján az adatok rögzítését, vagyis a kártyákon való jelölését és az elraktározott adatok visszakeresését végzik. A kulcskészítés három lépésben történik:

1. A témakörben jártas szakember összeállítja a szakmai szempontokat.

2. A dokumentációs szakember ezeket a megfelelő kártyatípushoz adaptálja. A jelölési rendszert kidolgozza.

3. A kulcsot kipróbálják és a szükséges javításokat elvégzik.

Egyszerűbb kulcsok készítését a szakember maga is elvégezheti, de komoly dokumentációk összeállítása csak a technikai és dokumentációs szakemberek összmunkájának lehet eredménye.

Használható, jó kulcs készítéséhez nehéz minden témára érvényes ötletet adni. Tapasztalataim szerint törekedni kell arra, hogy:

1. A jelölendő szempontok objektívek legyenek, amin azt értem, hogy azoknak a referálandó irodalomhoz való rendelését a referáló egyéni szakmai beállítottsága ne befolyásolhassa. Hőmérsékleti adatok regisztrálásánál helytelen pl. a „hidegen", „melegen" vagy „szobahőmérsékleten" szempontok felvétele. Helyes a konkrét hőmérséklethatárok megjelölése.

2. A szempontok hűen tükrözzék a téma speciális vonatkozásait. Célszerűtlen például elméleti szerveskémiai kéréseket beépíteni preparatív jellegű szerveskémiai dokumentációba.

3. A szempontok kiválasztásakor tekintettel kell lennünk mind a jelölésre, mind a visszakere-

sésre. Nem helyes pl. a fenti dokumentációba az olvadáspont rögzítése, ha annak alapján sohasem keresünk vissza, bármennyire objektív is ez az adat.

4. A szempontokat úgy válasszuk meg, hogy sem túl sok, sem túl kevés adatot ne jelöljenek. A túl részletes felbontás a szempontok számát szükségtelenül növeli, ami a kulcs kezelését nehézzé teszi, a túl nagy fogalomkört magukba foglaló szempontok viszont a visszakeresésnél sok felesleges adatot is előhoznak.

Az optimális körülményeket csak a téma szakirodalmának tökéletes ismeretében és a próbadokumentáció eredményei alapján lehet megállapítani.

Példák a lyukkártya dokumentáció készítésére és használatára

Az ismertetett módszereket egyszerűbb témakör optikai lyukkártyákon való feldolgozásának, ill. viszonylag nagyvolumenű peremlyukkártya dokumentáció készítésének példáján kívánom ismertetni.

Az első esetben feladatom egy több fázisból álló gyártástechnológia irodalmának gyűjtése és rendszerezése volt. A várható irodalom nagysága (néhány száz adat) és a szempontok száma (20—30 szempont) alapján az optikai lyukkártyák használata látszott célszerűnek. Mivel az országban optikai lyukkártya nem volt beszerezhető, rotaprint eljárással a 4. ábra szerinti lyukkártyákat készítettem; ezeken 1199 irodalmi adat rögzítése lehetséges. A témakör irodalmát olvasási sorrendben számozva alapkartonokon gyűjtöttem, megjelölve a cikk mondanivalóját és az érdekes adatokat (5. ábra).

Már az irodalom gyűjtése közben kialakultak a rögzítendő szempontok: a *gyártási folyamat egyes lépései, analóg előállítási módszerek, a problematikus lépés* (karbonsavészterek redukciója alkoholokká) *a részletes irodalma, analitikai módszerei*, a *végtermék farmakológiai sajátságai* stb. Ezek alapján összeállítottam a kulcsot (6. ábra). A kulcs ismeretében az összegyűjtött irodalmat felírtam a kartonokra a kulcsnak megfelelő vonatkozási számot, ill. számokat (7. ábra).

Ezután minden szempont számára optikai lyukkártyát készítettem, ezekre bejelöltem azoknak az alapkartonoknak a számát, melyek az illető szempontoknak megfelelő irodalmi utalást tartalmazták. A munkának ebben a fázisában az optikai kártyák lyukasztása előtt lehetőségünk van a szempontok korrekciójára (a kulcs kipróbálására). Az optikai lyukkártyák egymás mellé fektetésekor kiderül, hogy melyik szempontokhoz tartozik túl sok, és melyikhez kevés adat, melyik szempont általánosabb, melyik speciálisabb a szükségesnél. Ha a kulcson nem kívánunk változtatni, akkor a lyukkártyákat kézi lyukasztóval (hosszabbított szárú kalauzlyukasztó), vagy bőrlyukasztóval a bejelölések helyén kilyukasztjuk.

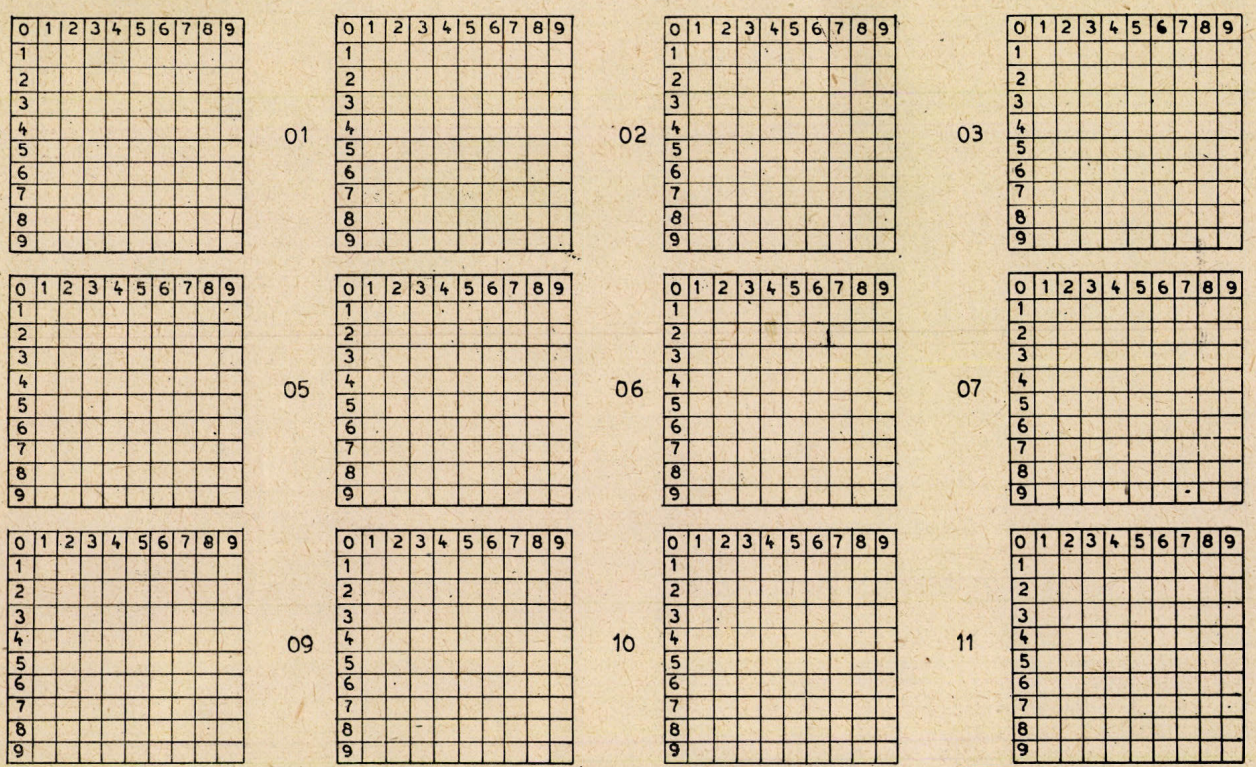
A dokumentációhoz szükséges kartonok közül az alapkarton lehet egyszerű könyvtári karton vagy bármely más méretű karton, esetleg füzet is.

A folyamatos irodalmat újabb alapkartonok felfektetésével, és azoknak a megfelelő szempontokat tartalmazó optikai lyukkártyákon való bejelölésével lehet gyűjteni. Ha a munka folyamán újabb szempont beiktatása szükséges, ez újabb lyukkártya besorolásával könnyen megoldható. A fent említett terjedelmű anyag összeállítására és kezelésére külön munkaerő nem volt szükséges. Az alapkartonokat az irodalom olvasásakor folyamatosan készítettem. A lyukkártyák bejelölése és lyukasztása pár órai munkával megoldható volt.

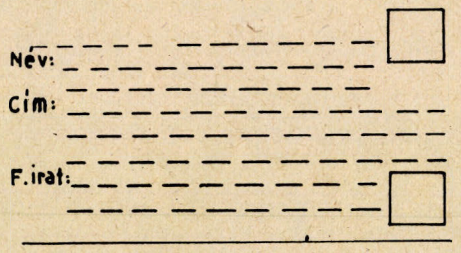
Az optikai lyukkártyákon alapuló dokumentáció egyszerűsége, olcsósága és könnyű kezelhetősége miatt könnyen megtanulható és összeállítható. Folyamatos vezetése sem kíván sok munkát.

Igen jól alkalmazható kisvolumenű dokumentációk összeállítására és a lyukkártya dokumentációk készítésének — a kulcs készítésének — megtanulására. Hátránya az ilyen dokumentációnak, hogy egy alapkarton elvesztése, vagy nem megfelelő helyre való visszatétele a dokumentáció használhatóságát csökkenti.

Második esetben a szteroid vegyületek irodalmának feldolgozásához készítettem dokumentációt, mely az irodalomban közölt vegyületeket kémiai szerkezetük, biológiai hatásuk alapján folyamatosan regisztrálja. Figyelembe véve a téma várható nagyságát — tíz-tizenkétezer vegyület évente — és a jelölendő szempontok nagy



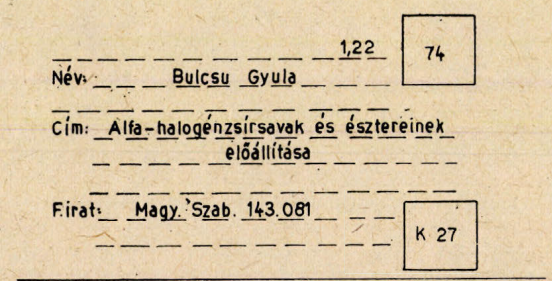
4. ábra. Saját optikai lyukkártya, eredeti



5. ábra. Alapkarton

1. Brómizokapronsavészter
7. p-nitrobenzoesavészter
18. Észter alkohol redukció, katalitikus
19. " " " alkáli fém
20. " " " fémhidridek
22. Szabadalmak
25. Analitikai adatok

6. ábra. Kulcs kivonat



7. ábra. Kitöltött alapkarton

számát, valamint a lyukkártyák beszerzésének hazai lehetőségeit, a peremlyukkártyák alkalmazása látszott célszerűnek.

Első lépésként elkészítettem a kulcstervezetet. A jelölés alapja a vegyület kémiai szerkezete, melyet az elfogadott szteroid nomenklatúra segítségével fordítottam a dokumentáció nyelvére. A kulcs A-csoportja ábrázolja a szteránváz szénatomjait 1—29-ig; itt jelöltem meg azokat a szénatomokat, melyeken kettőskötés vagy szubsztitúció van. A B-csoportban jelöltem a „maximális szénatom számot", a C-csoportban a farmakológiai hatást. A D-csoport jelöli a szubsztituensek minőségét, melyek helyét a vázon az A-csoport már megadta. A vegyületet közlő cikk általános mondanivalóját (pl. analitikai, technológiai, klinikai stb. közlemény) az E-csoportban rögzítettem (8. ábra).

Kísérletképpen elkészítettem ezer vegyület próbadokumentációját úgy, hogy az adatokat optikai lyukkártyákon rögzítettem. Kísérletem célja a jelölési mód használhatóságának ellenőrzése volt. A próbaválogatások alapján megállapítottam, hogy az alapelképzelés helyes, de a kulcson kisebb változtatások szükségesek. Nem elegendő az A-csoportban csak a szubsztituens helyét megadni, hanem az átfedések elkerülésére szükséges a szubsztituensek minőségét is — egyelőre csak általánosabb felosztással — meghatározni. Ezért e csoportban négyféle jelölési lehetőséget iktattam be: a kettőskötést, az oxigén, a vegyes és a széntartalmú szubsztitúció jelölését.

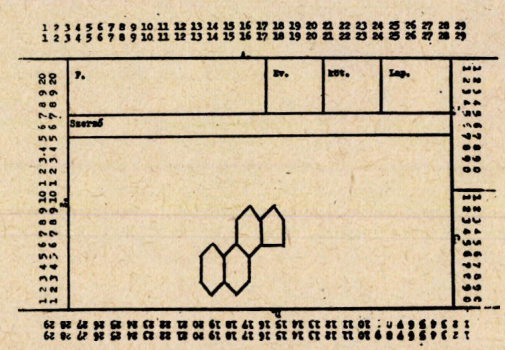
A B-csoportban a kémiai szerkezetre nem jellemző szénatomszám jelölése helyett a normál váz- és oldalláncípusok jelölését vezettem be. A lyukkártya alsó hosszú oldalát három részre osztottam (oxigén, vegyes és széntartalmú szubsztituensek) és ezekkel az A-csoportban már megjelölt szubsztituenseket konkrét formában tüntettem fel.

A régi rendszerünkben a lyukkártya negyedik, rövid oldalán levő E-csoportot megszüntettem és helyette három újat: D, E és F-csoportot építettem be. A D-csoport tartalmazza a vegyülettel kapcsolatos általános és farmakológiai szempontokat, az E-csoport a dokumentált vegyület előállítására szolgáló kémiai reakciót, míg az F-csoport a szabadalmak jelölésére szolgál (9. ábra).

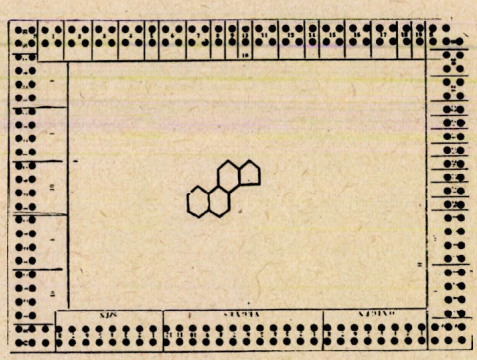
A lyukak egy része közvetlenül jelöl szempontokat (A-csoport), más részével csak számokat jelöltem (indirekt jelölés), amelyekhez azonban meghatározott szempontok tartoznak (B, D, F-csoportok). A számok jelölésére ismert speciális technikát alkalmaztam. Mint látható pl. a B-csoport két részből áll, az egyiket 1-gyel, a másikat 10-zel jelöltem.

Minden részben 4 lyukpár van 1, 2, 4, 7 számokkal jelölve. E technika szerint az olyan számokat, melyek a lyukkártyán szerepelnek (pl. 11) mély lyukasztással, míg azokat, amelyek nem szerepelnek két szám összegeként (pl. $6 = 2 + 4$) egysoros lyukasztással jelöljük. Ily módon 8 lyukpárral száz számot, illetőleg szempontot tudunk jelölni (10. ábra).

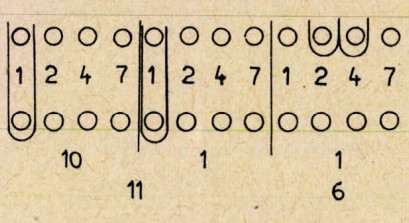
A jobb válogatás érdekében segédlyukakat is alkalmaztam, főként akkor, ha egysoros lyukasztások is szerepelnek. Erre azért volt szükség, mert olyan szempon-



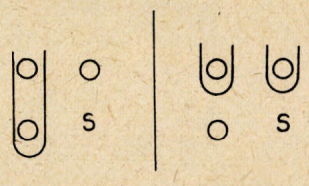
8. ábra. Régi beosztású lyukkártya



9. ábra. Új beosztású lyukkártya



10. ábra. Számok jelölése



11. ábra. A segédlyuk használata

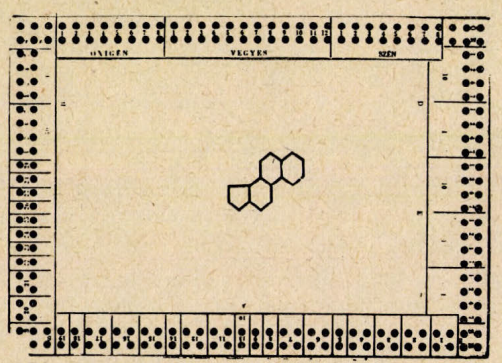
tok keresésénél, ahol csak egysoros lyukasztást alkalmaztam, az azonos helyen levő kétsoros lyukasztással megjelölt szempont is kiesett (fordítva nem !). Ha ellenben az egysoros jelöléssel együtt egy segédlyukat is jelölünk, ill. kilyukasztunk, akkor a kétsoros jelölést tartalmazó kártya fennakad a válogatásnál (11. ábra).

A dokumentáció készítése

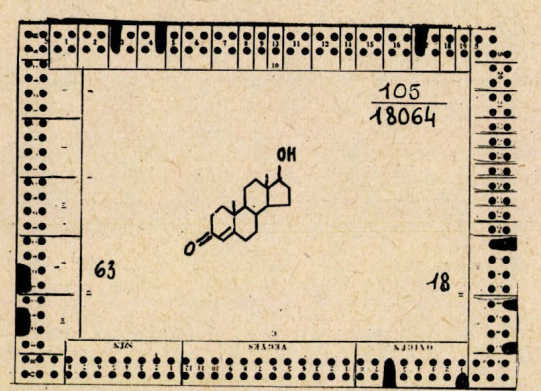
A szteroidok kémiájával foglalkozó és a dokumentációra vállalkozó szakemberek között munkahelyi és munkaköri adottságok szerint felosztottam a folyóiratokat és a szabadalmakat. A dokumentáló a cikkekből a vegyületeket, bizonyos válogatások alapján ún. dokumentálólapra viszi, ami annyit jelent, hogy felírja a képletet, a cikk alapján megállapítja az egyéb szempontokat (biológiai hatás, előállítási reakció stb.), majd ezek szerint elvégzi a szükséges bejelöléseket a kivágandó lyukak bekarikázásával (12. ábra).

Számmal jelölt szempontok jelölésénél a megfelelő csoporthoz az illető számot is beírja. A lapot kézjegyével látja el, majd az egy cikkhez tartozó dokumentálólapokat összefűzve és az irodalmi utalást megadva elküldi a másolóhelyre. Itt a dokumentálólapokról elkészítik a megfelelő számú másolatot, a kártyákat ellátják az ún. cikkszámmal és számozással, majd a dokumentálólapokat a lemásolt kartonokkal együtt kiadják revízióra és lyukasztásra (13. ábra). A sorszám csak a munka ellenőrzésére szolgál, viszont a kártyákról a vonatkozó irodalmat a cikkszám alapján tudjuk megtalálni, mivel nehéz lenne az irodalmi utalást minden egyes kartontra rávezetni.

A cikkszámokat külön kiadványban foglaljuk össze, ez a „Szteroid irodalom". A revizióra kiadott



12. ábra. Dokumentáló lapok



13. ábra. Kitöltött lyukkártya

kártyákat szakmai (helyes jelölés) és másolási szempontból átnézik, majd kilyukasztják. Azután ezek visszakerülnek az adminisztrációba, ahonnan a kártyákat a „Szteroid irodalommal" együtt szétküldik, míg az eredeti dokumentálólapokat sorszám szerint elrakják. Ezekről bármikor készíthetők másolatok.

Technikai segédeszközök

A nálunk kapható NDK gyártmányú lyukkártyák minősége kielégítő. Beszerezhetők: Papíripari Vállalat, Műszaki Papír Osztály. A lyukasztott kartonokat a megvelelő óvatossággal kell kezelni, mert a lyukasztásokkal meggyöngített kártyák könnyen szakadnak.

A kártyák lyukasztása az említett cégnél beszerezhető kézi lyukasztókkal történik, amelyek több példány együttes lyukasztására is alkalmasak.

Az optikai kártyák válogatásához segédeszköz nem szükséges. Egyéb lyukkártyák válogatása egyszerűbb esetekben tűkkel, vagy több szempont együttes keresése esetén válogató géppel történik.

A válogatáshoz szükséges eszközök beszerezhetők: MIGÉRT, Irodagép Mintaterem.

A kártyák tárolását zárt helyen kisebb kötegekben oldjuk meg (4—400 db). Ezzel a válogatást gyorsíthatjuk.

A lyukkártyadokumentációk előnye és hasznossága

Ez a fajta dokumentációs munka véleményem és tapasztalatom szerint a dokumentálót az irodalomnak olyan újtípusú olvasására készteti, amely nemcsak a pillanatnyilag, vagy a közeljövőben érdekes szakterületet érintő irodalom feldolgozásából áll, hanem távolabb eső cikkeket is kényszerül a dokumentáció követelményeinek megfelelően figyelmesen elolvasni. Ezért az olvasási többletmunkáért ellenértékként kollégái hasonló munkáját kapja, valamint azt a lehetőséget, hogy a legújabb kártyák átnézése révén betekinthet az általa egyedül soha össze nem gyűjthető nagytömegű szakirodalom lerövidített formájába. A peremlyukkártya-dokumentáció — mivel megkerüli a kézirattól a másolaton, fordításon, nyomdán tördelésen és korrekturán át a regiszterek és referáló folyóiratok megjelenéséig vezető hosszadalmas utat — gyors és az aktualistásoktól alig marad el. A dokumentálást végző szakközösség tagjainak mind saját, mind pedig kölcsönös érdeke a gyors adatszolgáltatás. Ilyen jellegű szakmai közösségben végzett dokumentáció természetesen elképzelhető más alapon is, a lyukkártya-rendszer azonban minden vonatkozásban, minőségi és mennyiségi tekintetben is, meghaladja bármely konvencionális, betűrendes, címszavas regiszter teljesítőképességét.

Az ismert kivonatos dokumentációk és címszavas regiszterek csak adatokat rögzítenek különféle módszerekkel, és a visszakeresések is csak ezekre a redukált számú adatokra szorítkozhatnak. Így az irodalmi utalásokból készített kivonatok

elveszítették összefüggésüket a cikk egész mondanivalójával, másrészt egymással is.

A peremlyukkártya dokumentációban a rögzített kulcs, a választott jelrendszer roppantul megrövidíti a címszavak, azaz szempontok szerinti tárolás módját. Szükségtelenné teszi a sorszám, betűrend stb. szerinti lerakást, (ami helytelen kezelés esetén az adat elvesztését jelenti). A lyukkártya dokumentáció ezzel a nagymértékű racionalizálással — viszonylag kevés többletmunka árán — nagyságrendileg több adat felvételére alkalmas. Ezáltal egyrészt sokkal egzaktabbul rögzíthető egy közlemény tartalma: az egyazon lapon szereplő számos adat élethűbbé teszi a dokumentácót. Másrészt azonban a jelölt szempontok egyszerű, mechanizált módon kiemelhetők, bármelyik keresésekor együtt jelennek meg, de egymástól külön is választhatók és egymással változatos módon kombinálhatók.

A lyukkártya-dokumentációs rendszerek a tárolt adatok kombinációs lehetőségeik miatt igen jól alkalmazhatók időleges összefoglaló kiadványok szerkesztésére, pl. a biológiailag hatékony szteroid vegyületek, elválasztási módszerek, elemek vagy vegyületcsoportok szerinti ismertetésére. Ezen kiadványok lehetővé teszik a szakemberek gyors tájékoztatását *speciális* szempontok szerint, amire a referáló folyóiratok és a témafigyelő kiadványok nem alkalmasak.

A lyukkártya dokumentációk elterjedésének akadályai

Az eddigiek alapján joggal felmerülhet a kérdés mi az oka annak, hogy e dokumentációs módszerek hazánkban még nem terjedtek el nagyobb mértékben, holott külföldön, intézményeknél és szinte minden nagyobb iparvállalatnál kiterjedten végeznek már adatfeldolgozást és tárolást dokumentációs célokra.

Tapasztalataim szerint a szakemberek nagyrésze még mindig idegenkedik a dokumentációs szolgáltatásoktól, ez nálunk a dokumentációs munka bizonyos mérvű lebecsülésével is párosul. Nem bíznak ezen adatokban, mindent maguk szeretnének elolvasni, és az adatokat is csak maguknak szeretnék tárolni. Divatos szóval kifejezve, hiányzik a kooperációs készség. Ezt a szemléletet segíti elő az is, hogy a jelenlegi dokumentációs szolgáltatások már nem elégítik ki a szakemberek speciális igényeit, és a legtöbb szolgáltatás nem alkamas gyors visszakeresésekre. Az idegenkedést előmozdította az is, hogy megfelelő példa híjján, nem lehetett meggyőződni az ilyen módszerek használhatóságáról, és ezért az ilyen kezdeményezéseket sokan csak a szakirodalom újabb szaporításának fogják fel.

A lyukkártya-dokumentációk létrehozásának vannak anyagi természetű akadályai is. A dokumentáció megalkotása hosszú ideig, esetleg 1—2 évig tartó adatgyűjtést igényel, a dokumentáció ugyanis csak megfelelő mennyiségű adat tárolása, továbbá bizonyos próbaidő után válik használhatóvá. Ez a befektetés időben és munkabérben növeli a dokumentáció fenntartásának költségeit.

A lyukkártya-dokumentáció gazdaságossága

Bármilyen egyszerű dokumentáció létrehozása is többletmunkával és többletköltséggel jár. Ez a többletköltség egyrészt már a dokumentációs munkánál megtérül, amint ezt az alábbiakban kifejtem:

1. Az irodalmat olvasó szakemberek zöme egyéni használatra maga is végez valamilyen dokumentációs munkát; ezek sokszor párhuzamosak, azonos témákat dolgoznak fel, de sohasem teljesek. A dokumentációval ezeket a felesleges párhuzamosságokat megszüntethetjük.

2. Az eddig nem olvasó szakembereket is bevonhatjuk a dokumentáció segítségével az olvasásba.

3. Különböző ritka vagy igen drága folyóiratoknak a dokumentáció céljaira való beszerzésével egyrészt a példányszámot és a valutáris kiadásokat csökkenthetjük, másrészt új folyóiratok feldolgozásával a szakirodalmat tehetjük teljesebbé.

4. A lyukkártya-dokumentációkkal szerkeszthető különböző kiadványokkal a szakemberek tájékoztatását igen gyorsan és nagy mélységben végezhetjük el.

Még szembetűnőbb a nyereség az irodalomkutatásoknál. Méréseink szerint egy adott téma vagy vegyület utolsó 2—3 évi irodalmának összeállítása (beleértve a szabadalmakat is) a legszerencsésebb esetben 3—4, nehezebb esetben 8—10 vagy még több napi munkáját jelenti egy, vagy két olyan műszaki dolgozónak, akik a megfelelő fokú szakmai ismereteken kívül legalább két világnyelven képesek a szakirodalmat folyékonyan olvasni. A fenti adatok folyóiratok és szabadalmak átnézésére vonatkoznak, azok felkutatására fordított időt nem tartalmazzák. Ugyanez a munka pl. peremlyukkártya dokumentációnkkal 4—8 órát vesz igénybe és azt egy betanított munkaerő is elvégzi. A szakirodalom nem kellő ismeretében végzett felesleges kutatásokra fordított munkaidőt és anyagiakat, a szabadalmi helyzet helytelen ismeretéből származó károkat nem szokták közölni, és így részben a lyukkártya-dokumentáció segítségével megtakarított tételeket összegszerűen nem tudom megnevezni.

A modern dokumentációs módszerek bevezetése és kifejlesztése mindenképpen jó befektetés. Ahol az előítéletek felszámolása után, jó szakemberek körültekintő részvételével megtörténik a kezdeményezés, ott a gyakorlati eredmény sem marad el. A kedvező tapasztalatok bizonyára hazánkban is segítenek majd elhárítani a korszerű adattárolási módszerek elterjedésének elvi és anyagi akadályait.

IRODALOM

[1] *Rettig, H.:* Zentralblatt für Bakteriologia, Referate *153*, 209 (1954).
[2] *Bauer, H. J.:* Pharm. Ind. *22*, 562 (1960).
[3] *Renner-Mada, F. H.:* Pharm. Ind. *25*, 112 és 169 (1963).
[4] *Auer, E.:* Chimia *12*, 165 (1958).
[5] *Zschokke, H.:* Chimia *12*, 174 (1958).
[6] *Fungmann, R.* és munkatársai: Angew. Chem. *73*, 745 (1961).
[7] *Meyer, E.:* Angew. Chem. *77*, 340 (1965).

[8] *Haake, R.:* Einführung is die Informations- und Dokumentationstechnik unter besonderer Berücksichtigung der Lochkarten. VEB Bibliographisches Institut. Leipzig 1965.

Folyamatosan előfizethető kémiai dokumentációk:

„Ringdoc" Literature Documentation. Derwent Publications LTD London.

Ziegler, H. J.: Reactiones Organicae. Georg Thieme Verlag. Stuttgart.

РЕЗЮМЕ

В соответствии с потребностями промышленности и исследовательских работ излагается метод составления документации по спецлитературе. Для хранения документированных данных, автор использовал оптические карты и карты с краевой перфорацией. Подробно обсуждаются вопросы по составлению, организации и постоянному ведению документации. Автор представляет по отдельным примерам различные типы карт и излагает свой опыт, приобретенный при составлении документации.

SUMMARY

Preparing documentation of technical literature meeting the requirements of research and industry is discussed. For the storage of documented data manually or semi-mechanically selected optical and marginal punched cards have been used. Composition, organisation and continuous keeping of documentation are explained in detail. Card types are shown in connection with one example for each and experiences gained with composing and keeping of documentation are reported.



A termodinamika dinamizálása. III. Illusztráló példák az első főtételhez

SZOLCSÁNYI PÁL*

Bevezetés

R. B. Bird, W. E. Stewart és *W. N. Lightfoot* terjedelmes példagyűjteménye [1] bepillantást nyújt a vegyipari műveleti egységekben lejátszódó transzportfolyamatok modern számítási módszereibe, egyúttal azt is megmutatja, milyen nagy elméleti apparátus kell a gyakorlat által felvetett problémák megoldásához.

Azt is láthatjuk gyűjteményükből, hogy bizonyos — *megfelelő mértékű* — elvonatkoztatás és egyszerűsítés nélkül gyakorlatilag lehetetlen elvégezni a szükséges számításokat. Ebben a szellemben szeretnénk most néhány példán megmutatni, miképpen alkalmazhatók a mérlegegyenletek egyszerűbb feladatok megoldására. Erre a célra modelleket dolgoztunk ki, melyek alkalmasoknak látszottak arra, hogy az alapvető módszereket menynyiségileg követhető módon is bemutassuk olvasóinknak.

Jelen cikksorozat I. részében [2] összefoglaltuk azokat az ismereteket, melyek a mai termodinamika nulladik főtételeként az alapvető fogalmakat rögzítik. A II. részben [3] a lehetőséghez mérten részletesen ismertettük azt a matematikai apparátust, mely az első főtétel témakörében szükséges a számítások elvégzéséhez. Ennek keretében felírtuk a komponensekre, impulzusra, belső energiára vonatkozó úgynevezett mérlegegyenleteket, melyek a *folyamatok időbeni lejátszódásának* követését lehetővé teszik. Elviekben a [4] forrásmunkát használtuk fel kézikönyvként.

Példáinkat úgy válogattuk össze, hogy ugyanazokra a modellekre, melyek tipikus műveleti egységeket reprezentálnak, megmutathassuk a számítások felépítését és menetét, beleértve azt is, hogyan sorakoznak egymás után a probléma megoldásának különböző fázisai.

Ezzel kapcsolatban szeretnénk elöljáróban felhívni olvasóink figyelmét arra, hogy a műveleti egységek számításának első lépése mindig az áramlástani leírás. *Egyenleteink* — akár a szorosabb értelemben vett áramlástanról, akár komponensmérlegről, akár energiamérlegről van szó — *lényegükben áramlástani képletek.*

Arról van szó, hogy a *termodinamika is tulajdonképpen bizonyos tulajdonságok általános értelemben vett áramlásával foglalkozik.*

A számítás második lépése a tömegmérleg (komponensmérleg) alkalmazása és ezután harmadik lépésként következik csak az energiamérleg felállítása. E legutóbbit kémiai reakcióval kapcsolatban dolgoztuk ki, hogy bemutassuk azt a lehetőséget, melyet a *forrás fogalmának bevezetése* jelent a termodinamikában.

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Nemfolytonos áramlástani rendszer

Ha rendszerünk csak *egy komponenst* tartalmaz, melyre kíváncsiak vagyunk, akkor ezt egy *hordozó közegben elosztva* tekinthetjük. Az ilyen komponensre érvényes a megmaradás elv, ha nem alakul át kémiai reakcióban, szorpció stb. nem játszódik le, tehát, ha a *feladat tisztán áramlástani.* A [3] irodalom (12) egyenletében ilyen feltételek mellett $\mathbf{v}_i = \mathbf{v}$:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho c_i) = -\operatorname{div}(\varrho_i \mathbf{v}) + F_i \qquad (1)$$

Az (1) egyenlet integrális megfelelőjét alkalmazhatjuk a kimosás számítására. Van egy $V = 1\ \mathrm{m}^3$ folyadékot magába foglaló, intenzíven kevert tartalmú üstünk, bevezető és elvezető csővel. 10 s%-os vizes sóoldat van benne, melynek sűrűségét 1-nek vehetjük. Ennek kimosására $B = 0{,}1\ \mathrm{m}^3/\mathrm{h}$ tiszta vizet engedünk bele. Hogyan változik a só koncentrációja?

A folyamat nemfolytonos rendszerben megy végbe szakaszos üzemben, tehát a lokális alakú mérleget kell alkalmaznunk a [3] irodalom (7) egyenlete szerint:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\varrho \varepsilon) = -\Delta(\omega \mathbf{j}) + F \qquad (2)$$

Ebben az esetben forrás nem lévén:

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -\omega v \cdot \Delta c \qquad (3)$$

(Példánkban felesleges az indexek feltüntetése, mert csak egy komponenst vizsgálunk.)

Az ω értelme az elvezető vezeték keresztmetszete osztva az üst térfogatával. Ha megszorozzuk v-vel, a $B/V = 0{,}1$ l/h hányadost kapjuk. A helykoordinátát a beömlő és a kiömlő áram vezetékén át kell fektetnünk, e mentén a koncentrációváltozás c. A koncentráció helyfüggvényének a betáplálásnál van szakadása. Az üst belsejében a koncentráció azonos, nyilván ugyanakkora az elvétel helyén is. Az integrálfelületet úgy helyezzük el, hogy a szakadási hely ezen belül legyen.

A jól ismert képletet kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}c}{c} = -\frac{B}{V}\mathrm{d}t = -\frac{\mathrm{d}t}{\bar{t}} \qquad (4)$$

Integrálva:

$$c = c_0 e^{-t/\bar{t}} = 100 e^{-0{,}1t} \qquad (5)$$

ahol c-t s%-ban, t-t h-ban mérjük.

A karakterisztikus idő: $\bar{t} = 10$ h. Ennyi idő alatt, esik c az e-ed részére, ekkor $c = 100/2{,}71 = 36{,}8$. $c = 1$ lesz $t = 46$ h múlva (kimosás 1 s%-ig), $c = 0{,}1$ lesz $t = 69$ h múlva (kimosás 0,1 s%-ig).

Folytonos áramlástani rendszer

A kiömlőnyíláshoz 0,1 m^2 keresztmetszetű cső csatlakozik, melyben az áramlást *egydimenziós*nak (dugószerűnek) tekintjük. 10 m-re az üsttől koncentrációmérő műszer van beépítve. Mit észlelünk itt az idő előrehaladtával?

A csőre annak z hossza mentén is ismernünk kell a koncentrációt. Legegyszerűbben:

$$t = t^* - \frac{z}{v} \tag{6}$$

koordinátatranszformációt hajtunk végre. A sebesség $v = 1$ m/h. Tehát:

$$c = 100 \cdot e^{-0,1(t-z)} \tag{7}$$

A parciális deriváltak:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -10 \cdot e^{-0,1(t-z)} \tag{8}$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 10 \cdot e^{-0,1(t-z)} \tag{9}$$

Mindkét egyenlet értelemszerűen csak

$$t - z > 0 \tag{10}$$

esetben alkalmazható. A koncentrációmérő műszer tehát a kísérlet kezdetétől 10 órán át 10 s%-os összetételt jelez, ennyi a vezeték *holtideje*. Ezután ugyanennyi időkésleltetéssel jelzi az üstben mért koncentrációt.

A *mérés helyén* a koncentrációgradiens:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = e^{-0,1(t-10)} \tag{11}$$

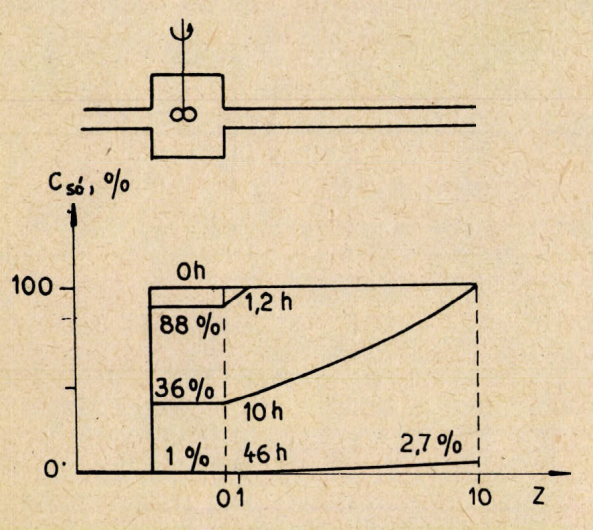
a komponensáram sűrűség divergenciája:

$$\varrho v \frac{\partial c}{\partial z} = 10 e^{-0,1(t-10)} \tag{12}$$

a lokális koncentráció időbeli megváltozásának sebessége:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -10 e^{-0,1(t-10)} \tag{13}$$

tehát $t > 10$ h időben a koncentráció exponenciálisan csökken. A $t = 10$ időpontban éppen a cső végéig ért el a kezdeti időpontban az üst kifolyónyílásánál levő folyadék. Az üstben ekkor $c =$ $= 36{,}8$ s%. A csőben a koncentrációváltozás nem sokkal tér el a lineáristól: 5 m-nél $c = 60{,}8$ s%, tehát a relatív eltérés 12,5%-nyi (1. ábra).



1. ábra. Keverős üst és elvezető csöve kimosása

Szubsztanciális mérleg

A kezdeti időpont előtt a tiszta víz vezetékébe *lebegve úszó szerkezetet* teszünk, mely a koncentrációmérés eredményét rádióadó útján közli a regisztráló műszerrel. Mit jelez a berendezés?

A tiszta víz vezeték szelepének megnyitása után bekerül az üstbe, onnan tovább a kimenő vezetékbe. Azt a koordinátarendszert képviseli tehát, mely együtt mozog az árammal.

Az együttmozgó „koordinátarendszer" hatásterülete pontszerű, amennyiben az áramló közeg egy pontjához, helyesebben pontszerűnek tekinthető kis részéhez kötve vándorol. Ennek a pontnak a mozgása nem látszik közvetlenül a mérlegegyenletből, ezért külön kell beszélni róla.

Tudjuk, hogy a keverő hatására *örvényszerűen* áramlik a folyadék az üstben és ezáltal az egyes folyadékrészek *tartózkodási ideje* az üstben különböző. A tartózkodási idő eloszlásfüggvényével most nem foglalkozunk, csak azt szeretnénk megállapítani, hogy a vizsgált folyadékrész *diffúziós kapcsolatban áll a környező részekkel*. Az üstben az effektív diffúziós áram nagyságrendekkel nagyobb, mint az elvezető csőben, ez biztosítja az üst tartalmának uniformitását.

Részletesebben nem tárgyalva a dolgot, megállapítjuk, hogy az üstben szabálytalanul ide-oda vándorló anyagrészünk, melyhez hozzá van kötve koordinátarendszerünk, a benttartózkodás idejére ugyanolyan koncentrációváltozást szenved, mint amit az üstöt leíró lokális egyenlet előír.

A telemetrikus berendezés tehát a következőket jelzi:

Amikor bekerül az üstbe, megállapítja a koncentráció *ugrásszerű változását*, mely a t időpontban fennáll a tiszta víz vezeték és az üst között. Egy bizonyos — *előre nem látható* — ideig tartózkodik az üstben, addig jelzi benne a koncentráció változását. A tartózkodási idő nullától végtelenig terjedhet, exponenciálisan csökkenő valószínűséggel.

Bizonyos idő múlva az úszó a kiömlő vezetékbe kerül és itt együtt mozog a folyadékkal. Ha van észrevehető diffúzió, akkor jelzi a diffúziós áram okozta helyi koncentrációváltozást. Ha nincs diffúzió, akkor az üstben eltelt időhöz tartozó koncentrációt jelzi állandóan, amíg a csőben tartózkodik.

Kémiai reakció komponensforrásai

Engedjünk előbbi tartályunkba két egymással raegáló anyagot, mondjuk ecetsavanhidridet és vizet, külön-külön vezetéken, legyen a tartály tartalma tökéletesen elkeverve, az anyag alkosson egy homogén folyékony fázist. A kémiai reakció sztöchiometriai folyamata a következő:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\,CH_3COOH$$

Mekkorának kell lennie a kémiai reakció sebességének ha 90 kg/h vizet és 10 kg/h ecetsavanhidridet adagolunk be és az anhidrid legfeljebb nyomokban lehet jelen a termékben? A folyadékok sűrű-

ségét 1-nek vehetjük. $c_a = 10$ s% az anhidrid és $c_v = 90$ s%-a víz koncentrációja az összeelegyedésnél. A kémiai reakcióra a tömegmegmaradás egyenlet:

$$\Sigma \Delta N_i M_i = 0, \tag{14}$$

ahol, N_i az i-edik komponens mólszáma és M_i a móltömege. A mólszámváltozások a reakciókoordinátával fejezhetők ki:

$$\Delta N_i = \nu_i \Delta \xi \tag{15}$$

ahol ν_i az i-edik komponens sztöchiometriai koefficiense. Esetünkben a tömegmegmaradást a *reakcióra* a következő adatokkal írhatjuk fel

Jel	Anyag	ν_i	M_i
a	Ecetsavanhidrid	—1	102
v	Víz	—1	18
e	Ecetsav	+2	60

az alábbi egyenletben:

$$(-102 - 18 + 2 \cdot 60)\Delta \xi = 0 \tag{16}$$

amely láthatóan bármely $\Delta\xi$-re igaz. Az egyes tagok a komponensek tömegének a változását adják meg a reakció során, ha mólnyi mennyiségű reagáló anyagokból indultunk ki.

Az F_i-t kg/m³h-ban mérjük. Válasszunk ki egy komponenst, mondjuk az ecetsavat, melynek koncentrációját könnyen mérni tudjuk (például elektrolit-vezetőképesség útján) és írjuk fel erre a mérleget.

A 10 kg anhidrit lényegében teljesen elreagál. Keletkezik belőle 11,76 kg ecetsav. Az ecetsav töménységének változása tehát 11,76 kg/m³. Forrássűrűsége:

$$F_e = 11{,}76 \text{ kg/m}^3\text{h} = 0{,}196 \text{ kmol/m}^3\text{h}$$

az *ecetsav tömegére számított reakciósebesség.*

A többi komponensre vonatkozóan:

$$F_a = -10 \text{ kg/m}^3\text{h} = -0{,}098 \text{ kmól/m}^3\text{h}$$

$$F_v = -1{,}76 \text{ kg/m}^3\text{h} = -0{,}098 \text{ kmól/m}^3\text{h}$$

A (15) egyenlet alapján egyetlen adattal is megadhatjuk a folyamat sebességét:

$$\frac{\Delta \xi}{\Delta t} = 0{,}098 \text{ kmól/h}$$

ez a *reakciókoordinátával kifejezett reakciósebesség az egész folyamatra.* A sztöchiometriai koefficienseket így dimenziómentes számoknak tekintettük.

Lehet azonban úgy is eljárni, hogy a sztöchiometriai koefficienseket „mérjük" kmólban, ekkor a reakciósebesség mértékegysége 1/h lesz, ami fizikailag sokkal elvontabb, de matematikailag sokkal kényelmesebb eljárást tesz lehetővé.

Kémiai reakció az előbbi áramlástani rendszerekben

Mit jelezne előbbi telemetrikus berendezésünk 0,1 m² keresztmetszetű elvezető csőben, ha a reakciósebesség az üstben csak olyan nagy volna, hogy 5,88 s% ecetsavkoncentrációt mérne, a csőben pedig ennek tizszerese?

Ha a diffúziót elhanyagoljuk, akkor a szubsztanciális alak jobb oldalán csak a forrás szerepel. Kérdés az, hogy a reakciósebesség függ-e és hogyan függ a komponensek koncentrációjától. Kísérletileg ebben az esetben azt találjuk, hogy egyenesen arányos az anhidrid sűrűségével.

$$F_i = \nu_i k_i \varrho_a \tag{17}$$

A sebességi állandót az üst adataiból meghatározhatjuk. Értéke az anhidriddal számolva:

$$k_a = \frac{-5 \text{ kg/m}^3\text{h}}{-50 \text{ kg/m}^3} = 0{,}1 \text{ 1/h}$$

tehát a csőben a sebességi állandó $k_a = 1$ 1/h, ezzel ismét felírva a szubsztanciális deriváltat

$$\frac{d\varrho_a}{dt} = -k_a \varrho_a \tag{18}$$

Integrálva megkapjuk az anhidrid sűrűségét az idő függvényében.

$$\varrho_a = \varrho_{ao} e^{-kt} \tag{19}$$

A 10 m hosszú csövön, melynek keresztmetszete 0,1 m², a 0,1 m³/h sebességgel betáplált anyag 10 h alatt halad át. Így a cső végén:

$$\varrho_a = 50e^{-10} = 2{,}23 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$$

az anhidrid elenyésző mennyiségben lesz jelen. Az ecetsav töménységének változását a

$$-\frac{d\varrho_e}{M_e} = 2\frac{d\varrho_a}{M_a} \tag{20}$$

egyenlettel fejezhetjük ki, aminek integrálásával kapjuk:

$$\varrho_e - \varrho_{eo} = -\frac{2M_e}{M_a}(\varrho_a - \varrho_{ao}) \tag{21}$$

Ezekkel átalakítva a (18) egyenletet ecetsavra:

$$\frac{d\varrho_e}{dt} = -k_a\left[\varrho_e - \left(\varrho_{eo} + \varrho_{ao}\frac{2M_e}{M_a}\right)\right] \tag{22}$$

A kerek zárójelben levő mennyiség a $t \to \infty$-hez tartozó $\varrho_{e\infty}$ ecetsavkoncentráció, ezzel kapjuk végül integrált formában:

$$\varrho_e - \varrho_{e\infty} = (\varrho_{eo} - \varrho_{e\infty})e^{-k_a t} \tag{23}$$

számértékekkel

$$\varrho_e = 117{,}6 - 58{,}8\, e^{-t} \tag{24}$$

a cső végén

$$\varrho_e = 117{,}6 - 2{,}23 \cdot 10^{-3} \approx 117{,}6$$

A (24) egyenlet írja le az ecetsav koncentrációváltozását az időben, amit a készülék mér. Ha a cső hossza szerinti összefüggésben kívánjuk:

$$\varrho_e = 117{,}6 - 58{,}8\, e^{-z} \tag{25}$$

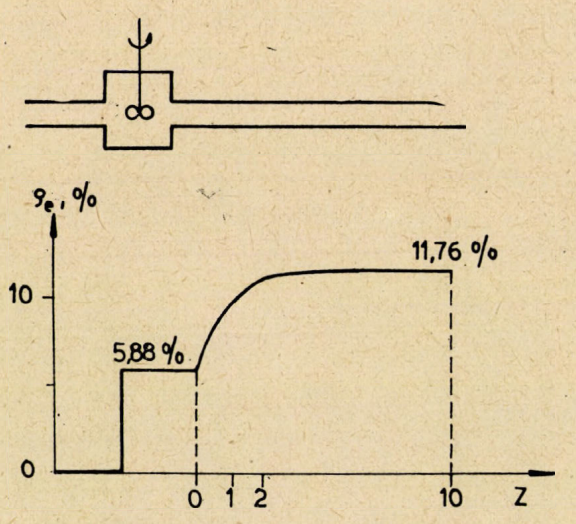
Végül, csak a teljesség kedvéért kívánjuk megjegyezni, hogy a cső végén *beépített* koncentrációmérő *állandóan* a $\varrho_e = 117{,}6$ értéket, és hasonlóképpen a cső bármely pontján beépített műszer az ott uralkodó, időfüggetlen értéket mutatja (stacioner rendszer) (2. ábra).

Hőmérséklettel felírt energiamérleg

Írjuk fel az *entalpiamérleget* a

$$h = u + \frac{P}{\varrho} \tag{26}$$

fajlagos entalpiával.



2. ábra. Kémiai reakció keverős üstben és elvezető csövében

A [3] irodalom (20) egyenletében

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho u) = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_u + \varrho + \varrho u\mathbf{v}) - \mathbf{P}\operatorname{div}\mathbf{v} - (\mathbf{P} - P[\mathbf{I}]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} \qquad (27)$$

elvégezzük a helyettesítést annak figyelembevételével, hogy az entalpia a hőmérséklet, a nyomás és az összetétel függvénye, valamint beírjuk a folytonossági tételből és a komponensmérlegből származó összefüggéseket. Így kapjuk:

$$\varrho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \left[\varrho\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,c_i} - 1\right]\frac{\partial P}{\partial t} - \mathbf{v}\,\mathbf{grad}\,P + (\mathbf{P} - P[\mathbf{I}]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_u + \varrho u\mathbf{v}) + \Sigma h_i \operatorname{div}(\mathbf{j}_i + \varrho_i\mathbf{v}) - \Sigma h_i F_i \qquad (27)$$

Ez az entalpiamérleg *lokális* alakja.

A [3] irodalom (21) egyenletéből

$$\varrho\frac{\mathrm{D}u}{\mathrm{D}t} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_u - P\operatorname{div}\mathbf{v} - (\mathbf{P} - P[\mathbf{I}]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} \qquad (28)$$

kapjuk a (26) helyettesítésével:

$$\varrho\frac{\mathrm{D}h}{\mathrm{D}t} - \frac{\mathrm{D}P}{\mathrm{D}t} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_u - (\mathbf{P} - P[\mathbf{I}]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} \qquad (29)$$

amelyben ismét figyelembe vehetjük a $h(T, P, c_i)$ függvényt:

$$\varrho C_p\frac{\mathrm{D}T}{\mathrm{D}t} + \left[\varrho\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_{T,c_i} - 1\right]\frac{\mathrm{D}P}{\mathrm{D}t} + (\mathbf{P} - P[\mathbf{I}]) : \mathbf{Grad}\,\mathbf{v} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_u - \Sigma h_i \operatorname{div}\mathbf{j}_i - \Sigma h_i F_i \qquad (30)$$

Ez az entalpiamérleg *szubsztanciális* alakja.

Egyenleteinkben megjelent a hőmérséklet, így képleteink lehetővé teszik a hőmérséklettér számítását. Ebben az összefüggésben *hőfokegyenleteknek* nevezzük őket.

Egyszerű esetekben nincs szükségünk az összes tagokra, a gyakorlatban rendszerint állandó nyomás van, a diffúziót elhanyagolhatjuk, belső súrlódás szintén nem játszik szerepet: ilyenkor a képletben csak a konvektív, a hővezetési és a forrás tagok maradnak meg.

Entalpiamérleg kémiai reakcióra nemfolytonos rendszerben

Számítsuk ki az üstre a hőmérsékletet stacionárius, adiabatikus üzem esetén, ha az üstben az anhidrid fele alakul át.

A (27) egyenletben az idő szerinti parciális deriváltak zérusok, a készülékben a nyomás állandó, hőáram nincs, belső súrlódást elhanyagoljuk, diffúziót nem vesszük figyelembe. Így a következő tagok maradnak meg:

$$\operatorname{div}(\varrho\mathrm{v}h) = \Sigma h_i \operatorname{div}(\varrho_i\mathbf{v}) - \Sigma h_i F_i \qquad (31)$$

A bal oldalt felbontva és az egyenletet átrendezve az összevonható tagok szerint:

$$(h - \Sigma h_i c_i)\operatorname{div}\varrho\mathbf{v} + \varrho\mathbf{v}\,\mathbf{grad}\,h = -\Sigma h_i F_i \qquad (32)$$

A bal oldal első tagja zérus, marad tehát az entalpiaváltozást és az entalpiaforrást kifejező tag.

Az üstnél át kell térnünk a nemfolytonos egyenletre:

$$\varrho\frac{B}{V}\Delta h = \varrho\frac{B}{V}C_p\Delta T = -\Sigma h_i F_i = -\nu_i\Delta h_i F_i \qquad (33)$$

ahol bevezettük az i-edik komponensre vonatkoztatott Δh_i reakció-entalpiaváltozást.

Vegyük az elegy fajhőjét, minthogy elég híg vizes oldaltról van szó, 1-nek. A reakció exoterm, látens hője $\Delta h_a = -13\,800$ kcal/kmól. Ha az anhidrid fele reagál, azaz 0,049 kmól, akkor a felszabaduló hő 676,5 kcal. A 100 kg/h elegy tehát 6,76°C-al felmelegszik.

Entalpiamérleg kémiai reakcióra folytonos rendszerben

Számítsuk ki a hőmérsékleteloszlást a csőben az előbbi esetre.

Az előbbiekből következően a

$$\varrho v C_p \,\mathbf{grad}\,T = -\nu_i\Delta h_i F_i \qquad (34)$$

egyenletet alkalmazhatjuk, melyben F_i forrássűrűséget ki kell fejezni a csőhossz függvényében. A forrásra a (17) egyenlet érvényes. Számértékekkel

$$F_a = -50\,e^{-t} = -50\,e^{-z}\ \mathrm{kg/m^3h}$$

csőhosszra transzformálva $v = 1$ m/h áramlási sebességgel.

A hőmérsékletgradienst számértékekkel felírva:

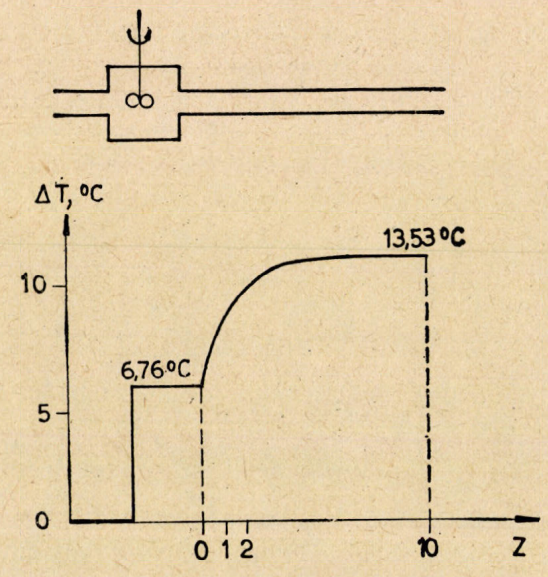
$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} = \frac{13\,800 \cdot 50}{1000 \cdot 102}e^{-z} = 6{,}76e^{-z}$$

Integrálva:

$$\Delta T = 6{,}76\,(1 - e^{-z}).$$

A kezdeti hőfokgradiens 6,76°C/m, ez azután gyorsan csökken, a hőmérséklet a cső felénél már csak néhány tized fokkal tér el a végső hőmérséklettől (3. ábra).

Ezek az illusztráló példák nyilván ismeretesek, itt inkább azt a célt szolgálták, hogy a vegyipari számítások terén kissé szokatlan egyenletek használhatóságát azokon a példákon mutassák be, melyeket „józan ésszel" is minden nehézség nélkül meg lehet oldani.



3. ábra. Hőmérsékleteloszlás keverős üstben és elvezető csövében adiabatikus kémiai reakció estén

Igen jól látható, hogy az *exakt és pontos* képletekből mennyi *egyszerűsítés, elhányagolás* útján jutunk ezekhez az esetekhez. Ez nagy méretekben legtöbbször járható út megfelelő *átlagos mennyiségekkel számolva*, de amint a határrétegek kis méretekben lejátszódó folyamatait akarjuk követni, számításaink ilyen egyszerűsített módon csak durva becsléseknek lesznek jók, mert nem vettünk tekintetbe nagy méretben elhanyagolható effektusokat. Eszmefuttatásaink tulajdonképpen azt a célt szolgálták, hogy rámutassunk azokra a lehetőségekre, melyeket a modern elmélet transzportfolyamatok számítása terén nyújt.

Jelölések

B a betáplálási térfogatáram,
c_i az i-edik komponens tömegtörtje,
C_p az állandó nyomáson mért fajhő,
F a forrássűrűség,
F_i a komponensforrás sűrűsége,
h a fajlagos entalpia,
h_i az i-edik komponens parciális fajlagos entalpiája,
$\mathbf{j}$ valamely mennyiség teljes áramának sűrűsége,
$\mathbf{j}_i$ a diffúziós komponensáram sűrűsége,
$\mathbf{j}_u$ a belső energia teljes áramsűrűsége,
M_i az i-edik komponens móltömege,
N_i az i-edik komponens mólszáma,
P a nyomás,
$\mathbf{P}$ a feszültségtenzor,
T az abszolút hőmérséklet,
t az idő,
$\bar{t}$ a karakterisztikus idő,
u a fajlagos belső energia,
V a térfogat,
$\mathbf{v}$ az áramlási sebesség,
$\mathbf{v}_i$ a komponensvándorlási sebesség,
z helykoordináta,
ε az extenzív mennyiség fajlagos értéke,
ν_i az i-edik komponens sztöchiometriai együtthatója,
ξ a reakciókoordináta,
ϱ a tömegsűrűség,
ϱ_i a komponens-sűrűség,
ω a térfogategységre eső felület
[1] az egységtenzor.

Indexek:

a az anhidridet jelöli
e az ecetsavat jelöli
v a vizet jelöli
o a kezdeti állapotot jelöli

Egyenleteinket mértékfüggetlen alakban írtuk fel, mértékbeli homogenitásukról a behelyettesítéskor kell gondoskodni.

A fajlagos jelzővel a tömegegységre vonatkoztatunk. Sűrűségen térfogategységre vonatkoztatott mennyiséget értünk a térbeli, és felületegységre vonatkoztatott mennyiséget az áramlási jelenségeknél.

A kémiai gyakorlattól eltérőleg a tömeget itt általában kg egységben mértük, mint ez a fizikában (különösen az áramlástanban) szokásos. Kmól egységben számolva csak a kémiai reakcióknál kapunk egyszerűsítést, egyébként a sokszor előforduló moláris sűrűséget csak a tömegsűrűségen keresztül tudjuk kiszámítani.

IRODALOM

[1] *Bird, R. B.—Stewart, W. E.—Lightfoot, W. N.:* Transport Phenomena. Wiley, New York, 1960.
[2] *Szolcsányi P.:* Magyar Kémikusok Lapja, *22*, 10 (1967).
[3] *Szolcsányi P.:* Magyar Kémikusok Lapja, *22*, 187 (1967).
[4] Handbuch der Physik (herausgegeben von *S. Flügge*), Band III/2, Prinzipien der Thermodynamik und Statistik. Springer, Berlin, 1959.

РЕЗЮМЕ

Автор добивался математическо точно и формулировки и при помощи простой модели показывает численное применение балансных уравнений для элементов процессов, в которых протекают химически реакции. Записывает балансное уравнение на ячейку с перемешиванием, на непрерывную систему и на одноразмерную трубу, чем на прерывную систему. Кроме этого показывает локальную и субстанциальную форму. Приведет простой пример в компонентные источники химических реакций, потом применит эти к описанию компонентной балансы в предыдущих системах.

Наконец записывает уравнение с температурой (баланс энтальпии) и на основе этого состоит тепловый баланс в превывущих системах в случае химической реакции.

SUMMARY

In the present paper a numerical application of the balance equations are shown for operation units in which chemical reactions proceed. The balance equation is constructed for a mixing tank and for an one- dimensional pipe, as for discontinuous and continuous system respectively. The local and substantial forms are shown separately. Simple examples are mentioned for the component sources of the chemical reaction regarding the sign too, then these examples are applied for the creation of the component balance for the above hidrodynamical systems. Finaly the temperature equation (enthalpy balance) is constructed and on this basis the heat balance is given for the above mentioned systems in which chemical reactions proceed.

ALKALMAZOTT REOLÓGIA

Szerkesztők: VÁMOS ENDRE és MÓZES GYULA

Bioreológia

VÁMOS ENDRE*

Alapelvek

A reológiának különleges, sokat vizsgált, de általában kevéssé közismert területe a bioreológia. Bioreológián általában az élő szervezeteket alkotó anyag reológiai vizsgálatát értik. Különösen érdekes adatokat nyerünk, ha a vizsgált rendszer élő vagy az élőhöz közeleső állapotban van a vizsgálat során.

Scott Blair-ral egyetértve megállapítjuk, hogy az élőnek nevezett rendszerek, akár *in vitro*, akár *in vivo* vizsgáljuk őket, minden tekintetben követik a fizikai törvényszerűségeket és teljesen helytelen volna azt feltételezni, hogy élő jellegük miatt *elméleti szempontból* bármiféle különleges helyzetet foglalnának el más vizsgált anyagok között. Reológiai szempontból mégis külön kell ezeket az eseteket tárgyalni és az eredmények értékelésére is más módszereket kell alkalmazni, mint amilyeneket élettelen anyagokra alkalmazunk, ennek azonban kizárólag *gyakorlati* okai vannak [1].

A legtöbb élőnek tekinthető reológiai rendszer sajátsága, hogy sohasem ismétli meg magát sem időben, sem térben pontosan azonos módon. Vannak kivételek is, ilyen a fa vagy a csontok reológiája, ahol általában a klasszikus termodinamikán alapuló reológiai tárgyalás legalább egy adott mintára vonatkozóan megismételhetően lehetséges [2, 3]. Számos, az emberi vagy állati szervezetben jelenlevő szerkezeti elem esetén azonban nemcsak az a nehézség merül fel, hogy nem lehet két szigorúan azonos összetételű mintát kiválasztani, pl. az eltérő egyedek fehérjéinek eltérő összetétele miatt, hanem az is, hogy számos esetben az elvégzett vizsgálatot azonos mintán nem lehet megismételni, mivel a vizsgálat folytán a mintában olyan változások mentek végbe, melyek véglegesek (nem megfordíthatóak) vagy, *in vivo* kísérleteknél a vizsgálat közben a környezet változik meg úgy, hogy a vizsgálati feltételek az eredetitől eltérőek, és így azonos eredmény nem érhető el. Ezen felül új minta esetén, ha az azonos környezet előállítható is, nem biztosítható az azonos összetétel, és még kevésbé a reológiai szempontból oly jelentős azonos előélet (előkezelés).

Fentiek tekintetbevételével a biológiai rendszerek vizsgálatának kiértékelésekor két szempontot kell szem előtt tartani:

1. A vizsgálat megismételhetetlensége miatt az egyedi vizsgálat értéke csekély és valószínű hibája rendkívül nagy.

2. Általánosított következtetéseket csak igen nagy számú, rokonjellegű rendszeren végzett vizsgálatok statisztikus értékelésével lehet levonni. Az így levonható következtetések nem természeti törvények, hanem közelítő szabályok, márcsak azért is, mert a vizsgált rendszerek nem szigorúan azonosak. Nem lehet például általánosított következtetéseket levonni a „vér reológiájára" vonatkozóan, vagy ha igen, akkor ez a szabályszerűség laza lesz. Az értékelhetőség céljából annál egyértelműbb a következtetés, minél szűkebb alcsoportra vonatkoztatjuk a szabályszerűséget, tehát pl.: emberi vér, ezen belül női vér, ezen belül pl. 12—18 éves egyedek vére stb.

Valamelyest enyhít ezen a nehézségen az, hogy nem egy esetben a biológiai rendszer reológiai tulajdonságai a vizsgált paraméterek függvényében több nagyságrendi tartományban változtatják értéküket. Ha tehát a mérés értékeinek szórása igen nagy, a kapott átlagérték még mindig szignifikáns lehet, tekintetbe véve pl., hogy a viszkozitás *változása* a vizsgált körülmények között két-három nagyságrendet tesz ki.

A bioreológiai vizsgálatok további nehézsége méréstechnikai szempontból, hogy a rendelkezésre álló minta többnyire rendkívül kicsi az ismert reológiai műszerek anyagszükségletéhez viszonyítva. Ez különleges mérési metodika kidolgozását teszi szükségessé.

In vivo vizsgálatoknál ismét újabb nehézség merül fel azáltal, hogy a vizsgált anyagot (mintát) nem szabad az élő szervezetből, tehát eredeti környezetéből eltávolítani, mert ez mind a kémiai, mind a kolloidszerkezet, mind a reológiai tulajdonságok alapvető megváltozásával jár, tehát a vizsgálatot magában az élő szervezetben vagy az élő szervezettel kell elvégezni és ennek következtében nemcsak a rendelkezésre álló minta, hanem a műszer lehetséges méretei is korlátozottak. Ezek a nehézségek a természetes környezetükből parciálisan kiemelt túlélő szervek vizsgálatakor is fennállnak, mert többnyire azokat sem lehet egészükben vizsgálni, és így a vizsgálandó mintát a túlélő szervből is ki kell emelni vagy a műszerrel abba bele kell hatolni. Nem is beszélve arról, hogy nem kellően bizonyított, vajon a túlélő szervek tulajdonságai az elfogadható hibahatáron belül azonosak-e, a természetes környezetében levő biológiai rendszerével. Kivételesnek tekinthetjük azt, ha a mintát nem élő állapotban vizsgálva, értékelhető eredményeket kapunk.

Bioreológiai kísérleti módszerek

Biológiai rendszerek vizsgálatára elvben ugyanazok a méréstechnikai módszerek használhatók, mint amelyek nem biológiai rendszerekre al-

* Nehézipari Minisztérium, Budapest

kalmasak. Az alapvető mérőműszerek, melyeket részleteiben jelen sorozatunk előző közleményeiben ismertettünk, a következők [4, 5, 6, 7, 8, 9]:

kapilláris viszkoziméterek,
rotációs viszkoziméterek (hengeres és kónikus),
esőstestes viszkoziméterek,
vibrációs viszkoziméterek.

A *kapilláris viszkozimétereknek* bioreológiai szempontból számos hátrányuk van. A legtöbbnek anyagszükséglete túl nagy és általában kevéssé alkalmasak anomális folyadékok behatóbb vizsgálatára.

Az utóbbi években a kapilláris mikroviszkoziméterek fejlődése meggyorsult. Azok a típusok, amelyeknél a mérőkapilláris a mérés folyamán nincs teljesen folyadékkal telve (folyadékfelszívásos, kapilláris kifolyásos és folyadékszál típusú viszkoziméterek), bioreológiai szempontból előnyösek [9, 10, 11].

A koaxiális hengeres *rotációs* viszkoziméterek (*Couette* és *Searle* elvűek) [6] számos típusa laboratóriumi mérésekre jól felhasználható. Ennek ellenére a bioreológiában ritkán alkalmazzák, nyilván a nagy minta-szükséglet miatt. Sokkal előnyösebbek a kúp-lapos vagy kettős kúpos berendezések, melyek kis minták vizsgálatára redkívül alkalmasak. Ezeknek két hátrányuk van; az egyik, hogy a kúp-lapos rendszer alkalmazása esetén a kisviszkozitású szubsztrátumok könnyen kifolynak a mérőékből, a másik, hogy szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékletre nehezen temperálhatók. Ebből a szempontból az egyébként sokkal könyebben kezelhető kúp-lapos viszkoziméterek még hátrányosabbak is, mint a kettős kúpos műszerek. Ettől eltekintve a kúpos rotációs viszkoziméterek bioreológiai mérésekre mégis előnyösek, mert bennük, mint minden más rotációs viszkoziméterben egzakt folyásgörbéket lehet felvenni és igen jól lehet vizsgálni a viszkozitás-időfüggvényt, konstans nyírófeszültség esetén is. Végezetül ezekben a műszerekben bizonyos információt lehet kapni a tixotróp tulajdonságokra vonatkozóan is.

Az *esőtestes viszkoziméterek* [5] bioreológiai szempontból kevéssé előnyösek. Mérési pontosságuk ugyanis csak akkor kielégítő, ha a minta viszonylag igen nagy. További hátrányuk, hogy kevéssé alkalmasak folyásgörbék felvételére vagy más, a pszeudo-viszkózus vagy pszeudo-plasztikus állapottal kapcsolatos jellemzők meghatározására. Kísérleteket végeztek mikroméretű esősúlyos rendszerű viszkoziméterek kidolgozására. *Hart*-nak, valamint *Beharnak* és *Frei*nek sikerült olyan elektromágneses kényszermozgatáson alapuló golyós viszkozimétert szerkeszteni, mely 0,02 ml minta vizsgálatára alkalmas és a viszkózus tulajdonságokon túlmenően az elaszticitásra is bizonyos felvilágosítást szolgáltat [12, 13]. Egyebekben a kényszermozgatáson alapuló esőtestes viszkoziméterek változatai, pl. a *Höppler*-féle plasztométer, bioreológiai szempontból bizonyos esetekben érdekes adatokat szolgáltatnak elasztikus tulajdonságok szempontjából is.

Számos előnnyel alkalmazhatók a *vibrációs viszkoziméterek*. Egyes rotációs viszkozimétereket úgy lehet átalakítani vagy módosítani, hogy a forgó test oszcilláló mozgást végezzen, és így a nyírófeszültség az anyagban színuszgörbének megfelelően változzon az időben. Ilyen berendezések a bioreológiában igen gyakori viszkoelasztikus tulajdonságok mérésére alkalmasak [9]. Másik, bioreológiai szempontból hasznos eljárás az esőtestes viszkoziméterek átdolgozása oszcillációs működésre, melynek lényege, hogy az esőtest pl. pálca, keskeny csőben többnyire vertikális oszcillációs mozgást végez [7]. Ilyen elven működik többek között *Birnboim* és *Ferry*, valamint *Fukade* és *Date* [14, 15] műszere. Ezek a műszerek igen kis minták vizsgálatára alkalmasak és a folyásgörbék felvételén kívül lehetővé teszik viszkoelasztikus tulajdonságok vizsgálatát.

A legújabban kifejlesztett, lényegében az oszcillációs viszkoziméterek sorába tartozó *ultrahang viszkoziméterek* tág teret nyitottak a bioreológiai kutatásnak. Ezek ugyanis rendkívül kis méretűek lehetnek úgy, hogy az élő szervezetbe bevihetők. Az előzőekben felsorolt valamennyi viszkozimétertípus közös hibája, hogy egyáltalán nem vagy csak egész különleges szerkesztés esetén vihetők be az élő szervezetbe, és így elsősorban *in vitro* vizsgálatok végrehajtására alkalmasak. Az ultrahang viszkoziméterek *in vivo* vizsgálatokat tesznek lehetővé. Sajnos ezzel az előnnyel az a hátrány jár, hogy az eddig ismeretes ultrahangos viszkoziméterek csupán egypont mérésekre alkalmasak, tehát egyetlen, ismeretlen nyírófeszültséghez tartozó látszólagos viszkozitást adnak meg s így anomális rendszerek esetén a kapott értékeknek csak összehasonlító jelentősége van.

A biológiai rendszerek mérésével kapcsolatos rendkívüli nehézségek gyakran szükségessé teszik a kompromisszumos megoldást. Ilyen a fenti ultrahangos egypontmérés is, mely igen hasznosnak bizonyult vér *in vivo* vizsgálatára. A kompromisszumok egyike arra irányul, hogy a mérés egzaktságát, a folyásgörbe feltételének lehetőségét adják fel. A másik kompromisszum abban áll, hogy a szerkesztés egyszerűsége vagy a méretcsökkentés lehetősége érdekében megelégszenek erősen csökkent reprodukálhatósággal. Ilyen típusú műszerek a különböző alakú súlyok behatolásán vagy besüllyedésén alapuló penetrométerek és mobilométerek [5], amilyen a *Gardner* mobilométer, a *Pochettino* viszkoziméter vagy azok változatai, amilyen a bronchiális váladékok vizsgálatára alkalmazott *Elmes* és *White* féle mikromobilométer [16].

Ilyen típusú módszer a keverési ellenállás mérése szabálytalan, anker vagy lapátkeverő alkalmazásával. Ezt a méréstechnikát számos iparágban alkalmazzák pl. a *Brookfield* vagy *Contraves* viszkoziméterek változataival [6]. A számos ilyen típusú vizsgálat közül csak néhány példát sorolhattunk fel. Alkalmasak lehetnek egyes biológiai vizsgálatokra jellegzetes gépészeti módszerek. Ilyen pl. a szakítási szilárdság vizsgálata, a csontok törési vizsgálata, izmok nyúlási vizsgálata stb. [17, 18, 19].

Rendkívül egyszerű pl. *Dodgson* módszere, mely abban áll, hogy a vizsgált szövet ismert vastagságú metszetét mikroszkópiai tárgylemez és fedőlemez

között elhelyezve a fedőlemezen ismert súllyal terhelte és mérte a fellépő deformációt [20].

A továbbiakban az egyes konkrét esetek leírásakor ismertetjük azokat a műszereket és mérési lehetőségeket, melyek a fentebb felsorolt kidolgozott, közismert viszkoziméterek mellett az egyedi esetek méréstechnikai megoldására szolgálhatnak. Meg kell azonban jegyezni, hogy e területen csak példákra szorítkozhatunk. Ezek kiválasztása minden bizonnyal önkényes, mivel ma már a bioreológia oly nagy terület, hogy 1963-ban kizárólag ezzel a kérdéssel foglalkozó önálló folyóirat is megindult, melynek címe: „Biorheology".

Alkalmazási területek

A protoplazma viszkozitása

A protoplazma viszkozitásának vizsgálatára gyakran használatos módszer ismert sűrűségű szemcsék mozgásának követése a protoplazmán keresztül mikroszkóp segítségével, centrifugálás közben. A mérési feltételek nagymértékben eltérnek azoktól a körülményektől, melyekben pl. esősúlyos viszkoziméterek esetén a *Stokes* féle egyenlet alkalmazható volna, mi több, nagyon valószínű, hogy korrekció számítása sem lehetséges. A módszer részleteit *Heilbrunn* írja le monográfiájában [21]. Ugyanitt módszert ír le a viszkozitás kiszámítására a szemcsék *Brown*-féle mozgása alapján. A szemcséket a sejt falához centrifugálják és visszatérési sebességüket mérik. A *Brown*-féle mozgásra vonatkozó *Einstein—Smoluchowski*-féle képlet nem alkalmazható, helyette *Fürth* a következő egyenletet javasolta [22]:

$$\eta = \frac{R}{N} \cdot \frac{Tt}{3\pi a l^2 n}$$

ahol R a gázállandó, N az *Avogadro*-féle szám, T az abszolút hőmérséklet, l a szemcse távolsága eredeti helyzetétől, n a t idő alatt megtett út l-re, mint útegységre vonatkoztatva, és a a részecskék átmérője.

Seifriz oszcillációs műszert szerkesztett protoplazma vizsgálatára, mely lehetővé tette az *in vivo* vizsgálatokat. A műszert *Abe* korszerűsítette [23, 24, 25].

A vér viszkozitása

Viszonylagos sokat vizsgált terület a vér viszkozitása. Számos szerző megállapította, hogy a mérésnek különleges nehézségei vannak [1]. Ha pl. vért nyomás hatására kis átmérőjű hengeres csövön vezetünk át, fizikai állapota megváltozik. A szuszpendált részecskék megoszlása a falhoz viszonyítva megváltozik és ezzel együtt helyi koncentrációjuk is. Nyilvánvaló, hogy a vér anomális folyadék, ezért kapilláris viszkoziméterrel meg lehet kísérelni a folyásgörbe felvételét. A nyírófeszültség négyzetgyöke a sebesség grádiens négyzetgyökével szemben ábrázolva gyakran egyenest ad, főleg kis nyírófeszültségek esetén [26]. *Scott—Blair* marhavér esetén a nagyobb nyírófeszültségtartományokban is egyenest kapott.

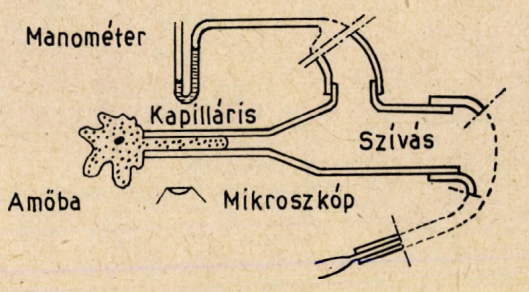
A vér reológiai tulajdonságainak mérésekor figyelembe kell venni koagulációra való hajlamát, sőt a vér jellemzésére gyakran felhasználhatjuk a koaguláció közben végbemenő reológiai változások vizsgálatát. A *Hartert*-féle „Thrombelastograph" hengeres oszcillációs viszkoziméter, amely e folyamatok regisztrálására alkalmas és a felvett trombelasztogramoknak jelentős prognosztikus és diagnosztikus értékük van [27].

Scott-Blair reológiai szempontból hasonlóságot talált a vér és tej alvadási folyamatai között. A vonatkozó méréseket kapilláris U-cső viszkoziméterben végezték, miközben két irányból váltakozó nyomást alkalmaztak. E mérések alapján merevségi moduluszok számítására nyílt lehetőség. A merevségi modulusz és idő összefüggésének vizsgálata következtetéseket tesz lehetővé a folyamat mechanizmusára vonatkozóan [28]. A merevségi modulusz logaritmusa az idő reciprokával szemben ábrázolva mind a vér, mind a tej esetén egyeneseket szolgáltat. A jelenség biológiai értelmezése ezen összefoglalás kereteit meghaladja és ezért e tekintetben az eredeti irodalomra utalunk [29, 30].

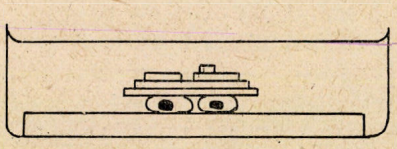
Thomas és munkatársai olyan kapilláris viszkozimétert dolgoztak ki, amelyet tűre vagy kanülre erősítve be lehet vinni a vénákba. A vért közvetlenül az érből véve a bevitt mérőkapillárison átszívják és távmérő berendezéssel regisztrálják az ismert hosszúságon végbemenő nyomásesést. Ilyen módon az áramlási sebesség mérhető és ebből kiszámíthatjuk a viszkozitást (ha elhanyagoljuk a nem-newtoni jelleget). Az egy méréshez szükséges minta 0,5 ml, melyet 10 sec alatt kell kiszívni. Ezt a műszert alkalmazták pl. a vér viszkozitás-változásának követésére olyan operációk során, ahol mesterséges tüdőt alkalmaztak, vagy vérátömlesztések, ill. infuziók alkalmazásakor [9].

Amőbákkal kapcsolatos mérések

Az amőbáknak, mint reológiai egységeknek vizsgálatakor lényegében három alapvető tulajdonság vizsgálatát vették tekintetbe, ezek: a szakítási szilárdság, a komprimálhatóság és az adhezióképesség. E vizsgálatok közül különösen az első kettő tarthat érdeklődésre számot. A vizsgálatok — érthető módon — komoly méréstechnikai nehézségekkel járnak. Az 1. ábra mutatja a szakítási szilárdságot vizsgáló készülék alapelvét (nem méretarányosan). A készülék működési elve az ábráról könnyen megérthető és lényege, hogy az amőbát kb. 16—80 mikron átmérőjű kapillárisba szívják be. A sejt egy része megduzzad és eléggé merevvé válik ahhoz, hogy ez a további behatolást megakadályozza. Ez-



1. ábra. Amőbák szakítási szilárdságát vizsgáló műszer (nem méretarányos)



2. ábra. *Amőbák kompressziós ellenállásának mérése*

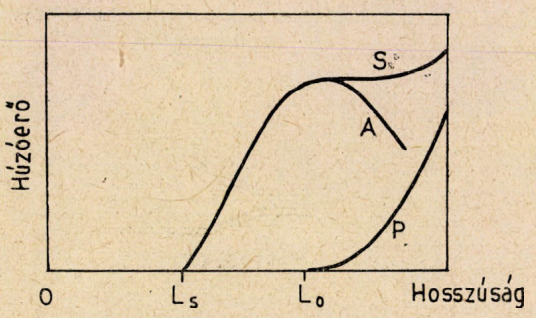
után a vákuum növelésével a szívást addig folytatjuk, míg a kapillárisba behatolt szár leszakad. Ezt a folyamatot mikroszkóp alatt vizsgáljuk és a szükséges vákuumot (nyomáskülönbséget) manométerrel regisztráljuk. Az eljárást más egysejtűek szilárdságának vizsgálatára is használták [31, 32]. A szilárdságra nézve azt találták, hogy annak értéke kb. 0,3 din/sejt. A mérések alapján, különösen, ha a szakítási szilárdságot a sejtátmérővel egybevetették, a sejt szerkezetére vonatkozó következtetéseket lehet levonni.

Az amőbák szilárdsági vizsgálatának másik módszere az összenyomással szembeni ellenállás tanulmányozása. A 2. ábra mutatja az erre a célra használt módszert. Az amőbákat *Petri*-csészében elhelyezett mikroszkópiai tárgylemezre viszik fel és fedőlemezből kivágott néhány mm-es lemezdarabbal víz alatt tartva letakarják. Az ismertetett vizsgálatokban a fedőlemezt ismert súlyú üveggel addig terhelték, míg mikroszkóp alatt az amőbák felszakadása észlelhetővé nem vált. A módszer hasonló *Dodgsonnak* a rugalmas deformáció vizsgálatára vonatkozóan az előzőekben már ismertetett eljárásával. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a nyomással szembeni ellenállás fajtánként nagymértékben változó, pl. *Amoeba Proteus* esetén egyedenként 23 mg, míg *Chaos Chaos* esetén 125 mg.

Az izmok reológiája

Az izmok reológiája szerkezeti szempontból természetesen összefüggésben áll a benne lévő fibrilláris kolloid halmazok jellegével. Reológiai szempontból azonban ettől függetlenül egyszerűbb a fenomenológiai szemlélet alapján teljes makroszkópos egységek vizsgálata (Bulk properties).

Mint minden nyújtható anyagra, az élő, de nyugalomban levő izomra nézve fel lehet venni a húzóerő-hosszúság diagramot. Ez látható a 3. ábra *P* görbéjén. E görbe bemutatása során figyelmen kívül hagyjuk, hogy nagy húzóerőknél és kis sebességeknél a görbe határozatlanná válhat relaxációs jelenségek folytán. Sima izmok esetén ez



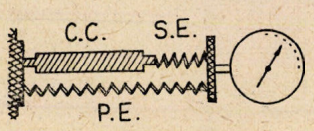
3. ábra. *Izom hosszúság—húzóerő diagramja*
P passzív izom görbéje, *S* stimulált izom görbéje, *A* a *P* és *S* görbe különbsége = a szervezet által kifejtett erőrész; L_0 a nyugvó izom hossza; L_s a stimulus folytán összehúzódó izom legkisebb hossza

valóban gyakran elő is fordul, különösen, ha túllépjük a rugalmasság határát. Harántcsíkolt izmok esetén azonban a fenti görbe közelítően érvényes.

Az izom reológiai modelljét a 4. ábra mutatja. Az ábrán az elasztikus komponenseket szokásos módon rugóként, a viszkózus komponenst ismeretlen működésű, viszkózus folyást modellező szerkezeti elemmel szemléltetjük. Ez utóbbinak jellegére még visszatérünk.

Ha az izom nem nyugalmi állapotban van, hanem izgatjuk, akkor új erő támad benne, melynek törekvése az összehúzódás (nyújtással szembeni ellenállás fokozása). Ezt az állapotot a 3. ábrán az *S* görbe mutatja be.

A 4. ábrán szereplő *CC* szerkezeti elem az így támadó ellenálló erő modellezését szolgálja. Ugyanebben az ábrában a *PE* rugó a normális rugalmasság jellemzésére szolgál, melyet az izom nyugalmi állapotban tanúsít. A *CC* erő azonban az izomban a központi idegrendszer ingerének hatására és az *SE* rugóelem közvetítésével működik [33, 34] és az előzővel ellenkező irányú.



4. ábra. *Az izom reológiai modellje*
C.C a stimulus által ébresztett viszkózus ellenállás; *S.E.* a stimulus által ébresztett elasztikus ellenállás; *P.E.* a húzóerő által ébresztett elasztikus ellenállás

Az izmok reológiai modelljében a nem élő anyagok modelljével ellentétben figyelembe kell venni azt, hogy a deformáció nem csupán a külső erő és az anyag tulajdonságainak függvénye, hanem az izom maga erőt, adott esetben külső erővel ellenkező irányú erőt fejt ki a szervezetből jelentkező ingerek hatására és ez az erő magában az izomban támad.

Az izomban támadó erő kifejezi a vele egyenértékű külső húzóerőt, vagyis azt a terhet, melyet adott állapotában az izom éppen fel tud emelni. Ennek kifejezésére több egyenletet javasoltak, melyek az izomban támadó erő kifejezésére közelítően egyenértékűek:

$$P = P_0 e - v - kV$$

$$P = P_0 e - V/B + F$$

$$(P+a)\,(V+b) = \text{const.} = b\,(P_0+a),$$

ahol P a terhelés, P_0 az ún. izometrikus erő (a központi idegrendszerből származó inger hatására támadó összehúzó erő), V a sebesség, a többi betű állandókat jelent [35, 36, 37].

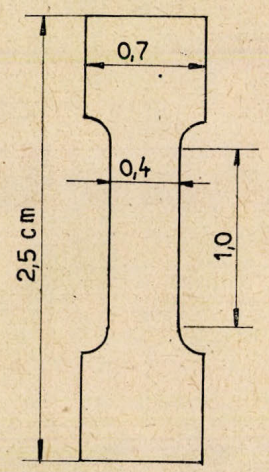
Az izmok fentiekben igen vázlatosan jellemzett reológiai viselkedése mutatja, milyen különbségek várhatók valamely anyagi rendszer reológiai viselkedésében, ha az az élő biológiai rendszeren belül van, vagy ha abból kiemeljük. Utóbbi esetben ugyanis a központi idegrendszer ingerlő hatásainak kimaradása folytán P_0 nem ritkán = 0. Túlélő szerveknél P_0 értéke kétséges lehet, ill. az inger kémiai ingerrel bizonyos fokig helyettesíthető.

Egyes szerzők megkísérelték a fenti nagyobb egységekre vonatkozó reológiai viselkedés okainak

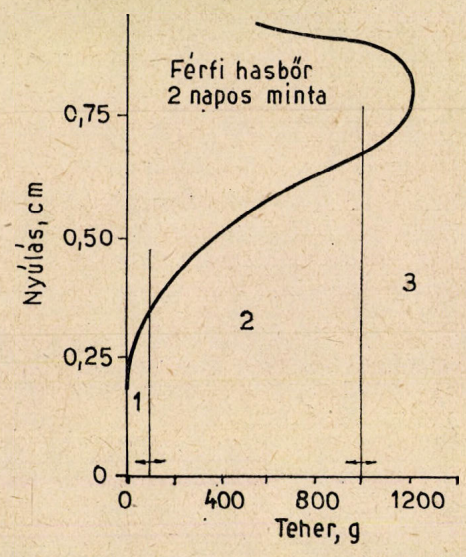
visszavezetését az izmok kolloid, illetve makromolekulás szerkezetére. Ezek a munkák nagy részben *Szent-Györgyi* izomszerkezeti kutatásain alapszanak [38].

A bőr reológiája

A bőr reológiájának tanulmányozására a polimerek elasztikus és plasztikus tulajdonságaira vonatkozó alapelvekből és módszerekből indulnak ki. Úgy látszik, hogy a fenti célra alkalmazott extenzométerek a bőr vizsgálata szempontjából módosításra szorulnak. *Ridge* és *Wright* külön e célra szerkesztett műszerével a nyújtás sebessége 0,0313—8,00 cm/min között változtatható. Az 5. ábra mutatja a vizsgálathoz szükséges mintadarab alakját és méreteit. A mintának a vizsgálat közben folyadék alatt kell lennie. A műszert automatikus regisztráló berendezéssel látták el, mely közvetlenül regisztrálja a nyúlás és terhelés összefüggését mutató görbét. A terhelés 25—4000 g-ig változtatható. A mintákat élő szervezetekből helyi érzéstelenítéssel vették és azonnal vizsgálták. A szennyező anyagok (szőr, zsíradék) eltávolítására a mintát megfagyasztották és mikrotommal a fenti anyagokat eltávolították úgy, hogy a minta vastagsága 0,25 cm



5. ábra. Standard bőrminta alakja és méretei



6. ábra. Bőr terhelés—nyúlás görbéje

legyen. A 6. ábra fenti módon felvett nyújtási görbét mutat be. A nyúlási folyamatot három részletfolyamatra lehet felbontani. Ezek határa a 100, illetve 1000 g-os terhelés közelében fekszik az adott vizsgálatra vonatkozóan, melyben a nyújtási sebesség 0,5 cm/min. Az első fázis, amely a kollagén fibrillák kiegyenesedésének és orientációjának felel meg, a következő egyenlettel jellemezhető:

$$E = x + y \log L$$

ahol E nyúlás, L a terhelés, x és y állandó.

A második fázist a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$E = c + kL^b,$$

ahol c, k és b állandók. Ez a fázis minden valószínűség szerint az orientált kollagén fibrillák elasztikus nyúlásának felel meg.

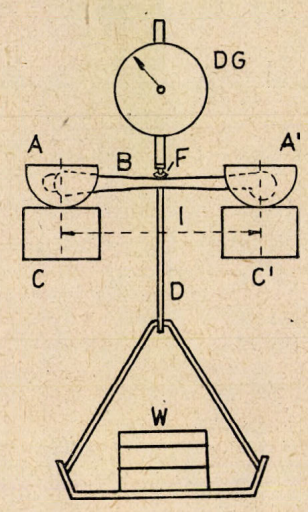
A nyújtás harmadik fázisa az elaszticitás határán túl végbemenő olyan deformációnak felel meg, mely az egyedi fibrillák szerkezeti bomlásának, illetve a fibrilla kötegek felbomlásának következménye.

Ezen alapvető megfigyelések különböző eredetű mintákra való alkalmazásával vizsgálni lehet a bőr eredete, kora és reológiai tulajdonságai közötti összefüggéseket, továbbá jelentős információt lehet kapni patológiás elváltozásokra. A patológiás elváltozások és a reológiai tulajdonságok között sok esetben közvetlen összefüggés van. Az erre vonatkozó irodalom igen nagy [40, 41, 42, 43, 44].

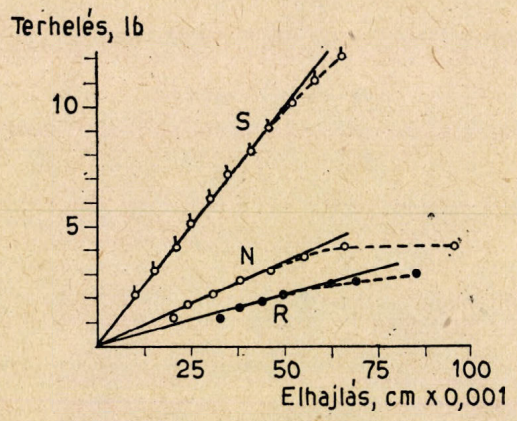
A csontok reológiája

A csontok reológiájának vizsgálatakor, mint arra már a bevezetőben rámutattunk, gépészeti vizsgálati módszereket szoktak alkalmazni. Az egyik vizsgálóberendezés vázlata a 7. ábrán látható. Ez a berendezés a megfelelően kitámasztott csontminta közvetlen terhelésének hatására végbemenő hajlítási deformációt és a törési szilárdágot méri.

A mérés reprodukálhatóságának egyik nehézsége, hogy azonos alakú minták előállítása gyakorlatilag lehetetlen és ezért legtöbbnyire állatkísér-



7. ábra. Készülék csontok elaszticitásának és hajlítási ellenállásának mérésére
B csont; *A* és *A'* csontvégek félhengeres ágyazása; *C* és *C'* tartók; *D* tartóhorog; *F* filcpárna; *W* terhelés; *DG* mérőóra; *l* fesztávolság



8. ábra. Három jellegzetes csonttípus terhelés—elhajlás diagramja
R rachitisképző étrend; *N* rachitisképző étrend + D vitamin; *S* optimális étrend

letekből származó egész csontokat szokás vizsgálni. Természetesen az ábrán bemutatott módon végrehajtott hajlítási vizsgálat nem teljesen jellemző a csontok reológiájára. A vertikálisan igénybevett csontok nyomó szilárdsága az előzőekben ismertetett vizsgálatokban mértnél nagyságrendekkel nagyobb lehet. Mégis ez a készülék adja a viszonylag legjobban értékelhető eredményeket. A mérési eredmények szórása azonban a minták reprodukálhatatlansága miatt tetemes lehet. Mivel ugyanis az eredeti biológiai környezetből kiemelt mintákról van szó, szilárdságuk a korral és az előkészítés módjával is jelentősen változik, mégis a jelenségek által létrehozott igen nagy különbségek miatt a mérések a szórások ellenére szignifikánsak. A 8. ábrán három csont csoport terhelés-elhajlás görbéit mutatjuk be, ahol az *R* görbe azonos típusú, rachitisképző étrenden tartott patkányokra vonatkozik, az *N* görbe ugyanilyen étrenden tartott állatokra D-vitamin adagolása mellett, az *S* görbe optimális étrenden tartott patkányokra vonatkozik. A mérési pontok eltérése szembeszökő. A mérések közvetlen reológiai állapot leolvaságát is lehetővé teszik. Példaképpen bemutatjuk az 1. táblázatban néhány ide vonatkozó adat összehasonlítását.

1. táblázat

Csontok reológiai állandóinak összehasonlítása

Patkány femur típus	Csonthamu, %	Törési határ, kp/mm	Young-féle modulusz, kp/mm²
P, Rachitisképző étrend	36	8	420
N, Rachitisképző étrend + D-vitamin	43	13	700
S, optimális étrend	60	19	1120

A csontok reológiai vizsgálata objektív értékelési lehetőséget nyújt pl. az étrendi változásoknak a csontrendszerre való hatásáról. Ugyancsak adatokat lehet nyerni, főleg az idősebb személyek közismert csonttöréseinek okára, a patalógiás csontok szilárdsági és szerkezet változásaira és igen sok más tényezőre. A csontok reológiai vizsgálata azonban úgy látszik még viszonylag kevéssé tanulmányozott terület [45].

Egyéb alkalmazási területek

A fentiekben önkényesen kiválasztott esetekben mutattuk be a reológiai módszerek biológiai alkalmazásának lehetőségeit. A kiválasztás során kizárólag az a szempont vezetett, hogy lehetőleg változatos módszereket ismertessünk, és felhívjuk a figyelmet a kérdés sokrétűségére. Befejezésül csupán felsorolásszerűen említünk meg még néhány esetet, ahol a reológiai mérések biológiai folyamatok közelebbi megismerését lehetővé teszik. Ilyenek: vérplazma reodikroizmusának vizsgálata [49], méhváladékok viszkozitásának változása a terhességi időszakban [50], ízületi folyadékok viszkozitásának és kenőhatásának vizsgálata [51], szem üvegtestének viszkoelaszticitása [52], tyúktojás fehérjeanyagának viszkozitásváltozásai a kiköltés során [53], gerinc és szemfolyadékok vizsgálata [54], agyszövet plaszticitásának és elaszticitásának vizsgálata [20] és számos más terület.

IRODALOM

[1] *Scott-Blair, G. W.:* Some Aspects of Rheological Theory as Applied to Biological Systems. A Reading-i Egyetem NIRD intézetének közleménye (1966).
[2] *Hearmon, R. F. S.:* Proc. Phys. Soc. (London) *55*, 67 (1943).
[3] *Bell, G. H.:* The Biochemistry and Physiology of Bone NY 1956 (1965).
[4] *Vámos E.—Mózes Gy.:* MKL *20*, 484 (1965).
[5] *Vámos E.—Mózes Gy.:* MKL *20*, 557 (1965).
[6] *Vámos E.—Mózes Gy.:* MKL *20*, 602 (1965).
[7] *Vámos E.:* MKL *22*, 1, 40 (1967).
[8] *Wazer, J. R. van—Lyons, J. W.—Kin, K. Y.—Collvell, R. E.:* Viscosity and Flow Measurement NY. 1963.
[9] *Scott-Blair, G. W.:* Laboratory Practice, *15*, 1, 48 (1965).
[10] *Freund M.—Vámos E.:* MKL *11*, 1, 11 (1956).
[11] *Harkness, J.:* Lancet *1963*, 7302, 280.
[12] *Behar, Y.—Frei, E.:* Bull. Res. Counc. Israel *5A*, 82 (1955).
[13] *Hart, J.:* J. Sci. Instr. *31*, 182 (1954).
[14] *Birnboim, M. H.—Ferry, J. D.:* J. appl. Phys. *32*, 2305 (1961).
[15] *Fukada, E.—Date, M.:* Proc. 16. Am. Meeting. Phys. Soc. Japan (1961).
[16] *Elmes, P. C.—White, J. C.:* Thorax 8, 295 (1953).
[17] *Bell, G. H.—Cuthbertson, D. P.—Orr, J.:* J. Physiol. (London) *100*, 299 (1942).
[18] *Ohnishi, T.:* Biorheol *1*, 83 (1963).
[19] *Ridge, M. D.—Wright, V.:* Biomechanics and Related Bioengineering Topics. 1965. Oxford (Pergemon Press).
[20] *Dodgson, M. C. H.:* Biorheol. *1*, 91 (1963).
[21] *Heilbrunn, L. V.:* The Viscosity of Protoplasm. Springer, Wien 1958.
[22] *Fürth, R.:* Zeitschr. Phys. *60*, 313 (1930).
[23] *Abe, S.:* Proc. 4. Intern. Congr. Rheol. *4*, 147 (1963).
[24] *Kamiya, N.—Kuroda, K.:* ibid. 167 (1963).
[25] *Seifriz, W.:* (Wesshing A. Szerk.) Deformation and Flow of Biological Systems, Amsterdam (1952).
[26] *Merrill, E. W.* és mtsai: Biophys J. *3*, 199 (1963).
[27] *Hartert, H.—Schaeder, J. A.:* Biorheol *1*, 31 (1962).
[28] *Scott-Blair, G. W.—Burnett, J.:* Biorheology *1*, 183 (1933).
[29] *Scott-Blair, G. W.:* Flow Propertics of Blood and other Biological Systems, Oxford 1960.
[30] *Scott-Blair, G. W.—Burnett, J.:* J. Dairy Res. *30* (3) 1963.

[31] *Goldacre, R. J.:* Lab. Pract. *15/1*, 53 (1966).
[32] *Mitchison, J. M.—Swann, M. M.:* J. Exp. Biol. *32*, 734 (1955).
[33] *Mommaert, W. F. H. M.:* Laboratory Practice *15*, 2, (1966).
[34] *Wilkie, D. R.:* Prog. Biophys. *10*, 260 (1962).
[35] *Fenn, W. O.—Marsh, B. S.:* J. Physiol *85*, 277 (1935).
[36] *Aubert, X.:* Le Coupage Energetique de la Contraction Musculaire, Bruxelles 1956.
[37] *Hill, A. V.:* Proc. Roy. Soc. *B 126*, 297 (1938).
[38] *Szent-Györgyi A.:* Stud. Inst. Med. Szeged *3*, 76 (1943).
[39] *Szent-Györgyi A.:* Chemistry of Muscular Contraction N. Y. 1959. The Structure and Function of Muscle N. Y. 1960.
[40] *Wright, V.:* Laboratory Practice *1*, 1966, Brit. J. Derm. *77*, 12 639 (1965).
[41] *Ridge, M. D.—Wright, V.:* Biomechanics and Related Bio-engineering Topics 1964, Glasgow.
[42] *McKusick, V. A.:* Heritable disorders of connective tissue. St. Louis 1960. (150 irod. hiv.).
[43] *Chueffi, M.:* J. Gerontol. 5, 17 (1950).
[44] *Wright, V.—Ridge, M. D.:* Engineering *220*, 228 (1965).
[45] *Bell, G. H.:* Laboratory Practice *15*, 1, (1966).
[46] *Bell, G. H.:* J. Physiol. *106*, 286 (1947).
[47] *McCuce, R. A.* és mtsai: Brit. J. Nutr. *16*, 1 (1962).
[48] *Weir, J. B.* és mtsai: J. Bone Joint Surg. *31 B*, 444 (1949).
[40] *Pfeiffer, H.:* Flow Properties of Blood and other Biological Systems, London 1960.
[50] *Scott-Blair, G. W.:* Deformation and Flow of Biological Systems, Amsterdam 1952.
[51] *MacConaill, M. A.:* Laboratory Practice *15*, 1, 1966.
[52] *Pfeiffer, H.:* Biorheol. *1*, 116 (1963).
[53] *McCafferty, R. E.* és mtsai: Biorheol *2*, 171 (1965).
[54] *Amsler, M.—Huber, A.:* Deformation and Flow of Biological Systems c. gyűjteményben, Amsterdam 1952.

РЕЗЮМЕ

Реологию можно применять в многочисленных областях биологии и биохимии; она оказывает помощь как при выяснении коллоидальной структуры совокупностей, образующих организмы, так и при изучении некоторых изменений, происходящих в течение жизненных процессов. В таком смысле имеется возможность патологического, и в некоторых случаях и диагностического применения, а в будущем реологические методы могут достигнуть большого значения среди методов испытания медицинских лабораторий. Предпосылкой последнего является наличие подходящих микрометодов.

SUMMARY

Rheology can be applied in several fields of biology. It is a useful aid in the investigation of structure of colloidal aggregations and on the changes taking place during vital processes. In view of the above said there are possibilities for its pathologic, and in some cases diagnostic application. Methods of rheology may gain great importance in medical laboratories in future. The condition for this is that suitable micro procedures are available.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

ANALITIKAI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MÁZOR LÁSZLÓ

Újabb adatok foszfát- és arzenátionok meghatározásához csapadékos titrálással

SZEKERES LÁSZLÓ*

A foszfátionokat egyszerű módszerrel *Hahn* és *Meyer* szerint [1], csapadékos titrálással a következő elv alapján lehet meghatározni: A foszfátionok ammónia és ammónium-klorid jelenlétében titrálhatók magnézium-szulfát mérőoldattal, amikor magnézium-ammónium-foszfát hexahidrát csapadék képződik. A titrálások végpontja fémindikátorokkal jelezhető.

Az utóbbi 40 évben az eljárást több szerző módosította. A titrálások végpontjelzéséhez különféle fémindikátorokat ajánlottak [2, 3, 4, 5, 6, 7], s az eljárást mikromennyiségű foszfát mérésére is alkalmassá tették [8]. Ezen túlmenően a *Hahn*- és *Meyer*-féle módszer [1] elvén sikerült az arzenátionok meghatározására alkalmas eljárást is kidolgozni [2, 4, 5, 9].

A közelmúltban a ftalein-ibolya [10, 11] festéket sikerrel alkalmazták a komplexometriában [12]. A ftalein-ibolya a magnéziumionok EDTA-oldattal történő titrálásánál igen alkalmas a végpont megállapítására (színátmenet az ibolyaszínből a határozott kékeszöldbe) [12].

Az eljárás alapelve

Vizsgálataink szerint a ftalein-ibolya indikátor a foszfát- és arzenátionok magnézium-szulfát-mérőoldattal történő titrálásánál is igen jól használható. A $MgNH_4 \cdot PO_4 6\,H_2O$, illetőleg a $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ csapadékképződés befejeződése után a magnéziumionok első csekély feleslegét igen jól láthatóan jelzi.

Ha a foszfát-, illetve az arzenátionok mellett alkáliföldfémek, vas(III), réz, nikkel, kobalt, kadmium vagy cink-ionok vannak, a kétértékű kationok EDTA-oldattal, vagy kálium-cianiddal, a vas(III) pedig aszkorbinsavas redukció után kálium-cianiddal álcázható. Ftalein-ibolya indikátor használata esetén is lehetséges — az ismert elvek szerint [6, 7, 9] — a kalcium-, ill. a magnéziumionok indirekt kelatometriás meghatározása a foszfát- és arzenátionok mellett. Ez utóbbi lehetővé tette ezt a módszert a szuperfoszfát műtrágyák és az arzenátot tartalmazó növényvédőszerek meghatározására alkalmazni.

Mint az 1. táblázat adatai bizonyítják a ftalein-ibolya indokátor jelenlétében végzett foszfát és arzenát titrálások megnyugató eredményeket adnak.

* Állatorvostudományi Egyetem, Kémiai Tanszék, Budapest

1. táblázat

Vizsgálati eredmények

Ion	Bemért, mg	Talált, mg	Eltérés, mg	Standard deviáció, mg
Foszfát	93,41	93,36	—0,05	0,20
	93,41[a]	93,00	—0,41	0,46
	93,41[b]	92,95	—0,46	0,37
	46,07	45,93	—0,14	0,21
	46,07[a]	45,94	—0,13	0,20
Arzenát	133,64	133,85	+0,21	0,34
	133,64[a]	134,19	+0,55	0,28
	133,64[b]	134,12	+0,48	0,21

[a] Az oldat 10 mg kalciumot is tartalmazott
[b] Az oldat 10 mg kalciumot, 0,5 mg vasat, 0,2 mg cinket, 0,2 mg kadmiumot, 0,2 g rezet és 0,2 mg nikkelt is tartalmazott.

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek

0,1 *M* magnézium-szulfát oldat, 0,1 *M* EDTA-oldat, etanol, kristályos aszkorbinsav, kálium-cianid, ftalein-ibolya 0,1%-os metanolos oldata. pH 10 puffer: 50 g ammónium-kloridot és 400 ml tömény ammónium-hidroxidot 1000 ml-re oldunk.

Az alkáli-foszfátok és arzenátok foszfát- és arzenátion tartalmának meghatározása

5—10 ml 50—100 mg foszfátot, vagy 50—150 mg arzenátot tartalmazó oldathoz 3—5 ml pH 10-es puffert és 5 ml etanolt, valamint 10—15 csepp ftalein-ibolya indikátort teszünk. Az ibolya színű oldathoz bürettából 0,1 *M* magnézium-szulfát mérőoldatot adunk (a várható mérőoldat-fogyasztás mintegy fele mennyiségét), s az oldatot kb. 1 percig erősen rázzuk. A magnézium-szulfát hatására az oldat erősen megkékül, a rázás alatt fokozatosan ibolyaszínűre változik vissza, miközben az oldatból $MgNH_4PO.6\,H_2O$, ill. $MgNH_4AsO_4.6\,H_2O$ kristályok válnak ki. Ekkor a titrálást a szokásos módon folytatjuk. A végpontban az oldat kitűnően láthatóan kékre színeződik.

Foszfát- és arzenátionok meghatározása kalcium- és magnéziumionok jelenlétében

50—100 mg foszfátot, vagy 50—150 mg arzenátot tartalmazó, gyengén savanyú 5—10 ml oldathoz 5 ml 0,1 *M* EDTA-oldatot, 5—7 ml pH 10-es puffert és 10—15 csepp ftalein-ibolya indikátort adunk. Az ibolyaszínű oldatot 0,1 *M* magnézium-szulfát mérőoldattal titráljuk a kék szín megjelenéséig. A titrálási eredményből a kalcium-, ill. a magnéziumtartalom kiszámítható.

A kékszínű oldathoz 10 ml etanolt adunk, ekkor az oldat ibolyaszínűvé változik. Ezután folytatjuk a titrálást az előzőekben ismertetett eljárás szerint.

A foszfát- és arzenátionok meghatározása kalcium-, magnézium-, nikkel-, cink-, réz- és vas(III)-ionok jelenlétében

50—100 mg foszfátot, vagy 50—150 mg arzenátot, 1—10 mg kalciumot, 0,5 mg vasat és 0,5 mg nikkelt, cinket, kadmiumot vagy rezet tartalmazó, gyengén savanyú, 5—10 ml oldathoz 5 ml 0,1 *M* EDTA-oldatot, 5—7 ml pH 10-es puffert adunk, majd a vasat kevés kristályos aszkorbinsavval redukáljuk. 1—2 perc várakozási idő után az oldathoz 0,2 g kálium-cianidot adunk, s 10—15 csepp ftalein-ibolya indikátor hozzáadása után ugy járunk el, mint az előző módszernél leírtuk.

IRODALOM

[1] *Hahn, F. L.—Meyer, H.:* Ber. *60* B, 975 (1927).
[2] *Püschel, R.—Lassner, E.:* Chemist-Analyst *49*, 58, 90, 120 (1960). *50*, 26, 58 (1961).
[3] *Szekeres, L.—B-Polgár, E.:* Journal of Agricultural and Food Chemistry *8*, 417 (1960).
[4] *Szekeres, L.—Kardos, E.:* Annali di Chimica Roma *52*, 844 (1960).
[5] *Szekeres, L.—Kardos, E.:* Magyar Kémikusok Lapja *18*, 617 (1963).
[6] *Szekeres, L.—Kardos, E.—Szekeres, G. L.:* Journal für praktische Chemie 4 R. *28*, 113 (1965).
[7] *Szekeres, L.:* Magyar Kémikusok Lapja *19*, 321 (1964).
[8] *Szekeres, L.—Kardos, E.—Szekeres, G. L.:* Microchemical Journal *11*, 1 (1966).
[9] *Szekeres, L.—Kardos, E.—Szekeres, G. L.:* Chemist-Analyst *53*, 40 (1964).
[10] *Meyer, R.—Pfotenhauer, H.:* Ber. *40*, 1442 (1907).
[11] *Baeyer, A.—Kochendoerfer, E.:* Ber. *22*, 2196 (1889).
[12] *Patrovský, V.:* Z. f. anal. Chem. *214*, 321 (1965).

РЕЗЮМЕ

Определение фосфатных ионов путем титрования по методу осаждения согласно *Хану* и *Мейеру* осуществляется следующим образом: в присутствии NH_3, NH_4Cl и металло-индикатора титруют $MgSO_4$ титрованным раствором. В процессе титрования образуется осадок гексагидрата магния-аммония-фосфата. В эквивалентной точке избыточные ионы магния означаются металлиндикатором. Для этой цели исключительно подходящим индикатором является фталейн-фиолетовый.

Принцип метода *Хана* и *Мейера* удалось использовать и при определении мышьяковокислых ионов.

В случае присутствия помимо фосфатных или арсенатных ионов и щелочноземельных металлов, а также трехвалентного железа, Cu, Ni, Co, Cd или Zn, двухвалентные катионы могут быть маскированы раствором ЭДТА или KCN, а трехвалентное железо—после восстановления аскорбиновой кислотой, с помощью KCN.

SUMMARY

The determination of phosphate ions according to *Hahn* and *Meyer* by the precipitation titration procedure is accomplished as follows: titration is carried out in the presence of NH_3, NH_4Cl and metallochromic indicator with $MgSO_4$ standard solution. During titration a magnesium ammonium phosphate hexahydrate precipitate forms. The excess of magnesium ions is indicated at the end point by the metallochromic indicator.

For the related purpose phthalein violet indicator is very suitable.

The principle of the *Hahn* and *Meyer* method could successfully be applied for the determination of arsenates as well.

If besides phosphate or arsenate ions alkali earth etalsm, iron(III), Cu, Ni, Co, Cd or Zn ions are also present, the bivalent cations may be masked by the addition of EDTA or KCN solution, however iron(III) ions may be masked with KCN after reduction with ascorbic acid.

Acknowledgement is expressed to Mr. V. Patrovsky (Prague) for supplying some indicator samples.

A Lapkiadó Vállalat hirdetéseket vesz fel az alábbi díjszabás szerint:

Egész oldalas hirdetés ára . . . . . 1440,— Ft
Féloldalas hirdetés ára . . . . . 720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára . . . . . 360,— „

HIRDESSEN A

A MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

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

A befizetéseket az MNB 46 csekkszámlára kérjük

A 34% N-tartalmú ammónium-nitrát műtrágya analitikai vizsgálatának tapasztalatai

TÖLL LÁSZLÓ* — ÉNEKES GYULÁNÉ*

A műtrágya sztöchiometriája

A Tiszai Vegyi Kombinát 1964 októbere óta gyárt 34% N-tartalmú ammonsalétrom műtrágyát. A műtrágya cseppentéses eljárással készült — dolomit alapanyagú stabilizáló adalékot tartalmazó — ammónium-nitrát [1].

A műtrágya minőségét az MSZ 3446 előírásai rögzítik. A legfontosabb minőségi jellemző az összes nitrogéntartalom. Ennek előírt értéke 34,0±0,3 N%, melyet Dewarda-módszerrel kell meghatározni. A másik rögzített minőségi mutató a nedvességtartalom — max. 1,0% értékkel. Meghatározása szárítással történik (105°C, 2 óra). A szabvány még előírja szemcseméret-eloszlást, de ez nem képezi jelen közleményünk tárgyát.

A szabványban előírt mutatók mellett rendszeresen vizsgáljuk a dolomitból származó Ca-Mg-tartalmat CaO%-ban kifejezve komplexometriás titrálással [2], valamint a szabad savtartalmat HNO_3%-ban kifejezve [3]. Sztöchiometriai megfontolásaink alapján ezen mutatóknak egyértelműen jellemezni kell a műtrágya összetételét.

A technológia során a dolomitot salétromsavban oldják, majd szűrés után a III. bepárlási fokozat előtt az ammónium-nitrát oldatba juttatják. Tehát a dolomit a műtrágyában $Ca(NO_3)_2$ és $Mg(NO_3)_2$ formában vehető figyelembe. A felhasznált dolomit átlagos összetétele $CaCO_3$: $MgCO_3$ = = 1:1 aránynak felel meg. Mólsúlyok alapján a kalcium-nitrát és magnézium-nitrát tartalom CaO%-ban kifejezhető:

$$CaO\% = 0{,}176\,[Ca(NO_3)_2\,Mg(NO_3)_2]. \quad (1)$$

Az ammónium-nitrát összes nitrogéntartalma 35%, a kalcium-magnézium-nitráté 17,9%. A dolomit salétromsavas oldatának adagolása tehát csökkenti a műtrágya összes nitrogéntartalmát, az alábbi egyenletnek megfelelően:

$$N\% = 35 - 0{,}97\,CaO\%. \quad (2)$$

A műtrágya nedvességtartalma további összes nitrogéntartalom csökkenést eredményez:

$$N\% = (35 - 0{,}97\,CaO\%)\left(1 - \frac{H_2O\%}{100}\right) \quad (3)$$

A kijelölt műveleteket elvégezve s a $(CaO\%)\,(H_2O\%)\cdot 10^{-2}$ szorzatot elhanyagolva nyerjük:

$$N\% = 35 - (0{,}97\,CaO\% + 0{,}35\,H_2O\%). \quad (4)$$

A szabad savtartalmat nem szükséges figyelembe venni a %-os összetétel szempontjából, mivel átlagos értéke mindössze 15‰. Így a (4) egyenlet alkalmas a műtrágya összetételének jellemzésére. Az egyenletben szereplő három változó közül bármely kettőnek ismeretében a harmadik számítható. A számított és mért értéknek csak a vizsgálati módszer hibahatárain belül szabad egymástól különböznie. Laboratóriumi eredmények ellenőrzésénél van jelentősége ennek az összefüggésnek. Segítségével a hibás analízisek kimutathatók.

Tapasztalataink szerint az összes nitrogéntartalom meghatározás abszolút hibája ±0,05 N%, a dolomitból származó CaO meghatározásé ±0,02 CaO%. A nedvességtartalom 0,1%-nyi eltérésen belül reprodukálható.

A (4) egyenlet igazolása érdekében a próbaüzem befejezését követő — 1966. XI. hóig terjedő — 18 hónapos időszak összes műtrágyavizsgálat eredményét a matematikai statisztika módszerével feldolgoztuk [4].

1. táblázat

Nitrogéntartalom gyakorisági táblázata

	x_i	n_i	v_i	$v_i n_i$	$v_i^2 n_i$
1.	33,95	1	—3	—3	9
2.	34,05	1	—2	—2	4
3.	34,15	16	—1	—16	16
4.	34,25	25	0	0	0
5.	34,35	23	1	23	23
6.	34,45	19	2	38	76
7.	34,55	5	3	15	45
8.	34,65	2	4	8	32
Σ		92		61	205

A (4) egyenletben szereplő komponenseket osztályokba soroltuk, az osztályok terjedelmét a meghatározások hibájának megfelelően állapítottuk meg. Az alkalmazott módszert az 1. táblázat segítségével mutatjuk be, amely az 1965 májusában mért összes nitrogén értékeket tartalmazza. A táblázat első oszlopa az osztályok számát, második az osztályindexet mutatja. Az osztályindex (x_i) az osztályterjedelem számtani középértéke 0,1. A következő oszlop az abszolút gyakoriságot (n_i) mutatja be. A számítások egyszerűsítése érdekében új változót (v_i) vezettünk be:

$$v_i = \frac{x_i - x_0}{h}$$

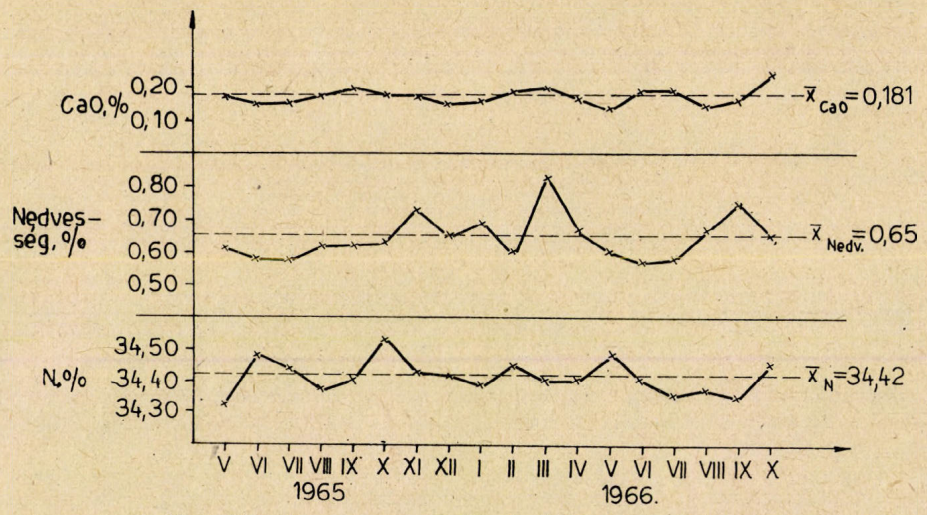
ahol: x_0 a legnagyobb gyakoriságú osztály indexe; h osztályterjedelem.

Az átlagértéket az

$$\bar{x} = h\bar{v} + x_0$$

kifejezés adja.

* Tiszai Vegyi Kombinát



1. ábra. Műtrágya összetevők átlagértékei havonkénti bontásban

Célszerűnek tartottuk a szórás értékét is meghatározni. Ezen értékek magukba foglalják a meghatározás bizonytalanságából eredő, valamint a technológiai körülmények ingadozása következtében jelentkező szórást. A szórás (σ_x) kifejezhető a v_i transzformáció segítségével, amikor:

$$\sigma_x = h\sigma_v$$

$$\sigma_v^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} v_i^2 n_i - \bar{v}^2$$

$$\bar{v} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} v_i n_i$$

Az ily módon számított átlagérték össznitrogénre 34,32% és ennek szórása 0,13.

A fentiekkel teljesen analóg módon határoztuk meg szintén havonkénti bontásban a nedvesség- és CaO-tartalom átlagértékét és szórását. Ez utóbbi két esetben az osztályok száma már 10 felett volt, ami indokolta az egyszerűsített számítás alkalmazását.

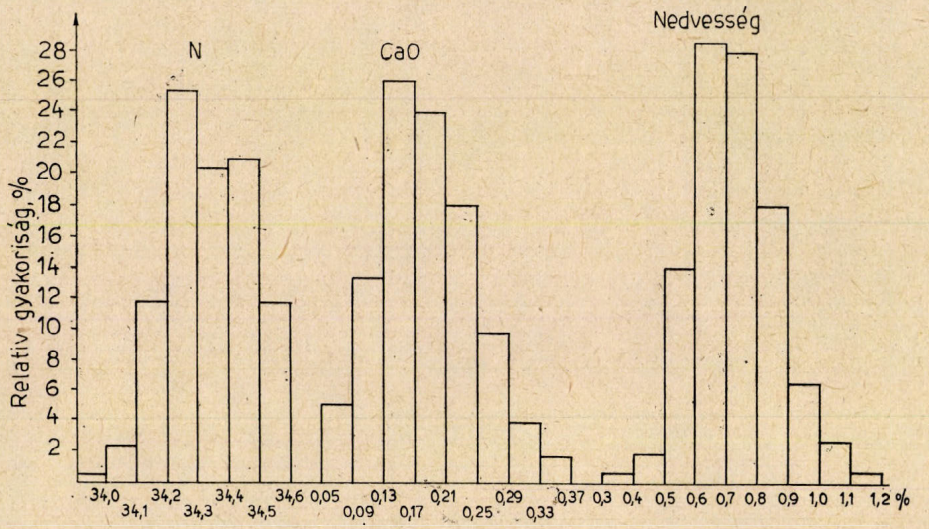
Az 1. ábrán bemutatjuk a három komponens havi átlagértékének változását az idő függvényében, valamint a vizsgálati időszakra vonatkozó átlagértéket. A havi átlagértékek ingadozása kismértékű, ami a termék egyenletes minőségét mutatja. A számított szórásértékek ezt a megállapítást szintén megerősítik (2. táblázat).

2. táblázat

Műtrágya komponenseinek átlagértéke és szórása

Komponens	Átlagérték ($\bar{x}$)	Szórás (σx)
Össznitrogén, %	34,42	0,12
CaO, %	0,18	0,05
Nedvesség, %	0,65	0,13

A hisztorogramok (2. ábra) szemléletesen mutatják az egyes komponensek értékeinek relatív gyakoriságát %-ban kifejezve az említett 18 hónapra vonatkoztatva. A termék nedvességtartalmát várhatóan befolyásolja a téli, illetve nyári időszak.



2. ábra. Műtrágya összetevők hisztogramja

Számításaink szerint 90%-os biztonsággal állíthatjuk, hogy a téli és nyári hónapokban mért nedvességtartalmak nem véletlenül különböznek egymástól.

Ugyanezt a számítást nitrogéntartalomra is elvégeztük, de nem mutatkozott különbség a két időszakot összehasonlítva. A (4) egyenlet értelmezésével ez ellentmondásban áll, mivel a nedvességtartalomnak befolyásolni kellene az összNitrogéntartalmat.

Az egyenletbe behelyettesítettük a számított CaO-, valamint nedvességtartalom átlagértékeit és az összNitrogéntartalomra 34,60%-ot kaptunk. Ez jelentősen különbözik a mérési adatokból meghatározott 34,42% összNitrogén értéktől. A vizsgált 18 hónap során mindössze egy alkalommal találtunk 34,53%-os értéket. A szórások figyelembevételével sem magyarázható ez a nagy eltérés.

Előző megfontolásaink alapján arra következtettünk, hogy a hibát a nedvességtartalom meghatározás okozhatja. Ismeretes, hogy szárítással csak a külső, felületen adszorbtíve megkötött nedvességtartalom határozható meg és ebből az összNedvességre következtetni nem lehet. Az összNitrogén és CaO átlagértékének felhasználásával a számított nedvességtartalom 1,17%-nak adódik.

A probléma egyértelműen eldönthető, ha sikerül analitikai módszert találni, mely alkalmas a műtrágya összNedvességtartalmának meghatározására.

A műtrágya nedvességtartalmának meghatározási módszerei

A műtrágya nedvességtartalmának meghatározásával kapcsolatos irodalmat áttanulmányoztuk, megállapítottuk, hogy az általánosan elfogadott és gyakorlatban meghonosodott módszereket két fő csoportba lehet osztani: fizikai és kémiai módszerek.

A fizikai módszerek közül legelterjedtebb a szárítás útján történő nedvesség-meghatározás. A különböző előírások és szabványok ezt jelölik meg nedvességtartalom meghatározásra. A vizsgálati körülmények műtrágya-fajtánként változnak [5]. Ezek közül legfontosabb a hőmérséklet, az időtartam, ill. vákuum mértéke. Ezek a szabványos módszerek csak az adszorbciós nedvesség meghatározására alkalmasak.

A kémiai eljárások közül a legelterjedtebb a Karl-Fischer (továbbiakban KF) titrálás. A javasolt vizsgálati eljárások elég nagy mértékben különböznek egymástól, ennek egyik oka, hogy a szerzők a KF-módszerrel reprodukálni kívánják a szárítás útján mért nedvességtartalmat [6, 7]. Egyrészt különböző oldószereket (*p*-dioxán, metanol, kloroform), vagy azok elegyét használják, másrészt az extrakciót és a titrálást választják külön egymástól. További variációs lehetőség az extrakció hőmérsékletének változtatása. *Kiss A. Sándor* [8] részletesen ismerteti a fordított KF-eljárást, mely nitrogénműtrágya higroszkópos nedvességének meghatározására szolgál. A többi idézett közlemény keverék- és foszfát-műtrágyák vizsgálatával foglalkozik.

Alapos vizsgálat alá vettük mind a szárításos, mind a KF-titrálással meghatározott nedvesség-meghatározást. Először a szárítás hőfokának és időtartamának befolyását vizsgáltuk. Korábbi tapasztalataink szerint 105°C-on 2 órán át történő szárítás az összNedvesség egy bizonyos hányadát adja csak meg, ezért ennél nagyobb hőmérsékletet és hosszabb időt választottunk.

Minden esetben mértük a kiszárított műtrágya összNitrogén-, CaO-, szabad savtartalmát a bekövetkezett súlycsökkenésen kívül. A vizsgálat tárgyát képező műtrágya azonos minőségét nagyobb mennyiségű pillanat mintavétellel és homogenizálással biztosítottuk. A minta elemzési adatai a következők voltak:

$$N\% = 34{,}46,$$
$$CaO\% = 0{,}14,$$
$$HNO_3\% = 0{,}0157,$$
$$Nedv.\% = 0{,}50 \ (105°C, 2 \text{ óra}).$$

Ez az összetétel a szokvány-minőségnek felel meg. A szárítás időtartalmát 5, 12, 24 órára növeltük, majd ugyanilyen időtartamok alkalmazása mellett a szárítás hőmérsékletét emeltük 120°C-ra.

Három párhuzamos mintát vizsgáltunk minden esetben, és a párhuzamos eredményeket csak akkor fogadtuk el, ha a közöttük levő eltérés a vizsgálati hibahatáron belül esett. Számítások céljára az átlagértékeket használtuk fel. Ezeket a 3. táblázatban adjuk meg. Megállapítható, hogy mind az idő, mind a hőmérséklet függvényében a súlycsökkenés monoton nő. A hőmérséklet-változásra az összNitrogéntartalom változás igen érzékenyen

3. táblázat

A műtrágya szárításának hatása az egyes komponensekre az idő és hőmérséklet függvényében

°C \ Idő	2 óra	5 óra	12 óra	24 óra
	Nedvesség, %			
105	0,50	0,77	1,00	1,37
120	1,33	1,27	1,57	2,15
	Összitrogén, %			
105	34,37	34,91	34,63	34,66
120	34,84	35,00	34,74	34,84
	HNO_3, %			
105	0,0155	0,0115	0,0081	0,0069
120	0,0084	0,0064	0,0054	0,0035
	CaO, %			
105	0,143	0,138	0,146	0,153
120	0,142	0,140	0,145	0,159
	Számított összmennyiség, %			
105	98,98	99,24	99,47	99,83
120	99,80	99,47	100,03	100,61

reagál és egyértelműen növekszik. A szabad savtartalom szintén egyértelműen változik az idő és hőmérséklet függvényében. A CaO-tartalom változását nem észleltük. A táblázat két utolsó oszlopa a mért összetevők alapján számolt százalékban kifejezett összmennyiséget mutatja. 105°C-on csak 24 órás, 120°C-on pedig 12 órás szárítás után kapjuk meg a 100%-ot. A szabvány meghatározás esetében 1% súlyhiány adódik. A szabad savtartalom mérés mellett az egyszerűbb pH-mérést is alkalmaztuk a szárított műtrágya vizes oldatában. A 4. táblázat a vizes oldat pH-érték változását mutatja be. Az oldat a semleges pH = 7-hez közeledik 24 órás szárítás után, ami a szabad sav eltűnését bizonyítja. A két egymástól függetlenül végzett kísérlet tanúságaként a szemcsefrakciótól nem függ a mért nedvességtartalom.

4. táblázat

Különböző körülmények között szárított műtrágyák vizes oldatának pH-értékei

°C	pH-érték			
	2 óra	5 óra	12 óra	24 óra
105	4,86	4,96	5,50	6,72
120	5,09	5,04	5,56	6,80

Az ammónium-nitrát közismert higroszkóposssága miatt célszerűnek tartottuk megvizsgálni a mérés során elkövethető hibák nagyságát. Eredeti és előzőleg 105°C-on szárított műtrágyából meghatározott mennyiséget lemértünk, és szobahőmérsékleten 60—70% relatív nedvesség mellett lefedetlenül hagytuk állni. Meghatározott időközökben ismételten lemértük. A kísérlet teljessége érdekében porított anyaggal is elvégeztük ezeket a méréseket. Az eredményeket az 5. táblázat mutatja. Az eredmények megnyugtatóak, mert 10 perc elteltével a mérés pontosságát jelentősen befolyásoló hibával nem kell számolni.

5. táblázat

A műtrágya nedvességfelvétele az idő függvényében

Idő, min.	Súlyváltozás, %			
	Eredeti műtrágya		105°C-on szárított	
	szemcsés	porított	szemcsés	porított
0	0	0	0	0
10	0,005	0,027	0,054	0,15
20	0,010	0,039	0,081	0,29
30	0,018	0,064	0,095	0,37
80	0,044	0,076	0,119	0,39
140	—	0,076	0,119	0,39

Az irodalomban leírt KF-titráláshoz használt oldószereket kipróbáltuk, de a vállalatunk által előállított ammónium-nitrát műtrágya nedvességtartalmának meghatározására alkalmatlannak bizonyultak. Minden esetben a végpont észlelése volt problematikus, akár vizuális, akár dead-stop módszerrel próbáltuk. A titrálás befejezését követően néhány másodperc múlva az oldat elszíntelenedett, ill. a mA-mérő nyugalmi helyzetéből kitért. Ennek oka, hogy az oldószer igen kis mértékben oldja a műtrágyát, s az oldódás függvényében tud az oldószer hozzájutni a szemcsék belsejében levő nedvességhez. A vizes oldószerek feloldották ugyan a műtrágyát, de az oldószer eredeti nedvességtartalma olyan nagy volt, hogy a műtrágyából származó nedvesség ezt nem emelte meg mérhető módon. A továbbiakban fordított KF-titrálással próbálkoztunk, melynek lényege a következő: Meghatározott mennyiségű műtrágyát előzetesen kiszárított titrálóedénybe mérünk és KF-oldatot adunk hozzá, majd intenzíven keverjük. Keverés közben a műtrágya szemcsék finom porrá esnek szét és ezt követően adott vízértékű abszolút alkohollal az oldatot visszatitráljuk. Így jól reprodukálható s elméleti számításainkkal egyező eredményeket kaptunk. A receptúra különbözik a [8] irodalmi hivatkozásban szereplő eljárástól, de az így nyert nedvességtartalom is az össznedvességnek felel meg.

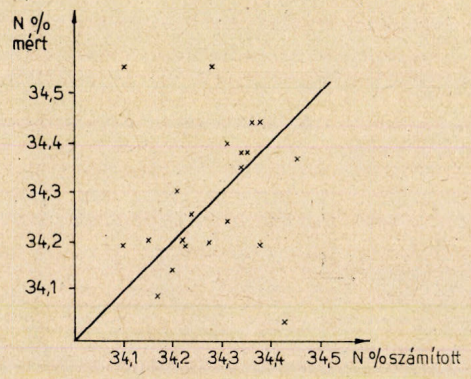
6. táblázat

Számított és mért nitrogéntartalom összehasonlítása

Dátum	$N_{mért}$, %	$H_2O_{szár.}$, %	CaO, %	$KF_{nedv.}$, %	$N_{szám.}$, %	N_{m-sz}
IV. 23/I.	34,20	0,67	0,12	1,74	34,27	—0,07
IV. 23/II.	34,25	0,69	0,08	1,95	34,24	+0,01
IV. 23/III.	34,35	0,71	0,05	1,75	34,34	+0,01
IV. 24/I.	34,20	0,52	0,15	1,80	34,22	—0,02
IV. 24/II.	34,55	0,47	0,35	1,86	34,01	+0,54
IV. 24/III.	34,20	0,55	0,25	1,75	34,15	+0,05
IV. 25/I.	34,30	0,60	0,22	1,63	34,21	+0,09
IV. 25/II.	34,40	0,54	0,23	1,32	34,31	+0,09
IV. 25/III.	34,55	0,61	0,22	1,44	34,28	+0,27
XI. 14/I.	34,14	0,67	0,35	1,31	34,20	—0,06
XI. 14/II.	34,24	0,65	0,28	1,19	34,31	—0,07
XI. 14/III.	34,19	0,78	0,27	1,46	34,23	—0,04
XI. 3/I.	34,19	0,63	0,37	1,59	34,10	+0,09
XI. 3/II.	34,38	0,51	0,29	1,10	34,34	+0,04
XI. 3/III.	34,44	0,57	0,23	1,19	34,36	+0,08
XI. 4/I.	34,38	0,85	0,23	1,24	34,35	+0,03
XI. 4/II.	34,44	0,62	0,27	1,07	34,37	+0,07
XI. 4/III.	34,19	0,70	0,20	1,26	34,37	—0,18
Átlag	34,31	0,63	0,24	1,48	34,26	+0,05

A 6. táblázat hat különböző nap 8 órás átlagmintáinak vizsgálati eredményét tartalmazza. A táblázat első oszlopa a mért összes nitrogéntartalmat tünteti fel, a második a szárítással meghatározott nedvességet. A következő oszlop a CaO-tartalmat mutatja. A véletlen folytán ennek értékei igen széles intervallumban változnak, de az átlag a szokvány értéket adja. A 4. oszlop fordított KF-titrálással meghatározott összes nedvesség értékeket tartalmazza.

Összehasonlítás céljából az 1., 3., 4. oszlop adatait felhasználva a már korábban ismertetett egyenlet (4) segítségével kiszámoltuk az elméleti nitrogéntartalmat, melyet az 5. oszlop mutat be. A mért és számított nitrogén%-ok eltérése az utolsó oszlopban található. Az eltérések három kivételtől eltekintve az elemzési hiba határán belül mozognak, az átlagértékek különbsége is a meghatározás pontosságán belül fekszik. Az igen kis pozitív és negatív eltérések alapján állíthatjuk, hogy a titrálás során zavaró mellékreakció nem zajlik le.



3. ábra. Számított és mért nitrogéntartalom összefüggése

Tapasztalataink szerint a műtrágyát jellemző mindhárom komponens meghatározási pontossága megfelel az (1) egyenlet által megadott követelményeknek. Konstans CaO-tartalmat feltételezve 0,1 százalék nedvességtartalom változás 0,03—0,04% nitrogén-tartalom változást jelent, míg konstans nedvesség mellett ±0,05% CaO-változás a nitrogéntartalom ugyanilyen mérvű változását okozza. A kétféle módon meghatározott nedvesség között nincs összefüggés, ugyanakkor a mért és számított nitrogén értékek között a kapcsolat igen jónak mondható (3. ábra).

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a 34% N-tartalmú ammónium-nitrát műtrágya összes nedvességtartalma fordított Karl-Fischer titrálással meghatározható s az így nyert érték a sztöchiometriai értéknek megfelel.

IRODALOM

[1] *Huszár A.:* Magyar Kémikusok Lapja, *21*, 620. (1966).
[2] *Wilson, C. L.:* Comprehensive Analytical Chemistry, *I. B.* p. 329 (1960).
[3] *Kiss Á. S.:* Nitrogénipari elemzések, p. 188. Műszaki Könyvkiadó Bp. (1964).
[4] *Felix—Blaha:* Matematikai statisztika a vegyiparban. Műszaki Könyvkiadó Bp. (1964).
[5] *Gehrke, C. W.:* Anal. Chem. *37* 67R (1965).
[6] *Caro, J. H.:* J. off the A. O. A. C. *47*, 626. (1964).
[7] *Johnston, I.:* Chemistry and Industry p. 315. (1964).
[8] Ibid. (3); p. 203.

РЕЭЮМЕ

Авторы установили функциональную связь между химическими компонентами аммиачной селитры. Для проверки своего предложения авторы обработали большое число опытных данных.

Авторы установили, что определение содержания влаги высушиванием не пригодно для характеристики химического состава. При помощи обратного титрования по методу Карла—Фишера удалось установить общее содержание влаги, а полученные результаты оправдали правильность функциональной связи между компонентами.

SUMMARY

The authors established a functional relationship between the chemical components of the fertilizer. The supposition was controlled by working up numerous experimental results. It has been found that the humidity content is not suitable for describing the chemical composition when measured with the drying method. By means of a reversed Karl Fischer titration they succeeded in the determination of the humidity content, and the received values proved the validity of the functional relationship.

LAPUNK PÉLDÁNYONKÉNT MEGVÁSÁROLHATÓ

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

hírlapboltokban

A króm, az összes kén, a bárium és a nikkel meghatározása szilikátokban, egy bemérésből

CSAJÁGHY GÁBOR*

A kén és a bárium gyakori kőzetalkotó elem s egyaránt előfordul magmás, átalakult és üledékes kőzetekben. A kén kötésformája igen változatos lehet, megtalálható elemi kén, szulfid és szulfát alakban. A bárium az üledékes kőzetekben inkább szulfáthoz (barit), néha karbonáthoz (witherit) van kötve, a magmás kőzetekben inkább szilikát ásványokhoz.

A króm és a nikkel tipikus sziderofil elem. Mindkettő a bázisos és ultrabázisos kőzetekben és különösen a ferro-magnézium ásványokban (olivin, szerpentin, klorit, csillám, amfiból) halmozódik fel meghatározásra érdemes mennyiségben. Ha az egyik elem jelenlétéről tudomásunk van, tanácsos kémlelni a másik jelenlétére is.

Az eljárás alapelve

A négy elem meghatározásának elve a következő: a kőzetmintát szódás ömlesztéssel feltárjuk, vízzel kilúgozzuk és szűrjük. A szűrletben először a krómot határozzuk meg kolorimétéres, vagy fotométéres úton, ezután az oldatot megsavanyítva, az összes kén leválasztható és meghatározható bárium-szulfát alakjában. A szódás feltárás kilúgozási maradékát híg kénsavban oldva a bárium szulfát alakjában leválik s mint ilyen megmérhető, szűrletében pedig a nikkel határozható meg dimetil-glioximmal [1, 2, 3, 4, 5].

Az eljárás kivitelezése

Szódás ömlesztés

Egy kb. 25 g-os platinatégelybe bemérünk 1 g elporított mintát és 0,5 g nátrium-nitráttal, továbbá 8 g pro anal. nátrium-karbonáttal jól elkeverjük, majd elektromos kemencében megömlesztjük. Az ömlesztést gázlángon is végezhetjük, de ekkor kénre vak próbát is kell készítenünk teljesen azonos körülmények között. A kihűlt ömledéket egy hengerpohárban villamos vízfürdőn kilúgozzuk. Ha a kilúgozás után a csapadék felett az oldat zöldes színű (Na-manganát), néhány csepp alkoholt adunk hozzá és tovább melegítjük, míg a csapadék felett az oldat teljesen ki nem tisztul. A csapadékot leszűrjük, 1 %-os forró nátrium-karbonát-oldattal kimossuk és félre tesszük a bárium, valamint a nikkel meghatározása céljából.

A szódás ömledék szüredékének feldolgozása

A szüredéknek teljesen tisztának kell lenni és csak a jelenlevő króm mennyiségétől függő gyenge sárga színt szabad mutatnia. A króm meghatározása végett a szüredéket olyan kis térfogatra pároljuk be elektromos vízfürdőn, hogy az oldatban levő kromát sárga színe alkalmas legyen ismert mérőoldattal való összehasonlításra. Különösen ha nem vizuális, hanem műszeres méréssel végezzük a meghatározást, nagyon ügyelni kell arra, hogy a mérőoldat nátrium-karbonátra ugyanolyan tömény legyen mint a mérendő.

A króm meghatározása után az oldatot átvisszük egy 500—600 ml-es hengerpárba és desztillált vízzel 250—300 ml-re hígítjuk. A hígítás lényeges, mert ha nagyon tömény az oldat, a kovasav hajlamos a kiválásra. Az oldatot 1—2 csepp metilvörös jelenlétében 1 : 1 sósavval megsavanyítjuk és óraüveggel lefedve, előre felhevített főzőlapon, vagy erős gázégőn lehetőleg gyorsan felforraljuk és a szulfátiont a szokásos módon, 10 %-os bárium-klorid-oldattal leválasztjuk. Legalább 4 órai, vagy célszerűbben éjszakai állás után a csapadékot tömör szűrőpapíron szűrjük, hideg vízzel mossuk és platina tégelyben gyengén kiizzítva mint bárium-szulfátot mérjük.

A bárium-szulfát csapadékot rendszerint szennyezi a vele együtt levált kovasav, ezért tisztítani kell. Ez a következő módon történik: a tégelyben levő bárium-szulfát csapadékhoz 1 csepp hígított (1 : 1) kénsavat és néhány csepp 40 %-os hidrogén-fluoridot adva óvatosan bepároljuk, majd a maradékot újra kiizzítva mérjük.

A szódás ömledék csapadékának feldolgozása

A szódás ömledék kilúgozási maradékát tartalmazó tölcsért vízszintes helyzetben tartva, a tölcsérben levő csapadékot mosópalackkal irányított éles vízsugár segítségével lehetőleg teljes egészében visszamossuk abba a hengerpohárba, amelyben a kilúgozást végeztük. Ezután a poharat a tölcsér alá helyezve, forró 5 %-os kénsavval a szűrőn maradt csapadékot is hozzáoldjuk a pohárban levőhöz, és a szűrőpapírt jól kimossuk. A pohár tartalmát addig melegítjük míg a csapadék fel nem oldódik, majd félre tesszük a bárium-szulfát teljes leválása céljából. Egy éjszakai, de legalább 4 órai állás után a bárium-szulfát csapadékot tömör szűrőpapíron szűrjük és hideg desztillált vízzel kimossuk.

A szüredéket félretesszük a nikkelmeghatározás céljából, a csapadékot pedig platinatégelyben nedvesen elégetjük és gyengén kiizzítjuk. Kihűlés után 1 csepp 50 %-os kénsavat és kevés hidrogén-fluoridot adunk a tégelybe, samott- vagy azbesztlapon szárazra párologtatjuk, majd gyengén kiizzítjuk. Ezután 1—2 ml tömény kénsavat öntünk a tégelyben levő csapadékra és óvatosan melegítjük borsónyi lángon. Mikor már a bárium-szulfát csapadék feloldódott, a tégely tartalmát vigyázva beleöntjük egy 50 ml hideg desztillált vizet tartalmazó kis hengerpohárba és a tégelyt is utána öblítjük.

Az ily módon megtisztított csapadékot másnap szűrjük, hideg desztillált vízzel mossuk és gyenge izzítás után a tiszta bárium-szulfátot mérjük [3].

A nikkelmeghatározás céljából félretett kénsavas oldathoz 2—3 g citromsavat adunk, hogy megakadályozzuk a vas leválását, és metilvörös indikátorpapírral ellenőrizve, tömény nátrium-hidroxiddal semlegesítjük az oldatot [5]. A semleges oldatot gondosan visszasavanyítjuk néhány csepp híg (kb. 5 %-os) kénsavval és 15 ml 1 %-os alkoholos dimetil-glioximot adunk hozzá, majd addig csepegtetünk 1 : 3 hígítású ammóniát az oldathoz, míg néhány cseppnyi feleslegben nem lesz. A kivált skarlátvörös csapadékot 24, vagy ha mennyisége kicsi, 48 óra múlva szűrjük, hideg vízzel 5—6-szor kimossuk, majd lehetőleg kis mennyiségű forró 1 : 1 hígítású salétromsavval a szűrőn feloldjuk és a szűrőt is kimossuk. A szűrlethez néhány csepp 1 : 1 hígítású kénsavat adva, amennyire csak lehet vízfürdőn bepároljuk. Nem szabad a bepárlási maradéknak salétromsavat tartalmaznia. A maradékot vízzel felvesszük és ha szükséges, egy kis 7 cm-es szűrőpapíron szűrjük s a szűrőpapírt kimossuk. A szüredék ne legyen több 50 ml-nél. Az oldathoz 0,01 g citromsavat, 5—7 ml alkoholos dimetil-glioximot adunk és 1—2 csepp metilvörös indikátor jelenlétében 1 : 3 hígítású ammóniával semlegesítjük és még 2 cseppet adunk hozzá feleslegben. Keverés közben ne érjen az üvegbot a pohár falához, mert a dörzsölés helyén dimetil-glioxim válik ki. Másnap a csapadékot üvegszűrőn szűrjük, hideg vízzel mossuk (szulfátreakció) és 120—130°C-on szárítva mérjük.

* Magyar Állami Földtani Intézet

IRODALOM

[1] *Hillebrad, W. F.:* Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine, Leipzig, W. Engelmann. 1910.
[2] *Dittler, E.:* Gesteinsanalytisches Praktikum, Berlin—Leipzig, Walter de Gruyter et Co. 1933.
[3] *Groves, A. W.:* Silicate Analysis, London, George Allen et Unwin LTD. 1951.
[4] *Jakob, J.:* Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien, Basel, Verl. Birkhäuser. 1952.
[5] *Hillebrand—Lundell:* Applied Inorganic Analysis, New York—London, Chapman et Hall LTD. 1953.

РЕЗЮМЕ

Производится разложение навески путем Na_2CO_3, ее выщелачивание водой и фильтрамия. В фультрате определяется сперва хром колориметрическим или фотометрическим методом; далее раствор подкисляется, выделяется и определяется общее содержание серы в виде $BaSO_4$. Подученный после выщелачивание навески остаток растворяют в разбавленной серной кислоте, при этом барий выделяется в форме $BaSO_4$, которое взвешивают, и в его фильтрате определяют никель с помощью диметилглиоксима.

SUMMARY

The sample is fused with Na_2CO_3, leached with water and filtered. Cr is determined in the filtrate colorimetrically or photometrically, then after acidifying the solution total sulphur can be determined gravimetrically as $BaSO_4$. The water-insoluble residue of the fusing is dissolved in dilute sulphuric acid, so Ba is precipitated and determined as $BaSO_4$. Ni can be determined in the filtrate by means of dimethyl glyoxime.

KÖNYVISMERTETÉS

Gray, C. H, ed.: **Laboratory handbook of toxic agents** (Mérgező anyagok laboratóriumi kézikönyve) The Royal Institute of Chemistry. London. 1966. Második, lényegesen átdolgozott kiadás.

A kézikönyv első kiadása 1960-ban jelent meg; ezt az átdolgozott, második kiadását az tette szükségessé, hogy a laboratóriumokban tetemesen bővült a használt vegyszerek köre és ezzel a felhasznált mérgező anyagok száma. A jelen kiadásban, kb. 40 újabb vegyület felvételével, a tárgyalt mérgezőnek ítélt anyagok száma 250 felett van.

A kézikönyv első, bevezető fejezete röviden és tömören a laboratóriumban használt vegyi anyagok veszélyességét abból a szempontból világítja meg, hogy az anyag milyen biológiai mechanizmus útján okoz károsodást az emberi szervezetben, ezáltal a fő kockázatokra összpontosítja az olvasó figyelmét. A mérgezés által kiváltott folyamatok néhány példájával magyarázza a veszélyesség megítélésének alapjait. A szervezet biológiai visszahatásának következményeit röviden ismertetve kitér a szokatlan mérgezési hatások eseteire, melyek mint másodlagos jelenségek, a toxikusság amúgy is nehéz megítélhetőségét még bonyolultabb kérdéssé teszik. Ezzel kapcsolatban egy-egy bekezdésben az ismételt, visszatérő mérgezés, a szöveteket szelektíven támadó mérgezés, a fehérjékkel reagáló anyagok hatása, a rák-keltő anyagok szerepe, az ember egészségi állapotának, előző betegségeinek hatása, a központi idegrendszer zavarainak hatása szerepel.

Igen röviden foglalkozik ez a bevezető rész a tűzoltásra használt vegyi anyagok mérgező bomlástermékeivel is.

A mérgező hatások példáiként kiemeli az ecetsav, sósav, fenol, pikrinsav, szén-diszulfid, kén-hidrogén, kromátok, nitrózus gőzök, cián-hidrogén és cianidok mérgezési hatását, mechanizmusát, tüneteit, annak bemutatására, hogy a mérgező anyagokkal kapcsolatos elővigyázat és óvatosság elengedhetetlen, de nem túlzott, mértékét és az ebből fakadó rendszabályt elméletileg mi alapozza meg.

A következő fejezet a laboratórium tervezésében, a biztonságtechnikai szolgálat szervezésében, az általános megelőzési rendszabályokban a sajátos óvintézkedésekben érvényesítendő szempontok összefoglalása.

A harmadik fejezet a laboratóriumban nyújtható elsősegély lehetőségeit vázolja, a legfontosabb teendőket ismerteti, a gyógy-kötszer szekrény felszerelését felsorolja, utalással az ezt szabályozó angliai rendeletre.

Ezt a három bevezető fejezetet követi a mérgezést okozó anyagok felsorolása, abc-sorrendben, ahol egyenként a következő mozzanatokra tér ki: az anyag természetére (pl. izgató gőz, könnyen gyullad) a veszély forrására: belégzés, szembe csöppenés; a megengedhető maximális koncentrációra, illetve küszöbértékre (T. L. V.); a pillanatnyi és a tartós hatásra, pl. légutakat izgatja, anaemiát okoz; első segély teendőire, pl. szabadba kivinni a sérültet, pihentetni, melegen tartani.

A könyv zömét ez a rész teszi ki. Minthogy rendkívül tömör a fogalmazása és a betűtípusok ügyes válogtásával jól tagolt, lényeget kiemelő a szövege, ez a fejezet teljes információ-tartalmát igen jó hatásfokkal közvetíti.

Az utolsó fejezet a sugárzó anyagokkal járó veszélyt taglalja, a sugárzási típusok, a sugárzási adagok definíciója és az adagok megmérésére szolgáló módszerek alapulvételével. A dolgok természete szerint ez a fejezet a megelőzés módját hangsúlyozza és írja le, ezért a legfontosabb, nemzetközi szaktestületi ajánlásokat is idézi.

A könyvet, függelékként rövid, szak-kifejezéseket magyarázó jegyzék zárja.

Külsejével is igen jól szolgálja a könyv a kézikönyv rendeltetését; tartós anyagú, élénk piros borítása, és célszerű mérete folytán mindig gyorsan kézbe vehető és könnyen kezelhető. Minthogy a bevezető fejezetek ismeretanyagának (kb. 20 oldal) elsajátítása sem nehéz, és jó alapot szolgáltat az elsősegély nyújtáshoz, laboratóriumi vegyszerek szerencsétlen használatából eredő mérgezési balesetkor adódó teendőkhöz ez a könyv jó segítséget nyújt.

K. A.

EGYESÜLETI HÍREK

Vezetőségválasztó gyűlést rendezett Egyesületünk Debreceni Csoportja 1966. dec. 1-én. A titkári beszámoló meghallgatása és elfogadása után a jelenlevők megválasztották az új vezetőséget: *Aranyi Endre* egyetemi adjunktus, *Bognár Rezső* egyetemi tanár, *Imre Lajos* egyetemi tanár, *Lengyel Zoltán* üzemvezető, *Lutter Béla* tanszékvez. egy. docens, *Solymossy Béla* tanár, *Tankó Béla* egyetemi tanár. A csoport elnökévé *Lutter Béla* tanszékvezető egyetemi docenst, titkárává *Aranyi Endre* egyetemi adjunktust választották. Lutter professzor időközben történt tragikus elhalálozása miatt a Csoport tevékenységét a titkár irányítja.

Modern szűrőkről tartott előadást *Turba József* gépészmérnök (BVG) Egyesületünk Vegyipari Gépészeti Szakosztályának rendezésében 1967. január 16-án. Az előadó vetített képeken bemutatott számos szűrőtípus jellemzőit ismertette. Részletesen beszámolt az automatizált szűrőkről, a folyamatosan működő berendezésekről. Saját kísérleteivel alátámasztva értékelte a szakaszosan és folyamatosan működő rendszereket. A témakör következő előadását *Turba József* gépészmérnök és *Székely András* vegyészmérnök (Textilipari Kut. Int.) tartották a szűrőszövetek vizsgálatáról és osztályozási rendszeréről. A szűrőközegek általános ismertetése után részletesen tárgyalták a szövött szűrőközegek összetevőinek osztályozási rendszerét, lég- és vízáteresztő képességének meghatározását. A nagy számú hallgatóság érdeklődését az előadóhoz intézett kérdések is mutatták.

„Újabb fejlődés az ioncserélők területén" címmel *Mikes János* (MÜKI) tud. főmunkatárs tartott előadást az Ioncserélő Szakbizottság és a Műanyagipari Szakosztály szervezésében. A hallgatóság átfogó képet kapott az ioncserélő műgyanták területének eredményeiről. Az előadó rövid, de igen érdekes bepillantást adott az amerikai tudományos kutatásban szerzett tapasztalatairól is.

Ünnepi ülést tartott Egyesületünk alkalmazott Fizikai Kémiai Szakosztályának Elektrokémiai Szakcsoportja, *dr. Proszt János* egyetemi tanár, az MTA levelező tagja 75. születésnapja alkalmából március 1-én. Kortársai, tanítványai méltatták munkásságát, emberi nagyságát. Közvetlenségét, humanitását kedves történetekkel példázták. Az ünnepelt közvetlen szavakban köszönte meg az ünneplést és néhány szóval végigvezette a hallgatóságot az általa megtett úton, az egyes állomásokon, bemutatva a századforduló Budapestjét, tanárait, munkatársait és kiváló tanítványait. Az ünnepi ülés bensőséges hangulatban zárult.

„Újabb eredmények a petrolkémiában" címmel előadássorozatot indított Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztályunk. *Dr. Freund Mihály* akadémikus, a Szakosztály elnökének bevezetője után nagy számú hallgatóság előtt tartotta meg előadását *Markó László* tanszékvezető docens (VVE) a petrolkémiai szintézisekben alkalmazott fémkomplexekről. A sorozat második előadását *Báthory József* tudományos oszt. vezető tartotta a petrolkémiai ipar új nyersanyagairól.

Gépzsírok és szilárd kenőanyagok alkalmazásának hazai fejlesztéséről *Csop Ákos* osztályvezető (ÁFOR) és *dr. Vámos Endre* főmérnök (NIM) tartottak előadást Egyesületünk Ipari Kenéstechnikai Szakbizottságának rendezésében.

A termoplasztikus műanyagok feldolgozásának újabb irányairól *Baranyai István* főosztályvezető (Hungária Műanyagfeldolgozó Váll.) tartott előadást Egyesületünk Műanyagipari Szakosztálya rendezésében. Az előadó sík és ívelt felületek extrudálását ismertette és bemutatta az újtípusú extrudáló gépeket. Képet adott a vákuum formázási technika haladásáról. Tájékoztatott a különlegesen tiszta és vékony fóliák, szalagok előállításáról, polipropilén lemezek és csövek alkalmazásáról. Végezetül a műanyagfeldolgozó szakemberek képzéséről számolt be. A Műanyagipari Szakosztály rendezte dr. *Hardy Gyula* igazgató beszámolóját is a Tokio-Kyotoban rendezett 1966. évi IUPAC makromolekuláris kémiai szimpóziumról és az első JAKOPLAS műanyagkiállításról.

„Az infravörös emisszió szerepe sávintenzitások hőfokösszefüggésének mérésénél" címmel a Fizikai Kémiai Szakosztály rendezésében *Imre Lajos* és *Neszmélyi András* tud. kutatók tartottak előadást, akik beszámoltak a ciklohexilciklohexán különböző konformációira vonatkozó vizsgálatokról. Ismertették a célszerűen kialakított elrendezésben alkalmazott kísérleti technikát és az emissziós effektus általuk megfigyelt jellemzőit. Összefoglalták az infravörös spektrum intenzitásának hőfokfüggésével kapcsolatos, az irodalomban található összefüggéseket is.

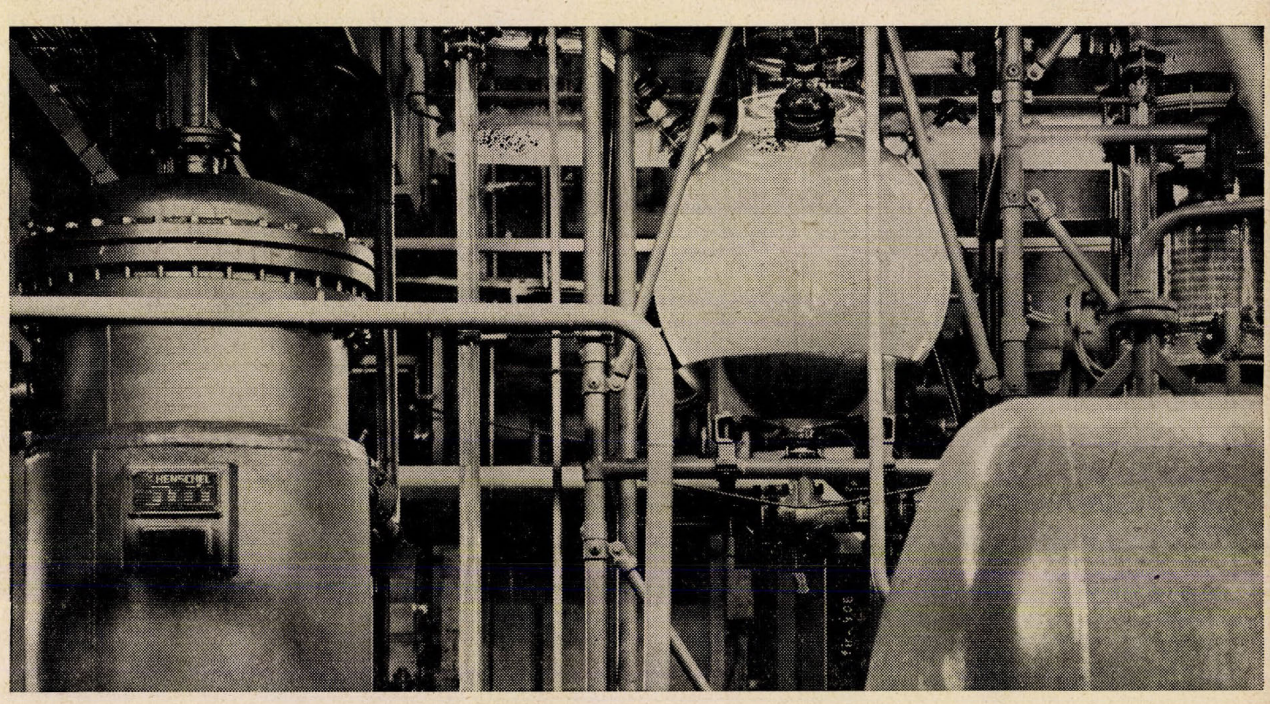
Analitikai Szakosztályunk Radiokémiai Szakcsoportja szervezésében koincidencia módszerek alkalmazása az aktivációs analitikai vizsgálatokban címmel *dr. Quittner Pál* tud. munkatárs tartott előadást. *Dr. Ördögh Mária* és *Elek Antal* tudományos munkatársak szovjetunióbeli útjukról számoltak be. A Termoanalitikai Szakcsoport március 28-án tartotta alakuló ülését, amelyen *Paulik Ferencet* választották a szakcsoport vezetőjévé.

„Gázkromatográfia alkalmazása a szerveskémiai laboratóriumban" címmel *dr. Zöllner Gyula* tud. osztályvezető (Szerves Vegyipari Kut. Int.) két alkalommal tartott előadást, melyeket Szerves Kémiai Szakosztályunk szervezett. Az előadó bevezetőben az eluciós gázkromatográfiához tartozó néhány fizikai és kémiai megfontolást ismertetett, majd beszélt a stacioner fázis kiválasztásáról és a kromatografáló oszlop működési körülményeinek helyes beállításáról. A célnak legjobban megfelelő detektor tárgyalása után befejezésül néhány analitikai és preparatív megoldásról számolt be, melyet a Szerves Vegyipari Kutató Intézetben az előadó dolgozott ki munkatársaival.

Hegyaljai Kiss Géza

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Komplett vegyipari berendezések a HENSCHEL-cégtől



A Rajnai Acélművek érdekeltségei vegyipari és műanyag feldolgozó gépeik tervezését és szállítását a mi vállalatunknál összpontosítják.
HENSCHEL tervezi és szállítja a berendezéseket a vegyipar részére, főleg olyan berendezéseket, amelyekkel vegyi alapanyagokat, többek között növényvédő és rovarirtószereket, polibutadiénokat állítanak elő, továbbá szintetikus műszálak és viszkoz előállítására és feldolgozására szolgáló gépeket és berendezéseket.
Használja fel saját előnyére az egyik legjelentősebb nyugatnémet nagyvállalat, a Rajnai Acélművek, nagy teljesítményeit.

Gyártási programunk: egyedi gépek és berendezések a műanyagipar és vegyipar részére, teherautók, mozdonyok, Diesel-motorok, gőzkazánok, szerszámgépek, alkatrészek, nehézgépek, reaktoralkatrészek, tengelyek és meghajtások.

Részletes tájékoztatást nyújt:

Rheinstahl Henschel AG. 35 Kassel,

Postafiók 786.

HENSCHEL

Rheinstahl Henschel AG

MŰSZAKI KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS KÖZPONT 1983

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

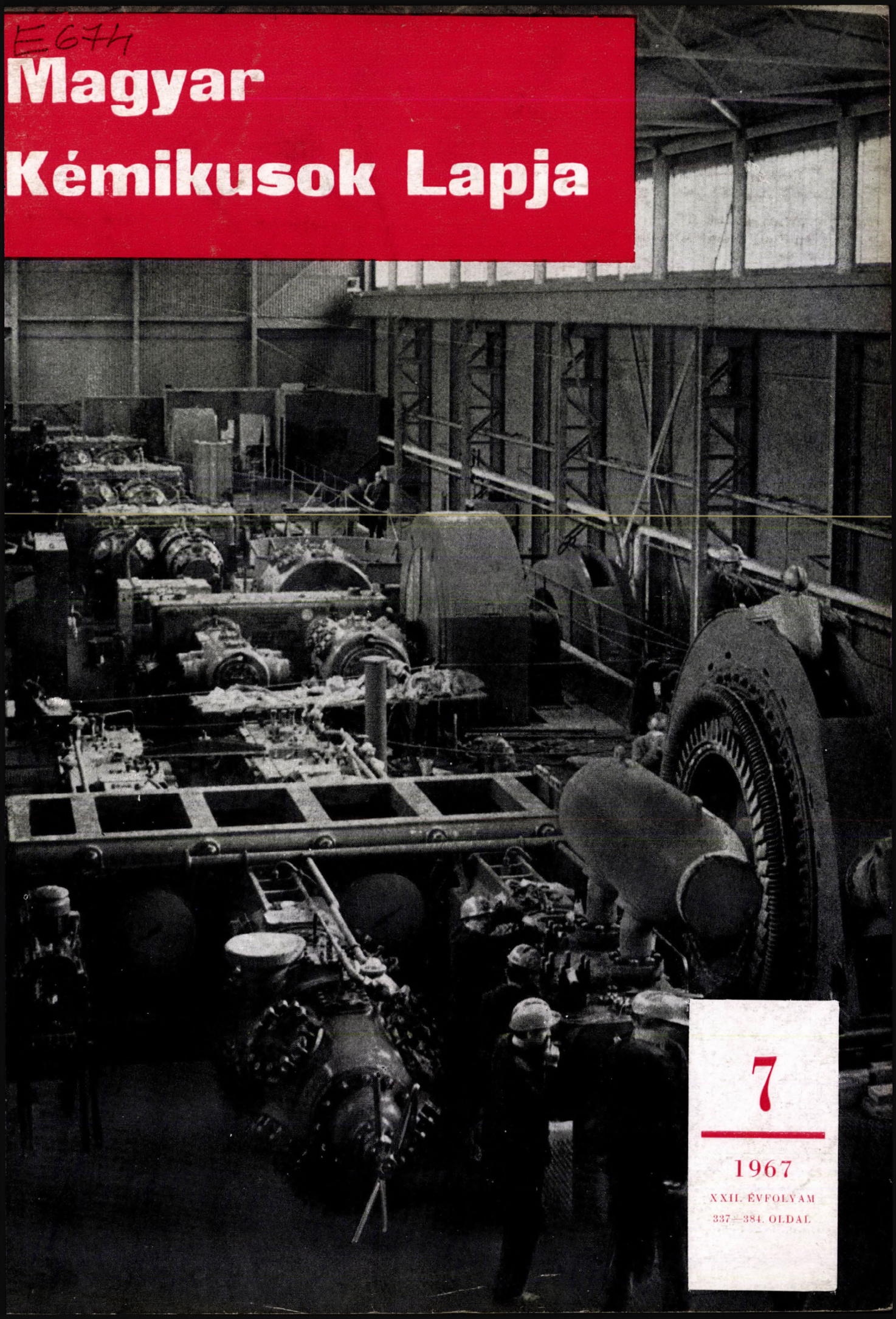
„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E674

Magyar Kémikusok Lapja



7

1967

XXII. ÉVFOLYAM

337—384. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:

BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 9. - 4733 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25.541

XXII. ÉVFOLYAM 7. SZÁM 1967. JÚLIUS

Címképünk:

A Péti Nitrogénművek épülő új ammónia üzemének szerelés alatti kompresszor csarnoka

---

Teljes földgázbázisra tért át a magyar nitrogénműtrágyagyártás

Megkezdte eredményes próbaüzemét a Péti Nitrogénművek atmoszférikus földgázbontója. 1967. május 18-án dr. Szekér Gyula elvtárs, a nehézipari miniszter első helyettese, kis házi ünnepség keretében leállította a 35 éves lignit-alapú szintézis gázgyárat, ahol egészségtelen és nehéz munkával álltak helyt a gyár dolgozói és amely bázisát képezte az 1932-ben üzembehelyezett, első hazai, kisteljesítményű amóniaszintézisnek.

A magyar vegyipar fejlesztésének egyik fontos dátuma volt 1962, amikor a Borsodi Vegyi Kombinátnál megindult az ammónia-szintézisgáz gyártását szolgáló atmoszférikus földgázbontó. Erről részletes ismertetést közölt a MKL 1965. évi 7—8. száma. Ez első hazai petrolkémiai technológia következtében az ammónia önköltsége a korábbi 5000 Ft/t feletti értékről kb. 3000 Ft/t-ra csökkent.

A péti földgázbontó a gyár kezdeményezésére, energiaracionalizálási hitelből, részben a Borsodi Vegyi Kombinátnál azóta feleslegessé vált egyik technológiai sor berendezéseiből, 20 millió Ft-os beruházással, igen rövid idő alatt létesült. Tervezése 1965 nyarán indult. Az új készülékeket a Láng Gépgyár 1966. decemberére szállította le. Az építést az ÉM. Gyárkéményépítő Vállalat, a szerelést a Péti Nitrogénművek TMK műhelye végezte.

Az eljárás a Vegyterv tervei szerint továbbfejlesztve, atmoszférikus CO-konverzióval kiegészítve valósult meg, aminek következtében a gőzforgalom racionalizálásával a borsodi alkalmazáshoz képest további önköltségcsökkenés várható. Jelenleg 4300 Nm^3/h földgázból, oxigénes levegős bontással, gőzbevétel nélkül 5 t/h feletti ammóniatermeléshez elegendő konvertált szintézisgázt állít elő. Üzemeltetése naponta mintegy 300 ezer Ft költségmegtakarítást jelent a lignit-bázishoz képest.

A hazai fejlődés további útját a BVK-nál és PN-nél megvalósuló nagyteljesítményű, korszerű, nyomásalatti, vízgőzös földgázbontó eljárás jelenti, amely lehetővé teszi, hogy az ammónia-előállítási költsége 1800 Ft/t alá csökkenjék.

Köszönet illeti a földgáz-szolgáltatás gyors megvalósításáért a siófoki Kőolajvezeték Vállalat és a Dunántúli Földgázszolgáltató Vállalat dolgozóit.

K. L. és B. T.

A Magyar Kémikusok Lapja 1967. évi 7. száma a kontakt katalízis témakörével foglalkozik. Jelen célszám szerkezetéhez sok segítséget kaptunk a MTA Kémiai Tudományok Osztálya Katalízis Munkabizottságától. A szerkesztés munkájában részt vettek: *Bakos Miklós*, *Nagy Ferenc* és *Petró József*.

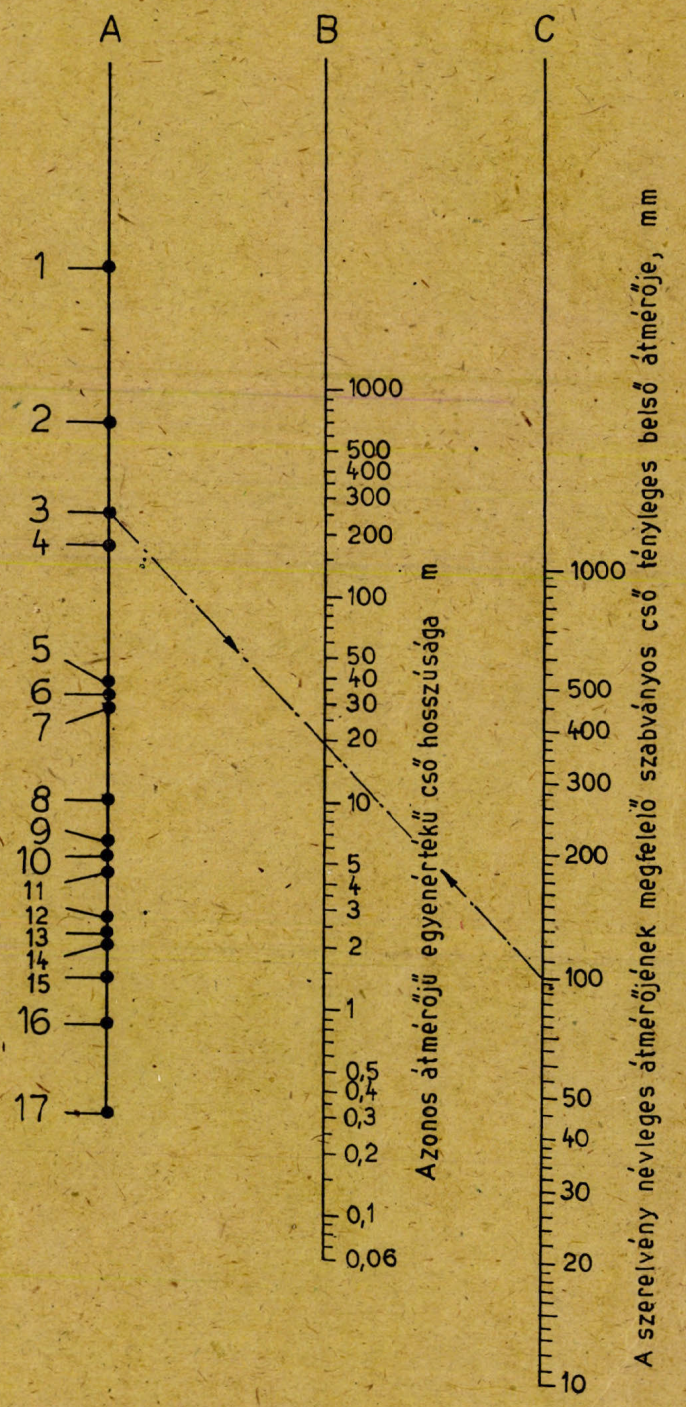
E674

Magyar Kémikusok Lapja

Szelepek és szerelvények folyadékáramlási ellenállása

A-027.

Egyenesáramlású szelep; nyitva	2
Sarokszelep; nyitva	4
Félfordulatú szelep; nyitva	5
Tolózár; 3/4-ig zárt	1
" 1/2 "	3
" 1/4 "	8
" nyitva	17
180°-os könyök	6
45°-os "	15
90°-os " szabvány	9
90°-os " közepesen ívelt	11
90°-os " hosszú hajlatú	12
Derékszögű "	7
T idom elágazó áramlásnál	7
" egyoldali "	7
" egyenes "	12
1/2 szűkített T idom egyenes áraml.	9
1/4 " " "	11
Kilépés tartályból tőkarimás csatl.	14
" " benyúló csővég	10
Átmérő növekedés $d/D = 1/4$	9
" " $d/D = 1/2$	13
" " $d/D = 3/4$	17
" csökkenés $d/D = 1/4$	15
" " $d/D = 1/2$	16
" " $d/D = 3/4$	17



1967.

Átszerkesztette: Mátéffy Géza.

Szelepek és szerelvények folyadékáramlási ellenállása

Az A-027 jelű nomogram segítségével meghatározható a szelepek és szerelvények csővezetéki számításokhoz szükséges folyadékáramlási ellenállása az egyenértékű csőhossz mértékegységében.

A nomogram használata: a megfelelő szelep vagy szerelvény indexszámát kikeressük a nomogram bal oldalán levő táblázatból. Az indexszámnak megfelelő pontot az A egyenesen, valamint a szerelvény névleges átmérőjének megfelelő szabványos cső tényleges belső átmérőjét a C egyenesen megkeressük és a két pontot egyenessel összekötve a B skálán leolvassuk az azonos átmérőjű cső hosszúságát méterben.

Példa: Mi az egyenértékű csőhosszúsága az ∅ 108×4 mm méretű csővezetékbe épített tolózárnak féligzárt állapotban ?

Megoldás: A táblázat szerint a féligzárt tolózár indexszáma 3. Az ∅ 108×4 mm-es cső belső átmérője 100 mm. A két értéknek megfelelő pontokat összekötve leolvasható az egyenértékű csőhossz, amely a példa esetében 19 méter.

E674

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

TARTALOM

Szabó Zoltán: A hazai katalízistudomány jelenlegi helyzete 337
Csűrös Zoltán: A katalitikus eljárások helyzete és fejlődése 340
Nagy Ferenc: A víz hatása fémkatalizátoros kontakt-katalitikus hidrogénezésre .. 343
Petró József: A katalizátor-kiválasztás technológiai irányelvei 351
Fejes Pál: Kontakt-katalitikus folyamatok kinetikájának fogalma és fejlődési irányai 359
Bakos Miklós: A kontakt-katalitikus reaktorok fejlődése 366
Szekeres Gábor—Ambrus Dezső: Kontakt katalizátorok hazai felhasználásának, előállításának jelenlegi helyzete és fejlesztése 381
Poros Tamás—Sere József: A Budapesti Vegyiművek 387

СОДЕРЖАНИЕ

З. Сабо: Нынешнее положение науки катализа в Венгрии 337
З. Чюреш: Положение и развитие ка талитических процессов..... 340
Ф. Надь: Влияние воды на каталитическое гидрирование на металлических контактах 343
Й. Петро: Требования предъявляемые к промышленным катализаторам 351
П. Фейеш: Понятие кинетики контактно-каталитических процессов и направления их развития 359
М. Бакош: Развитие контактно-каталитических реакторов 366
Г. Секереш—Д. Амбруш: Нынешнее положение использования и внедрения контактных катализаторов в Венгрии и будущее их совершенствование 381
Т. Порош—Й. Шереш: Будапештский Химический Комбинат 387

CONTENTS

Z. Szabó: Present State of the Science of Catalysts in Hungary 337
Z. Csűrös: Development of Catalytic Processes 340
F. Nagy: Effect of Water on Contact Catalytic Hydrogenation Taking Place on Metal Catalysts 343
J. Petró: What are the Requirements to the Industrial Catalysts 351
P. Fejes: Concept and Future Trends of the Kinetics of Contact Catalytic Processes 359
M. Bakos: Development of Contact Catalytic Reactors 366
G. Szekeres — D. Ambrus: Present State and Development of the Application of Contact Catalysts in Hungary 381
T. Poros—J. Sere: The "Budapest" Chemical Works 387

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakra hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

1. Lapunk tartalmi célkitűzése a következő:

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 egyes ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő cikkek megjelentetése. Alkalmazott fizikai kémiai és vegyipari műveletekkel összefüggő szakterületen rendszeres tájékoztatást ad a lap az elért hazai eredményekről.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalójukat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket 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.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

3. Kérjük, hogy a közleményen a közlendő sorrendben adják meg a szerző és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) Az első kéziratoldal alján a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és társszerzők munkahelye.

4. A közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven kérjük a kézirathoz mellékelni. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendő a szerző(k) családneve és keresztneve, utána kettőspont. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen.

5. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját adatok összegyűjtését mikor zárták le. Tudományos eredményt ismertető közleményen fel kell tüntetni a beküldés időpontját.

6. Kérjük, hogy a Szerkesztőségünknek megküldött közlemények nyomdakészek legyenek. A kézirat nyomdakészségének fontosabb követelményei a következők:

a) A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratoldalnak csak az egyik oldalára szabad írni.

b) A fontosabb írásjelek egységesítése céljából felhívjuk szíves figyelmüket arra, hogy a %-jel előtt nincs szóköz, pl. 179%.

c) Nem szabad a kézirat javítását a nyomdai levonatok korrektúrájával összetéveszteni, aminek megfelelően a kéziratot nem a margón megismételt jelzésekkel javítjuk, hanem a hibás részét áthúzzuk és a helyes szót fölé gépeljük, vagy fölé írjuk.

d) Az ábrákat és táblázatokat sorszámmal kell ellátni. A táblázatokra és az ábrákra való hivatkozást a szövegben fel kell tüntetni. Kérjük, hogy a kéziraton tüntessék fel az ábrák vagy táblázatok helyét.

e) 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 s 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.

7. Mértékegységek jelölése:

A mértékegységek használatánál és jelölésüknél a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete az irányadó.

Az alábbiakban csak a leggyakoribb és a legtöbbször hibásan írt mértékegységek szabványos jelölését soroljuk fel.

Időmennyiségek: óra: h; perc: min; másodperc: s vagy sec (nem ó, p, mp).

Tömegmennyiségek: kilogrammtömeg: kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomólsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erőkilogramm (kilopond): kg; nyomás: mm v. o.; torr (nem mm Hg o.); at; ata; att; lóerő: LE; kilowatt: kW; kilowattóra: kWh.

Hőmennyiségek: kalória: cal; kilokalória: kcal.

Villamos és mágnes mennyiségek: henry: H (nem Hy); hertz, kiloherzt, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kiírjuk a nevét.

8. A Szerkesztőségnek beadott kéziratot kérjük, hogy az alábbi kéziratrészek szerint csoportosítsák:

a) Szövegrész.

b) Táblázatok.

c) Ábrák. Kérjük, hogy fényképek közlését lehetőleg mellőzzék, legcélszerűbbek az egyszerű vonalas ábrák.

d) Ábracímek és ábraaláírások. Kérjük, hogy külön lapon készítsék el.

e) Irodalomjegyzék. Az irodalomjegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait a következő sorrendben:

A szerző családneve és keresztneve, vagy annak kezdőbetűje. A keresztnév kezdőbetűje után pontot teszünk; ha nem magyar a szerző, a keresztnév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén a keresztnév közlése elmarad és a családneveket nagykötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és keresztnév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv esetén a mű címét eredeti címen kell megadni, utána esetleg zárójelben magyarul. Folyóiratcímeknél a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyett, utána pont következik.

Ezt követi a megjelenés helye (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot teszünk). 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).

Az irodalomra a szövegben szögletes zárójelbe tett sorszámmal kell hivatkozni.

9. A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében).

10. Kérjük, hogy képletek, rajzok más szerzőktől való átvétele esetén pontosan hivatkozzanak az átvétel helyére.

11. Kéziratokat a Szerkesztőség nem ad vissza és nem őriz meg.

12. A közleményekről készült hasáblevonatok korrektúráját a Kiadó korrektúrája mellett, a szerzők is elvégzik. Kérjük, szíveskedjenek a levonatokat gondosan átnézni és az esetleges hibákat kijavítva a hasábokat postafordultával megküldeni a Szerkesztőség címére. A korrektúra javítása során a nyomdai hibákat kék, a szerzői hibákat piros ceruával kérjük megjelölni. A nyomdaipari szabvány szerint az ettől eltérő jelölés esetén a nyomda az egész korrektúra költségét a szerzők terhére számítja fel. Tekintve, hogy a Szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat, azok kézhezvételétől számított 2 napon belül nem kapja vissza a Szerkesztőség, úgy tekinti, hogy a kefelevonatban javítani való nem volt és a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. Kérjük a szerzőket, hogy a hasáblevonatok javítása során mellőzzék az átszövegezést, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent és ezek költségeit kénytelenek leszünk a szerzőkre hárítani.

Kérjük, hogy a megküldött ábralevonatokat ragasszák a hasáb margójára a betördelési helyhez.

14. Különlenyomatokat maximálisan száz példányban tudunk készíteni, darabonként 1 Ft-os áron. Kérjük, hogy a korrektúra visszaküldésénél közöljék, hány darab különlenyomatot igényelnek.

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Szabó Zoltán: **A hazai katalízistudomány jelenlegi helyzete**

A szerző összefoglalóan bemutatja a hazai katalíziskutatás általános problémáit, utal az e tudományterület előtt álló feladatokra és azok lehetséges megoldási módjára, majd röviden ismerteti a hazai katalíziskutatás fontosabb bázisait és az ott elért kiemelkedőbb eredményeket.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 337. (1967)]

541. 128 (439)
542. 97 (439)
66. 097. 001. 5 (439)

Csűrös Zoltán: **A katalitikus eljárások helyzete és fejlődése**

A közlemény két részre oszlik, az elsőben a szerző leírja a katalízis rövid történetét és fejlődését. A másodikban megtárgyalva a katalízis jelenét és jövőjét, felveti a tudományos kutatás, az oktatás és az ipari alkalmazás alapvető kérdéseit.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 340. (1967)]

66.097 (091)
541.128 (091)
542.97
66.097.001.6

Nagy Ferenc: **A víz hatása fémkatalizátoros kontakt-katalitikus hidrogénezésre**

Poláris oldószerek, mint pl. a víz lehetőséget teremt fémek felületén ionok kialakítására. Ezáltal a kontakt-katalitikus hidrogénezés mechanizmusa is megváltozhat szemben a gázfázisú reakcióval. A szerző Pt, Pd és Ni katalizátoron vizsgálta a C=C, C≡C kötéseket, valamint nitrocsoportokat tartalmazó vegyületek katalitikus hidrogénezését és megállapította, hogy a C≡C és C≡C kötések hidrogénezése a gázfázishoz hasonlóan adszorbeált H-atomok és szubsztrátum molekulák közti reakció eredményeként megy végbe. Ez a mechanizmus atomos mechanizmusnak nevezhető. Az aromás nitrovegyületek redukciója viszont a szubsztrátum elektrokémiai redukciója révén keletkezett ionokon keresztül történik, ezért ez a mechanizmus ionos mechanizmusnak nevezhető. A kétféle mechanizmus léte a katalizátor stabilitása szempontjából érdekes, mivel az ionos mechanizmus szerint hidrogéneződő vegyületek olyan pozitív elektródpotenciálon redukálódnak, ahol már számolni kell a fémkatalizátor felületi oxidációjával is.

Poláris közeg jelenléte megváltoztatja a hidrogénezés kinetikáját is, amennyiben olyan transzportfolyamatok és elektródfolyamatok is szerepet játszanak, amelyek a gázfázisú reakciónál nem fordulnak elő. Mindez szükségessé teszi a sebességmeghatározó részfolyamat megállapítását, mivel csak ennek ismertetésében vonhatók le mechanizmusi következtetések a sebességmérések megállapításaiból.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 343. (1967)] 66.097.3.094.173.094.23

Petró József: **A katalizátor-kiválasztás technológiai irányelvei**

A közlemény a katalitikus kémiai reakcióval szorosan összefüggő követelmények ismertetésével kezdődik és a katalizátor laboratóriumi kísérletek kiválasztásának elvi és metodikai kérdéseit érinti. Ezután a katalitikus reaktor méretezéséhez fűződő követelmények, mint amilyen a katalizátor szemcsék átmérője, porozitása, diffúziós jellemzői, hővezetőképessége témákat tárgyalja. Végül az ipari katalizátor tartós üzemeltetésével kapcsolatos igények (pl. élettartam, méregérzékenység, regenerálhatóság, tárolhatóság stb.), katalizátorok gazdaságossága, katalizátor költségek főleg gyakorlati kérdéseit és összefüggéseit ismerteti.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 351. (1967)] 66.023.23.097.001

Fejes Pál: **Kontakt-katalitikus folyamatok kinetikájának fogalma és fejlődési irányai**

Az igen egyszerű

$$[A]_{\text{gáz}} + X \rightleftharpoons [A]_{\text{ads}} \rightleftharpoons [B]_{\text{ads}} \rightleftharpoons [B]_{\text{gáz}} + X$$

heterogén katalitikus reakció példáján a szerző rámutat azokra a nehézségekre, melyek legfőbb akadályát képezik a folyamatról alkotott helyes kinetikai kép kialakításának. A katalízisben napjainkban tért hódító újabb kísérleti irányzatok, melyek közvetlen vagy közvetett vizsgálatok útján a reakció körülményei között kemiszorbeált reakciórésztvevők minőségének és mennyiségének megállapítására irányulnak, értékes eszközzé válhatnak a kutatásban, minthogy a kutató az így nyert adatok birtokában lemondhat néhány olyan önkényes feltevésről, melyek felhasználása napjainkban is eléggé széleskörű. A közlemény rövid áttekintést ad ezekről a sokatígérő kísérleti eljárásokról.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 359. (1967)]
541. 128. 13:541. 183+542.971.3+542.973

Bakos Miklós: **A kontakt-katalitikus reaktorok fejlődése**

A szerző a kontakt-katalitikus reaktorok technológiai méretezésének és konstrukciójának az utóbbi néhány évben elért fejlődését ismerteti. Két módszert mutat be a kontakt-katalitikus reaktorok matematikai modelljének felállítására: a kinetikai modell és a regressziós modell módszerét. Ezek a kontakt-katalitikus reaktorok optimalizálására is alkalmasak. Ezután a két módszer összehasonlítását tárgyalja. Végül ismerteti a kontakt-katalitikus reaktorok konstrukciójának fejlődését az ammóniaszintézis és az Isomax-eljárás reaktorának példáján.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 366. (1967)] 66.023.23.097.001.6
661.53.023.23.097

Szekeres Gábor—Ambrus Dezső: **kontakt katalizátorok hazai felhasználásának, előállításának jelenlegi helyzete és fejlesztése**

A közlemény ismerteti a hazai kontakt katalitikus iparok fejlesztését a harmadik ötéves tervben. Eszerint a kontakt katalitikus iparok súlya a tervidőszakban tovább nő egyrészt a már meglevő technológiák bővítésével, másrészt új technológiák (kenőolajpárlat finomítás, metanol stb.) bevezetésével. A közlemény továbbiakban a kontakt katalizátorok hazai gyártását elemzi és megállapítja, hogy a fejlesztéshez szükséges legtöbb feltételek (igénynövekedés, nyersanyagbázis, műszaki technológiai bázis, gyártási tapasztalatok) adottak, ezért indokolt felvetni a fejlesztés gondolatát.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 381. (1967)] 66.097.13.097.3(439)
665.64.097.3(439)

Poros Tamás—Sere József: **A Budapesti Vegyiművek**

A Budapesti Vegyiművek jogutódja az ország néhány legrégebbi (1865—1912) vegyipari telepéből 1928-ban alakult „HUNGÁRIA Műtrágya, Kénsav és Vegyipar Rt"-nak. Jelenlegi szervezete 1962-ben alakult ki. A vállalat telepei jelentős szerepet játszottak a magyar szervetlen és szerves nehézvegyipar kialakításában. Üzemeinek termelése az elmúlt 10 évben 2,3-szeresére emelkedett, a termékek 80—90%-ban közvetlenül vagy közvetve a mezőgazdaság kemizálását szolgálják. Különösen jelentős helyet foglal el a vállalat a növényvédőszer hatóanyagok gyártásával és azok formulázásával. Évről évre új cikkekkel gazdagítja a magyar növényvédelmet.

[Magy Kém. Lapja *22*, 387. (1967)] 66.013 (439.151) (091

A

MŰSZAKI ÉLET

márciustól újabb kedvezményt nyújt előfizetőinek: minden szám mellékletet tartalmaz, amelyben az

Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság

keretében kidolgozott komplex fejlesztési elgondolásokat (koncepciókat) ismerteti

A

MŰSZAKI ÉLET

melléklete, a

MŰSZAKI FEJLESZTÉS

nagy segítséget nyújt a szakemberek számára, hogy megismerjék az egyes termelési ágazatokban várható fejlődést, a legkorszerűbb technikai-tudományos irányzatokat és ezek gazdasági összefüggéseit.

Ezt a mellékletet díjmentesen bocsátják a Műszaki Élet előfizetőinek rendelkezésére,

s továbbra is megmarad a kedvezményes előfizetési díj: félévre mindössze 26,—, egész évre 52,— Ft.

Egyéni előfizetéseket felvesz Budapesten minden kerületi kézbesítő postahivatal, vidéken minden postahivatal, valamint a levélkézbesítők. Közületek továbbra is a Posta Központi Hírlap Iroda 61,066 sz. csekkszámlájára, vagy MNB 8 egyszámlájára utalhatják át előfizetéseiket.

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 7. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

A hazai katalízistudomány jelenlegi helyzete

SZABÓ ZOLTÁN*

A világ ipari fejlődésében mind nagyobb és nagyobb rész esik a kémiai iparra. Ha a XX-ik század első felét annakidején gyakran nevezték a „kémia századának", akkor a második felére még inkább vonatkoztatható ez a kifejezés. A mennyiségi fejlődés mellett talán még lényegesebb az a minőségi változás, amely a jelenlegi kémiai nagyipar munkáját jellemzi. Míg régebben az egyes technológiákat többnyire csak tapasztalati alapokon dolgozták ki, „optimalizálták", addig jelenleg már lényegesen többet tudunk az egyes vegyipari folyamatok természetéről. Jellemző ezekre a folyamatokra az, hogy túlnyomó többségükben kapcsolatban vannak a katalízissel, még akkor is, ha ez nem szándékosan létrehozott kapcsolat.

A magyar kémiai nagyipar fejlődése már az utóbbi években is, de méginkább az ezután következőkben, gyorsabb ütemű az egyéb iparágak fejlődésénél. Világos a fentebbi megállapítás szerint az is, hogy a katalitikus folyamatok is mind döntőbb szerepet fognak játszani ebben a fejlődésben. Ebből a tényből kifolyólag néhány fontos és elodázhatatlan feladat hárul a magyar kémikus társadalomra is, amelyek röviden a következőkben foglalhatók össze:

a) A katalitikus nagyipari folyamatok még ma is főképpen a kísérletes tudomány eredményei, tekintettel arra, hogy az elmélet a kísérleti fejlődés mögött még sokszor lemaradt. Szükséges a kísérletes ismeretanyag rendszerezése, általánosítása, új kapcsolatok megállapítása és kifejlesztése, hogy, ahol az elméleti útmutatások még nem megalapozottak, a megfelelő tapasztalatok és analógiák segítségével legalább az optimális technológia kiépíthető legyen. Fontos ennek a felhalmozódott ismeretanyagnak a vegyészköztudatba való minél teljesebb bevitele.

b) A kísérleti ismeretanyag általánosításaiból új elméletek születnek és ezeknek az elterjesztése, adaptálása és továbbfejlesztése elengedhetetlen, mert ez nyújtja az alapot a világversenyben való részvételünkhöz. Számtalanszor hangsúlyozott tény, hogy alkalmazási vagy fejlesztési kutatás Magyarországon bármely téren csak akkor járhat eredménnyel, ha megfelelően tervezett alapkutatásokra támaszkodik. Már meglevő technológiák további finomítása itt meglehetősen kilátástalan feladat, mert a nálunk sokkal gazdagabb és fejlettebb államok ipari kutatási hálózata, nagy erők bevetésével sokkal jobban, gyorsabb eredményt hozóan tudja azt végrehajtani, ha már egyáltalában a legvégső finomítást is el nem végezte. Új versenyképes technológia kidolgozása csak akkor remélhető, ha az az alapkutatások során elért új megfigyelésen, új összefüggés megállapításán nyugszik.

c) Rendkívül fontos feladat a hazai katalízis-kutatások figyelemmel kísérése, koordinálása, a kutatóhelyek közti tapasztalatcserék kialakítása, valamint az eredmények tudományos megvitatása, illetve kölcsönös segítségnyújtás a már meglevő eredmények tudományos alapokon való továbbfejlesztésére.

d) Az előző pontokban felsorolt követelmények teljesülése csak akkor várható, ha a kutatások objektív feltételeinek teljesülése mögött ott áll a megfelelő szakember. Katalitikus kémikusok felkészültségének fokozása, ismereteinek bővítése, az eredmény értékelésében a tudományos kritikai szellem erősítése, a felhalmozott tényadatok és elméletek közötti biztos eligazodás elsőrendű követelmény. A szakirodalom állandó, szinte már az áttekinthetetlenségig fokozódó bővülése, elmondhatjuk, ma már sokkal inkább gátja, mint elősegítője a fejlődésnek. A referáló folyóiratoknak az a törekvése, hogy lehetőleg teljes ismertetést adjanak az egy-egy területen meg jelent közleményekről, nagyonis kétes értékű törekvés, ha figyelembe vesszük azt, hogy ezek a referálások úgyszólván teljesen kritika nélküliek és az egy-egy területet áttekinteni akaró előtt a sok haszontalan, megalapozatlan vagy semmitmondó cikkek tömegével inkább elhomályosítják, mint megvilágosítják a keresendő utat. Elengedhetetlen tehát, hogy ipari katalitikus szakembereink számára megfelelő dokumentáció álljon rendelkezésre, amelyben kiszűrt eredmények, összefoglaló cikkekben kerülnek ismertetésre. Még fontosabb, ha ezekből a referáló cikkekből a szakemberek számára monográfia is születik, amely tartalmazza

* ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

a már biztosnak tekinthető elméleti és kísérleti eredményeket és módszereket.

Ezeket a feladatokat több szinten és helyen lehet és kell megoldani, illetve foglalkozni velük.

aa) Első lépcsőben talán az egyetemi képzés korszerűsítésére kell gondolni. Minisztériumi feladat az előadások tematikájának, programjának megállapítása, de a végső és legfontosabb tényező itt is az ember, az előadó.

bb) Az egyetemi képzés szűkreszabott időbeni keretei a közlendő ismeretanyagot erősen korlátozzák, és alig nyílik többre lehetőség, mint a legfontosabb alapok lerakására. A fejlesztés, a tervezés és az ipari munkahelyek különleges képzettséget kívánnak meg és itt előtérbe lép a továbbképzés problémája. Megelégedéssel állapíthatjuk meg, hogy erre Magyarországon meglepően sok lehetőség van és ezek jók. Ha egy vegyész valamilyen terület után mélyebben érdeklődik, a választ meg tudja kapni.

cc) Már fentebb hangsúlyoztuk a tudományos kutatás fontosságát. Hazánkban több helyen folyik mind fundamentális, mind alkalmazási vagy fejlesztési kutatás a szellemi és anyagi kapacitásunk által nyújtott lehetőségek között. Nem állíthatjuk, hogy ezek a kutatások mindazt felölelik, amire szükségünk volna, sőt nagyonis megalapozott az a vélemény, hogy kutatási kapacitásainkat nem a leggazdaságosabban használjuk fel, tehát nem érvényesül benne eléggé az átütő eredmények elérésének feltétele, a szükséges koncentráció. Éppen ezért szükséges a kutatások koordinálása, a koordinációval járó minden tevékenységgel együtt, amelyet a fentebbi *c)* pontban említettünk. A fundamentális kutatások ugyancsak fentebb hangoztatott fontosságának felismeréséből alakult meg, mintegy hét évvel ezelőtt, a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya Fizikai-Kémiai Szakbizottságának kebelében a Katalízis Munkabizottság. Az alapítás óta eltelt hét év bebizonyította ezen kezdeményezés életrevalóságát. A Munkabizottság működése általános elismerést váltott ki, sőt több hasonló kezdeményezésnél szolgált mintaképül. Helyénvalónak találom tehát, ha e helyütt is vázolom ennek a szervezetnek életét, működését.

A Katalízis Munkabizottság tagjainak száma 18—20 között változik, akiket először a Fizikai-Kémiai Szakbizottság választott ki és most az időközbeni fluktuációkat figyelembe véve maga a Bizottság egészít ki. A Munkabizottság vezetőjét az Osztály jelölte ki. A tagság összetételében képviselve vannak a katalízis kutatással foglalkozó intézmények, egyetemi tanszékek szakemberei mellett az ipar képviselői is. Más szóval, a teljesen elméleti kutatástól kezdve a nagyüzemi megvalósításig a szakemberek egész spektruma. Az állandó tagok mellett a napirend egyes pontjaihoz nem tag szakemberek is kapnak meghívást, mint referálók, mint különleges szakértők. A Bizottság munkája az évenként háromszor összehívott ülésszakokon bonyolódik le. A kétnapos ülésszakot úgyszólván mindig Budapesten kívül, rendszerint egy Balaton melletti üdülőben tartják meg és így lehetőség nyílik a szorosan vett napirendi pontok letárgyalása mellett beható személyes eszmecserékre is. A Munkabizottság tehát klubszerűen működik, sok tekintetben a külföldön már meglehetősen elterjedt katalízisklubok mintájára.

Az ülésszakok napirendjén 3 programpont állandó jelleggel szerepel, éspedig beszámoló egy-egy kutatási területen elért eredményről, ezek keretében tudományos dolgozatok, kandidátusi vagy doktori disszertációk megvitatása, továbbá átfogó referátumok a katalízis-tudomány területén világszerte elért fontosabb fejlődési lépésekről, eredményekről és végül az elmélet és gyakorlat szükségszerű kapcsolatának keretében a hazai katalízis ipar problémáinak az áttekintése, beleértve az iparpolitikai problémáknak a felvetését is. Ezeket az állandó napirendi pontokat egészítik ki időnként a Bizottság tagjainak külföldi útjairól szóló beszámolók meghallgatása és rendszerint igen mélyenszántó megvitatása, továbbá a társtudományoknak a katalízissel összefüggő eredményeinek ismertetése.

A Bizottság eddigi munkájának egyik legnagyobb teljesítménye volt az Akadémiai Kiadó gondozásában megjelent „Kontakt katalízis" c. munka létrehozása. Egy tudományos alapokon felépített monográfia kiadását a kontakt katalízis területéről a Bizottság mindjárt az 1960-ban tartott alakuló ülésén határozta el. A mű megírására szűkebb szerkesztőbizottság felügyelete mellett szerzői munkaközösséget alakított ki, amelybe már nemcsak a Munkabizottság tagjai tartoztak. Helyes volt ez az elgondolás, nemcsak azért, mert a kontakt katalízis tematikájának a szilárd testek szerkezetétől kezdődően a reakciókinetikán át az ipari reaktorok tervezéséig terjedő széles spektruma kimunkálása, egy-két szerző számára igen nagy feladatot jelentett volna, hanem azért is, mert a második világháború után felnőtt fiatal magyar vegyésznemzedékben már megtalálhatók voltak a könyv egyes fejezeteinek különleges szakértői, és így az egyes területeket az abban legjáratosabb szerzők dolgozták fel. A Munkabizottság hat éven át megtartott ülésszakain mindig foglalkozott a kontakt katalízis kéziratának elkészítésével, szerkesztési problémáival, úgyhogy a nemrégiben megjelent mű nemcsak egy nagyarányú és a szó eredeti értelmében vett kollektív erőfeszítés eredménye, hanem egy olyan standard munka, amelyhez hasonló — tartalomban és terjedelemben — a világirodalomban sem jelent még meg.

A könyv használható egyetemi tankönyvként és a katalízis területén dolgozó kutatók és ipari szakemberek által. Felépítésében azt az elvet követi, hogy a kontakt katalízis a felületen egymás után bekövetkező elemi reakciólépések eredménye és így sok szempontból hasonló a közönséges kémiai reakciókhoz is. Az elméleti alapokból kiindulva igyekszik a nagyipari megoldások felé haladni. Elsősorban tehát az anyagszerkezeti ismereteket közli, amelyek a katalitikus reakciók kémizmusának, a katalizátorok hatásmechanizmusának megértéséhez szükségesek. A jelenlegi ismereteink alapján tárgyalja a kontakt katalízis folyamatát, nem történeti sorrendben. Hasznos gyakorlati útmutatásokat ad a katalizátorok kiválasztására, előállítására, vizsgálatára és maguknak a katalitikus fo-

lyamatoknak a tanulmányozásához. A bő irodalmi utalások lehetővé teszik a további elmélyedést is. Mindig súlyt helyez arra, hogy konkrét katalitikus reakciók példáján mutassa be az elmélet alkalmazását egészen az iparilag fontos és típusos folyamatok megismertetéséig.

A könyv előadásmódja lehetőleg exakt, tehát lehetőleg a matematika nyelvén leírt. Ma már nemcsak az elméleti, hanem a gyakorlati reakciókinetikai kutatások is kezelhetők így, elég itt ha csak a reaktorok méretezésére hivatkozunk. A matematikai nyelv azonban nem terjeng túl és sohasem fedi el az olvasó előtt a fizikai vagy kémiai tartalmat.

A „Kontakt katalízis" megjelenése időszerűvé tette a fentebbi *b)* pontban fejtegetett továbbképzés problémájának egyik gyakorlati megvalósítását is, egy katalízis tanfolyam szervezését, amelyen a résztvevők a mű egyes kijelölt fejezeteinek szemináriumszerű feldolgozásával gyarapítanák tudásukat. Ilyen tanfolyam került megrendezésre ez év májusában Balatonszéplakon.

Az eddigiekben a hazai katalíziskutatás általános problémáival foglalkoztunk, rámutatva a feladatokra és a lehetséges megoldási módokra. Befejezésül röviden ismertetem a hazai katalíziskutatás főbb bázisait és a bennük elért fontosabb eredményeket.

Az MTA Izotóp Intézetében a különböző szerves anyagok hidro-dehidrogénezési, aromatizálódási és dehidrociklizálási reakciója mechanizmusának megállapítása vonalán nyertek értékes adatokat. Az eredmények értelmezésében nagy segítséget jelentett az izotópos nyomjelző technika alkalmazása. Értékes eredményeket kaptak a katalizátor-szubsztrátum kötésviszonyainak felderítése terén is.

A Központi Kémiai Kutatóintézetben az elektrohidrogénezési módszer alkalmazásával értek el jelentős eredményeket a folyadékfázisú hidrogénezési reakciók tanulmányozása vonalán. Számos esetben sikerült megállapítani a reakciók finomabb mechanizmusát is. Legújabban a fenti módszert oxidációs reakciók tanulmányozására terjesztették ki.

Számos fontos eredményt hozott az alumíniumoxid alapú katalizátorokon a szénhidrogének izomerizációs, polimerizációs, krakkolási és hidrogén átadási reakcióinak kinetikai vizsgálata, elsősorban a katalitikus aktivitás és a felületi savasság közötti pontosabb összefüggések feltárása terén.

A Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszékén több mint egy évtizede foglalkoznak a Raney-nikkel vizsgálatával. Elsősorban a katalizátor fizikai sajátságainak, valamint az oldott hidrogén mennyiségének figyelembevételével értek el új megállapításokat.

A szegedi Reakciókinetikai Kutatócsoportban a félvezető oxidok elektromos felépítése és katalitikus sajátságai közötti összefüggéseket tanulmányozzák. Kinetikai vizsgálatok, valamint az oxid katalizátorok elektromos sajátságainak figyelembevétele alapján sikerült a hangyasav és a dinitrogén-oxid bomlásának mechanizmusát megállapítani. Elméleti és gyakorlati szempontból fontosnak látszó megállapításokra jutottak a hordozóhatás vizsgálatában a hordozó és a katalizátor közötti elektromos kölcsönhatás jelentőségének felismerésével és kimutatásával.

A veszprémi Ásványolaj és Földgáz Kutatóintézetben katalitikus eljárást dolgoztak ki az etilén oxidációjára. Hasonló érdeklődésre tarthatnak számot az acetilénnek acetonná történő hidratációja, valamint a szénmonoxid konverziója vizsgálata terén elért eredmények is.

A Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén gyakorlati szempontból is fontos eredményt kaptak a kén-dioxid oxidációjában használt hordozóra felvitt kálium-vanadát katalitikus és fizikai sajátságainak vizsgálata során.

РЕЗЮМЕ

Автор занимается общими проблемами отечественного исследования в области катализа и ссылается на задачи стоящие перед этой областью науки и на способ возможного решения. Коротко дана информация о важнейших центрах исследования в области катализа в Венгрии и описаны достигнутые здесь выдающиеся результаты.

SUMMARY

The author compiles the general problems of the inland catalysis research, refers to the tasks this field is facing and the possible way to solve them. Further he gives a brief description of the more important basis of the inland catalysis research and of the more outstanding results.

LAPUNK PÉLDÁNYONKÉNT MEGVÁSÁROLHATÓ

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

hírlapboltokban

A katalitikus eljárások helyzete és fejlődése

CSŰRÖS ZOLTÁN*

A katalitikus eljárások kifejlődése

A katalízis fogalma alig több, mint száz éves. Ipari alkalmazása kb. 70 éve kezdődött. A katalízis, mint tudomány még fél évszázados múltra sem tekint vissza és ennek a tudománynak és az iparnak a közvetlen kapcsolata még ma is gyerekcipőben jár.

1835-ben, amikor *Berzelius* először határozta meg a katalízist, már több olyan kémiai reakciót ismertek, melyek gyorsabban, egyértelműbben, alacsonyabb hőmérsékleten játszódtak le valamilyen szilárd anyag, általában valamilyen fém jelenlétében, mint nélküle. A folyamatok egy része az említett szilárd anyag nélkül gyakorlatilag nem volt kivitelezhető. Ilyen folyamat volt pl. az etilalkohol dehidratálása ízzó cseréppipán átvezetve, illetve a hidrogén és az oxigén egyesítése vízzé, a nitorgén és hidrogén egyesítése ammóniává különböző fémek amorf szemcséiből álló rétegen átvezetve, vagy a kéndioxid és az ammónia oxidációja platina felületén. Ezeket a reakciókat a katalízis fogalmának kialakulása előtt *Mitscherlich* javaslatára kontakt reakcióknak nevezték. Ismertek homogén katalitikus folyamatokat is, ilyen volt pl. a kén-dioxid nitrogén-oxidokkal katalizált oxidációja.

A múlt század közepéig az ilyen jellegű eredményeket inkább a tudományos érdekességek közé sorolták, mivel a szükségleteket az akkor még éppen hogy fejlődésnek indult és nagyrészt még manufaktúra jellegű vegyipar is ki tudta elégíteni.

Az első olyan ipari eljárás, melyben a hirtelen megnövekedett igények meghaladták a meglevő kapacitást, a kénsavgyártás volt. A szükségletek növekedését a textilipar fejlődése okozta, mely a fehérítésre használt klór és a különböző színezékek előállítására egyre több kénsavat használt. Az akkori ólomkamrás kénsavgyártás az igényeket csak részben tudta kielégíteni, egyrészt a berendezések kapacitásukhoz képest nagy helyigénye miatt, másrészt az ilyen technológiával közvetlenül maximum 80%-os kénsav volt előállítható. A többi iparágak viszont főleg óleumot és tömény kénsavat használtak. A 80%-os kénsav töményítése a saválló berendezések miatt meglehetősen drága volt.

A kontakt kénsavgyártás alapvető eljárását már 1831-ben szabadalmaztatták. Ipari megvalósítására irányuló kísérletek során azonban le kellett győzni egy sor olyan nehézséget, amely az alapvetően új ipari eljárások alkalmazásának szükségszerű velejárója. Az első nehézséget a platina nagy ára jelentette, továbbá az, hogy a nemesfémek ebben az időben kis mennyiségben álltak az ipar rendelkezésére. Ezt a nehézséget a kémia történetében először használt hordozós katalizátor alkalmazásával kiküszöbölték. A következő probléma gépészeti jellegű volt. Ki kellett dolgozni a gázok keverésére és állandó összetételű gázelegy adagolására alkalmas berendezéseket. Az első ipari jellegű reaktor működtetése során rövidesen kiderült, hogy gyorsan csökken a katalizátor aktivitása. Itt került szembe a vegyipar először a katalizátor-mérgezéssel. A kutató munka újra laboratóriumi szintűvé vált. Először megállapították a gázelegy pontos összetételét. Rendszeres munkával vizsgálták az egyes komponenseknek a katalizátorra gyakorolt hatását. Így megállapították, hogy az arzén a katalizátor méreg. Az újabb feladat a reakcióelegy arzénmentesítése volt. Csak ennek megoldása után vált a kontakt kénsav gyártása használható ipari eljárássá.

A fentiek talán érzékeltetik azt a számos nehézséget, ami az első katalitikus nagyipari eljárás bevezetése során felmerült. Mi sem jelzi ezt jobban, mint az a tény, hogy az első szabadalomtól az ipari megvalósításra alkalmas eljárás kidolgozásáig csaknem 70 év elt el.

Időközben más katalitikus eljárások kidolgozása is megindult. 1879-ben *Sabatier (Sanderens, Skita)* megállapította, hogy az etilén kettőskötése platina vagy nikkel felületen könnyen hidrogénezhető. Az eredmény ipari alkalmazása adott volt, mivel lehetővé tette a viszonylag gyorsan romló, nehezen tárolható olajok stabilabb, könnyebben tárolható, szobahőmérsékleten szilárd zsiradékká alakítását. *Sabatier* ugyan azt állította, hogy a módszer csak gőz-gáz fázisú hidrogénezésre alkalmas, mivel folyadékfázisban a hidrogénezendő komponens gőznyomása nem elegendő a reakcióhoz, de ennek ellenkezőjét *Normann* már 1901-ben bebizonyította. Noha az eljárás ipari megvalósítása egy sor új problémát vetett fel — ugyanis szakaszos folyadékfázisú heterogén katalitikus ipari eljárást eddig még nem dolgoztak ki — 13 évvel *Sabatier* felfedezése után megépült az első évi 100 tonna kapacitású berendezés. Ehhez ki kellett alakítani a megfelelő készüléktípust, meghatározni az optimális katalizátort, a megfelelő szemcseméretet, a reakcióelegy kezelésének módját, a megfelelő biztonsági berendezésekről nem is beszélve. Mindezekhez rendelkezésre állt a kénsavgyártás 50 éves kutatómunkája a már kidolgozott katalitikus eljárás összes tapasztalata és ez jelentősen meggyorsította a munkát.

A XX. század elején egyre több tudományos eredményt kezdenek alkalmazni katalitikus területen is. *Haber* és munkatársai a kémiai egyensúly törvényeit alkalmazva végezték el azt a fontos kísérletsorozatot, amely megvetette a *Haber—Bosch*-féle ammónia-szintézis alapjait. Noha a katalizátor méregérzékenysége itt is hátráltatta az ipari megvalósítást, a tapasztalatok már segítettek és 9 évvel Haberék munkájának megkezdése után a BASF felépítette az első szintetikus ammónia gyártó

* Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Tanszék

berendezést, és alig valamivel ezután megoldották az ammónia katalitikus oxidációjának problémáját is.

1915 után a katalitikus vegyipar fejlődése meggyorsult. Tudományos téren tisztázták a hőmérsékletnek és a nyomásnak hatását a kémiai egyensúlyra és reakciósebességre. Tanulmányozták a diffúziót és a különböző transzportfolyamatok katalitikus reakciókra gyakrolt hatását. Tökéletesítették a katalizátorelőállítás módszereit és egyre nagyobb gondot okozott a katalizátormérgek és más szennyező anyagok mennyiségének és hatásának csökkentése. A kemiszorpció és a katalizátor felületén végbemenő reakciók mechanizmusa szinte ipari probléma lett. Felfedezték a katalizátor irányító szerepét és ezzel kapcsolatban vizsgálni kezdték a katalizátorok szelektívebbé tételének módját hasznos mérgezéssel vagy egyéb módon. A kutatómunka eredményeként rájöttek, hogy *katalitikus úton olcsóbban, egyszerűbben és jobb termeléssel állítható elő egy sor vegyület.*

Számos ipari oxidációs és hidrogénező folyamatot valósítottak meg. Eleinte fém katalizátorokat használtak, pl. ezüstöt az etilén, vagy metanol oxidációjához, nikkelt, platinát vagy palládiumot a legkülönbözőbb bonyolult szerves molekulák hidrogénezésére. Később oxid katalizátorokat is használtak és ipari méretekben megkezdték a naftalin vanádium-pentoxiddal katalizált oxidációját és a széndioxid hidrogénezését etanollá oxid keverékkatalizátorokkal. Jónéhány más heterogén katalitikus reakciótípust is alkalmazni kezd a vegyipar. Különböző extrém tudományos eredmények gyakorlati alkalmazása kapcsán katalitikus alkilezést, izomerizálást, halogénezést és a műanyagiparban használt hosszúláncú vegyületek előállítására alkalmas különböző reakciótípusokat valósítanak meg katalitikus úton.

Tisztázták különböző adalékanyagok hatását. Ipari alkalmazásuk a szelektivitás növelésével még olcsóbbá tette a katalitikus eljárásokat. Noha a katalizátor mennyisége általában csak kis hányada az előállított termékének, a felhasználási terület szélesedésével egyre jobban előtérbe kerültek a regenerálás kérdései. Ezekkel egyrészt az alkalmazott katalizátorok élettartamát igyekeztek meghosszabbítani, másrészt a katalizátor nemesfém komponenseinek minél nagyobb mennyiségét visszanyeri. A regenerálás kérdései különösen a katalitikus krakkolás felfedezése és ipari megvalósítása után váltak égetővé. Az eljáráshoz felhasználható megfelelő aktivitású katalizátor élettartama ugyanis csak néhány perc volt. A regenerálás problémái mellett más nehézségek is felmerültek. A klasszikus fix ágyas reaktor típus csak viszonylag kis mennyiségű termék előállítására volt alkalmas (havi 1000—1200 t). Ez a mennyiség elegendő pl. a metanol-szintézis, vagy a formaldehidgyártás esetén. Kőolaj krakkoló berendezés azonban csak úgy rentáblis, ha a naponta feldolgozott kőolaj mennyisége 2500—5000 tonna. Ilyen anyagmennyiség feldolgozására a fix ágyas reaktorok rossz hőátadási viszonya miatt olyan nagyszámú reaktorra lenne szükség, hogy a működtetés költségei nagymértékben növelnék a termék árát. A problémát mozgó ágyas reaktortípussal küszöbölték ki. Ezekben a katalizátor vagy fluid állapotú, vagy haladó mozgást végez a reaktánsokkal megegyező, vagy ellentétes irányban. A különálló katalizátorszemcsék hőcseréje a szubsztrátummal biztosítja a kellő hővezetést. A mozgatott katalizátor állandó cirkulációja a reaktor és a regeneráló rendszer között lehetővé teszi a folytonos termelést.

Érdekes összehasonlítani egy havi 600—700 tonna kapacitású metanolszintézis üzem és egy havi 75 000 tonna (napi 2500 tonna) kapacitású kőolaj krakkoló üzem néhány jellemző adatát.

Átlagosnak tekinthető havi 600—700 tonna kapacitású metanol üzemhez 320 kg katalizátor szükséges. Ez a mennyiség regenerálás nélkül 2—3 hónapig használható. A katalizátort 10 db 11 mm átmérőjű hengerpalást alakú katalizátortérbe töltik. 1 tonna metanol előállításához 0,4 kg katalizátor szükséges. A katalizátor költsége a termék értékének 0,04%-a.

Napi 2500 tonna kapacitású mozgó ágyas kőolaj krakkoló berendezésben a mozgatott katalizátor mennyisége óránként 100—150 tonna. A katalizátor 2—3 perc alatt kimerül. A katalizátortér átmérője 4,8 m, hossza 4,2—4,8 m. A katalizátor kopási vesztesége egyszeri átfutás alatt 50—250 g/tonna. Óránként 0,5—13 tonna szenet égetnek le a katalizátorról. Katalizátorszemcsék és a szubsztrátum közti hőcsere hozzávetőlegesen 400 000 kcal/m^3/h°C. A katalizátor költsége a termék értékének 0,23%-a.

Katalitikus eljárások alkalmazásának hatása az ipar fejlődésére

Az ipari katalízis hőskora a 30-as évek közepére lezárult. Alapvetően újat legfeljebb a *Ziegler*-féle polietilén-szintézis jelentett. A többi újabban bevezetett eljárás lényegileg a meglevő tapasztalatok felhasználására épül. A további tudományos eredmények inkább elméleti, mint gyakorlati célokat szolgáltak és főként a katalizátorok működését igyekeztek magyarázni. A katalizátorok készítését kissé elhanyagolták. Ez a terület még ma is inkább művészet, mint tudomány.

A katalitikus eljárások ma az ipar jelentős tényezői. A velük előállított anyagokat kész, vagy közbenső termékként az ipar és a hétköznapi élet legkülönbözőbb területein alkalmazzák. 1964-es adatok szerint értéket tekintve az Egyesült Államok vegyianyag termelésének kb. 18, az NSZK-énak 11,5, Nagy-Britanniáénak 9,2%-a volt katalitikus eredetű. Az eljárásokat alkalmazva egyszerű kiinduló anyagokból (földgáz, kőolaj, gyenge minőségű barnaszén) különböző vegyületek állíthatók elő. A katalitikus eredetű termékek költsége jóval kisebb a nem katalitikusokénál. Az eljárások egyszerűbbek, a reaktorból közvetlenül kapott nyerstermék tisztább, mint a nem katalitikus módszerek alkalmazásakor. Ha a különböző alapfolyamatokat tekintjük, nincs olyan, amelyikben nem alkalmaznak katalizátort.

A katalitikus eljárások legújabb területe az energiatermelés. Az ún. fűtőanyagcellák, melyek legismertebb típusai hidrogén és oxigén katalitikus

elégetését használják energiatermelésre, még kísérleti stádiumban vannak. Jelenleg feltehetően különböző katonai célokat szolgáló berendezésekben használják őket, emiatt felhasználásukról nem sok adat forog közkészen.

A katalitikus eljárások fejlődése termékenyítőleg hatott mind a vegyipar egészére, mind a vegyipart kiszolgáló iparágakra.

Az új gazdaságosabb eljárások kiszorították a kevésbé gazdaságos, nem katalitikusokat. 1930-ban pl. a világ metanol-termelésének mintegy 30%-a volt szintetikus, 70%-át akkor fa száraz desztillációjával állították elő. 1960-ban a metanol 90%-át már katalitikus úton készítették. 1950-ben a katalitikus és nem katalitikus eredetű etilénoxid mennyisége kb. egyenlő volt. 1957-re ez az arány 2:1-re változott, a katalitikus eredetű termék javára.

A katalitikus eljárások egyenletes minőségű nyersanyagot igényelnek, ami fokozza a nyersanyagokat előállító, vagy előkészítő iparágakkal szemben támasztott követelményeket. Fejlődni kellett a kiszolgáló iparágaknak is, új szerkezeti anyagok, segédberendezések, műszerek váltak szükségessé a folytonos üzemű és egyre bonyolultabb technológiájú katalitikus eljárásokhoz. Csak utalunk itt az előbb már említett katalitikus krakkolásra, ahol a krakkoló berendezés stacionárius viszonyainak biztosítása mellett megoldandó kérdésként jelentkezett a katalizátor állandó regenerálása és cirkuláltatása. Ez a tényező megváltoztatta a technológiai fegyelemmel kapcsolatos követelményeket, kevesebb, de nagyobb képzettségű szakmunkás gárda, pontosabb technológiai előírások, több mérnöki munka vált szükségessé. Ezek azok, amelyek az új eljárások alapvető jellemzői.

A katalízisnek nincs általános és a gyakorlatban jól alkalmazható magyarázata. Még a legújabb, a modern technika minden vívmányát felhasználó vizsgálatok sem adnak közvetlen adatokat a katalizátor felületén lejátszódó reakciók lényegére vonatkozólag. A régen használatban levő eljárások közt is többségben vannak az olyanok, melyek mechanizmusát nem ismerjük (pl. a szénhidrogének krakkolása). Mások mechanizmusát jóval az ipari megvalósításuk után sikerült kideríteni (pl. metanol, vagy ammónia szintézis). Az eljárások, technológiák optimális paramétereit empirikus úton, nem pedig tudományos meggondolások alapján állapították meg. Ez azonban nem jelenti azt, hogy a katalitikus vegyipar fejlesztéséhez nincs szükség megfelelő elméleti alapra. A katalitikus elméletek és a katalitikus vegyipar területén is szükség lenne az elmélet és gyakorlat dialektikus kapcsolatára. Az elmélet és a gyakorlat különválasztása kissé paradox módon hangzik. Hiszen a vegyész- és vegyészmérnök-képzés során a világ legkülönbözőbb országaiban oktatják a katalízist. Ugyanakkor viszont az oktató és kutató munka főként elméleti vonatkozású és erősen a fizika és a fizikai kémia felé tolódott. Ez a jelenség főleg a kutatómunkát akadályozza. A fenti okokból ugyanis leginkább az egyszerű, könnyen kézben tartható és egyértelmű katalitikus reakciókat vizsgálják, melyek ipari jelentősége kicsi. A bonyolultabb folyamatokat melyeknek kinetikája nehezebben értékelhető, elhanyagolják, mivel ezek vizsgálata azonos idő alatt kevésbé látványos eredményekre vezet. A kutatók egy része fizikus, akinek érdeklődési köre ennek megfelelően nem kémiai vonatkozású.

Szerencsére a fenti problémák általánossá váltak és tudatosodtak. Emiatt mindenütt igyekeznek megteremteni a megfelelő összhangot a katalízis elmélete és gyakorlata, a tudomány és az ipar között. Nagyon valószínű, hogy a katalizátorok készítésével és hatásmechanizmusával kapcsolatos kutatómunka, amely az említett hiányosságok ellenére jónéhány részproblémát sikeresen tisztázott, előbb vagy utóbb megteremti a tapasztalat és a tudomány, a tudományos és a mérnöki munka még jobb összhangját.

Ehhez azonban feltétlenül szükség van arra, hogy a kutatóintézetek az elméleti problémák tisztázása mellett több gondot fordítsanak gyakorlati kérdésekre (pl. reprodukálható katalizátor készítés, katalizátorok megfelelő felhasználása stb.). Ki kell szélesíteni és hatékonyabbá kell tenni a katalízis oktatását, hogy az elméleti alapokon túl lehetőség nyíljon a gyakorlati katalízis és a katalitikus gyakorlat elsajátítására. Olyan kutatókat és ipari szakembereket kell képezni, akik tisztában vannak nemcsak a tudományos alapokkal, hanem azokkal a gazdasági lehetőségekkel is, melyeket a katalízis alkalmazása jelent.

Ezek azok a tényezők, melyek befolyásolhatják a katalízis jövőjét. Ha ezek megvalósulnak, ez kiváló példája lesz annak, mire képes a kémia, a fizika és a mérnöki tudomány, ha megfelelően alkalmazzák és az ipar és a termelés szolgálatába állítják őket.

IRODALOM

Berzelius: Ber., *15*, 237 (1837).
Mittash, G.: Ber. *59B*, 13 (1926).
Taylor, S. F.: A History of Industrial Chemistry. London, Melbourne, Toronto, Heinemann. 1957.
Lohse, H. W.: Catalytic Chemistry. Brooklyn, New York, Chemical Publ. Co. Inc. 1945.
Collier, C. H.: Catalysis in Practice. New York, Reinhold. 1957.
Petró J.: Heterogén katalízis. Bp., Műszaki Könyvkiadó. 1964.
Szabó Z.: Kontakt katalízis. Bp. Akadémiai Kiadó. 1966.
Faith, W. L., *Keyes*, D. B., *Clarck*, R. L.: Industrial Chemicals. New York, Wiley and Sons Inc. 1950.
Haensel, V.: Ind. Eng. Chem., *57*, No. 6., 18 (1965).
de Boer, J. H.: Chem. Ind., 934 (1959).
Lin, K. H., *Palermo*, J. A.: Ind. Eng. Chem., *59*, No. 1., 51 (1967).

РЕЗЮМЕ

Публикация разделится на две части. В первой части автором описана краткая история развития катализа. Во второй части обсуждается настоящее положение катализа и его будущее, далее подняты основные вопросы научного исследования, преподавания и промышленного применения катализа.

SUMMARY

The paper is divided into two main parts. A brief description of the history and development of catalysis is given in the first one, and the present state and future prospects of it are dealt with in the second one, along with the basic problems of scientific research, education relating to, and industrial application of, catalysis.

A víz hatása fémkatalizátoros kontakt-katalitikus hidrogénezésre

NAGY FERENC*

Számos kontakt-katalitikus folyamat ismeretes, melynél a komponensek egy része folyadék, illetve oldatfázisban van jelen, és ebben van szuszpendálva a katalizátor is. A folyadékfázis használatának különböző okai vannak. Gyakran azért alkalmazzák, mert valamelyik komponens a reakció hőmérsékletén szilárd, vagy kis tenziójú folyadék, így a gőzfázissal csak csekély koncentrációt lehetne biztosítani. Nagyobb hőmérsékleten pedig amiatt nem lehet dolgozni, mert az illető vegyület már elbomlana, vagy maga a reakció termodinamikája sem teszi lehetővé a nagyobb hőmérséklet alkalmazását. Némely esetben a folyadékfázis jelenléte egyéb előnyt is jelent, mivel enyhébb reakciókörülményeket tesz lehetővé, és a jobb hőátadási viszonyok miatt könnyebben kézbentartható a folyamat, egyes káros mellékreakciók elkerülhetők. Ilyen esetben az egyébként gőzfázisban végbemenő reakciókat is célszerű folyadékfázisban levezetni. Újabban a folyadékfázisú kontakt-katalitikus folyamatokon belül igen jelentős helyet foglalnak el az ún. tüzelőanyag-cellák, amelyekben a villamos áram termelése teszi nélkülözhetetlenné a megfelelő elektrolitoldat, ill. olvadék alkalmazását. Az elmondottakból kitűnik, hogy az oldatban végbemenő kontakt-katalitikus folyamatok vizsgálata gyakorlatilag is jelentős, ugyanakkor elméleti érdekességgel is bír, nevezetesen az oldószerhatás mibenlétének és törvényszerűségeinek felderítése szempontjából.

A fizikai-kémiai kutatás egyik alapvető célkitűzése az általános törvényszerűségek megismerése. Természetesen minden általános csak annyiban tekinthető általánosnak, amennyiben az a jelenségek, anyagok nagyobb csoportjára kiterjedő érvényességet jelent. A gyakorlatban azonban az általános nem létezik, csak konkrét egyedi esetek találhatók és vizsgálhatók, melyek tartalmaznak egyedi és általános sajátságokat is. Úgy kell tehát a vizsgált egyedi eseteket megválasztani, hogy azok minél több általános és minél kevesebb egyedi sajátsággal rendelkezzenek. Azaz megfelelő modellként lehessen őket kezelni az általános törvényszerűségek megállapításához.

Kontakt-katalitikus reakció-modellként a fémkatalizátorokon (Pt, Pd és Ni) végbemenő hidrogénezést választottuk. Ezen reakcióknál ugyanis a katalizátor tiszta fém, mely a lehető legegyszerűbb kontakt-katalizátornak tekinthető. Reprodukálható előállításuk jóval kisebb problémát jelent, mint hordozós, elegy vagy promoveált katalizátoré. A hidrogénezési reakció is alkalmas modellreakciónak látszik, mivel termodinamikailag számos vegyület esetében az egyensúly már szobahőmérsékleten is szinte teljesen a hidrogénezés irányába van eltolva, és így gyakorlatilag egyirányú reakcióként kezelhetők. A hidrogénezés mellett szól az is a gyakorlati fontosságon kívül, hogy hazánkban jelentős hagyománya van a kontakt-katalitikus hidrogénezéssel kapcsolatos kutató munkának. Számos közlemény látott napvilágot *Csürös Zoltán* és munkatársai valamint *Erdey-Grúz Tibor* és munkatársai részéről, amelyek ezen reakció kinetikájának és mechanizmusának a kérdésével foglalkoznak.

Oldószerként a víz mellett döntöttünk, mivel a víz mint erősen poláris közeg egyik szélső és ugyanakkor kísérleti technika szempontjából igen egyszerű tagja a poláris oldószereknek. Az oldószerhatás szélsőséges megnyilatkozása viszont éppen a poláris közegektől várható. Ezek térnek el ugyanis legjobban az „apoláris" gáz- ill. gőzfázistól. A vizes oldatok kiválasztása ugyan csökkenti a kutatások eredményének közvetlen ipari felhasználhatóságát, mivel a gyakorlatban is megvalósított hidrogénezések általában szerves oldószerekben mennek végbe. A szubsztrátumok zöme ugyanis vízben csak kevéssé vagy egyáltalában nem oldódik. A vizes oldat választása másfelől gyakorlati előnyt is jelent, hiszen a tüzelőanyag celláknál — mint már említettük — a poláris közeg az áramtermelés szempontjából nélkülözhetetlen. A vizes oldatokban végbemenő kontakt-katalitikus hidrogénezés általános törvényszerűségeinek megismerése a gyakorlati hidrogénezés szempontjából is jelentős lehet az említett korlátozó tényezők ellenére is. A megállapítások, ha nem is közvetlenül, de közvetve az analógia alapján átvihetők a nem vizes oldószerekre is. Ez az analógia viszont könnyen felderíthető.

Vizsgálataink, melyek 1954 óta folynak az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének Katalízis II. csoportjában, a már említett alapvető célkitűzésen belül, két irányban terjednek ki, egyrészt a víznek a reakció mechanizmusára másrészt a reakció kinetikájára gyakorolt hatásának a tisztázására.

A víz hatása a reakció mechanizmusára

Az egyes kémiai reakciók — amennyiben a reakciókat kémiai átalakulásként értelmezzük — általában összetettek. Amíg ugyanis a kiindulási komponensekből az adott körülmények között végterméknek tekinthető anyagokig eljutunk, még ha átmenetileg is, legtöbbször kémiailag önálló molekulák és gyökök is keletkeznek. Ezeket nevezzük köztitermékeknek, az egyes köztitermékekhez vezető reakciókat pedig részreakciónak. A reakció mechanizmusának felderítésén éppen ezen részreakciók megállapítását értjük.

Fémkatalizátorokon — gázfázisú komponensek esetében — az alábbi részreakciók játszódnak

* MTA Központi Kémiai Kutató Intézet

le a katalizátor felületén, ha a hidrogénezéshez n egyenértékű hidrogén szükséges:

$$\begin{aligned} &a) && H_2 + 2\,M \rightleftarrows 2\,HM, \\ &c) && S + M \rightleftarrows SM, \\ &e) && n\,HM + SM \rightarrow Pr \end{aligned} \qquad (1)$$

ahol M a katalizátor aktív helyét, S a hidrogéneződő szubsztrátumot és Pr a hidrogénezés termékét jelenti. Az egyes részfolyamatok a következők: *a)* a hidrogén disszociatív adszorpciója, *c)* a szubsztrátum adszorpciója és *e)* a tulajdonképpeni kémiai reakció (amely valószínűleg még szintén több lépésből áll).

A víznek, mint poláris oldószernek a hatása elsősorban abban jelentkezik, hogy elősegíti ionok kialakulását, azaz elvileg a következő részreakciókkal bővülhet az (1) reakcióséma:

$$\begin{aligned} &a) && H_2 + 2\,M \rightleftarrows 2\,HM, \\ &b) && HM \rightleftarrows H^+ + e^- + M, \\ &c) && S + M \rightleftarrows SM, \\ &d) && SM + n\,e^- \rightleftarrows S^{n-} + M, \\ &e) && n\,HM + SM \rightarrow Pr, \\ &f) && n\,H^+ + S^{n-} \rightarrow Pr, \end{aligned} \qquad (2)$$

ahol H^+ és S^{n-} a hidrogén elektrokémiai oxidációja, ill. a szubsztrátum elektrokémiai redukciója révén keletkezett ionokat jelenti. A *b)* és *d)* folyamat elektródfolyamata, az *f)* folyamat pedig ionok között végbemenő kémiai reakció.

Összehasonlítva az (1) és (2) sémát látható a reakciómechanizmus különbsége. A víz hatására végbemenő elektródfolyamatok eredményeként ugyanis lehetőség nyílik egy új reakcióútra, mely a képződött ionok között megy végbe (*f*). Ennek megfelelően a víz hatása a fémkatalizátorokon végbemenő kontaktkatalitikus hidrogénezésben abban áll, hogy lehetőséget teremt ionok között végbemenő kémiai reakcióra is, szemben a gázfázissal, ahol csak az adszorbeált hidrogénatomok és szubsztrátum molekulák között megy végbe a tulajdonképpeni kémiai reakció. Ha a reakció ionok között játszódik le, a mechanizmust ionos mechanizmusnak, ha nem ionok között megy végbe, atomos mechanizmusnak nevezhetjük. A reakció mechanizmusának a problémája vizes oldatok esetében tehát úgy fogalmazható meg, hogy létezik-e valóban mindkét reakcióút, ill. az egyes vegyületcsoportok esetében melyik reakcióúton megy végbe döntő módon a hidrogénezés.

Az ionos mechanizmus előfeltétele a (2) sémának megfelelően a hidrogén és a szubsztrátum elektródfolyamata. A hidrogén elektródfolyamata az általunk vizsgált fémkatalizátorokon minden esetben végbemegy, hiszen ezek a fémek (Pt, Pd és Ni) hidrogénelektródként is használhatók. A szubsztrátum elektródfolyamatának a létezése azonban, ha eltekintünk a tipikusan ionos szubsztrátumoktól, mint pl. $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$, hidrokinon $\rightleftarrows$ kinon stb. már nem magától értetődő, így külön bizonyításra szorul. A kétféle mechanizmus előfordulásának bizonyítására más-más kísérleti módszert használtunk a Pd, Pt és Ni katalizátorok esetében. A vizsgált vegyületek három csoportba sorolhatók úm. C=C, ill. C≡C kötéseket tartalmazó vegyületek, aromás nitrovegyületek és halogén karbonsavak.

A hidrogénezés mechanizmusa Pd-katalizátoron

A Pd mint ismeretes már szobahőmérsékleten is jelentős mennyiségű hidrogént képes feloldani. Ez a hidrogénmennyiség könnyen meghatározható, ha a palládiumból huzalt készítünk. A drót ellenállása ugyanis közelítőleg lineárisan változik a hidrogéntartalommal. Ugyanakkor egy másik, számunkra előnyös sajátsággal is rendelkezik a Pd—H-rendszer. Ha ugyanis meghatározzuk a Pd—H-rendszer elektródpotenciálját egy ugyanolyan pH-jú oldatba merülő 1 atm nyomású hidrogénelektródhoz képest, azt találjuk, hogy a mért potenciál széles intervallumban független a palládiumhuzal hidrogéntartalmától. A viszonyokat az irodalomból átvett 1. ábra szemlélteti [1].

Vizsgáljuk meg milyen különbség várható a kétféle mechanizmus esetében, ha a hidrogénezést úgy végezzük, hogy hidrogénnel telített Pd-huzalt mártunk a szubsztrátum oldatába és a reakció előrehaladását a drót ellenállásának mérésével követjük, miközben párhuzamosan mérjük a drót elektródpotenciálját is egy ugyanolyan pH-jú oldatba merülő 1 atm nyomású hidrogénelektródhoz képest.

A hidrogénezés, mivel az oldat és a gáztér nem tartalmaz hidrogént, a palládiumban oldott hidrogén rovására történik. Így ismerve a drót ellenállása és hidrogéntartalma közti összefüggést, az ellenállás—idő-görbe a reakció időbeli lefutását szolgáltatja. Az atomos és az ionos mechanizmus esetében az alábbi részfolyamatok játszódnak le:

Atomos mechanizmus

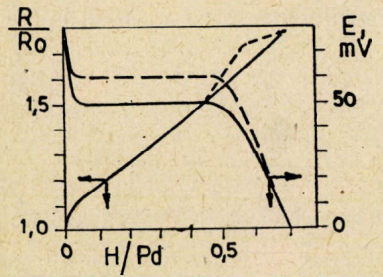
$$\begin{aligned} &c) && S + M \rightleftarrows SM \\ &e) && n\,HM + SM \rightleftarrows Pr \\ &b) && HM \rightleftarrows H^+ + e^- + M \end{aligned}$$

Ionos mechanizmus

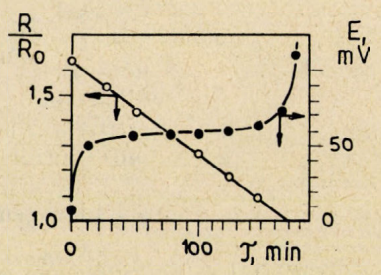
$$\begin{aligned} &b) && HM \rightleftarrows H^+ + e^- + M \\ &c) && S + M \rightleftarrows SM \\ &d) && SM + n\,e^- \rightleftarrows S^{n-} + M \\ &f) && n\,H^+ + S^{n-} \rightarrow Pr \end{aligned}$$

Látható a két mechanizmus fenti részlépéseinek összehasonlítása alapján, hogy az atomos mechanizmus esetében csak egy elektródfolyamat (*b*) létezik, és a hidrogén ezen elektródfolyamata sincs a kémiai reakcióval sorba kötve. Ennek megfelelően a Pd-huzal potenciálját csak a hidrogén szabja meg, a potenciál értéke pedig egyensúlyi hidrogénpotenciál. Más a helyzet az ionos mechanizmus esetében. Ekkor ugyanis két elektródfolyamat létezik, a hidrogén elektrokémiai oxidációja (mint anódfolyamat) és a szubsztrátum elektrokémiai redukciója (mint katódfolyamat). Mindkét folyamat sorba van kötve a tulajdonképpeni kémiai reakcióval. Ennek megfelelően ionos mechanizmus esetében a Pd-huzal elektródpotenciálja nem tekinthető egyensúlyi hidrogénpotenciálnak, csupán olyan stacionárius potenciálnak, melynek értékét a katód és anódfolyamat kinetikai és egyensúlyi sajátsága szabja meg.

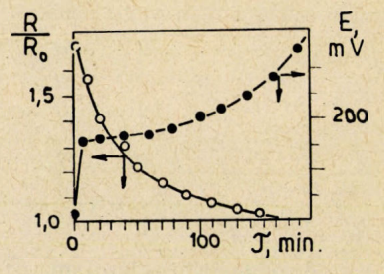
Az elektródfolyamatok kinetikai törvényszerűségei alapján a stacionárius potenciál a következő-



1. ábra. Pd—H-rendszer relatív ellenállásának (R/R_0) és elektródpotenciáljának (E) változása a hidrogéntartalommal



2. ábra. Hidrogénnel telített Pd-drót relatív ellenállásának (R/R_0) és potenciáljának (E) időbeli változása acetilén-dikarbonsav oldatban



3. ábra. Hidrogénnel telített Pd-drót relatív ellenállásának (R/R_0) és potenciáljának (E) időbeli változása p-nitrofenol oldatban

képpen számítható ki, ha az illető elektródon sorbakapcsolva egy katód és egy anódfolyamat megy végbe.

A katód, ill. az anódfolyamat sebessége az *Erdey-Grúz* és *Volmer* összefüggésnek megfelelően:

$$i_k = i_k^0 \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha_k n_k F}{RT}(E - E_k^0) \right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha_k) n_k F}{RT}(E - E_k^0) \right] \right\}$$
$$i_a = i_a^0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha_a) n_a F}{RT}(E - E_a^0) \right] - \exp\left[-\frac{\alpha_a n_a F}{RT}(E - E_a^0) \right] \right\} \qquad (3)$$

ahol i_k^0 és i_a^0 az ún. csereáram (amely a koncentrációk függvénye), n a töltéscsere száma a sebességmeghatározó részfolyamatban, α állandó ($\alpha \approx 1/2$), F a Faraday-féle egyenértékű töltés, E a stacionárius potenciál, E_k^0 és E_a^0 a katód, ill. az anódfolyamat egyensúlyi potenciálja.

Látható a (3) összefüggésből, hogy mind a katód- mind az anódfolyamat két ellentétes irányú részfolyamat eredőjeként tekinthető. Az egzakt elemzés szerint $E_a^0 < E < E_k^0$ és így a becslés szempontjából nem követünk el nagy hibát, ha a (3) összefüggésekben a negatív kitevőjű exponenciális tagokat elhagyjuk, és feltételezzük, hogy $n_k = n_a = n$ és $\alpha_k = \alpha_a = 1/2$. Ezen elhanyagolásokat és egyszerűsítéseket figyelembe véve a (3) egyenletrendszer a következőképpen módosul:

$$i_k \approx i_k^0 e^{-\frac{nF}{2RT}(E - E_k^0)}$$
$$i_a \approx i_a^0 e^{\frac{nF}{2RT}(E - E_a^0)} \qquad (4)$$
$$i_k = i_a$$
$$E \approx \frac{E_a^0 + E_k^0}{2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_k}{i_a^0}$$

Azaz a stacionárius potenciál a katód- és az anódfolyamat egyensúlyi potenciáljának algebrai közepe táján helyezkedik el a csereáramoktól függően. Azon folyamat egyensúlyi potenciáljához esik közelebb a stacionárius potenciál, melynek nagyobb a csereárama.

A mondottaknak megfelelően ionos mechanizmus esetében, amikor két sorbakapcsolt elektródfolyamat megy végbe a Pd katalizátor felületén, a reakció alatt mérhető stacionárius potenciál nem egyezhet meg az egyensúlyi hidrogénpotenciállal, hanem annál pozitívabb érték.

Példaképpen a 2. és 3. ábrán bemutatjuk [2] a már említett kísérleti körülmények között acetilén-dikarbonsav és *p*-nitro-fenol esetében kapott kísérleti eredményeket. Összehasonlítva a reakció alatt mérhető potenciálok értékét az egyensúlyi hidrogénpotenciállal (1. ábra), látható, hogy az acetilén-dikarbonsav esetében a két potenciál számértéke megegyezik. A *p*-nitro-fenol redukciója közben mért potenciál viszont sokkal pozitívabb értéket mutat, mint az egyensúlyi hidrogénpotenciál. A potenciálok várható alakulásával kapcsolatban mondottaknak megfelelően tehát a mérések eredményéből az állapítható meg, hogy az acetilén-dikarbonsav atomos, a *p*-nitro-fenol pedig ionos mechanizmus szerint hidrogéneződik a Pd-katalizátoron. Lényegében hasonló eredményeket kaptunk más C=C és C≡C kötéseket tartalmazó vegyületek, ill. más aromás nitrovegyületek esetében is.

A hidrogénezés mechanizmusa Pt-katalizátoron

Pt-katalizátor esetében a Pd-katalizátornál alkalmazott vizsgálati módszer a reakció mechanizmusának megállapítására nem használható, mivel a Pt szobahőmérsékleten nem oldja mérhető mennyiségben a hidrogént. Alkalmas vizsgálati módszernek látszik viszont az ún. elektrohidrogénezés, amely elnevezés *Sligin* szovjet kutatótól származik [3]. Ennél az eljárásnál a fémkatalizátort elektródként képezik ki, és egy elektrolizáló cellában (a katód és az anódteret egymástól elválasztva) katódként kapcsolják. Amennyiben az oldatban szubsztrátum is van, az elektrolizáló áram annak redukciójára és hidrogén fejlesztésére fordítódik. Könnyen beállítható azonban az az áramsűrűség, melynél gázalakú hidrogén nem fejlődik, így a polarizációs áram csak a szubsztrátum redukálására fordítódik. Ily módon az árammérés segítségével igen kényelmes kinetikai módszerhez jutottunk, hiszen az áram több nagyságrendben történő változtatása és mérése könnyen megvalósítható ugyanazon berendezésben.

A hidrogénezési reakció részlépései, ha a reakciót elektrohidrogénezéssel végezzük, a két mechanizmus esetében a következő:

Atomos mechanizmus

$$e^- + H^+ + M \rightleftarrows HM,$$
$$S + M \rightleftarrows SM$$
$$n\,HM + SM \rightarrow Pr$$

Ionos mechanizmus

$$n\,e^- + S \rightleftarrows S^{n-}$$
$$n\,H^+ + S^{n-} \rightarrow Pr$$

A kétfajta mechanizmus fenti részfolyamataiból látszik a köztük levő különbség. Tulajdonképpeni hidrogénezési reakcióról csak az atomos mechanizmus esetében beszélhetünk. Ekkor keletkezik ugyanis az áram hatására adszorbeált hidrogénatom, mely részt vesz a reakcióban. Az ionos mechanizmus esetében a polarizációs áram közvetlenül a szubsztrátum redukciójára fordítódik, és a tulajdonképpeni kémiai reakcióban csupán hidrogén ionok vesznek részt. A kétféle mechanizmus között fennálló ezen különbség használható fel Pt-katalizátor esetében a mechanizmus eldöntésére. Ha ugyanis az elektrohidrogénezést nehézvízben végezzük, akkor az atomos mechanizmus esetében kinetikus izotópeffektus várható, mivel az adszorbeált hidrogénatomok helyett deutérium atomok vesznek részt a reakcióban. Az ionos mechanizmus esetében kinetikus izotópeffektus nem várható mivel nem valószínű, hogy a fenti részreakciók közül az a sebességmeghatározó, melyben a deutérium ion vesz részt. Ez a reakció ugyanis ellentétes töltésű ionok között megy végbe, így jogosan feltételezhető, hogy elég gyors ahhoz, hogy ne legyen sebességmeghatározó.

A kinetikus izotópeffektus abban nyilvánul meg, hogy egyébként azonos körülmények között a deutériummal végzett reakció sebessége kisebb, mint a hidrogénnel lefolyóé. Amint azt a Pd-katalizátorral kapcsolatban említettük a reakció alatt a katalizátor jól definiált elektródpotenciált mutat. A potenciál értékétől függ a sebesség. Mégpedig minél pozitívabb egy adott rendszer esetében a potenciál, annál kisebb a reakció sebessége. A kinetikus izotópeffektus fellépte tehát úgy is megfogalmazható, hogy ugyanazt a sebességet nehézvízben negatívabb potenciálnál lehet elérni mint közönséges vízben. Az említett kísérleti elrendezés mellett *p*-nitro-fenol és acetilén-dikarbonsav esetében kapott kísérleti eredmények az 1. táblázatban láthatók [4].

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a mondottakkal összhangban kinetikus izotópeffektus csak az acetilén-dikarbonsav esetében lép fel. Tehát azt találtuk a Pd-katalizátorhoz hasonlóan, hogy Pt-án is a C≡C kötést tartalmazó acetilén-dikarbonsav hidrogéneződik atomos, az aromás nitrovegyület, a *p*-nitro-fenol pedig ionos mechanizmus szerint.

1. táblázat

Elektrohidrogénezés Pt elektródon
(*A*: *p*-nitro-fenol; *B*: acetilén-dikarbonsav)

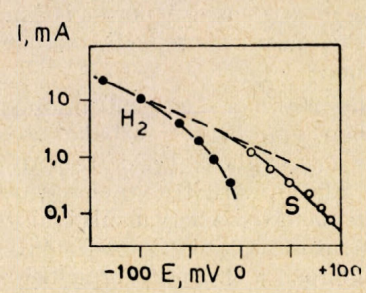
	i, mA	*E*, mV	
		H_2O	D_2O
A	0,10	301	300
	0,15	293	293
	0,30	278	278
B	0,10	150	83
	0,15	142	76
	0,30	127	59

A hidrogénezés mechanizmusa Ni-katalizátoron

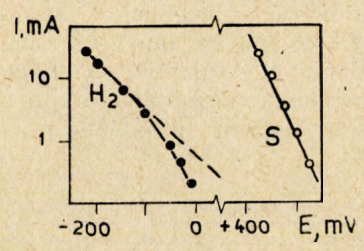
Nikkelkatalizátor esetében az elektrohidrogénezés szintén alkalmas kísérleti módszer a mechanizmus vizsgálatára. Ebben az esetben a nikkel azon sajátsága használható fel, hogy a hidrogéntúlfeszültség elég nagy ahhoz, hogy a

$$H^+ + e^- + M \rightarrow HM$$

folyamat sebességmeghatározó legyen. Amint az a Pt-katalizátor esetében ismertetett mechanizmus sémából látható, ha elektrohidrogénezést végzünk a $H^+ + e^- + M \rightarrow HM$ folyamat atomos mechanizmus esetén soros folyamat a hidrogénezési reakcióval, így sebességkorlátozó szerepet tölthet be. Az ionos mechanizmus esetében ilyen sebességkorlátozó szereppel a hidrogén leválása nem rendelkezik, mivel nincs sorbakötve a kémiai reakcióval. Ha tehát nikkel-elektródon meghatározzuk a hidrogén túlfeszültségét, és ugyanazon elektródon egy adott vegyület elektrohidrogénezési sebességét, azt kell várni, hogy atomos mechanizmus esetében az elektrohidrogénezés sebességgörbéje a $H^+ + e^- + M \rightarrow HM$ folyamat sebességgörbéje alatt fut. Ionos mechanizmus esetében viszont az elektrohidrogénezés sebessége jóval nagyobb is lehet, mint a hidrogénionok redukciójának sebessége. Mivel mind a hidrogénionok redukciójának mind az elektrohidrogénezés sebessége — mint már említettem — a potenciál függvénye, az azonos potenciálra extrapolált sebességeket kell összehasonlítani. A hidrogén leválásra mint katódfolyamatra szintén felírható a (3) egyenletrendszer első egyenlete. Amennyiben $E \ll E_k^0$, az összefüggés második tagja, mivel az exponenciális kitevőjében nagy negatív szám szerepel, elhagyható az első mellett. Azaz log i — E ábrázolásában az E_k^0-nál jóval negatívabb potenciálokon egyenest kell kapni. Ez az egyenes reprezentálja a $H^+ + e^- + M \rightarrow HM$ folyamat sebességét. A mondottaknak megfelelően, ha ugyanazon grafikonon ábrázoljuk log i—E összefüggésben a hidrogénionok redukciójának és az illető szubsztrátum elektrohidrogénezésének sebességét, a hidrogénnek megfelelő görbe negatív potenciálokhoz tartozó lineáris



4. ábra. Pent-1-in-3-ol elektrohidrogénezése Ni-katalizátoron



5. ábra. p-Nitro-fenol elektrohidrogénezése Ni-katalizátoron

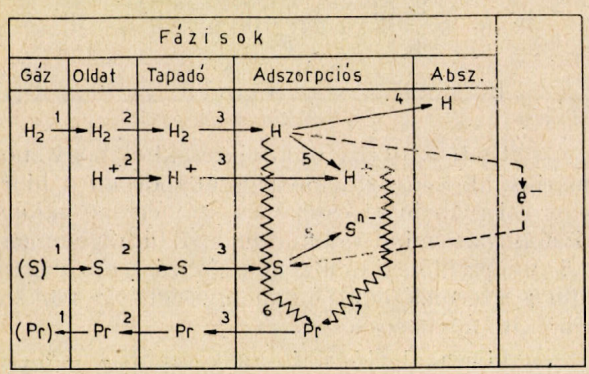
szakaszát kell meghosszabbítani azon potenciálokig, ahol az elektrohidrogénezés végbemegy.

A 4. és 5. ábrán példaképpen bemutatjuk a pent-1-in-3-ol és *p*-nitro-fenol szubsztrátumok esetében nikkel katalizátorokon kapott kísérleti értékeket [5]. Látható az ábrák görbéiből, hogy a *p*-nitro-fenol elektrohidrogénezésének sebességi görbéje a $H^+ + e^- + M \rightarrow HM$ folyamat sebességének megfelelő görbe felett megy, azaz az elektrohidrogénezésnél nem tapasztalható a hidrogénionok redukciójának sebességkorlátozó szerepe. Tehát a *p*-nitro-fenol a mondottaknak megfelelően nikkel katalizátoron is ionos mechanizmus szerint hidrogéneződik. A C≡C kötést tartalmazó pent-1-in-3-ol esetében viszont a 4. ábra tanúsága szerint érvényesül a $H^+ + e^- + M \rightarrow HM$ folyamat sebességkorlátozó szerepe, melyből az következik, hogy ez a vegyület atomos mechanizmus szerint hidrogéneződik.

Összefoglalva a hidrogénezés mechanizmusával kapcsolatos kutatásaink eredményét megállapítható, hogy bizonyítottuk a kétféle mechanizmus, az atomos és az ionos mechanizmus létezését. A C=C és C≡C kötések hidrogénezése atomos, az aromás nitrovegyületek redukciója és a halogénecetsavak hidrogenolizise [6] pedig ionos mechanizmus szerint megy végbe.

Kinetikai vizsgálataink néhány eredménye

Mint már említettük a folyadékfázisban fémkatalizátorokon végbemenő kontaktkatalitikus hidrogénezés összetett folyamat. A kémiai reakcióval egyidejűleg, esetenként azzal sorbakötve több részfolyamat is végbemegy. Ezt a tényt a kinetikai vizsgálatoknál feltétlenül figyelembe kell venni. A lehetséges részfolyamatokat a 6. ábrán tüntettük fel [7]. Az egyes részfolyamatok jelleg szerint a következők: 1. gázabszorpció; 2. diffúzió



6. ábra. A hidrogénezés folyamatábrája gáz + poláris közeg + fémkontakt esetén

a katalizátorszemcsén levő tapadó folyadékfilmen át; 3. adszorpció; 4. hidrogén oldódása a fém belsejében; 5. elektródfolyamat; 6. kémiai reakció atomos mechanizmus esetében; 7. kémiai reakció ionos mechanizmus esetében. Típus szerint a részfolyamatok három csoportba sorolhatók: *a)* transzportfolyamatok a különböző fázisok között (1., 2., 3. és 4. részfolyamat), *b)* elektródfolyamatok (5) és *c)* kémiai reakciók (6) és (7). Zárt (anyagmennyiség szempontjából) rendszer esetén a következő anyagmérleg írható fel, ha az egyes részfolyamatok sebességét W-vel, az anyagmennyiséget N-nel (mólszámok) lelöljük, gázalakú hidrogénnel történő hidrogénezéskor:

Atomos mechanizmus:

$$\frac{d(N_{H_2})_g}{d\tau} = -\vec{W}_{1,H_2}; \quad \frac{d(N_{H_2})_0}{d\tau} = \vec{W}_{1,H_2} - \vec{W}_{2,H_2};$$

$$\frac{d(N_{H_2})_t}{d\tau} = \vec{W}_{2,H_2} - \vec{W}_{3,H_2};$$

$$\frac{d(N_H)_a}{d\tau} = 2.\vec{W}_{3,H_2} - \vec{W}_{4,H} - nW_6$$

$$\frac{d(N_H)_{ab}}{d\tau} = \vec{W}_{4,H}$$

$$\frac{d(N_s)_g}{d\tau} = -\vec{W}_{1,s}; \quad \frac{d(N_s)_0}{d\tau} = \vec{W}_{1,s} - \vec{W}_{2,s};$$

$$\frac{d(N_s)_t}{d\tau} = \vec{W}_{2,s} - \vec{W}_{3,s}; \quad \frac{d(N_s)_a}{d\tau} = \vec{W}_{3,s} - W_6$$

$$\frac{d(N_{Pr})_g}{d\tau} = \overleftarrow{W}_{1,Pr}; \quad \frac{d(N_{Pr})_0}{d\tau} = \overleftarrow{W}_{2,Pr} - \overleftarrow{W}_{1,Pr};$$

$$\frac{d(N_{Pr})_t}{d\tau} = \overleftarrow{W}_{3,Pr} - \overleftarrow{W}_{2,Pr}; \quad \frac{d(N_{Pr})_a}{d\tau} = W_6 - \overleftarrow{W}_{3,Pr}$$

$$\frac{d(N_{H^+})_0}{d\tau} = -\vec{W}_{2,H^+}; \quad \frac{d(N_{H^+})_t}{d\tau} = \vec{W}_{2,H^+} - \vec{W}_{3,H^+}$$

$$\frac{d(N_{H^+})_a}{d\tau} = \vec{W}_{3,H^+} + W_{5,H}; \quad \frac{d(N_{e^-})}{d\tau} = \vec{W}_{5,H} \qquad (5)$$

Ionos mechanizmus:

$$\frac{d(N_{H_2})_g}{d\tau} = -\vec{W}_{1,H_2}; \quad \frac{d(N_{H_2})_0}{d\tau} = \vec{W}_{1,H_2} - \vec{W}_{2,H_2};$$

$$\frac{d(N_{H_2})_t}{d\tau} = \vec{W}_{2,H_2} - \vec{W}_{3,H_2};$$

$$\frac{d(N_H)_a}{d\tau} = 2\vec{W}_{3,H_2} - \vec{W}_{4,H} - \vec{W}_{5,H}$$

$$\frac{d(N_H)_{ab}}{d\tau} = \vec{W}_{4,H}$$

$$\frac{d(N_{H^+})_0}{d\tau} = -\vec{W}_{2,H^+}; \quad \frac{d(N_{H^+})_t}{d\tau} = \vec{W}_{2,H^+} - \vec{W}_{3,H^+}$$

$$\frac{d(N_{H^+})_a}{d\tau} = \vec{W}_{3,H^+} - nW_7 + \vec{W}_{5,H};$$

$$\frac{d(N_{e^-})}{d\tau} = \vec{W}_{5,H} - n\vec{W}_{5,s}$$

$$\frac{d(N_s)_g}{d\tau} = -\vec{W}_{1,s}; \quad \frac{d(N_s)_t}{d\tau} = \vec{W}_{1,s} - \vec{W}_{2,s};$$

$$\frac{d(N_s)_t}{d\tau} = \vec{W}_{2,s} - \vec{W}_{3,s}; \quad \frac{d(N_s)_a}{d\tau} = \vec{W}_{3,s} - \vec{W}_{5,s}$$

$$\frac{d(N_{s^{n-}})_a}{d\tau} = \vec{W}_{5,s} - W_7$$

$$\frac{d(N_{Pr})_g}{d\tau} = \overleftarrow{W}_{1,Pr}; \quad \frac{d(N_{Pr})_0}{d\tau} = \overleftarrow{W}_{2,Pr} - \overleftarrow{W}_{1,Pr};$$

$$\frac{d(N_{Pr})_t}{d\tau} = \overleftarrow{W}_{3,Pr} - \overleftarrow{W}_{2,Pr}; \quad \frac{d(N_{Pr})_a}{d\tau} = W_7 - \overleftarrow{W}_{3,Pr} \tag{6}$$

Összevonva az egyenletrendszert mindkét mechanizmus esetében a következő kifejezéseket nyerjük, ha a szubsztrátum és a termék a gázfázisban nem fordul elő:

Atomos mechanizmus:

$$-\frac{d(N_{H_2})_g}{d\tau} = \frac{d(N_{H_2})_0}{d\tau} + \frac{d(N_{H_2})_t}{d\tau} + \frac{1}{2}\frac{d(N_H)_a}{d\tau} + \frac{1}{2}\frac{d(N_H)_{ab}}{d\tau} + \frac{n}{2}W_6$$

$$-\frac{d(N_s)_0}{d\tau} = \frac{d(N_s)_t}{d\tau} + \frac{d(N_s)_a}{d\tau} + W_6$$

$$\frac{d(N_{Pr})_0}{d\tau} = -\frac{d(N_{Pr})_t}{d\tau} - \frac{d(N_{Pr})_a}{d\tau} + W_6$$

$$\frac{d(N_{H^+})_0}{d\tau} + \frac{d(N_{H^+})_t}{d\tau} + \frac{d(N_{H^+})_a}{d\tau} = \vec{W}_{5,H};$$

$$\frac{d(N_{e^-})}{d\tau} = \vec{W}_{5,H} \tag{7}$$

Ionos mechanizmus:

$$-\frac{d(N_{H_2})_g}{d\tau} = \frac{d(N_{H_2})_0}{d\tau} + \frac{d(N_{H_2})_t}{d\tau} + \frac{1}{2}\frac{d(N_H)_a}{d\tau} + \frac{1}{2}\frac{d(N_H)_{ab}}{d\tau} + \frac{1}{2}\vec{W}_{5,H}$$

$$\frac{d(N_{H^+})_0}{d\tau} + \frac{d(N_{H^+})_t}{d\tau} + \frac{d(N_{H^+})_a}{d\tau} = \vec{W}_{5,H} - nW_7$$

$$\frac{d(N_{e^-})}{d\tau} = \vec{W}_{5,H} - n\vec{W}_{5,s}$$

$$-\frac{d(N_s)_0}{d\tau} = \frac{d(N_s)_t}{d\tau} + \frac{d(N_s)_a}{d\tau} + \vec{W}_{5,s}$$

$$\frac{d(N_{s^{n-}})_a}{d\tau} = \vec{W}_{5,s} - W_7$$

$$\frac{d(N_{Pr})_0}{d\tau} = -\frac{d(N_{Pr})_t}{d\tau} - \frac{d(N_{Pr})_a}{d\tau} + W_7 \tag{8}$$

Látható a fenti egyenletrendszerekből, hogy a sebesség számértéke szigorúan véve a gáztérben levő hidrogén fogyásából egyik mechanizmus esetében sem számítható ki. Ugyancsak nem számítható ki a sebesség a szubsztrátum vagy a termék oldatbeli mennyiségének csökkenéséből, ill. növekedéséből sem. Csak abban az esetben lehet ily módon a sebesség számértékét meghatározni, ha az oldat, a tapadó, az adszorpciós és a fém belsejének megfelelő abszorpciós fázisban a hidrogén mennyiségének időbeli változása nulla (stacionárius állapot), illetve olyan kicsi, hogy gyakorlatilag nullának vehető (kvázi stacionárius állapot). A szubsztrátum és a termék esetében ugyanennek kell fennállnia a tapadó, és az adszorpciós fázisra. Ionos mechanizmus esetében ezen kívül stacionárius, ill. kvázi-stacionárius állapotnak kell fennállnia a fémfelületnek megfelelő elektromos kettősrétegre is. Ez szolgál ugyanis a sémában feltüntetett elektronok (e^-) tartályának. Ezen stacionárius, ill. kvázi-stacionárius állapotban az (5)—(8) összefüggések alapján a következő kifejezések nyerhetők:

Atomos mechanizmus:

$$-\frac{2}{n}\frac{d(N_{H_2})_g}{d\tau} \approx -\frac{d(N_s)_0}{d\tau} = \frac{d(N_{Pr})_0}{d\tau} = W_6$$

$$\vec{W}_{5,H} = 0;$$

$$\frac{d(N_{H_2})_0}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{H_2})_t}{d\tau} \approx 0;$$

$$\frac{d(N_H)_a}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_H)_{ab}}{d\tau} \approx 0$$

$$\frac{d(N_{H^+})_0}{d\tau} = 0; \quad \frac{d(N_{H^+})_t}{d\tau} = 0;$$

$$\frac{d(N_{H^+})_a}{d\tau} = 0; \quad \frac{d(N_{e^-})}{d\tau} = 0,$$

$$\frac{d(N_s)_t}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_s)_a}{d\tau} \approx 0;$$

$$\frac{d(N_{Pr})_t}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{Pr})_a}{d\tau} \approx 0$$

$$\frac{2}{n}\vec{W}_{1,H_2} = \frac{2}{n}\vec{W}_{2,H_2} = \frac{2}{n}\vec{W}_{3,H_2} = \vec{W}_{2,s} = \vec{W}_{3,s} = \overleftarrow{W}_{2,Pr} = \overleftarrow{W}_{3,Pr} = W_6 \tag{9}$$

Ionos mechanizmus:

$$-\frac{2}{n}\frac{d(N_{H_2})_g}{d\tau} = -\frac{d(N_s)_0}{d\tau} = \frac{d(N_{Pr})_0}{d\tau} = W_7$$

$$\frac{d(N_{H_2})_0}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{H_2})_t}{d\tau} \approx 0;$$

$$\frac{d(N_H)_a}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_H)_{ab}}{d\tau} = 0$$

$$\frac{d(N_{H^+})_0}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{H^+})_t}{d\tau} \approx 0;$$

$$\frac{d(N_{H^+})_a}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{e^-})}{d\tau} \approx 0$$

$$\frac{d(N_s)_t}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_s)_a}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{Pr})_t}{d\tau} \approx 0;$$

$$\frac{d(N_{Pr})_a}{d\tau} \approx 0; \quad \frac{d(N_{s^{n-}})_a}{d\tau} \approx 0$$

$$\frac{2}{n}\vec{W}_{1,H_2} = \frac{2}{n}\vec{W}_{2,H_2} = \frac{2}{n}\vec{W}_{3,H_2} = \vec{W}_{2,s} = \vec{W}_{3,s} = \overleftarrow{W}_{2,Pr} = \overleftarrow{W}_{3,Pr} = \frac{1}{n}\overleftarrow{W}_{5,H} = \overleftarrow{W}_{5,s} = W_7 \tag{10}$$

Látható a (9) és (10) kifejezésekből, hogy stacionárius, ill. kvázi-stacionárius állapotban a hidrogénezési reakció sebességének számértéke valóban kiszámítható mind a gáztérben levő hidrogén mennyiségének időbeli csökkenéséből, mind a szubsztrátum és a termék oldatbeli mennyiségének csökkenéséből, ill. növekedéséből.

A kinetikai vizsgálatoknak azonban nemcsak a sebesség számértékének a meghatározása a célja, hanem a sebességi egyenlet megállapítása is, hogy

segítségével felvilágosítást nyerjünk a reakció mechanizmusára. Ez azonban, amint az a (9) és (10) összefüggés alapján könnyen belátható, nem egyszerű feladat. Hiszen a soros folyamatoknak megfelelően bármely részfolyamat lehet sebességmeghatározó. Így az egyes paraméterek (hőmérséklet, gáznyomás, katalizátor mennyiség stb.) változtatásával kapott sebességváltozást nem tudjuk egyértelműen valamelyik részfolyamathoz kapcsolni. Így pl. a kiszámítható sebességi állandóról vagy aktiválási energiáról sem tudjuk, hogy vajon az oldódási, diffúziós, adszorpciós folyamat, elektródfolyamat, vagy kémiai reakció sebességi állandója, ill. aktiválási energiája. Ezért feltétlenül szükséges a kinetikai elemzéshez a sebességmeghatározó részfolyamat megállapítása.

Az egyes elektród- és transzportfolyamatok egyensúlyra vezető folyamatok, így sebességük extenzív tag és intezív tényezők különbségét tartalmazó tag szorzataként állítható elő. Az extenzív tényezőből kiemelhető a sebességi állandó is. Ennek megfelelően a különböző típusú transzportfolyamatok sebességi kifejezése:

$$\vec{W}_1 = \vec{k}_1 Qvap \left(1 - \frac{c_o}{c^0}\right)$$

$$\vec{W}_2 = \vec{k}_2 q_l m c_o \left(1 - \frac{c_t}{c_o}\right)$$

$$\vec{W}_3 = \vec{k}_3 q_v m c_t \left(1 - \frac{c_a}{c_t}\right)$$

$$\vec{W}_5 =$$

$$= \vec{k}_5 q_v m \left\{\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^0)\right]\right\} \qquad (11)$$

ahol k a sebességi állandó, Q a gáz-folyadék felszín nagysága; v az oldat térfogata; p a gáznyomás; a a Henry-féle abszorpciós állandó; c^0 a p nyomáshoz tartozó egyensúlyi koncentráció; c_0, c_t és c_a az aktuális oldott, ill. adszorbeált mennyiséghez tartozó egyensúlyi koncentráció az oldat belsejében, a tapadó rétegben, és az adszorpciós fázisban; q_l a katalizátorpor látszólagos fajlagos felülete (azaz a tapadó réteg fajlagos felülete az oldat felé); q_v a katalizátor valódi felülete; m a katalizátor mennyisége.

A (9), (10 és (11) összefüggések alapján megítélhető a sebességmeghatározó részfolyamat szerepe. Az egyes részfolyamatok sebessége stacionárius állapotban egyenlő egymással, így az alábbi arányok írhatók fel:

$$\frac{2}{n}\vec{k}_{1,H_2} Qvap : \frac{2}{n}\vec{k}_{2,H_2} q_l m c_0^{H_2} : \frac{2}{n}\vec{k}_{3,H_2} q_v m c_t^{H_2} :$$

$$: \vec{k}_{2,s} q_l m c_v^{s'} : \vec{k}_{3,s} q_v m c_t^{s'} : \overleftarrow{k}_{2,Pr} q_l m c_t^{Pr} : \overleftarrow{k}_{3,Pr} q_v m c_a^{Pr} =$$

$$= \left(\frac{c_t^{Pr}}{c_a^{Pr}} - 1\right) : \left(\frac{c_0^{Pr}}{c_t^{Pr}} - 1\right) : \left(1 - \frac{c_a^s}{c_t^s}\right) :$$

$$: \left(1 - \frac{c_t^s}{c_o^s}\right) : \left(1 - \frac{c_a^{H_2}}{c_t^{H_2}}\right) : \left(1 - \frac{c_t^{H_2}}{c_o^H}\right) : \left(1 - \frac{c_0^{H_2}}{c^0}\right) \qquad (12)$$

Látható a (12) összefüggésből, hogy amelyik részfolyamatnak a legkisebb az extenzív mennyiséget tartalmazó tagja, az lesz a sebességmeghatározó. Ez abban nyilvánul meg, hogy a sebességkifejezésben levő zárójeles tag a maximális értéket azaz *1*-et vesz fel. Ez azonban csak úgy lehetséges, ha a megfelelő c_0/c^0, c_t/c_0, vagy c_a/c_t nulla lesz. A többi részfolyamatra nézve pedig a sebességkifejezés zárójeles tagja közelítőleg nullát vesz fel, azaz a megfelelő c_0/c^0, c_t/c_0, vagy c_a/c_t közelítőleg 1. Ez a kritérium a sebességmeghatározó részfolyamatra azt jelenti, ha pl. a hidrogén oldódása a sebességmeghatározó, hogy az oldatban a hidrogén koncentrációja, $c_o \approx 0$. Ha pedig valamelyik diffúziós folyamat a sebességmeghatározó, hogy a tapadó rétegnek a katalizátor felé eső oldalán a koncentráció, a $c_t^{H_2} \approx 0$. Illetve, ha az adszorpció a sebességmeghatározó, az adszorbeált komponensnek megfelelő egyensúlyi koncentráció, a $c_a^{H_2} \approx 0$. Ugyanakkor a többi folyamatra nézve pl. $c_0^{H_2} \approx c^0$; $c_t^{H_2} \approx c_0^{H_2}$; $c_{a_2}^{H} \approx c_t^{H_2}$. A mondottaknak megfelelően csak azokat a folyamatokat tekinthetjük mintegy egyensúlyinak, és így számítással meghatározhatónak a megfelelő koncentrációkat, amelyek nem sebességmeghatározók. Azt, hogy melyik részfolyamat a sebességmeghatározó, mint már említettük a sebességkifejezés extenzív tagja dönti el. Ezek kifejezése a (11) összefüggésben van megadva. Látható ebből a kifejezésből, hogy mely tényezők szabják meg ezen tag értékét, mit kell tennünk a növelésük érdekében.

Vizsgálataink szerint a kísérleti körülményektől függően bármelyik részfolyamat lehet sebességmeghatározó. Leggyakoribb az az eset, amikor az oldott hidrogén diffúziója a sebességmeghatározó.

Mechanizmusi és kinetikai vizsgálataink néhány gyakorlati vonatkozása

A részfolyamatok sebességmeghatározó szerepével kapcsolatos megállapításainkból következik, hogy általában a sebességnövelésnek nem a katalizátor aktivitásának a növelése a módja, hanem egyszerűen a diffúziós viszonyok jobbá, hatásosabbá tétele. Azaz, növelni kell a keverés intenzitását és csökkenteni az oldat viszkozitását.

A kétféle mechanizmusból következik, hogy elsősorban az ionos mechanizmus szerint hidrogénező vegyületek esetében (természetesen poláros közegben) kell számolni a katalizátor reakció alatti károsodásával. Különösen vonatkozik ez a nikkelre, mely a legkevésbé nemes fém a három szokásos hidrogénező katalizátor (Pt, Pd, Ni) közül. Vizes oldatban pl. ha a potenciál 120 mV-tal pozitívabb mint az egyensúlyi H_2 potenciál, már megindul a $Ni(OH)_2$ képződés. Az ilyen vegyületek hidrogénezését tehát nem célszerű nikkelkatalizátorral poláris oldószerben végezni, illetve biztosítani kell a H_2 fölösleget a katalizátor felületén, ami a H_2 nyomás növelésével és a szubsztrátum folyamatos adagolásával érhető el.

IRODALOM

[1] *Barton, J. C. et al.:* Trans. Faraday Soc. *59.* 1208. (1963).

[2] *Telcs I.—Szabó S.—Nagy F.:* Magy. Kém. Folyóirat *71.* 468. (1965).

[3] *Sligin, A. I.:* Trudi Szov. po Elektrokim. (Akad. Nauk. Sz. Sz. Sz. R.) 1953. 322. o.
[4] *Nagy F.—Horányi Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat *68.* 479. (1962). *Nagy F.—Telcs I.—Horányi Gy.:* Acta Chim. Hung. *37.* 295. (1963).
[5] *Horányi Gy.—Nagy F.:* Magy. Kém. Folyóirat. *72.* 390 (1966).
[6] *Telcs I.—Nagy F.:* Magy. Kém. Folyóirat *67.* 496 (1961).
[7] *Nagy F.—Móder D.—Pethő Á.:* Acta Chim. Hung. *25.* 99. (1960). *Nagy F.:* MTA Kémiai Oszt. Közl. *25.* 321 (1966).

РЕЗЮМЕ

Полярные растворители, как напр. вода, позволяют образование ионов на поверхности металлов. Вследствие этого механизм каталитического гидрирования на контактах может отличаться от механизма реакций в газовой фазе.

Изучалось каталитическое гидрирование соединений, содержащих двойную и тройную C=C и C≡C связи, а также нитрогруппы на Pt, Pd и Ni катализаторах. Было установлено, что гидрирование связей C=C и C≡C протекает, подобно газофазной реакции, за счет взаимодействия абсорбированных атомов H с молекулами субстрата. Этот механизм может быть назван атомарным. Восстановление же ароматических нитросоединений протекает через ионы, образующиеся в результате электрохимического восстановления субстрата, и т. о. данный механизм можно называть ионным. Существование двух различных механизмов является интересным с точки зрения стабильности катализатора, т. к. соединения, гидрирующиеся по ионному механизму, восстанавливаются при таких высоких электродных потенциалах, где уже необходимо считаться и с окислением поверхности металлического катализатора.

Присутствие полярной среды изменяет также и кинетику гидрирования, т. к. в данном случае имеют место такие транспортные и электродные процессы, которые отсутствуют в газофазных реакциях. Все это приводит к необходимости определения ступени процесса, определяющей скорость реакции, т. к. только исходя из этого можно сделать заключения о механизме реакции на основе данных измерения скоростей.

SUMMARY

Polar solvents like water make possible the formation of ions on the surface of metals. This may also alter the mechanism of contact catalytic hydrogenation as compared to th reaction in gaseous phase.

The catalytic hydrogenation of compounds containing C=C or C≡C bonds or NO_2 groups has been studied on Pt, Pd and Ni catalyst. It has been stated that the catalytic hydrogenation of C=C and C≡C bonds proceeds between adsorbed H atoms and substrate molecules, similarly to the reaction in gaseous phase. This mechanism can be called atomic mechanism. The reduction of aromatic nitro compounds goes through ions produced by the electrochemical reduction of the substrate, therefore its mechanism can be called ionic.

The existence of the two types of mechanism is important from the point of view of the stability of catalyst since the hydrogenation of compounds through ionic mechanism proceeds at rather positive electrode potentials so that also the oxidation of catalyst has to be taken into consideration.

The presence of a polar medium also alters the kinetics of hydrogenation since also transport phenomena and electrode processes may proceed which do not occur in gaseous phase. All these make the finding of the rate-controlling process important, for one can conclude for the mechanism from reaction rate measurements only if it is known.



A katalizátor-kiválasztás technológiai irányelvei

PETRÓ JÓZSEF*

A feladat lényegében a következőképpen fogalmazható meg: adott kémiai reakció ipari megvalósításához a megfelelő katalizátor kiválasztása, illetve kialakítása. A probléma bonyolult, megoldásakor sokféle követelményt kell kielégíteni és különböző területen dolgozó szakembereknek kell egymás után, illetve egyidőben jól összehangoltan dolgozni. Az áttekinthetőség növelése érdekében az ipari katalizátorokkal szemben támasztott követelményeket célszerű csoportosítani, de a bonyolultságból következően minden ilyen próbálkozás többé-kevésbé önkényes.

A témát az alábbi felosztásban tárgyaljuk.

1. A katalitikus kémiai reakcióval (a reakció kemizmusával) szorosan összefüggő,

2. a katalitikus reaktor méretezéséhez fűződő,

3. az üzemeltetéssel kapcsolatos és

4. a gazdaságossággal összefüggő követelmények.

A katalitikus kémiai reakcióval szorosan összefüggő követelmények

Adott kémiai reakció ipari megvalósítását már a laboratóriumi kísérletek megkezdése előtt széleskörű adatgyűjtés előzi meg. Ennek ki kell terjednie az adott reakcióra, ismert katalizátoraira, illetve ha ilyenek nincsenek, megfelelő analógiák felkutatására. Az adatok alapján hozzávetőleges gazdaságossági becslést célszerű végezni, amelyben a tervezett folyamatot más féle katalizátort használó, vagy ha ilyen nincs, hasonló katalitikus és nem katalitikus eljárásokkal hasonlítják össze.

A megfelelő katalizátor kiválasztására irányuló munka a laboratóriumban kezdődik. Már ebben a fázisban szem előtt kell tartani, hogy mások a katalizátor kiválasztás szempontjai egy termék laboratóriumi és mások ipari méretű előállítására. Előbbi esetben ui. nem döntő fontosságú a legoptimálisabb katalizátor kikeresése és a költségek; utóbbiban viszont a katalizátortól szorosan függnek a reakció körülményei, illetve az egész gyártástechnológia. A katalizátor helyes megválasztásán múlhat egy ipari méretű reakció gazdaságos megvalósíthatósága.

A feladat helyes megoldásához napjainkban még sokkal több a tapasztalati adatokból, analógiákból származó útmutatás, mint az elméleti. A heterogén katalitikus reakciók rendkívül bonyolultsága, a szilárd anyagokra vonatkozó ismereteink hiányossága miatt egyik elmélet sem képes megjósolni adott folyamat legjobb katalizátorát, noha a kiválasztást illetően bizonyos útmutatások kaphatók.

A laboratóriumi kísérletek menete általában a következő: az *elvben* szóba jöhető katalizátorok közül korlátozott reakcióidejű kísérletekben (gyakran csak egyszeri átfutáskor) kiválasztják azokat, amelyekkel nagy aktivitás és szelektivitás érhető el.

Idő- és költségmegtakarítás szempontjából fontos a katalizátor laboratóriumi kiválasztására irányuló kísérletek *módszere* is.

Egyes esetekben a várható katalitikus sajátságok nagy egyszerűsítésekkel (egyszerűbb reakciókkal és kísérleti körülmények között) tanulmányozhatók (pl. a 250—300 atm-ás metanol szintézis katalizátorai atmoszférás nyomáson a metanol bontásával, fémkatalizátorok az *o*- és *p*-hidrogén átalakulás reakciójával vizsgálhatók).

Ezen a területen érdekes új módszer a katalizátor kiválasztása csoportos kísérletekkel [1]. Lényege, hogy a szóba jöhető katalizátorokat nem egyenként, hanem csoportokban vizsgálja.

Elvileg a legjobb az a katalizátor, amelynek legjobbak a katalitikus sajátságai, pl. legnagyobb az aktivitása, stabilitása és legkisebb az a hőmérséklet, amelyen a folyamat már kielégítő sebességű. Az ilyen módon definiált legjobb katalizátor a gyakorlatban nem létezik; e sajátságok közötti kompromisszumokkal kell megelégedni (pl. a legnagyobb aktivitás általában kisebb stabilitással jár együtt). Az optimális kompromisszum kikeresése, ill. megállapítása gyakran rendkívül nehéz feladat és a kísérleti eredmények gondos mérlegelését teszi szükségessé. Ilyen szempontból talán a legcélszerűbb megközelítés, hogy először a vizsgálatok középpontjába egy fontos (fő-) sajátságot állítanak és ennek optimumát keresik megszabott kiegészítő paraméterek figyelembevételével.

Az alábbi példában ez a kiválasztott fő sajátság a katalitikus aktivitás. Kiegészítő paramétereknek a reakció optimális hőmérsékletét és a katalizátorok stabilitását tekintik: a katalizátorral a gyulladási hőmérséklete 350°C alatt legyen és regenerálás vagy csere nélkül legalább 30 óráig maradjon aktív. Ilyenfajta probléma megoldásakor hagyományos módszerrel gyakran 30, vagy még több katalizátort tanulmányoznak egyenként.

A csoportos vizsgálati módszerrel a reaktorba a szóba jöhető katalizátorok szisztematikusan megválasztott csoportját egyszerre (pl. egyenlő arányban) helyezik és a csoporttal végzik a kísérletet a kiválasztott sajátság, pl. aktivitás meghatározására. E kísérleteket az összes csoporttal elvégzik. A kiegészítő paraméterekre vonatkozó további kísérleteket csak a katalizátorok azon csoportjainak tagjaival végzik el, amelyeket az első vizsgálat-sorozatban megfelelőnek találtak.

E módszerrel kapcsolatban az alábbiakat tételezik fel:

1. az egyszerre betöltött katalizátorok között nincs kölcsönhatás;

2. A katalizátorok a konverziót csak növelik. A katalizátorok fizikai és kémiai sajátságai alapján e feltételek kielégültsége valószínűsíthető.

* Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Technológiai Intézet

Példánkban a metán oxidációját tanulmányozták a kereskedelemben hozzáférhető 14 különböző katalizátorral, amelyeket hét csoportba osztottak. Ezzel a kísérletek száma a hagyományoshoz képest felére csökkent. A metán oxidációját az alábbi reakcióegyenlet szerint:

$$CH_4 + 2\,O_2 \xrightarrow{\text{katalizátor}} CO_2 + 2\,H_2O$$

különféle katalizátorokkal többen tanulmányozták. Platinát, palládiumot és az átmeneti fémek oxidjait (pl. réz-, kobalt-, króm-, mangán- és vanádium-oxidokat) találták katalitikusan aktívnak. A csoportos vizsgálatok céljaira kiválasztott 14 katalizátor az 1. táblázatban látható. Ezeket szitálással tették azonos szemcse méretűvé. 7 csoportba osztásuk látható a 2. táblázatban. Korábbi vizsgálatok alapján valószínűsíthető volt, hogy a legjobbak az 5, 8 vagy 10 számúak lesznek. A 2. táblázatban látható csoportosítás tehát a feltételezett aktivitás növekedést tükrözi. A csoportokba osztás egy másik alapja a kémiai hasonlóság volt. Mindegyik csoportból azonos súlyút mértek be egy vizsgálathoz.

A kísérleteket 1% metán tartalmú levegővel végezték. A reaktor kb. 25 mm belső átmérőjű, 1250 mm hosszú kvarccső. Három szakaszban volt fűthető; az előmelegítő rész (kb. 750 mm hosszú üres cső), a reakció zóna (amelyben mintegy 100 milliméter hosszúságban volt a katalizátor) és a lehűtési szakasz.

1. táblázat

Katalizátorok és kémiai összetételük [1]

Katalizátor sorszáma	A katalizátor elnevezése	Kémiai összetétel
1.	króm-alumínium-oxid 1.	20% Cr_2O_3 alumínium-oxidon
2.	króm-alumínium-oxid 2.	18—20% Cr_2O_3 γ-alumínium-oxidon
3.	kobalt	0,3% Ni, 1,9% Co, 10,0% Mo γ-alumínium-oxidon
4.	kobalt-molibdát	0,3% MoO_3 és 3% CoO alumínium-oxidon
5.	kobalt-oxid	kb. 15% Co_3O_4 alumínium-oxidon
6.	réz-kromit 1.	20% CuO Cr_2O_3 alumínium-oxidon
7.	réz-kromit 2.	80% CuO és 16% Cr_2O_3
8.	hopkalit	MnO_2 és CuO keverék
9.	mangán-oxid	SiO_2 0,23%, MnO_3 13%, CoO 3,70%, Na_2O 0,028%, Fe 0,015%, Al_2O_3
10.	palládium	0,5% Pd alumínium-oxidon
11.	vanádium-oxid 1.	10% V_2O_5 alumínium-oxidon
12.	vanádium-oxid 2.	10—12% V_2O_5 nagy aktivitású alumínium-oxidon
13.	vanádium-oxid 3.	8,8% V_2O_5 és 14,2% K_2SO_4 szilícium-oxidon
14.	vanádium-oxid 4.	5% V_2O_5 és 5% MoO_3 α-alumínium-oxidon

2. táblázat

Az 1. táblázaton felsorolt katalizátorok csoportosítása [1]

Csoport	A katalizátor sorszáma	A csoportba tartozó katalizátorok
A	3.	kobalt
	4.	kobalt-molibdát
	9.	mangán-oxid
B	11.	vanádium-oxid 1.
	12.	vanádium-oxid 2.
	13.	vanádium-oxid 3.
	14.	vanádium-oxid 4.
C	6.	réz-kromit 1.
	7.	réz-kromit 2.
D	1.	króm-alumínium-oxid 1.
	2.	króm-alumínium-oxid 2.
E	8.	hopkalit
F	10.	palládium
G	5.	kobalt-oxid

3. táblázat

A metánoxidáció katalizátorának kiválasztására irányuló kísérletek eredményei [1]

Csoport	Aktivitás, (százalékos konverzió 350°C-on)	Reakció-gyulladási hőmérséklet, °C
A	0	400
B	0	430
C	0	400
D	0	380
E	10	310
F	20	210
G	3	320

A kísérleti eredmények a 3. táblázatban láthatók. Az A, B, C és D csoportokkal konverziót nem észleltek, ennek megfelelően ezekkel további vizsgálatot nem végeztek. A visszamaradt három katalizátor közül a kobalt-oxid aktivitása kicsi (a metán konverzió 3%-os), míg a hopkalit-tal és palládiummal a konverzió 10, ill. 20%-os (egyéb vizsgálatok alapján a kapott értékek hibáját 1%-nál kisebbnek tételezték fel). Fentiek alapján a kobalt-oxid is kiesett a további vizsgálatokból.

A mellékfeltételeknek, hogy ti. a gyulladási hőmérséklet 350° alatt legyen, a hopkalit és a palládium is megfelelt. Utóbbival azonban az gyulladási hőmérséklet lényegesen kisebb (100°C). Ezután e két katalizátorral stabilitás vizsgálatokat végeztek. Jóllehet ezekből az derült ki, hogy a hopkalit stabilitása valamivel jobb a palládiuméénál, mégis aktivitásaikat és a reakció gyulladási hőmérsékletét tekintve a palládium mellett döntöttek.

A katalizátor-kiválasztás problematikájának súlyát jól illusztrálja, hogy annak idején német kutatók a Haber-féle ammónia szintézis katalizátorának kidolgozásakor több mint 20 000 kísérletet végeztek a katalizátor összetételének és a

reakció optimális körülményeinek meghatározására.

Fentebb elmondottak adnak különleges súlyt a Moszkvában 1968-ban tartandó IV. Nemzetközi Katalízis Kongresszusnak, amelynek témája: „A várható katalitikus hatás jóslásának alapjai."

Katalitikus reaktorok méretezéséhez fűződő követelmények

A laboratóriumban aktívnak talált katalizátorokkal kezdi a vizsgálatot a vegyészmérnök (technológus). Az ipari alkalmasság elbírálására ui. még számos részletkérdést kell tisztázni, s ennek eredményeként a laboratóriumban megfelelőnek talált katalizátorok között félüzemi és folytonos kísérletekben nagy különbségek adódhatnak.

A félüzemi vizsgálatok előtt a katalizátor mintákat meghatározott szemcséjűvé alakítják, meghatározzák litersúlyát, felületét, porozitását, a pórusok átlagos átmérőjét stb. Ezután kísérleteket végeznek a hőmérséklet, nyomás, térsebesség, gázösszetétel, az indulás és a különleges műveletek és körülmények hatásának tisztázására. Ezeknek az eredményeknek az alapján, elsősorban a friss katalizátorral az adott kísérleti körülmények között kapott termelési adatokra támaszkodva kell becsülni a katalizátor költségeit, gazdaságosságát, a folyamat rentabilitását, ill. gyenge pontjait, amelyek tisztázására még további kísérleteket kell végezni.

Általában a kutató munkának ebben a fázisában határozzák meg azokat a paramétereket, amik a katalitikus reaktor tervezéséhez, méretezéséhez szükségesek.

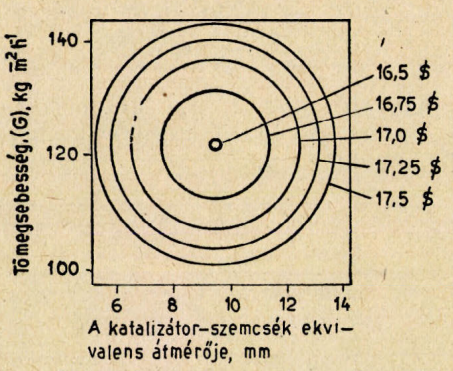
Ezek fixágyas reaktorra nagyjából a következők [2]:

1. Nyomásesés és szemcseméret,
2. Pórus-szerkezet és felületnagyság,
3. Effektív külső diffúzió a katalizátorágyban,
4. Hőmérséklet és parciális nyomás a katalizátorszemcsék felületén,
5. A katalizátorágy hővezetése,
6. Effektív diffúzió a szemcsék pórusaiba,
7. A katalizátor-hatásosság faktora (a reaktor tervezés szempontjainak megfelelően választott számérték, ami azt fejezi ki, hogy egy adott szemcseméretű és porozitású katalizátorral kapott sebesség adatok hogyan módosulnak ha változik a szemcseméret és porozitás).
8. A katalizátorágy áramlási viszonyai,
9. A reakciósebesség modellje.

Hangsúlyozni kell e tényezők nagy fontosságát, mert adott esetben módosíthatják a szelektivitást, méregérzékenységet, az üzemeltetés költségeit stb. Teljességre törekvés nélkül tekintsünk néhány szempontot:

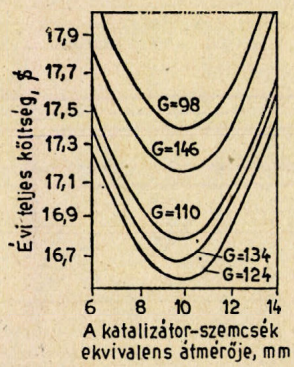
A katalizátor szemcseméretе

A szemcseméret hatása első közelítésben két részre bontható: növelésekor pl. a katalizátor hatásosság faktora (l. fentebb) csökken, a nyomásesés viszont növekszik (azonos tömegsebességet tételezve fel). Jól szemléltetik a viszonyokat a nitrogén-



1. ábra. Költséghatárok az optimum körül [2, 3]

Ekvivalens átmérő: $D_p = \frac{6\,v_p}{a_p}$ ahol v_p = a szemcse térfogata; a_p = a szemcse külső felülete



2. ábra. Költségek a katalizátorszemcsék mérete és a tömegsebesség függvényében [2, 3]

oxid aktívszenes, fix katalizátorágyas oxidációjával kapcsolatban végzett vizsgálatok [2, 3], amelyek eredményei az 1. és 2. ábrákon láthatók. A nyomás növekedés a fokozott energiaigény költségnövelő hatásában tükröződik. A minimális költségek 124 kg/m²·h tömegsebességgel és 9,8 mm-es szemcse átmérővel érhetők el. Ennél nagyobb átmérőjű szemcsékkel azért növekszenek a termelés költségei, mert hosszabb katalizátor-rétegre van szükség és csökken a tömegegységre vonatkoztatott reakciósebesség; kisebb átmérőjűekkel viszont azért, mert növekszik a nyomásesés és ezzel a reakcióelegy átáramoltatásához szükséges energia.

Pórusszerkezet

Gazdaságossági okokból ipari katalizátorok szelektivitásával kapcsolatos követelmények nagyon szigorúak. Ez elsősorban megfelelő kémiai összetétellel érhető el. A szelektivitást azonban másodlagos tényezőként a katalizátor szemcsék mérete és pórusszekezete is befolyásolja.

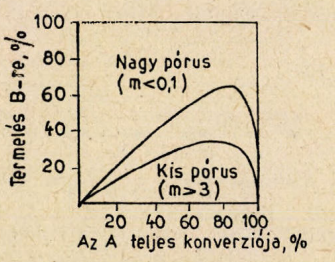
Szimultán reakcióban, ha a modulus (m)* nagy ($m > 10$), a szemcsék méretének vagy a hőmérsékletnek a növelése a lassúbb reakciónak kedvez; ha az m értéke egynél kisebb, akkor a reakciók sebessége független a szemcseméretтől és porozitástól.

* Dimenzió nélküli szám, $m = R\sqrt{\frac{ka}{D_e}}$, ahol R a gömbalakúnak feltételezett szemcse sugara, k a reakció sebességi állandó, a az egységnyi térfogatú katalizátorszemcsék belső felülete és D_e az effektív diffuzióállandó.

Konszekutiv reakciókban, amilyen pl. az

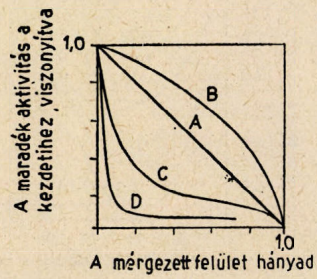
$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

ahol k_1 nagyobb mint k_2, a B közbenső termékre vonatkoztatott szelektivitást nagy pórus és kis m érték fokozza [4] (3. ábra).



3. ábra. A pórusok méretének hatása a szelektivitásra [4]

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; $k_1/k_2 = 4{,}0$.



4. ábra. Méreg hatása az aktivitásra [4]

A nempórusos katalizátor; *B* a méreg egyenletesen adszorbeálódik; *C* a méreg főként a külső felületen adszorbeálódik ($m=10$); *D* a méreg főként a külső felületen adszorbeálódik ($m=100$)

A pórusszerkezet a méreg érzékenységet is befolyásolja. A 4. ábrán a mérgeződés és modulus kombinált hatása látható az aktivitásra [4]. Nem pórusos katalizátor aktivitása (felületén egyenletes méregeloszlást tételezve fel) lineárisan csökken a méreggel borított felülettel (a 4. ábrán, *A*); hasonló körülmények között pórusos katalizátorra a *B* görbe jellemző. Ha a modulus nagy ($m > 10$), a diffúzió a sebességmeghatározó és a mérgeződés elsősorban a szemcsék külső felületén következik be, amelynek hatására az aktivitás gyorsan csökken (*C* és *D* görbék).

A katalizátor-szemcsék fizikai jellemzői attól is függnek, hogy milyen típusú reaktorba kerülnek.

Fixágyas reaktorban általában 2—9 mm átmérőjűek a szemcsék. Legáltalánosabb átmérő a 4 mm, ami sok esetben elég jól kielégíti a nyomásesés és a diffúzió követelményeit. 2 mm-nél kisebb

4. táblázat

Fluid katalizátorok fluiditása ipari krakkolóberendezésekben [5]

Méret, μ	Súly%	
	a gyengén fluidizálódó	a jól fluidizálódó
	katalizátorban	
0—40	6	15
40—80	57	52
80 felett	37	33

átmérőjű szemcsék készítése már nagyon költséges, ill. lehetetlen [5].

Mozgó ágyas rendszerekben gömb alakúak a szemcsék.

Fluidágyas krakkoló berendezésekben permetező szárítással készített mikro gömbökből áll a katalizátor. Ezek átmérői, ill. szemcse frakcióik viszonya a jó fluidizáció előfeltétele. Ezekre vonatkozó adatok láthatók a 4. táblázatban. Az optimális szemcseeloszlás arány a berendezéstől is függ.

A katalizátorok üzemeltetésével kapcsolatos követelmények

Élettartam

A katalizátor működés közben elveszítheti aktivitását, szelektivitását, vagy mindkettőt. Ez a jelenség mérgek hatására gyors, mérgek távollétében lényegesen lassúbb folyamat. Az aktivitás elvesztését, ill. csökkenését az alábbi jelenségek kísérik: 1. a felület csökkenése (zsugorodása); 2. szilárd fázisú reakciók, fázisváltozások; 3. a felület beborítódása idegen anyagokkal.

Az élettartam laboratóriumi vizsgálata rendkívül körülményes és a kapott eredmények hozzávetőleges értékelése is nagy szakértelmet és tapasztalatot kíván. Ennek főként az az oka, hogy az élettartam csökkenése számtalan okra vezethető vissza. Hiába ismeretes pl. a tiszta anyag (pl. gamma-alumínium-oxid) fázisváltozásának hőmérséklete, bizonyos szennyezések hatására ez lényegesen csökkenhet. Más esetekben (pl. gélszerkezetű katalizátoroknál) vízgőz kis mennyisége gyorsítják a felület zsugorodását.

Egyes esetekben a méreg az aktivitást csökkenti (pl. katalitikus krakkoláskor a katalizátor savas centrumait közömbösítő nátrium sók) más esetekben a szelektivitást csökkenti, ha a méreg a mellékreakciókat gyorsítja (pl. katalitikus krakkoláskor a szerves nikkel-, vanádium-, és vasvegyületek a katalizátor felületén bomlanak és a lerakódott fémek a szén-, hidrogén- és könnyű szénhidrogén gázok képződését gyorsítják).

A katalizátormérgek eltávolítására, ill. megfelelően hosszú katalizátor-élettartam elérésére adott esetben célszerű a reaktorba lépés előtt a gázt, ill. gőzt tisztítani. Ez adott esetben jelentős, de elkerülhetetlen költségtényező lehet.

Bonyolítja az élettartam vizsgálatokat, hogy a kívánt élettartam a katalitikus reakciótól függően nagyon különböző lehet. Számos technológiában, mint pl. a katalitikus reformáláskor, katalitikus kéntelenítéskor néhány hónapos, sőt éves élettartamot kívánnak meg. Ilyenkor különösen hosszadalmas, ezért költséges az élettartam vizsgálat, ami 1000 órás is lehet. Az öregedés gyorsítható ugyan (pl. néhány száz órára csökkenthető) a hőmérséklet növelésével, de ilyenkor a kapott eredményeket még nagyobb körültekintéssel kell értékelni.

Ebbe a témakörbe vágó probléma, hogy a mozgó- és fluidágyas krakkoló rendszerekben a friss katalizátor aktivitása és szelektivitása lényegesen nagyobb a használat közben kialakult átlagos

5. táblázat

Fix-, fluid- és mozgóágyas krakkolókatalizátorok jellemző kémiai és fizikai adatai [5]

Reaktortípus	Fixágyas		Mozgóágyas		Fluidágyas	
Katalizátortípus	bentonit	szintetikus	halloysit	szintetikus	kaolin	szintetikus
Összetétel, súly%						
SiO_2	74	86	53	87	52	87
Al_2O_3	18	12	46	12	46	13
MgO	5	—	—	—	0,0	—
CaO	3	—	0,4	—	0,0	—
Na_2O	0,3	0,2	0,1	0,15	0,11	0,02
Fe_2O_3	2	0,1	0,2—0,6	0,1	0,4	0,03
Izzítási veszteség (800°C-on)	8,5	2	—	2,5	2	11
Fizikai sajátságok						
Felület, m^2/g	276	300	164	440	94	410
Sűrűség, g/cm^3						
valódi	2,60	2,4	2,72	2,32	2,57	—
por	0,85	0,62	0,90	0,70	0,76	0,61
tabletta	1,35	0,99	1,40	1,09	1,49	—
Porozitás, tf.%	48	57	48	53	42	—
Átlagos pórusátmérő, Å	53	82	75	44	—	43
Átlagos tablettaátmérő, mm	5	4	5	4	5	0,06

aktivitásnál (az átlagos élettartam kb. 100 nap). Ezért új üzemekbe már működőkből hoznak használt katalizátort és ezt keverik frissel.

Végül megemlítendő, hogy a reaktor kialakítása is befolyásolhatja az élettartamot. Minden olyan hatást ki kell küszöbölni, ami fixágyas reaktorban a katalizátor mozgását, tehát kopását, törmelődését okozhatja. Ezért fontos a beáramló anyagot elosztó rendszer, a katalizátort tartó rácsok és tálcák olyan kialakítása, amely a fenti követelményeket kielégíti. Mozgó-, ill. fluidágyas rendszerekben a reaktor szabad élei, szélei, különösen nagyobb hőmérsékleten kalcinálással tehetik tönkre a katalizátort.

Méregérzékenység

Gyakorlati szakemberek véleménye szerint mérgeződés csaknem minden katalitikus folyamatban van, s ennek anyagi következményei sokkal nagyobbak, mint általában hiszik.

A katalizátor méregérzékenysége és felületének nagysága közötti összefüggésről már a fentebbiekben is szó volt. Újabban a problémát fixágyas reaktorokra is részletesebben vizsgálták [6].

Általánosságban a katalizátorok érzékenysége mérgekre különböző. Ez az érzékenység nagy vonalakban az aktív komponens mennyiségével csökken. Mivel a legtöbb reaktáns kisebb, vagy nagyobb mennyiségben mérget tartalmaz, s ezek teljes eltávolítása sok esetben nem célszerű, ill. túlságosan költséges, gyakran a drágább, de mérgekre kevésbé érzékeny katalizátor a kifizetődőbb. Ezért a technológia szerves részét kell képeznie azoknak az utasításoknak, amelyek megadják a méreg milyenségét, ill. megengedhető maximális koncentrációját és a tisztítás technológiáját. Méregforrás lehet gyakran a katalitikus berendezés is: szén, vasszulfid és vaspor a készülékfal kopásakor, kenőolaj a szivattyúkból, ill. kompresszorokból kerülhetnek a gőzbe. Kis mennyiségű szennyeződések jelentőségét gyakran nem értékelik kellően. Ismeretesek esetek, pl. nikkel katalizátorokkal hidrogénezéskor, amikor 10—100 milliomod térfogat CO a hidrogénben több mint 50%-kal csökkenti a katalizátor élettartamát.

Regenerálhatóság, regenerálás [5]

Regenerálhatóságon általában a katalizátor roncsolás nélküli aktiválását értik. A katalitikus krakkolásban használatos mozgó-, ill. fluidágyas rendszerekben ez a folyamat időben gyors egymásutánban következik be és lényegében a katalizátor felületére rakódott szén leégetését jelenti. Itt a problémát az jelenti, hogy a katalizátor működése, ill. regenerálása szigorúan periódikus, a regenerálódás sebessége azonban a katalizátor öregedésekor változhat. E jelenség laboratóriumi körülmények között rendkívül nehezen vizsgálható. Krakkoló katalizátorok és regenerálásuk jellemzői láthatók az 5. és 6. táblázatban. Újabban megkísérlik a jelenség matematikai modellezését és ezzel a szénleégetés sebességének számítását [7].

Különböző (fém-, savas komponenseket tartalmazó oxid) katalizátorok regenerálására egyedi módszereket alakítottak ki.

A regenerálás körülményei jelentősen befolyásolják a katalizátorok élettartamát, szelektivitását

6. táblázat

Krakkoló [fluid-típusú] katalizátorok regenerálásának jellemzői [5]

Katalizátor	Relatív égéssebesség		CO_2/CO mólarány a füstgázban	Számított levegőszükséglet, kg/kg szén
	friss	használt		
Szintetikus				
SiO_2—Al_2O_3	1,0	1,1	1,0	22,3
SiO_2—MgO	1,0	0,4	1,8	23,9
Természetes, aktivált				
Bentonit	1,0	1,5	2,0	24,2
Halloysit	—	1,0 fölött	1,3	22,0

stb. Ezért ezek gondos vizsgálata elengedhetetlen és a legkényesebb feladatok közé tartozik, ami a laboratóriumi munkán kívül nagy ipari tapasztalatot is igényel.

A már teljesen kimerült katalizátorokat roncsolással regenerálják, ill. nyerik vissza az értékes komponenseket, amikből megfelelő eljárással friss katalizátort készítenek.

A katalizátorok roncsolásos regenerálása általában nem olcsó. Ezért csak a drága katalizátorokat regenerálják, ill. dolgozzák fel újra. Ilyenek pl. a nemesfémeket tartalmazó katalizátorok, mint az ammónia oxidációjában használt platinaháló, vagy a reformálás platinás katalizátora [8]. Az a felhasználó, aki maga állítja elő a katalizátort az ilyenfajta regeneráláskor előnyösebb helyzetben van, mint aki a használt katalizátort kénytelen eladni és újként megvásárolni.

Tárolhatóság

Többféle olyan körülmény van, ill. adódhat, amely bizonyos mennyiségű friss katalizátor tárolását indokolja az üzemben. Az ilyen tartalékot egyrészt indokolja, hogy a kényszerű üzemi leállások termeléskiesést jelentenek és e leállások veszélye a mérgeződés lehetőségével csak fokozódik. A katalizátorok tárolhatóságát legalább két szempont szerint célszerű vizsgálni. Az egyik, mennyi ideig raktározhatók károsodás nélkül; a másik, melyek a tárolás optimális körülményei. Utóbbi maga is szerteágazó problémakör, aminek illusztrálására az iparban is elterjedten használt nikkel katalizátorokkal kapcsolatos ilyenfajta vizsgálatot ismertetünk [9].

A kész nikkel katalizátorokat pirofórosságuk miatt folyadék alatt tárolják. Ez azonban különös gondosságot igényel, mert a nikkel vízben csak szűk pH (ill. elektrokémiai potenciál) tartományban stabilis, egyébként oxidálódik [10], s ezzel katalitikus aktivitása csökken, ill. megszűnik. Oxidáció vízben, telítetlen szerves vegyület jelenlétében is lejátszódhat, pl.:

$$3\,Ni + 3\,H_2O + C_6H_6 \rightarrow 3\,NiO + C_2H_{12} \qquad (1)$$

bár ez nem minden esetben igazolható.

Nikkel—alumínium ötvözetből az Al lúgos kioldásával készült Raney—Ni katalizátorban mindig marad kevés, (5—8 s·%) fém Al, ami védi a nikkelt az elektrokémiai oxidációtól vízben és alkoholban is, mert a nikkelnél könnyebben oxidálódik:

$$2\,Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2 \qquad (2)$$

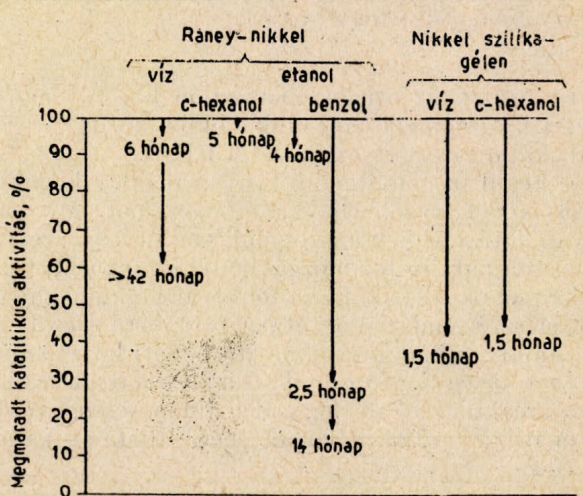
$$2\,Al + 6\,ROH \rightarrow 2\,Al(OR)_3 + 3\,H_2 \qquad (3)$$

A Raney-Ni tárolásakor a másik veszélyt a levegő oxigénje jelenti, ami a fedő folyadékon keresztül a felülethez diffundál, ahol először a felületen levő, ill. a (2) és (3) reakcióban képződött hidrogént, majd ennek elfogyása után a fém nikkelt oxidálja. Az oxidáció (a katalizátor inaktiválódásának) sebessége kísérleti adatokkal igazoltan függ az oxigénnek a fedőfolyadékra vonatkozó diffúziós koefficiensétől, a fémszuszpenzió tömöttségétől, továbbá az egységnyi térfogatú szuszpenzió által maximálisan felvehető oxigén mennyiségétől. Fennáll a következő összefüggés:

$$l^2 = \frac{2D}{a} C_{O_2} t,$$

ahol l = az oxidált réteg vastagsága, cm;
a = az 1 cm³ szuszpenzió inaktiválásához szükséges oxigén mennyisége (Raney-Ni-re ez kb. 30 cm³);
D = az oxigén diffúziós koefficiense a szuszpenzió szemcséi között, kb. 10^{-5} cm²/sec
C_{O_2} = az oxigén koncentrációja a fedőfolyadékban, cm³/cm³.
t = a diffúzió ideje sec.

Különböző, levegővel érintkező fedőfolyadékok alatt tárolt Raney-Ni minták aktivitásának csökkenése látható az 5. ábrán. Ebből megállapítható,



5. ábra. Nikkelkatalizátorok aktivitásának változása tárolás közben, levegővel érintkező különböző folyadékok alatt [9]

hogy Raney-Ni ciklohexanolban és vízben tárolható legkedvezőbben, továbbá, hogy a szilikagélhordozós Ni katalizátor (ami fém Al-ot nem tartalmaz) lényegesen rövidebb ideig tartható csak el, aktivitásának jelentős csökkenése nélkül.

Fizikai és mechanikai sajátságok [5]

Itt elsősorban a szilárdságra és kopásállóságra térünk ki.

A fixágyas reaktorba kerülő katalizátorok szilárdsági követelményei általában nem nagyon szigorúak. A szemcsék saját nyomásának hatására bekövetkező tördelődés és porképződés elkerülésére célszerű pl. 4 mm-es átmérőjű szemcséket 4,5 kp/cm² nyomószilárdságúra készíteni.

Fixágyas reaktorban a katalizátorágy sűrűsége 0,8 g/cm³ körül szokott lenni. Kisebb ágysűrűséggel nagyobb reaktor szükséges, ill. csökkenhet a nyomószilárdság. A legtöbb katalizátor valódi (kémiai) sűrűsége kb. 2,5 g/cm³.

A mozgóágyas rendszerekben a katalizátor szilárdságának és kopásának jellemzői sokkal fontosabbak a fixágyas rendszernél. Laboratóriumban a kopásállóságot, mechanikai szilárdságot, ütközési ellenállást golyósmalomban tanulmányozzák.

A laboratóriumi vizsgálatok eredményei és az üzemi használat közben tapasztaltak között nincs nagyon jó egyezés, de lehetővé válik a különböző katalizátorok ellenállóképességének kvalitatív összehasonlítása.

A szintetikus, gömb alakú katalizátorok bizonyultak a legmegfelelőbbnek, ezek kopásállósága a legjobb.

A katalizátorágy sűrűsége mozgóágyas rendszerben másodlagos fontosságú, de teljesen nem hanyagolható el, mert a kis sűrűség növeli a szelektivitást és regenerálhatóságot, de csökkenti a maximális teljesítményt.

A katalizátorok kopásállóságával függ össze mozgó-, ill. fluidágyas rendszerekben a katalizátorfogyás egy része is. Ez a fogyás a tördelődés, aprózódás következménye. A képződött finom szemcséjű részeket egyes eljárásokban üzemzavarok elkerülésére el kell távolítani, más eljárásokban a porleválasztók nem tudják visszatartani és a gázárammal távoznak a rendszerből.

A katalizátorok gazdaságossága [11]

Elsőként a katalizátorok vételárát említjük meg, mindjárt azzal a megjegyzéssel, hogy gazdaságosság számításakor a vételár önmagában keveset mond a katalizátor „gazdaságosságáról". Ennek meghatározásához további adatokra van szükség.

Fixágyas reaktorokban a katalizátor élettartamát, azaz egységnyi súlyú katalizátor által termelt végtermék mennyiségét kell elsősorban alapul venni. Olyan rendszerekben amelyekben a katalizátor mozog, az egységnyi súlyú termék előállítása közben elhasználódott katalizátor mennyisége lehet a számolás alapja. (A katalizátor mozgatás közben porlik, ez kikerül a rendszerből és ezt megfelelő ütemben folyamatosan pótolni kell.)

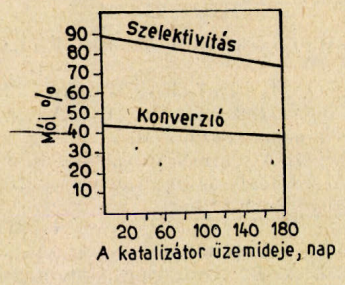
A másik fontos tényező a katalizátorcsere költsége. Ezzel kapcsolatban számos részletkérdés merülhet fel. A katalizátorcseréhez szükséges idő függ a reaktor szét- és összeszerelésének bonyolultságától, ill. azt is figyelembe kell venni, hogy a sokszori szét- ill. összeszerelés hamarább tönkreteszi a reaktort. Növelheti a csere költségeit a katalizátor levegőérzékenysége is. Pl. a pirofóros katalizátort teljesen le kell hűteni, és inert gáz atmoszférába helyezni a csere előtt, ami sok munkaórát igényel.

Mivel a hézagtérfogatnak a homogén áramlási viszonyok megteremtésére elég nagy pontossággal

7. táblázat

A katalizátor elhelyezési módjának hatása a hézagtérfogatra [11]

Elhelyezési mód	Az ágy sűrűsége, g/cm³	Hézag, %
Gyors beöntés, 25 cm esés	1,759	34,9
Gyors beöntés, 2,5 cm-es nyíláson 35 cm esés	1,821	32,6
Gyors beöntés, 2,5 cm-es nyíláson, 68 cm-es esés	1,845	31,7
Gondos beöntés lejtős tartályba	1,645	39,1

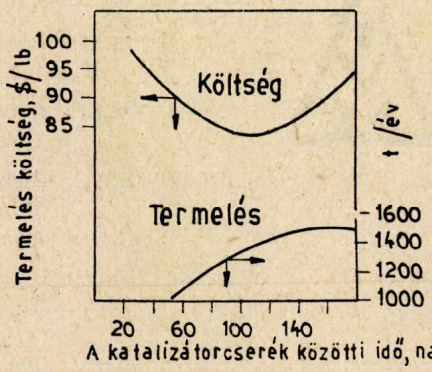


6. ábra. A katalizátor öregedésének hatása a szelektivitásra és a konverzióra [11]

azonosnak kell lennie, adott esetben a katalizátor betöltésének módjára is gondosan kell ügyelni (7. táblázat). Nagyon porlékony katalizátort néha előzőleg vízzel megtöltött reaktorba szórnak. Számos katalizátort a konverterbe helyezés után kell aktiválni. Az aktiválás ideje befolyásolja a termelési időt és a katalizátorcsere költségeit.

A reaktor belső részeit úgy kell tervezni, hogy a katalizátor akkor is eltávolítható legyen, ha térfogata megnövekedett, elkokszosodott, vagy beton keménységűvé állt össze.

Mindezek indokolttá teszik a katalizátorcsere költség befolyásoló hatásának külön vizsgálatát. Ilyen kalkuláció esetén önkényesen felvesznek egy időpontot a katalizátorcserére és kiszámítják a fent felsorolt költségeket. A számítást a 6. ábrához hasonló diagram készítésével kezdik. A katalizátorcsere akkor már mindenképp indokolt, ha a katalizátor öregedése következtében előálló termékveszteség értéke eléri az új katalizátor árát és a csere költségeit. A 7. ábrán látható példában a költségeknek 100 napos katalizátor használatakor van minimuma, az évi termelésnek 160 napos üzemidővel maximuma.



7. ábra. A katalizátor üzemideje és a termelés költségei, valamint a termelési kapacitás közötti összefüggés [11]

Ha olyan rendszerben használnak katalizátort amely néhány hónapon, esetleg 1—2 éven keresztül folyamatosan működik és üzemszünetet csak előre megállapított időtartamok után, karbantartások miatt tartanak, kívánatos hosszú élettartamú katalizátor. Váratlan leálláskor a termeléskiesés költségei elérhetik a katalizátor értékét.

Ipari katalizátorok nagyüzemi előállítására, ezek problematikájára és gazdaságosságára is találhatók irodalmi adatok (pl. [12, 13].)

Irodalmazás lezárva 1966. okt.

IRODALOM

[1] *Hunter, W. G.—Mezaki, R.:* Ind. Eng. Chem., *56*, 38. (1964).
[2] *Hougen, O. A.:* Ind. Eng. Chem., *53* 509. (1961).
[3] *Chu Chien—Hougen, O. A.:* Am. Inst. Chem. Engrs., Cleveland, Ohio, May 1961.
[4] *Wheeler, A.:* Advances in Catalysis, *3*, 268, (1951).
[5] *Kapp, M.:* Catalysis in Practice, 1. Reinhold Publ. Corp., New-York (1957).
[6] *Anderson, R. B.—Whitehouse, A. M.:* Ind. Eng. Chem. *53*, 1011. (1961).
[7] *Schulman, B. L.:* Ind. Eng. Chem., *55*, 44. (1963).
[8] *Connor, H.:* Chemistry and Ind., 1454. (1960).
[9] *Mars, P.—Mond, Th. v. d.—Scholten, J. J. F.:* Ind. Eng. Chem. Product Research and Development, *1*, 161. (1962).
[10] *Horányi Gy.—Nagy F.:* Magyar Kém. F., *70*, 475. (1964).
[11] *Harris, J. Mc A.:* Catalysis in Praxis, 125. Reinhold Publ. Corp., New-York (1957).
[12] *Ciapetta, F. G.—Helm, C. D.—Baral, L. L.:* Catalysis in Praxis, 49. Reinhold Publ. Corp. New-York (1957).
[13] Symposium on Preparation of Catalysis, Ind. Eng. Chem., *49*, 240. (1957).

РЕЗЮМЕ

Тема трактуется в следующей группировке : требования, тесно связанные с каталитической химической реакцией, принципальные и методические вопросы выбора катализатора в лаборатории, требования, связанные с расчетом каталитического реактора, например диаметр зерен, пористость, диффузионные свойства, теплопроводимость катализатора и т. д., требования, связанные с длительным использованием промышленного катализатора (продол жительность работы, чувствительность к ядам, восстанавливаемость, хранимость и т. д.), экономические эффекты и расходы катализаторов.

SUMMARY

The paper is divided in to four parts.

Requirements to the selection of the proper catalyst in laboratory including the method of the selection.

Engineering aspects of industrial catalyst, such as effect of grain size, pore structure and surface area, pressure drop, diffusivities, thermal conductivity etc.

Operating problems (catalyst life, effect of poison, regeneration properties, storage stability, operating costs).

Economic catalyst life, catalyst costs.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

Kontakt-katalitikus folyamatok kinetikájának fogalma és fejlődési irányai

FEJES PÁL*

Csaknem valamennyi tudományág fejlődése eljutott, vagy el fog jutni arra a fokra, amikor annak művelői inkább több, mint kevesebb magabiztonsággal kijelentik: tudományáguk területén „lényegében" minden tisztázódott, a fogalmak helyükre kerültek és annak a néhány részletkérdésnek a megoldása, ami még hátra van, aligha várathat soká magára. Mindenki előtt közismert, hogy ezt az optimista hangot a múlt század végének fizikusai ütötték meg; balsikerük láttán napjainkban óvatosabban fogalmazunk. A katalízis tudományának egyik jónevű külföldi művelője úgy látszik nem okult az előbbi általános tapasztalatból, mert nem is oly rég, azt az észrevételt kockáztatta meg, hogy „valamikor, a nem túl távoli jövőben meg fogjuk ismerni a katalízis titkát". A katalízisben úttörő jelentőségű munkákat rendszeresen közlő és szakkörökben nagyra értékelt „Advances in Catalysis" sorozatban — legnagyobb sajnálatunkra — még nem látott napvilágot az az utolsó kötet, amely egyetlen, végső fejezetben tudtunkra adná ezt a titkot.

A jelenleg is már könyvtárakat betöltő és még mindig szüntelenül áradó szakirodalmat látva és annak azt a jelentéktelen hányadát átolvasva és értékelve, melyre fizikailag egyáltalán idő szakítható, kétséges hogy valaha is egyszerűen meg tudjuk válaszolni azt a kérdést: miben rejlik egy anyagnak, a katalizátornak az a képessége, hogy A-t képes B-vel reakcióra késztetni. A KÉMIA egész fegyvertára: a szervetlen kémiától a szerves- és fizikai kémián át, egészen a ligand-tér elméletig és a kvantumkémia LCAO-MO módszeréig azért jött létre, hogy megmagyarázza, miért van az, hogy A reagál B-vel, de ugyanakkor kevéssé vagy egyáltalán nem aktív B'-vel szemben? Az, hogy ez a folyamat katalitikus vagy sem, *emellett* a probléma mellett igazán mellékes jelentőségű. Napjaink kvantumkémikusai közül nem kevés azoknak a száma, akik úgy vélik, hogy még néhány év és az egész problémakör az elektronikus számológépek memóriakapacitása és számolási sebessége növelésének feladatára fog leszűkülni, hiszen a kvantumkémia elvben minden probléma megoldására képes lesz, függetlenül attól, hogy az a biokémiában vagy a katalízisben vetődik-e fel. Az előzőekben vázolt egészséges szkepticizmusunkat fenntartva, nem tehetünk mást, minthogy sok sikert kívánjunk ennek a célkitűzésnek a megvalósításához, azonban, ami a katalízist illeti — legalábbis addig, amíg ezek a remények valóra nem válnak — meg kell maradnunk olyan viszonylag egyszerű és könnyen kezelhető mechanisztikus elképzelések mellett, melyek hozzásegítenek bennünket bizonyos jelenségek megértéséhez és szerencsés esetben még arra is alkalmasak, hogy óvatos extrapolációt tegyenek lehetővé a katalitikus jelenségek szűkebb területein.

* MTA Központi Kémiai Kutató Intézetek

Sebességi egyenlet

Az előbb, a kémiai reaktivitás magyarázásának nehézségeiről szólva megelégedtünk azzal, hogy felhívtuk a figyelmet azokra a problémákra, melyekkel a nemkatalitikus vegyész nap mint nap kénytelen szembe nézni, egy kémcsőben vagy lombikban végbemenő nem-katalitikus folyamat értelmezése során. S hogy a megismerés bonyodalmainak nem ez képviseli a felső határát, példaként a katalízissel foglalkozó vegyészre (és természetesen nemcsak rá) hivatkozhatunk, aki a katalitikus történésnek csupán viszonylag szűk körét képes nyomonkövetni, nevezetesen csak azokat, melyek a műszerek számára „hozzáférhető" fázisokban játszódnak le. Mindaz, ami a katalizátor felületén történik, többé-kevésbé rejtve marad előtte. Enélkül az információ nélkül pedig az esetek jelentős hányadában képtelen arra, hogy a folyamat megfigyelhető részleteiből érvényes következtetéseket vonjon le annak egészére. Mindez végső soron magára a katalizátorra, illetőleg arra a szerepre vezethető vissza, amit a katalizátor a katalitikus folyamatban betölt.

A katalízis hőskorából származó elméletek, melyek szerint egy katalitikus folyamat lejátszódásához „csak" a katalizátor „jelenléte" szükséges, nagyrészt elavultak. A kinetikával foglalkozó kutató legnagyobb sajnálatára az a korábbi felfogás is megdőlt, hogy a katalizátor „nem használódik el" a katalitikus folyamatban. Számos közvetlen és közvetett vizsgálat eredménye bizonyítja, hogy a katalizátor felületének fizikai és kémiai állapota a reakció folyamán állandóan változik és vele együtt a katalitikus aktivitás is. Ez az ún. öregedés vagy mérgeződés nem kevés bosszúságot okoz azoknak, akik a katalitikus folyamat kinetikájának felderítésére vállalkoznak.

A katalízis „titka" körüli sok bizonytalanság ellenére ma már rendelkezünk néhány olyan általános felismeréssel, melyek helyességében nincs okunk kételkedni. Így pl. nem kétséges, hogy a katalízis egyik lényeges mozzanata az a kölcsönhatás, mely a katalizátor erőterébe került reagáló anyag(ok) és a katalizátor felületi rácselemei között létrejön. A tulajdonképpeni katalitikus reakciót sorrendben *ennek* a lépésnek kell megelőznie, amit a kölcsönhatás erősségétől függően fizikai adszorpciónak (az adszorpciós hő —10 kcal/mól alatt) vagy kemiszorpciónak (a kemiszorpciós hő —10 kcal/mól felett) nevezünk. Csaknem bizonyos, hogy a fizikai

adszorpcióra jellemző, abszolút értékben maximálisan kb. 10 kcal/mól kölcsönhatási energia (adszorpciós hő) elégtelen ahhoz, hogy a szorpciós lépést kémiai folyamat követhesse. Ehhez abszolút értékben 10—30 kcal/mól-os adszorpciós hő szükséges, ami kémiai erők közreműködését tételezi fel. A szelektíven, egy adott reakció lejátszódását elősegítő katalizátor szerepe tehát már a tulajdonképpeni reakciólépést megelőző szorpciós folyamatnál kezdődik.

Egy másik érdekes tapasztalat, hogy a *katalitikus reakció lejátszódásának körülményei között* a katalizátor felületi borítottsága viszonylag kicsiny (kb. $\Theta = 0{,}01$—$0{,}05$). Nagy kemiszorpciós felületi borítottság ($\Theta > 0{,}5$) akkor alakul ki, ha a kiindulási anyag(ok) vagy a termék(ek) és a katalizátor között túl erős a kölcsönhatás. Ilyenkor a reakció komponensei a katalizátor felületi aktív helyeit, vagy zónáit tartósan blokkolják és ezzel alkalmatlanná teszik szerepének betöltésére. Ha viszont a kemiszorpciós kölcsönhatás túl kicsiny, a kérdéses komponensre vonatkozó stacionárius felületi koncentráció és vele együtt a reakció sebessége is rendkívül lecsökken. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az aktív katalizátor felületén a specifikus kémiai erők hatására valamiféle köztitermeknek, átmeneti komplexnek kell képződnie, aminek, a folytonos elbomlás és újrakeletkezés körülményei között, ahhoz, hogy kellően nagy reakciósebességek jöhessenek létre, a felületen zérustól eltérő koncentrációban kell jelen lennie. Ez az átmeneti komplex azonban — amennyiben jelenlegi ismereteink alapján egyáltalán indokolt lehet ezt kijelenteni — energiatartalmában bizonyosan, de feltehetően szerkezetében is különbözik ugyanennek az anyagnak kemiszorbeált állapotban jelenlevő formájától. Ezt az energetikai eltérést a reakciósebességi egyenletek egy, az aktiválási energiát tartalmazó Boltzmann-faktorral veszik tekintetbe a folyamat sebességi állandójában. A szerkezeti eltérésre jellemző ún. aktiválási entrópia a sebességi állandó preexponenciális tényezőjében jelenik meg.

Az eddig elmondottak alapján módunk van arra, hogy megadjuk a katalízis egy lehetséges definícióját: „adott kémiai folyamatot kontakt katalitikusnak tekintünk, ha lejátszódásához elengedhetetlenül szükséges, hogy a reakciópartnereknek legalább egyike kémiai kölcsönhatásba lépjen egy másik anyaggal, a katalizátorral és a keletkező közbenső termék stacionárius felületi koncentrációja a katalitikus folyamat tartama alatt zérustól különböző értékű". Például, ha X anyag katalizálja az $A+B \rightleftarrows AB$ átalakulást, akkor az alábbi

$$A+X \rightleftarrows AX,$$
$$B+AX \rightleftarrows AB+X,$$

vagy

$$A+X \rightleftarrows AX,$$
$$B+X \rightleftarrows BX,$$
$$AX+BX \rightleftarrows ABX_2,$$
$$ABX_2 \rightleftarrows AB+2X,$$

(ahol AX, BX stb.: a felületen kemiszorbeált A, ill. B anyag szimbóluma);

esetleg a részleteket illetően ezektől eltérő, de az alapelvet változatlanul hagyó egyéb reakcióutakat kell figyelembe venni a folyamat tényleges lejátszódásakor.

Ha tehát a kvantumkémikus az $A+B \rightleftarrows AB$ átalakulást n-test problémaként kénytelen kezelni, úgy a fenti reakció — katalitikus változatában — legalább $(2n+1)$-test problémát jelent. Azon túl, hogy a fenti séma eléggé világosan tükrözi azokat a nehézségeket, melyekkel a kvantumkémikus találná magát szemben, ha a kölcsönhatásra mérvadó potenciálfelületek számítás útján történő meghatározására vállalkozna (de hadd tegyük mindjárt hozzá: egyelőre nem vállalkozik, hiszen a kvantumkémia a felületi állapotok számításában most teszi az első tapogatódzó kísérleteket) a séma arra is alkalmas, hogy kissé jobban megvilágítsa azt a korábbi kijelentésünket, miszerint a kinetikai vizsgálatot végző személy sokszor, akarva, nem akarva többre kénytelen vállalkozni, mint aminek megoldására objektív lehetősége van. Ezzel kapcsolatban a szorpciós fázisban jelenlevő AX, BX stb. szimbólumokkal jelölt anyagféleségeket kell kissé részletesebben szemügyre vennünk; annál is inkább, minthogy a katalízisben rendkívül fontos szerepet töltenek be.

Ahhoz azonban, hogy ezt viszonylag kevés számolás árán megtehessük, az eddigieknél is egyszerűbb reakciót kell választanunk. Tekintsük az

$$A \rightleftarrows B$$

katalitikus átalakulást és az előbb tárgyalt esetekhez hasonlóan tételezzük fel, hogy a reakció az alábbi elemi lépésekben megy végbe:

1. A anyag szorpciója:

$$A+X \underset{\overleftarrow{k}_A}{\overset{\vec{k}_A}{\rightleftharpoons}} (A)_a \qquad (1)$$

2. A tulajdonképpeni katalitikus reakció a szorpciós fázisban:

$$(A)_a \underset{\overleftarrow{k}}{\overset{\vec{k}}{\rightleftharpoons}} (B)_a \qquad (2)$$

3. A szorbeált B termék deszorpciója és a katalizátor X aktív helyének újraképződése:

$$(B)_a \underset{\overleftarrow{k}_B}{\overset{\vec{k}_B}{\rightleftharpoons}} B+X \qquad (3)$$

Az egyes részfolyamatok sebessége:

$$1.\ W_1 = W_A = F(\vec{k}_A p_A [X] - \overleftarrow{k}_A [A]_a) \qquad (4)$$

$$2.\ W_2 = W = F(\vec{k} [A]_a - \overleftarrow{k} [B]_a) \qquad (5)$$

$$3.\ W_3 = -W_B = F(\vec{k}_B [B]_a - \vec{k}_B p_B [X]). \qquad (6)$$

Az egyenletekben a W_I—k: a megfelelő *folyamatsebességek*, azaz W_A és

W_B az A és B anyag szorpciósebessége*,

* $W_B > 0$ esetben az *ad*szorpció, $W_B < 0$ esetben a *de*szorpció a domináló. Hasonlóan: ha $W > 0$ A alakul át B-vé, $W < 0$ esetben megfordítva.

W a reakció sebessége, továbbá
F a katalizátor felülete,

a $\vec{k}_I$—$\overleftarrow{k}$: a megfelelő sebességi állandók, végül a $[\,..]$, ill. $[\,..]_a$ szimbólumok: az egyes reakciópartnerek felületi koncentrációit jelentik alkalmasan választott mértékegységekben.

Zárt rendszerben a felületi aktív helyek mindenkori koncentrációjára és az A anyagra még további két megmaradási egyenlet írható fel:

$$4.\ [X_0]=[X]+[A]_a+[B]_a, \tag{7}$$

illetőleg

$$(dn_X/dt)=-(dn_A/dt)_a-(dn_B/dt)_a, \tag{8}$$

ahol $[X_0]$ a felületi üres helyek koncentrációja $t=0$ időpontban,
az n_I—k mólszámok, az „a" és „g" indexek pedig a szorpciós-, illetőleg a gázfázisra utalnak.

$$5.\ [A_0]_g=[A]_g+[A]_a+[B]_a+[B]_g, \tag{9}$$

illetőleg

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_g+\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_a+\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_a+\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_g=0 \tag{10}$$

ahol $[A_0]_g$ az A anyag mennyisége (alkalmas mértékegységben) $t=0$ időben.

A, B és X móljainak megváltozását az egyes fázisokban a (4)—(10)-ből következő alábbi egyenletek adják meg:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_a=W_A-W \tag{11}$$

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_a=W_B+W \tag{12}$$

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_g=-W_A \tag{13}$$

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_g=-W_B \tag{14}$$

$$\left(\frac{dn_X}{dt}\right)=-W_A-W_B \tag{15}$$

Feltéve, hogy a kezdeti feltételek adottak, továbbá (4)—(6)-ban az egyes előforduló sebességi állandók ismertek, a feladat matematikailag egyértelműen meghatározott, az öt ismeretlen függvény: $[n_A(t)]_a$, $[n_B(t)]_a$, $[n_A(t)]_g$, $[n_B(t)]_g$ és $[n_X(t)]$ számítható. (Minthogy az egyenletek nemlineárisak, a számítás analitikusan esetleg nem végezhető el, a numerikus számítás azonban semmi nehézségbe nem ütközik.)

Csakhogy a kutató soha nem *így* néz szembe a feladattal. Szerencsés esetben eljut annak a felismeréséhez, hogy

a) a folyamat $A \rightleftarrows B$ típusú, katalitikus reakció;

b) megkonstruálja a reakció elemi lépéseire felírt (1)—(3) (esetleg valamilyen más) sémát;

c) kísérletei alapján ellenőrzi a séma helyességét; ehhez a folyamatról mindazt az információt igyekszik megszerezni, ami kinetikus mérés útján egyáltalán rendelkezésre állhat.

Tegyük fel, hogy a *c)* alatt leírtak szellemében (pl. gázkromatográfiás módszerrel; adott időközönként mintát véve a rendszerből) méri $p_A(t)$-t ($p_A(t)\sim[n_A(t)]_g$), $p_B(t)$-t ($p_B(t)\sim[n_B(t)]_g$), esetleg ellenőrzésként — minthogy ez nem szolgáltat független információt — a P össznyomást: $P=p_A+p_B\sim\Sigma[n_I(t)]_g$, (feltéve, hogy rendszere inert gázt nem tartalmaz). Ily módon az előbbi (13) és (14) egyenletből W_A és W_B rendelkezésére áll. Ebből a két adatból (15) szerint (dn_X/dt) is számítható. Ezzel azonban lehetőségei gyakorlatilag ki is merültek. A legfontosabb adat: a W reakciósebesség, és ezt felhasználva $(dn_A/dt)_a$ és $(dn_B/dt)_a$ számítására további feltevések nélkül nincs lehetősége.

Ez a rendkívül leegyszerűsített példa is jó arra, hogy rávilágítson a *kinetikai* vizsgálatok egyik súlyos problémájára, nevezetesen arra, hogy a mérési eredmények értelmezését a reakció lejátszódására vonatkozó á priori feltevéseknek kell megelőzniök, melyek igazolására szigorú értelemben véve csak akkor van lehetőség, ha az összes fázisban, így az abszorpciós fázisban is, rendelkezésre állnak a mérvadó koncentrációk. (Egyebek között ez a felismerés indokolja azokat az újszerű kísérleti törekvéseket, melyek a szorpció reakció közbeni mérését tűzik ki célul. Ez sem jelent azonban végleges megoldást, minthogy az eddig ismert módszerekkel csupán az *együttes szorpció* meghatározására van mód, aminek ismerete a feladat megoldásához nem mindig elégséges.)

Az előbbi dilemma feloldására azoknak az *elvi* egyszerűsítési lehetőségeknek a számbavétele igérkezik leggyümölcsözőbbnek, melyek megroppantják az ismeretlenségnek ezt a hallatlanul masszív épületét, ily módon nyújtva betekintést a katalitikus kémiai folyamat lejátszódásának részleteibe. A sokféle és esetenként alapos előzetes megfontolást érdemlő egyszerűsítési lehetőség közül kiemelendő az a homogén gyökkémiai folyamatokban régóta polgárjogot nyert egyszerűsítés, amit Bodenstein-elv néven ismerünk. Ez lényegében azt modja ki, hogy a reakció folyamán állandóan keletkező és továbbreagáló, egyébként is kis koncentrációban jelenlevő közbenső termék koncentrációja időben jó közelítésben állandónak tekinthető. Az előbbi katalitikus reakcióra lefordítva ez azt jelenti, hogy bizonyos esetekben jogos lehet a

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_a=W_A-W\approx 0 \tag{16}$$

illetőleg:

$$\left(\frac{dn_B}{dt}\right)_a=W_B+W\approx 0 \tag{17}$$

feltétellel élni, ami valóban a megoldás lehetőségét rejti magában, hiszen így:

$$W_A=-W_B\approx W \tag{18}$$

és $[n_A]_a\approx$ konst. és $[n_B]_a\approx$ konst.

Jóllehet ez az eljárás csaknem általánosan bevezetésre került a kinetikában, nem mulaszthatjuk el, hogy alkalmazásának néhány problémájára, ha vázlatosan is, rá ne mutassunk. Ami az aktív közbenső termékekkel kapcsolatos *mennyiségi* szempontokat illeti, azokkal esetenként egyet lehet érteni, hisz egy konkrét katalitikus folyamatban az esetek jelentős százalékában valóban igen kis (a kiindulási anyag mennyiségének néhány százalékát kitevő) anyagmennyiségek szorbeálódnak, tehát

ennek elhanyagolása a *mérlegegyenletekben* aligha okoz számottevő hibát. (Ha a szorpció észrevehető mértékű, azaz ha meghaladja a mérési pontosság hibahatárait, az előbbi megállapítás természetesen többé nem helytálló.) Ennél súlyosabb megítélés alá esik, hogy a katalizátor teljes felületére vonatkoztatott $\Theta = 0{,}01$—$0{,}05$ borítottság a folyamat tényleges katalizátorának szerepét betöltő X-szel jelölt aktív centrumok számával összemérhető anyagmennyiséget képviselhet, tehát az aktív centrumokra vonatkoztatott relatív borítottság esetleg közel egységnyi: $\Theta_r \approx 1$. Márpedig a reakció sebessége és szelektivitása szempontjából döntő fontosságú lehet, hogy ez a mennyiségében nem számottevő anyag milyen *minőségű*. Hogy egy egészen szélsőséges példát említsünk: ha a szorbeált anyag éppen valamilyen, a katalizátor aktív centrumait tartósan blokkoló katalizátorméreg (ami egyébként esetleg csak mérhetetlenül csekély mennyiségben van jelen) az eredmény: a reakció megszűnése, ami mindennél egyértelműbben bizonyítja, hogy a Bodenstein-elv alkalmazásánál a *minőségi szempontok* sokszor fontosabbak, mint a mennyiségiek.

Sebességmeghatározó lépés

Az előbbi, részletesen ismertetett egyszerű reakcióséma arra is alkalmas lesz, hogy egy, a kinetikai irodalomban eléggé mostohán kezelt fogalmat, a katalitikus reakció sebességmeghatározó lépésének kérdését tisztázzuk.

Az (1)—(3) konszekutív lépéseket a hozzájuk tartozó sebességszimbólumokkal jelölve:

$$\vec{W}_A - \overleftarrow{W}_A \rightleftarrows \vec{W} - \overleftarrow{W} \rightleftarrows \vec{W}_B - \overleftarrow{W}_B \leftrightarrow W_A \rightleftarrows W \rightleftarrows W'_B \tag{19}$$

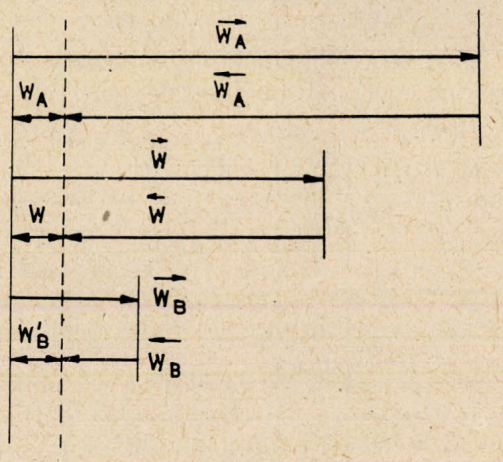
ahol $\leftrightarrow$ szimbólum: a rész- és eredősebességek egymáshozrendeltségét kívánja kifejezésre juttatni, a $\overleftrightarrows{W}_I$: részsebességek jelentése pedig a (4)—(6) egyenletekből következik (pl. az A komponens *ad*szorpciójának sebessége: $\vec{W}_A = Fk_A p_A[X]$, ugyanígy $W'_B = F(\vec{k}_B[B]_a - \overleftarrow{k}_B p_B[X])$ a B komponens eredő szorpciósebessége*.) Látható, hogy az előbbi folyamatok kapcsoltak, amin azt értjük, hogy az egyik lejátszódásának az előző folyamat végbemenetele a feltétele. Az előző bekezdésben megmutattuk, hogy ha a szorpciós fázisban az egyes komponensek felhalmozódnak, vagy mennyiségük csökken, az egyes (11)—(15) szerinti $(dn_I/dt)_j$ sebességek, különösen a reakció kezdeti stádiumában, számottevően eltérnek egymástól. Eme felfutási periódust leszámítva a Bodenstein-elv alkalmazása jogosult lehet — és amint azt korábban már megmutattuk — ez azzal a következménnyel jár, hogy

$$W_A \approx W \approx W'_B \tag{20}$$

Más szavakkal: az A komponens szorpciójának, reakciójának és a B komponens deszorpciójának eredő sebessége ilyen stacionárius körülmények között *gyakorlatilag azonossá* válik. Helytelen és értelmetlen tehát „leglassúbb folyamatról" beszélni, hiszen a sorbakapcsolt folyamatok sebessége akkumuláció hiányában nem különbözhet egymástól. A kinetikában sebességmeghatározó lépésen hallgatólagosan mindig az egyirányú, leglassúbb *elemi* lépés sebességét értik, amint ez alábbi okfejtésünkből is kitűnik. Mielőtt azonban tovább mennénk, meg kell vizsgálnunk, hogy a gyakorlatban előforduló kísérleti körülmények között a (20) feltételek egyáltalán teljesülhetnek-e?

Bizonyos reaktortípusoknál (pl. stacionárius visszakeveredés nélküli reaktornál) valódi stacionárius állapot állhat be, így az előző (20) egyenletben szigorú egyenlőség írható; másoknál (pl. zárt reaktoroknál) ahol legjobb esetben is csak kvázistacionaritásról lehet szó, a (20) szerinti sebességek csak közelítőleg egyezhetnek meg, ez azonban további meggondolásainkat nem érinti. Ilyenkor ki kell várni azt az időt, amíg a reakció felfutása tart ([20] ebben az időintervallumban egyáltalán nem teljesül) és a matematikai elemzést csak az ezután nyert adatokkal szabad végezni.

Vizsgáljuk most meg, mit is kell pontosan értenünk azon, hogy pl. a B termék deszorpciója a folyamat sebességmeghatározó lépése?

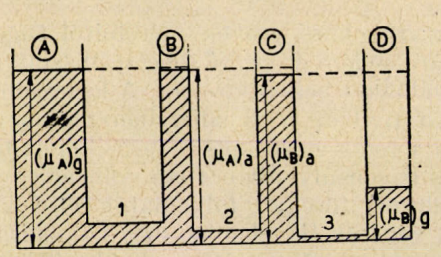


1. ábra Az $A \rightleftarrows B$ katalitikus átalakulása részfolyamatainak elemi és eredő sebességei

Ha az egyes lépések sebességét az 1. ábrán látható módon tüntetjük fel, világosan kitűnik, hogy jóllehet az egyes lépések *eredő sebességei* stacionárius állapotban azonosak, ugyanez magukra az elemi egyirányú lépésekre nem mondható el. Így pl. az A komponens ad- és deszorpciójának sebessége: $\vec{W}_A$ és $\overleftarrow{W}_A$ többszöröse a B komponens egyirányú adszorpciósebességének, $\vec{W}_B$-nek, így mint-hogy $\vec{W}_A / \overleftarrow{W}_A \approx 1$, jogos azt feltételezni, hogy a szorbeált A komponens *gyakorlatilag egyensúlyban van* a gázfázisbeli A komponenssel. A most tárgyalt konkrét esetben ugyanez mondható el magáról a W kémiai reakcióról is. Az eredő sebességeket tehát értelmetlen egymással összehasonlítani, erre a célra kizárólag az egyirányú elemi sebességek felelnek meg.

Azt látjuk tehát, hogy a vizsgált esetben, azt a bruttó folyamatot kivéve, melyben az elemi meghatározó lépés előfordul, az összes többi eredő fo-

* W'_B W_B-től csupán előjelében különbözik; $W'_B > 0$ esetben tehát eredő *de*szorpció következik be.



2. ábra. Az $A+X \rightleftharpoons AX \rightleftharpoons BX \rightleftharpoons B+X$ katalitikus folya-mat egyszerűsített hidrodinamikai modellje

lyamat egyensúlyra vagy kvázi-egyensúlyra vezet; más szavakkal: az ezekhez rendelhető szabadenergia- (V=konst.) vagy szabadentalpiaváltozás (P=konst.) gyakorlatilag zérus (a kiválasztott komponens kémiai potenciálja az egyes fázisokban, vagy különböző komponenseké az azonos fázisban gyakorlatilag azonos), így a reakciót kísérő szabadentalpiaváltozás csaknem teljes egészében a sebességmeghatározó lépésre esik.

Nagyon szemléletesen tükrözi ezt a helyzetet a vizsgált folyamatnak megfelelő 2. ábrán látható hidrodinamikai modell. A különböző átmérőjű (**1**, **2** és **3**) csövekkel összekötött víztároló edények szimbolizálják az egyes komponensek állapotát. [A bal oldali első A tartály pl. az A anyag gázfázisbeli állapotára vonatkozik; a vízszint magassága a csőben arányos A anyag gázfázisbeli kémiai potenciáljával, $(\mu_A)_g$-vel.] $t=0$-ban az **A** edényt vízzel töltve fel, az **1** viszonylag nagy keresztmetszetű csövön **A** és **B** között a szint viszonylag gyorsan, és csaknem teljesen kiegyenlítődik, egyezésben azzal, hogy a $\vec{W}_A$ és $\overleftarrow{W}_A$ sebességek nagyok. Mivel feltevés szerint **3** a legszűkebb keresztmetszet, a **D** tartály (B anyag a gázfázisban) csak lassan fog feltelni. Míg tehát $(\mu_A)_g \approx (\mu_A)_a \approx (\mu_B)_a$, addig $(\mu_B)_a \neq (\mu_B)_g$. Ha tehát sikerül megállapítani, hogy hol következik be a legnagyobb ugrás a kémiai potenciálban, egyben a sebességmeghatározó elemi lépést is lokalizálni lehet. Minthogy $(\mu_I - \mu_I^\circ \sim \ln a_I)_j$ — ahol μ_I°: az I-edik anyag kémiai potenciálja valamilyen alkalmas sztandard állapotban, a_I: ugyanezen anyag aktivitása — 1. és 2. ábra összehasonlításából kiderül, hogy ha a $\vec{W}_B$ deszorpciósebesség kicsiny, ez B anyag *felhalmozódását* eredményezi a szorpciós fázisban [$(\mu_B)_a > (\mu_B)_g$, következésképp $(a_B)_a > (a_B)_g$]. Egyedül az 1. ábra alapján azonban nem lehetett volna eldönteni, hogy az eredő W'_B sebességnek melyik összetevője ($\vec{W}_B$ vagy $\overleftarrow{W}_B$) idézi elő a bruttó sebesség csökkenését. A 2. ábra azonban elárulja, hogy a „gátlást" $\vec{W}_B$ okozza.

Ha az elemi reakciólépések sebessége nem mind összemérhető, többnyire található egy olyan elemi lépés, melyet az *előbbi értelemben* sebességmeghatározónak tekinthetünk. Ilyen esetekben a kinetikai egyenletek tovább egyszerűsíthetők. Az előbbi példánál maradva, legyen $\vec{W}_B$ a reakció elemi sebességmeghatározó lépése, ekkor minthogy (20) szerint

$$W_A = \vec{W}_A - \overleftarrow{W}_A \approx W = \vec{W} - \overleftarrow{W} \approx W'_B = \vec{W}_B - \overleftarrow{W}_B \tag{21}$$

azaz

$$\frac{\vec{W}_B - \overleftarrow{W}_B}{\vec{W} - \overleftarrow{W}} \approx 1;$$

amiből

$$\left(\frac{1 - \overleftarrow{W}_B/\vec{W}_B}{1 - \overleftarrow{W}/\vec{W}}\right) \approx \vec{W}/\vec{W}_B \gg 1 \tag{22}$$

Hasonló módon

$$\left(\frac{1 - \overleftarrow{W}_B/\vec{W}_B}{1 - \overleftarrow{W}_A/\vec{W}_A}\right) \approx \vec{W}_A/\vec{W}_B \gg 1 \tag{23}$$

[(22) és (23) jobb oldalának értelmezéséhez v.ö. az 1. ábrával kapcsolatban mondottakat.]

(22) és (23) csak akkor teljesülhet, ha

$$\vec{W} \approx \overleftarrow{W} \quad \text{és} \quad \vec{W}_A \approx \overleftarrow{W}_A \qquad (24)-(25)$$

Részletesen kiírva:

(24)-ből: $K[A]_a \approx [B]_a$,

(25)-ből: $K_A p_A [X] \approx [A]_a$,

ahol

$$K = \vec{k}/\overleftarrow{k} \quad \text{és} \quad K_A = \vec{k}_A/\overleftarrow{k}_A$$

a reakció, illetőleg az A komponens adszorpciós egyensúlyi állandói.

$[B]_a$-t is $[X]$-szel fejezve ki:

$$[B]_a \approx K_A K p_A [X].$$

Hasonlóan, az üres helyek koncentrációjára (7)-ből kapjuk:

$$[X_0] = [X] + [A]_a + [B]_a = [X]\{1 + [1+K]K_A p_A\}.$$

Végül is, (6) és (20)-ból, a katalitikus folyamat sebessége az előbbi egyszerűsítések után:

$$W \approx -W_B = W'_B = F\vec{k}_B([B]_a - K_B[X]) \approx$$

$$\approx F[X_0]\vec{k}_B K_A K \frac{p_A - p_B K_B/K_A K}{\{1+[1+K]K_A p_A\}} \tag{26}$$

ahol $K_B = \overleftarrow{k}_B/\vec{k}_B$ a B komponens adszorpciós egyensúlyi állandója*.

[Az előbbihez hasonló gondolatmenettel a sebességmeghatározó elemi lépés másik öt lehetséges esetére is könnyen levezethetők a kinetikus egyenletek. Mivel azonban az az eset is (26)-tal megegyező alakú sebességi egyenletre vezet, amikor a B komponens *ad*szorpciója a sebességmeghatározó lépés, a hat különböző eset végeredményben csak három sebességi egyenletet szolgáltat !]

A K_A, K_B és K egyensúlyi állandók (nagyságrendjének) ismeretében (26) tovább egyszerűsíthető, ehhez azonban ismét a reakció közben szorbeált anyagmennyiségek és az adszorpció erősségének ismeretére van szükség.

A korszerű kinetikai kutatás újabb irányai

A következőkben néhány olyan eljárást kívánunk ismertetni, melyek az eddig nyitvahagyott kérdésekre igyekeznek választ adni, kijelölve egyben azokat az újabb irányokat is, melyek felé a korszerű kinetikai kutatás tart.

* Ezúttal $\overleftarrow{k}_B$ az elemi *ad*szorpciós lépés sebességi állandója!

A reakció közbenső termékei kémiai potenciáljának becslése

A 2. ábra szerint a sebességmeghatározó lépés kiválasztásának egyik lehetőségét a katalitikus reakció közbenső termékei kémiai potenciáljának meghatározása, ill. becslése szolgáltatja.

NH_3 katalitikus bomlását $\left(NH_3 \rightleftarrows \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2\right)$ vizsgálva *Tamaru* [1] azt találta, hogy a volfram-katalizátor felületén reakció közben kemiszorbeált N_2 többszöröse volt az egymolekulás borítást eredményező mennyiségnek. Ez a kísérleti tapasztalat (mivel a reakció hőmérsékletén többmolekulás fizikailag adszorbeált réteg képződése lehetetlen) arra mutat, hogy a volfram felületén a reakció folyamán volfram-nitrid keletkezik, ami már csak azért is meglepő, mert *molekuláris nitrogénnek* közvetlenül a gázfázisból történő kemiszorpciójakor ilyen jelenséget nem tapasztaltak. *Tamaru* szerint ez azzal hozható kapcsolatba, hogy az ammónia bomlásakor keletkező kemiszorbeált nitrogén kémiai potenciálja nagyobb a gázfázisbeli nitrogénénél, következésképp a kémiai potenciál ugrása — az előzőekben tárgyalt általános esethez hasonlóan — a $[N]_a \rightarrow [N]_g$ lépéssel függ össze. Eszerint az ammóniabomlás sebességmeghatározó lépése a volframon kemiszorbeált nitrogén deszorpciója.

Nyomjelzéses technika felhasználása katalízisben

A 2. ábráról elmondottak értelmében a kváziegyensúlyi lépések gyors „anyagforgalmat" jelentenek a különböző fázisok, vagy azonos fázis esetén: a reakció különböző résztvevői között. Ha elvégeznénk azt a gondolatkísérletet, hogy valamilyen vízben oldott festéket öntünk pl. a **B** tartályba, azt tapasztalnánk, hogy a festék — aránylag gyorsan — az **A** és **C** tartályban is megjelenik, **D** tartály azonban csak hosszabb idő után színeződnék el. A kinetikai kutatásban a radioaktívvá tett (jelzett) reakciókomponensek töltik be a „festék" szerepét.

Az ilyen nyomjelzéses technika épp ott nyújtja a legtöbb segítséget, ahol arra a legnagyobb szükség van: lehetővé teszi, hogy a lehetséges reakcióutak kiválasztását — részben legalábbis — az intuíciónál szilárdabb alapokra helyezzük. Az eljárás teljesítőképességét *Neiman* [2] számos példával és igen nagy meggyőző erővel bizonyította.

Bond [3] és *Schuit* [4] a nyomjelzéses technikát sikerrel alkalmazta a kemiszorpciós kutatásban is. Igazolni tudták például, hogy a Pt és Ni katalizátoron kemiszorbeált hidrogén egy része gyorsan cserélődik a gázfázisbeli hidrogénnel, egy másik része viszont ilyen cserére nem képes. Így sikerült bizonyítani, hogy a Pt és Ni felületén a H_2 kemiszorpciója eltérő aktivitású szorpciós centrumon megy végbe (heterogén kemiszorbeáló felület).

Tranzienciák vizsgálata

Sokat igérőnek látszik egy másik kísérleti eljárás a 2. ábrán közölt „víztároló edényeket összekötő csövek méreteinek meghatározására". Ha pl. az **A** tartályból hirtelen eltávolítjuk a víz egy részét, az összekötő csövek méreteitől függően az egyes tárolóedények eltérő sebességű szintváltozással reagálnak a beavatkozásra. A leglassúbb szintváltozást nyilván a **D** edényben fogjuk észlelni.

Ha a rendszer a „megzavarás" előtt termodinamikai egyensúlyi állapotban volt, az egyensúlyt visszaállítani törekvő folyamatok első kinetikai renddel vehetők figyelembe, még akkor is, ha eredetileg ettől eltérő rendjük volt. (Az eljárás oldatkinetikai változatát „temperature jump", „pressure jump" stb. néven ismerik.) Ha a rendszer a beavatkozás pillanatában egyensúlyon kívüli állapotban volt, a kapott eredmények egzakt értelmezése általában körülményes, kvalitatív tájékozódásra azonban hosszadalmas számítások nélkül is alkalmas.

Amint a hidrodinamikai modell példáján is láttuk, a beavatkozás többnyire egy-egy kiválasztott komponens koncentrációjának ugrásszerű megnövekedését és az okozott tranziencia kísérleti megfigyelését jelenti. Hőmérsékletugrások megvalósítása kontakt-katalitikus rendszerek esetében aránytalanul nehezebb feladatot jelent, mint az oldatkinetikában.

Egyéb kísérleti módszerek

Mars [5] és *Scholten* [6] bonyolult adszorpciós készüléket szerkesztett az NH_3 szintézis kísérleti körülményei között kemiszorbeált N_2 mennyiségének mérésére. A készülék leglényegesebb eleme egy érzékeny, rugós adszorpciós mérleg (részleteket l. az idézett irodalomban). A berendezés természetszerűleg csupán a $[N]_a + [H]_a$ együttes szorpció mérésére alkalmas. Feltéve, hogy reakció közben $[H]_a$ nem nagyobb, mint a N_2 távollétében mérhető érték, a H_2 kis atomsúlya miatt ily módon elég jó becslést lehetett kapni $[N]_a$-ra. A mennyiségi és minőségi szempontokkal kapcsolatban korábban mondottak természetesen erre az esetre is vonatkoznak.

Lényegében egy, a korszerű kinetikus vizsgálatokban is felhasználthoz hasonló zárt rendszer [7] a kemiszorpció mérésére is alkalmas, feltéve, hogy a hőmérsékletet elég alacsonyan tartjuk ahhoz hogy a kémiai reakció sebessége elég kicsiny legyen, a katalizátorbemérés pedig elég nagy ahhoz, hogy mérhető effektusokat kapjunk. A gáztér homogén koncentrációeloszlásáról nagyteljesítményű (≈2 l/min) cirkulációs szivattyú gondoskodik. Az adszorbeált mennyiséget* anyagmérleg számításokból lehet megkapni tetszőleges, tehát a kemiszorpciós egyensúly beálltát megelőző időpontokra is.

Egy másik reményt keltő eljárás a gázkromatográfiás technika felhasználása szorbeált mennyiségek és reakciósebesség egyidejű mérésére. Az elv az, hogy a reakció résztvevőit a reakció hőmérsékletén tartott kromatográfiás oszlopon vezetik át (az eljárás elvben a kromatográfia eluciós és frontális változatában is megvalósítható) és mérik az egyes komponensek retenciós idejét és az áttörési csúcs, ill. frontalakokat. Az így kapott adatok feldolgozása általában elég körülményes számításo-

* A reakció szempontjából mérvadó kemiszorpció vagy ezzel egyezik meg, vagy ennél kisebb.

kat igényel, sőt a kromatográfiás oszlopban végbemenő folyamatok egy részénél értelmezési nehézségek is előállhatnak; így bármennyire is érdekes lenne néhány alapelv részletesebb ismertetése, erről e cikk keretei között le kell mondanunk.

Az itt vázlatosan ismertetett „dinamikus" módszerek azok az újabb „eszközök", melyeket a kinetikával foglalkozó kutató a katalitikus reakció mechanizmusának felderítésére napjainkban egyre gyakrabban igénybe vesz. Ezt a fegyvertárat már több éve vagy évtizede a katalízisben is spektroszkópiai (EPR, MMR, ultraibolya, infravörös), mikroszkópos (téremissziós-, ionemissziós mikroszkópia) elektronmikroszkópia, röntgenográfiai, elektromos, mágneses, stb. eljárások és vizsgálatok egészítik ki.

Hogy stílusosak maradjunk, dolgozatunkat azzal a kijelentéssel zárjuk, hogy a katalízis „titka" voltaképpen az a felismerés, hogy ilyen titok nincs, mint ahogyan nincs lényegbevágó különbség a katalitikus és a nemkatalitikus reakcióképesség között sem. Ha a kémia különböző diszciplináit (szervetlen kémiát, biokémiát, kvantumkémiát stb., stb.) vertikális oszlopokkal ábrázoljuk, *P. B. Weisz* nyomán a katalízist ezen oszlopok együtteséből kivágott horizontális metszethez hasonlíthatjuk, ami a kémia valamennyi résztudományából tartalmaz valamit.

IRODALOM

[1] *Tamaru, K.:* Trans. Faraday Society, *57*, 1410 (1961).
[2] *Neiman, L.:* Izv. Akad. Nauk. Otdel. Khim. Nauk, 789 (1955).
[3] *Bond, G. C.:* Phys. Chem., *60*, 702 (1956).
[4] *Schuit, G. C. A.:* Advan. Catalysis, *10*, 242 (1958).
[5] *Mars, P.—Scholten, J. J. F.—Zwietering, P.:* The Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1960.
[6] *Scholten, J. J. F.:* Chemisorption of nitrogen on iron catalysts in connection with ammonia synthesis. Doktori értekezés, Delft, 1959.
[7] *Kalló, D.—Schay, G.:* Acta Chim. Hung. *39*, 183—212 (1963).

РЕЗЮМЕ

На примере такой простой гетерогенной каталитической реакции как

$$[A]_{\text{газ}} + X \rightleftharpoons [A]_{\text{абс.}} \rightleftharpoons [B]_{\text{абс.}} \rightleftharpoons [B]_{\text{газ}} + X$$

автор рассматривает те трудности, с которыми сталкиваемся при попытке формирования правильной кинетической картины процесса. В настоящее время новая техника эксперимента в области катализа, предназначенная для определения природы и количества частиц, участвующих в процессе хемосорбции, в условиях реакции становится важным средством исследований. С помощью полученных данных могут быть проверены, а часто и отброшены, многие произвольные допущения и упрощения, распространенные в кинетике. В настоящей статье приводится краткий обзор этих экспериментальных методов.

SUMMARY

The difficulties which hinder the establishment of a correct kinetic picture of a process are shown by the example of the following simple catalytic reaction:

$$[A]_{\text{gas}} + X = [A]_{\text{ads}} \rightleftharpoons [B]_{\text{ads}} = [B]_{\text{gas}} + X$$

The experimental techniques having spread recently and aiming at the determination of the nature and amount of the reaction partners chemisorbed under the conditions of reaction by direct or indirect metods have become important tools in research work. Possessing the above mentioned experimental results, the arbitrary assumptions so frequently used at present are no more necessary.

The paper gives a brief survey of these promising experimental techniques.

A Városligetben, a Budapesti Nemzetközi Vásár területén

1967. SZEPTEMBER 1—24-IG

„SZOVJET TUDOMÁNY ÉS TECHNIKA 50 ÉVE"

jubileumi kiállítás nyílik

Nyitvatartási idő: minden nap 10—20 óráig

A kiállítást hétfőtől-péntekig, délelőtt 10—14 óra között, csak a szakmai közönség látogathatja.

Részletes vásár katalógus, a kiállított tárgyak leírásával: 5,— Ft

Jegyek igényelhetők: az MTESZ tagegyesületeinél, Vidéken: az MTESZ területi szervezeteinél.

Belépőjegy ára: 2,— Ft

A kontakt-katalitikus reaktorok fejlődése

BAKOS MIKLÓS*

A rohamosan fejlődő kémiai ipar mind több kontakt-katalitikus eljárást alkalmaz. E mellett az ipar fejlődésével együtt jár az a törekvés is, hogy mind nagyobb termelő kapacitású berendezéseket tervezzenek és állítsanak üzembe. Ez a fejlődés és ezek a törekvések nagy lendületet adtak a kontakt-katalitikus reaktorok fejlesztésére irányuló munkáknak is. Erről a fejlődésről kívánunk beszámolni e tanulmányunkban. A kémiai reaktorok elméletének és a reaktortechnikának mint egésznek a fejlődéséről más alkalommal számolok be.

A kontakt-katalitikus reaktorok technológiai méretezésének fejlődése

Korábbi közleményünkben [1] néhány évvel ezelőtt már említettük, hogy az elektronikus számítógépek általános elterjedésével egyidejűleg kezdtek kifejlődni és elterjedni a reaktorok optimalizálására vonatkozó számítások is. Ezzel egyidejűleg természetesen fejlődtek a reaktorok technológiai méretezésének módszerei is.

Most két korszerű módszert ismertetünk, amelyek a gyakorlatban is jól beváltak, és amelyeket pl. a Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G. és az amsterdami Koninklijke Shell Laboratorium szakemberei rendszeresen használnak a nagyüzemi kontakt-katalitikus eljárások, mint pl. ammóniaszintézis, metanolszintézis, CO vízgőzös konvertálása stb. reaktorainak számítására és optimalizálására.

A vegyészmérnöki tudomány olyan problémáinak a matematikai megfogalmazásához és megoldásához, mint amilyen pl. a leggazdaságosabb eljárás kiválasztása, vagy valamely eljárás nagyobb méretben történő megvalósítása, vagy a berendezések optimális működési körülményeinek kiszámítása és az üzemek optimális vezérlése, szükséges a célmennyiségek és az üzemeltetési változók közötti összefüggések kvantitatív ismerete. A megfelelő kísérleti adatok birtokában valamely kémiai eljárás matematikai modelljét két, módszerében különböző úton lehet elkészíteni.

Az egyik út közvetlenül a termelő üzemekben végzett kísérletek adataiból indul ki, ezeket regressziós analízis segítségével statisztikusan értékeli. Ez a módszer a függénykapcsolatot keresi valamely integrális mennyiség, mint pl. a végkonverzió vagy a hozam, mint függő változó és a független üzemeltetési változók között. Tudatosan lemond a részletes fizikokémiai ábrázolásmódról és ezért az így nyert összefüggéseknek semmiféle közvetlen fizikokémiai jelentősége nincsen. A függvénykapcsolatok felépítése erősen függ a „független" változók megfelelő kiválasztásától. Ezt a módszert *korrelációs* vagy *regressziós módszernek* nevezik.

A másik módszer a reakciók kísérleti vizsgálatából indul ki, olyan kísérletekből, amelyeket általában kísérleti reaktorban, ún. modellreaktorban végeznek. Ebben az esetben az üzemi körülmények között végbemenő kémiai reakció időbeli, illetve stacionárius esetben térbeli lefolyásának törvényeit keresik. A kémiai reakció és a transzport-folyamatok együttes fellépéséből következő bonyolult összefüggéseket azonban általában csak közelítő egyenletekkel lehet leírni. Amennyire lehetséges azonban fizikokémiai törvényszerűségekből indulnak ki, vagy legalábbis kiindulási alapként olyan, fizikokémiai törvényszerűségekből levezetett ésszerű függvénykapcsolatokat használnak fel, amelyeket később megfelelő tényezők alkalmazásával idomítanak a kísérleti körülményekhez. Szigorú értelemben vett fizikokémiai jelentősége az így levezetett összefüggéseknek természetesen épp oly kevéssé van, mint az előző módszer szerint felállított kifejezéseknek. Ezt a módszert általában *kinetikai módszernek* nevezik. Ez a módszer minden tekintetben nagyobb munkát jelent, és gyakorlati kérdések döntik el, hogy melyik módszert alkalmazzák. A két módszer összehasonlítására később még vissza fogunk térni.

A regressziós módszer

E módszerben a matematikai modell magvát azok az egyenletek alkotják, amelyek a függő változók, mint pl. a hozam vagy a végkonverzió, és a független változók közötti függvénykapcsolatot írják le. Ezeknek az egyenleteknek a felállítására a termelő üzemben külön kísérleteket kell végezni. Ahhoz, hogy ezeket a kísérleteket statisztikai módszerekkel lehessen értékelni, gondoskodni kell a független változók értékeinek jó eloszlásáról. Ha pl. minden változó teljes tartományát három résztartományra osztjuk és ha nyolc változónk van, akkor minden tartomány teljes beborítására $3^8 = 6561$ különböző lehetséges kísérleti kombináció adódik. Ezt természetesen nem lehet realizálni. Ezért, hogy a kísérletek korlátozott száma mellett is biztosítsák a kísérleti feltételek statisztikus szórását, a lehetséges kísérleti kombinációk összes számából lyukkártyák segítségével véletlenszerűen néhányszor tíz kísérletet választanak ki, amelyek közül még néhányat, amelyeket üzemeltetési okokból nem lehet megvalósítani, törölnek. A kísérletek végrehajtása során ügyelni kell arra, hogy a független változók a kikeresett érték körül csak bizonyos tolerancia-határokon belül ingadozhatnak és, hogy a kísérletek időtartama meghatározott minimumnál nem lehet kevesebb. Így pl. egyik konkrét

* Vegyipari Tröszt, Budapest.

esetben a 100 végrehajtott kísérlet közül végülis 76-ot vontak be a végső statisztikai értékelésbe.

A kísérleti eredmények leírására Taylor-sor kezdeti tagjait lehet választani:

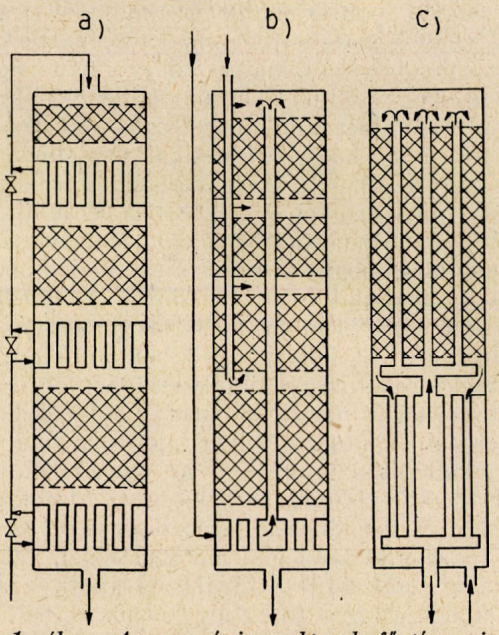
$$Y = a_0 + a_1(V_1 - V_1) + a_2(V_2 - V_2)\ldots$$
$$\ldots + a_{11}(V_1 - V_1)^2\ldots$$
$$\ldots + a_{12}(V_1 - V_1)(V_2 - V_2)\ldots \qquad (1)$$

Válogatási módszer alkalmazásával el lehet kerülni, hogy az a_i paraméterek száma a kísérletek számának nagyságrendjét elérje. Ha ui. ez bekövetkezne, akkor a statisztikai biztonság nem állna fenn többé. Minden egyes új változó bevezetésével az egyenletet lépésről lépésre építik fel. Így az egyenletben csak olyan változók jelennek meg, amelyek a leírandó változóra lényeges befolyást gyakorolnak.

A kinetikai módszer

A módszer alkalmazására jó példa az ammóniaszintézis reaktorának számítása. Ez aránylag egyszerű reakció és a változók nagyon széles tartományra terjedhetnek ki, így például a nyomás vonatkozásában 200—1000 atmoszféráig.

A gyakorlatban használt ammónia-reaktorok három legfontosabb alaptípusát az 1. ábra szemlélteti. Az *a)* ábrán több katalizátor-réteget tartalmazó reaktor látható, ahol a felmelegedett reakcióelegyet közbeépített hőcserélőkkel hűtik vissza.



1. ábra. Az ammónia-reaktorok fő típusai

A keletkező hőt vagy a belépő gázelegy előmelegítésére vagy gőztermelésre használják fel. Egy másik változat a *b)* ábrán látható. Itt a forró reakcióelegy visszahűtését hideg gáz bevezetésével végzik a katalizátorrétegek között. A kilépő reakcióelegygyel a friss gáz felmelegítését végzik a reaktor végébe épített hőcserélővel. A *c)* ábrán látható változatban a kívánt hőmérséklet-eloszlást úgy biztosítják, hogy a katalizátor-rétegben levő hőcserélő csövek segítségével a reakcióhőt a belépő hideg friss gáz felmelegítésével vezetik el. Ezenkívül még a reaktor aljába külön hőcserélőt is beépítenek, amelyben a kilépő forró reakcióeleggyel a belépő hideg szintézisgázt melegítik fel. Ezeknek az alaptípusoknak különböző változatát és kombinációját is javasolták és részben meg is valósították.

A reakciókörülmények változtatásának nagy tartományra kiterjedő lehetőségei és a reaktor konstrukciós megoldásának ilyen sokféle lehetősége miatt az ökonomiailag optimális reaktor méretezéséhez szükséges kritériumok kiválasztása és értékelése gyakorlatilag csak a kinetikus modell segítségével lehetséges.

Az ammóniaszintézis reakciójának kinetikáját laboratóriumi körülmények között viszonylag alaposan vizsgálták és felderítették. Az üzemi viszonyok között azonban figyelembe kell venni a kémiai reakció és a transzport-folyamatok együttes fellépésének következményeit, a reverzibilis katalizátormérgek befolyását, továbbá a katalizátor öregedését. Mindezeknek a hatásoknak együttes leírására tisztán elméleti alapokból kiindulva nem lehet jól kezelhető összefüggést levezetni. Kitűnt azonban, hogy a reakciósebesség leírására nagyon jól használható a következő, hatványszorzatokból álló összefüggés:

$$w = A \exp(-B/T) P_a^{aa} P_b^{ab} P_c^{ac} \ldots$$
$$\ldots (1 - P_a^{\gamma a} P_b^{\gamma b} P_c^{\gamma c} \ldots / K_p) \qquad (2)$$

ahol $A = a_0 ESG$

Ebben a kifejezésben a parciális nyomások a_j kitevői az érintett komponensre vonatkozó látszólagos reakciórendet adják meg. K_p az egyensúlyi állandó, E pedig korrekciós tényező, amely közelítő függvény alakjában a komponens-transzport befolyását írja le. Az S tényező segítségével, amlyet a hőmérséklet és az üzemeltetési idő függvényében lehet ábrázolni, a katalizátor aktivitásának irreverzibilis változását lehet figyelembe venni. A katalizátor aktivitásának a reverzibilis katalizátormérgek adszorpciója által bekövetkező változását a G korrekciós tag segítségével lehet figyelembe venni, amelyet a Langmuir-féle adszorpciós elméletből lehet levezetni, mint a katalizátorméreg koncentrációjának és a hőmérsékletnek a függvényét. Pl. az ammóniaszintézis katalizátorának oxigénnel való reverzibilis mérgezésére a következő összefüggés érvényes:

$$G = 1/[1 + k_0 \exp(b/T) p_{H_2O}/p_{H_2}] \qquad (3)$$

A hatványszorzat logaritmizálásával lineáris függvényt lehet kapni a reakciósebesség logaritmusa, valamint log P és $1/T$ független változók között. Az egyenlet fő paramétereit, azaz a parciális nyomások kitevőit, továbbá a B és az a_0 tényezőket regressziós analízis segítségével lehet meghatározni. A mérési tartományt ekkor úgy kell kiválasztani, hogy az E, S és G korrekciós tényezőket konstansnak lehessen tekinteni. A fő paraméterek előzetes megállapítása után a korrekciós tényezők kifejezésében szereplő szabad tényezőket további alkalmas mérések segítségével lehet megállapítani. Ezután a főparamétereket újra ki kell számítani. Ezt a kissé körülményes eljárást célszerűségi okokból választották, mégpedig azért, mert egyrészt a

számítási program számítási kapacitása korlátozott volt, másrészt azért, mert a módszer széleskörű alkalmazhatósága érdekében a szabad változókat igen nagy tartományban kívánták értékelni. Természetesen lehetőség van arra, hogy valamennyi szabad paramétert egyidejűleg határozzák meg.

A számításokhoz szükséges kísérleteket modell reaktorban végezték el olyan körülmények között, amelyek hasonlók voltak a későbbi nagyüzemi megvalósításhoz. A kísérletek során mérték az adiabatikus vagy kvázi-adiabatikus hőmérsékletprofilt és a koncentráció-profilt a katalizátor-réteg hossza mentén. A koncentráció-profil differenciálásával kapták az összetartozó hőmérsékleti és koncentráció-értékpárokhoz tartozó reakciósebességi adatokat. A differenciálásra külön számítási programot készítettek, amely ehhez kapcsolódva a kinetikai kifejezés szabad paramétereit is meghatározta. A közelítés jóságának mértéke a maradék-szórás volt.

Hasonló módszerrel számítottak metanolszintézis reaktorokat is, ehhez azonban bővített számítási programot használtak, amely 20 reakció-komponens 12 parallel és konszekutív reakcióját vette figyelembe.

A módszerek összehasonlítása

Az a tény, hogy mindkét módszert alkalmazzák, mégpedig ugyanazon a vállalaton belül is, arra mutat, hogy bizonyos körülmények között mindegyik módszernek vannak előnyei a másikkal szemben.

Nagyon érdekes az a kísérlet, amelyet a két módszer összehasonlítására a Badische Anilin- und Soda-Fabrik A. G.-ben végeztek [2]. CO konverzió meghatározott tartományra vonatkozó kísérleti adatait mindkét módszerrel feldolgozták. 15 kísérletet végeztek, amelyekben a katalizátor szemcsenagyságát, a katalizátor aktivitását, a betáplálást, a nyomást, és a belépő gázelegy összetételét konstansan tartották és csak a belépési hőmérsékletet változtatták. Ez azt jelenti, hogy a CO konverzióra vonatkozó tapasztalati adatoknak csak viszonylag kis tartományát dolgozták fel.

A kísérleti reaktor gyakorlatilag adiabatikus körülmények között dolgozott és mivel a hőmérsékletet a katalizátorréteg hosszában 20 helyen mérték, a gázösszetétel a reaktor minden pontjában ismertnek volt tekinthető. Így a reaktort tetszőleges kis integrális reaktorokra lehetett osztani. Ez azt jelenti, hogy a „kísérletek" számát szükség szerint lehetett növelni.

A kinetikai modell alkalmazásához a hőmérsékletprofilt differenciálták. Az ebből számított reakciósebességi adatok segítségével meghatározták a (2) egyenlet parciális nyomás tagjainak kitevőit, továbbá az a_0 és B mennyiségek értékét. Az E paramétert független mérésekből határozták meg, mégpedig a katalizátor-tablettákkal végzett diffúziósebességi mérésekből. A katalizátormérgezést és az öregedést nem vették figyelembe, mivel a kísérleteket kénmentes gázzal és azonos aktivitású katalizátorokkal végezték.

A regressziós analízishez minden mért hőmérsékletprofilt tíz szakaszra osztottak, s így 150 „részkísérletet" nyertek. Függő változónak a konverziót vették, független változóknak pedig, éppen úgy, mint a kinetikai modellnél, a tartózkodási időt, a hőmérsékletet és a komponensek parciális nyomását. Az adatokat Taylor-sorral, illetve annak kezdeti tagjaival közelítették.

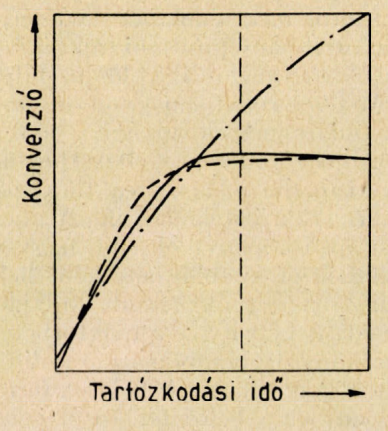
A kinetikai modellel nyert adatok jól egyeztek az irodalmi adatokkal. Ezek szerint a reakció a CO-re vonatkoztatva kb. elsőrendű, a vízgőznek gyorsító, a CO_2-nek és a hidrogénnek enyhe gátló hatása van a reakcióra.

A Taylor sorral végzett regressziós analízis a várakozásnak megfelelően azt mutatta, hogy a tartózkodási idő és a hőmérséklet hatása szignifikáns. A konverzió nő a tartózkodási idő és a hőmérséklet növekedésével, azon kívül nő a CO parciális nyomásának növelésével is, a H_2O és a H_2 parciális nyomásának növelésével viszont csökken.

Az összehasonlítás eredménye az volt, hogy mindkét módszerrel azonos nagyságrendű a közelítés jósága. A maradék-szórás 4% volt. Ez az érdekes eredmény természetesen nagyon erősen függ a kísérleti adatok fajtájától és terjedelmétől, amelyekkel az összehasonlítást végezték. Ha pl. a CO konverzióra vonatkozólag rendelkezésre álló adatokból nagyobb részt, vagy az egész adatmennyiséget feldolgozták volna, akkor a regressziós modell vagy sokkal pontatlanabb eredményeket adott volna, vagy a matematikai modellt lényegesen ki kellett volna bővíteni. Másrészről azonban meg kell említeni, hogy a kinetikai modellhez lényegesen nagyobb számítási munka szükséges. Azt sem szabad elfelejteni, hogy a kinetikai modellhez már rendelkezésre állt a szükséges reakciósebességi kifejezés. Ennek értékét sem szabad lebecsülni.

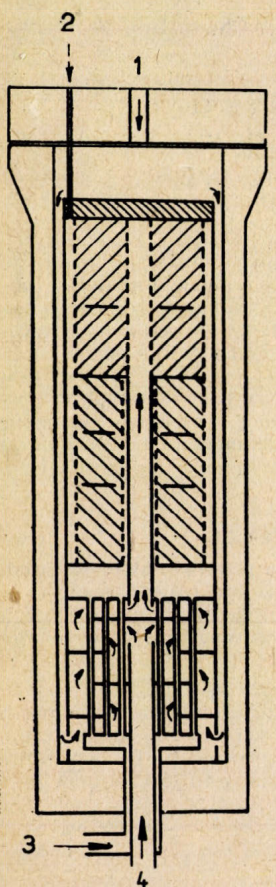
Az összehasonlítás összefoglalásaként azt lehet mondani, hogy a regressziós modell azonos pontosságot alapul véve ott előnyös, ahol a kísérleti adatok csak bizonyos korlátozott tartományra terjednek ki. Ez a helyzet általában a működésben levő reaktorok vizsgálatának esetében, mivel az üzemi reaktorral nem lehet túl tág határok között kísérletezni. Ugyanez a helyzet akkor is, ha a reaktor működését az optimum környezetében vizsgáljuk. Akkor viszont, ha a kísérleti adatok nagy tartományra terjednek ki (ez szükséges pl. az optimális reaktor technológiai méretezésénél, vagy az optimális reaktor-típus kiválasztásánál), a kinetikai modell a kedvezőbb, még akkor is, ha figyelembe vesszük, hogy ehhez lényegesen nagyobb számítási munka szükséges.

Megvizsgálták a modellek extrapolálhatóságának kérdését is. Elvileg az empirikusan levezetett modellt egyáltalán nem lehet a figyelembe vett tartományon kívül alkalmazni. A gyakorlatban azonban a legtöbbször felmerül az a kívánság, hogy megtudjanak valamit a reaktor viselkedéséről azon a tartományon túl is, amelyre a kísérletek kiterjedtek. A kérdés megvizsgálására az összehasonlításhoz végzett kísérletek közül kiválasztották egyik hőmérsékletprofilt és ezt mindkét modell segítségével kétszeres tartózkodási időre extrapolálták. Ennek eredményét szemlélteti a 2. ábra. A

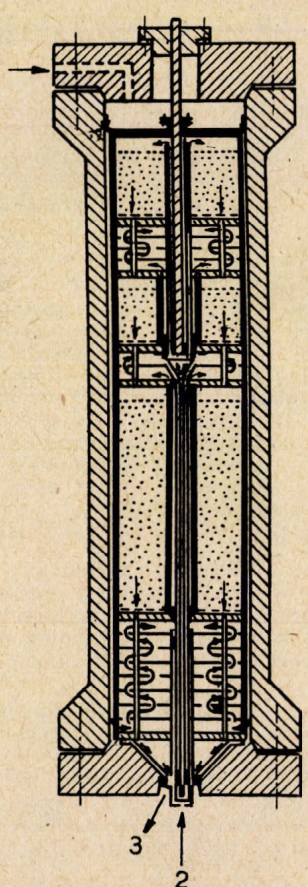


2. ábra. A matematikai modellek extrapolálhatósága [2]
——— a mért konverzió, — — — a kinetikai modell alapján számított konverzió, — · — a regressziós modell alapján számított konverzió

hőmérsékletprofilt szándékosan úgy választották ki, hogy a reaktor végén már gyakorlatilag beállott az egyensúly, tehát a tartózkodási idő meghosszabbítása már nem jelent további konverziónövekedést. A 2. ábrán jól látható, hogy a kinetikai modell jól visszaadja a viszonyokat. A regressziós modell azonban, amely az egyensúly fogalmát „nem ismeri", természetesen teljesen hamis eredményt adott. Meg kell itt jegyeznünk, hogy a kinetikai modell használhatósága az extrapolálásra nem meglepő, hiszen a modell implicite lényegesen nagyobb tartományt foglal magában, mint azoknak a kísérleti méréseknek a tartománya, amelyeket megállapítására felhasználtak.



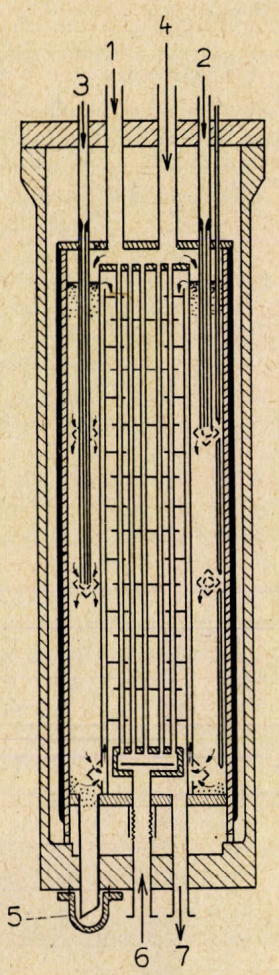
3. ábra.



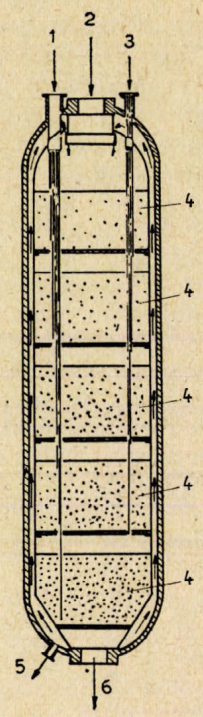
4. ábra.

3. ábra. Az Österreichische Stickstoffwerke ammónia-reaktora [3, 4]
1 a reakció-elegy bevezetése; *2* a hideg by-pass gáz bevezetése; *3* a termék-gáz kivezetése

4. ábra. A Haldor Topsøe cég ammónia-reaktora [3, 6]
1 a reakció-elegy bevezetése; *2* a quench-gáz bevezetése; *3* a termék-gáz kivezetése; *4* a hideg by-pass gáz bevezetése



5. ábra.



6. ábra.

5. ábra. Az ICI cég ammónia-reaktora [3]
1 gázbevezetés az előmelegítőből az induláshoz; *2* a quench-gáz bevezetése a 2. rétegbe; *3* a quench-gáz bevezetése a 3. rétegbe; *4* a hideg by-pass gáz bevezetése; *5* a katalizátor ürítése; *6* a reakció-elegy bevezetése; *7* a termék-gáz kivezetése

6. ábra. A Shell cég „Isomax" reaktora [7]
1 hőmérők; *2* a reakció-elegy bevezetése; *3* a quench-gáz bevezetése; *4* a katalizátor-rétegek; *5* a nem-korrozív gáz bevezetése; *6* a termék-gáz kivezetése

A kontakt-katalitikus reaktorok konstrukciójának fejlődése

A gyártás nagy volumene és fontossága miatt az utóbbi években világszerte intenzíven foglalkoztak az ammóniaszintézis reaktorok fejlesztésével. Az Österreichische Stickstoffwerke A. G. a dán Topsoe céggel együttműködve fejlesztette ki új reaktorát (3. ábra) [3, 4, 5]. A reaktor technológiai méretezését számítógéppel végezték. A katalizátor-réteg több szakaszra van osztva, közöttük a reakcióelegyet hőcserélőben visszahűtik. Ily módon a reagáló gáz ammóniakoncentrációja visszahűtés közben nem csökken, ellentétben azzal a módszerrel, amikor a visszahűtést hideg reagáló gáz bevezeté-

sével végzik. A számítás során optimalizálták a katalizátor-rétegek számát és nagyságát, valamint a belépési hőmérsékletet. Az optimális rétegszám háromnak adódott. A reaktor belső átmérője 800 mm, hossza 12 m. A nyomás 315 at, a katalizátor-réteg maximális hőmérséklete 525°C, a betáplálás 70 000 Nm^3/h szintézisgáz. A reaktor termelése napi 156 t ammónia.

Az egyre nagyobb termelő kapacitású berendezések tervezésére való törekvés nyilvánul meg a Topsoe cég új ammónia reaktor konstrukciójában is (4. ábra) [3, 6]. A reaktor ún. quench típusú, azaz hideg reagáló elegy bevezetésével hűtik vissza a reakcióelegyet a katalizátor-rétegek között. A katalizátor szemcsenagysága a szokásos 6 mm helyett csak 2 mm. Ez azt jelenti, hogy a katalizátor-réteg térfogategységre vonatkoztatott aktivitása nagyobb, tehát adott termelés eléréséhez kisebb katalizátor-tér elegendő. A kisebb szemcsenagyságú katalizátor okozta nagyobb hidrodinamikai gradienst úgy ellensúlyozzák, hogy a kisebb katalizátor-szemcsékből álló rétegben a reagáló elegyet radiális irányban áramoltatják. Ebben a megoldásban azonban problémát jelent a gázelosztás, a katalizátor zsugorodása és „ülepedése", a katalizátor porlódása stb. Az ezzel a reaktorral való próbálkozások első eredményei mindenesetre kisebbek voltak, mint amit egy ilyen nagyobb tervezési újítástól el lehetne várni. A reaktor belső átmérője 2,28 m, hossza 17 m. A katalizátor-réteg átmérője 2,11 m, az első réteg hossza 3,20 m, a második réteg hossza 8,60 m. A teljes katalizátortérfogat 37,10 m^3. A nyomás 150 at, a katalizátor-réteg hőmérséklete 390—496°C a maximum az első réteg végén van, a második rétegből kilépő gáz hőmérséklete 480°C. A reaktor termelése napi 1000 t ammónia.

Az angol ICI cég a 600—1000 t/nap vagy ennél nagyobb termelőképességű, különösen a nagy termelőképességű kisnyomású ammónia üzemei számára új, quench típusú reaktort dolgozott ki (5. ábra) [3]. Ebben a hideggáz-elosztók a katalizátor-rétegbe vannak ágyazva, tehát nincs szükség katalizátortartó lemezekre. Előnye a reaktornak, hogy egyszerű a katalizátor töltése és ürítése. A reaktorban 6 mm szemcsenagyságú katalizátort használnak. A reaktorból kilépő forró gázt külön gőzgenerátorban hasznosítják, amelyben a termelt ammóniával azonos mennyiségű kb. 40 at nyomású gőzt tudnak termelni. Ennek előnye egyrészt az, hogy a gőzhasznosítást nem a drága nagynyomású testben végzik, másrészt nem áll fenn a veszély, hogy a katalizátor-rétegbe víz kerül. Ezen kívül a gőzgenerátor konstrukciója is egyszerűbb lehet. A reaktort számítógép segítségével tervezték és optimalizálták.

A reaktorok méretének növekedésére jellemző, hogy pl. az újabban épített hidrokrakk reaktorok átmérője 3,6 m, magassága 30 m, falvastagsága 175 mm. Az ilyen reaktor nagyon drága, ha korrózióveszély miatt nemes anyagból kell készíteni. Ezért a Shell cég az Isomax-eljáráshoz új reaktort fejlesztett ki (6. ábra) [7]. A reaktort „palackbetétes" reaktornak nevezték el. A konstrukció lényege az, hogy a külső köpenyt olcsóbb nagyszilárdságú acélból készítik el és ebbe betétként helyezik el a korrózióálló ötvözetből készült tulajdonképpeni reaktortestet. A köpeny és a reaktorbetét fala között a nem korrozív komponens áramlik és ez védi a köpenyt a korróziótól. A betétet természetesen csak a köpeny és a belső tér közötti nyomás-különbségre kell méretezni. Ezzel a megoldással lényegesen olcsóbbá tudták tenni a reaktort.

IRODALOM

[1] *Bakos M.:* MTA Kémiai Tud. Oszt. Közl. *19*, 147—161 (1963).

[2] *Bartholomé, E.—Krabetz, R.:* Erfahrungen bei der Berechnung von grosstechnischen Reaktoren. Proceedings of the Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering. Pergamon Press, Oxford 1965. 18. old.

[3] *Allen, J. B.:* Chem. and Proc. Eng. *46*, 473—483 (1965).

[4] *Hinrichs, H.—Niedetzky, J.:* Chem.-Ing.-Techn. *34*, 88—91 (1964).

[5] *Anon.:* Nitrogen, No. 17, 23—25 (1962).

[6] *Anon.:* Nitrogen, No. 31, 22—27 (1964).

[7] *Loper et al.:* The Mid Year Meeting of the A. P. I., Houston, May 11, 1966.

РЕЗЮМЕ

Автор занимается вопросом развития технологического расчета и конструирования контактно-каталитических реакторов, достигнутого в последние несколько лет. Описаны два метода для установки математической модели контактно-каталитических реакторов, в частности, метод кинетической модели и метод регрессионной модели, которые пригодны также и для оптимизации контактно-каталитических реакторов. Далее сопоставлены оба метода. Наконец обсуждено развитие конструкции контактно-каталитических реакторов на примере реакторов синтеза аммиака и процесса „Изомакс".

SUMMARY

The recent development in the technological calculation and construction of contact catalytic reactors is dealt with. Two methods for the construction of a mathematical model of contact catalytic reactors are presented:

1. kinetic and 2. regression models.

These are also suitable for optimalisation of contact catalytic reactors. The development in the construction of the mentioned reactors is illustrated by the examples of reactors for ammonia synthesis and the Isomax process.

Kontakt katalizátorok hazai felhasználásának, előállításának jelenlegi helyzete és fejlesztése

SZEKERES GÁBOR*—AMBRUS DEZSŐ*

A kontakt katalizátorok alkalmazása, a katalitikus iparágak elterjedése a kémiai technológia fejlődésének egyik fontos tényezője. Erre mutat rá *Csürös Zoltán* [1], elemezve a kontakt katalitikus iparok világhelyzetét, a fejlődés hatását a technológiai megoldások színvonalára és gazdaságosságára. Jelen közleményünkben a katalitikus iparok hazai helyzetét és fejlesztését vizsgáljuk, majd a kontakt katalizátorok hazai gyártási lehetőségeit elemezzük.

A kontakt katalitikus iparágak helyzete és fejlesztése

Bár semmiféle statisztikában nem szerepel a vegyipar technológiáinak olyan bontása, amely különbséget tenne a katalizátorral, vagy anélkül működő technológiák között, nem nehéz megállapítani, hogy a hazai vegyipar legjelentősebb technológiái a kontakt katalitikus folyamatok, amelyek száma a vegyipar fejlesztésével együtt nő, az ezen technológiákkal előállított termékek mennyisége fokozatosan emelkedik.

A magyar vegyipar fejlesztését a soronlevő 1966—1970. évek közötti harmadik ötéves tervben *dr. Szekér Gyula* közleménye ismertette [2]. A közlemény összefoglaló számadataiból kitűnik, hogy ebben a tervidőszakban az egész ipar termelésének 32—36%-os növelésével szemben a vegyipar termelése 55—60%-kal nő. A vegyipar részaránya a szocialista iparban tovább emelkedik és 1970-ben eléri a 11%-ot. A harmadik ötéves terv időszakában a 120 milliárd forintot kitevő ipari beruházásból 21,5 milliárd forint jut a vegyipar fejlesztésére. Ez az összeg a népgazdasági beruházások 8,8%-a.

A kontakt-katalitikus iparok jelentőségének növekedését a tervidőszakban jól szemlélteti az 1. táblázat, amely összefoglalja a fontosabb termékek termelésének növekedését 1967. és 1970. év között. A táblázatból megítélhető a katalitikus iparok fejlődésének két jelemzője: egyrészt nő a korábban már megvalósított kontakt katalitikus eljárásokkal termelt termékek mennyisége, másrészt újabb kontakt-katalitikus folyamatokat vezet be a magyar vegyipar a tervidőszak folyamán. Ugyanakkor a technológia korszerűsítése és fejlesztése a régebben bevezetett eljárásoknál is napirendre kerül.

* Nehézipari Minisztérium.

1. táblázat

Néhány kontakt katalízissel előállított termék termelési adata (1967—1970)

Termék	M. e.	1967	1970
Ammónia	et	297	545
Salétromsav	t	8 630	10 250
Kénsav	et	405	450
Katalitikusan kéntelenített kőolajtermék ...	et	—	működő 300
		—	induló 700
Ftálsavanhidrid ...	t	2 000	3 500
Szorbit			
50%-os	t	607	700
70%-os	t	400	500
szilárd	t	80	100
Zsíralkohol-szulfonát	t	10 100	16 000
Poli-[vinil-klorid]	et	6,6	32
Kaprolaktám	t	4 200*	5 200*
Szénhidrogénalapú városi gáz	eNm³	177 173	288 000

* 200 t visszanyerés

Korábban bevezetett eljárások fejlesztése

A *kénsavipar* a legklasszikusabb heterogén katalitikus eljárások közé tartozik. A mennyiségi növekedés és az ebből kifolyó újabb kénsavgyárak építésének szükségessége már most felveti a katalitikus folyamat korszerűsítésének kérdését. *Almássy* [3] írja le a magyar irodalomban a konverzió növekedésének azt a módszerét, amely az SO_3 deszorpciójának növekedésével érhető el, ez viszont az SO_3 etage-onkénti adszorpciójával valósítható meg. A gyakorlatban ezt a technológiai elvet olyan új típusú kontakt-kemence építésével lehet realizálni, amelynél több előkonverziós egységet kapcsolnak párhuzamosan. Ily módon a konverziós hatásfok 99% fölé növelhető. A fejlesztés során szóba kerül ennek a technológiának hazai megoldása.

Az *ammóniatermelés* mennyiségi növekedése meghaladja az egész vegyipar fejlesztési ütemét. Ez a megállapítás az 1. táblázat adatain túlmenően abból a tényből is levonható, hogy az 1965. évi 146 ezer tonna/év nitrogéntermeléshez viszonyítva 1970-re 400 ezer tonna/évre nő a nitrogéntermelés szintje. A fejlesztés mellett néhány új kontakt katalitikus folyamat bevezetésére is sor kerül, amelyek hozzájárulnak az egész nitrogénipar műszaki színvonalának és gazdaságosságának fejlesztéséhez. Így megvalósítják a nyomás alatti metánbontást a szintézis gázgyártásnál, sőt a tervidőszak végéig a termelt ammónia teljes egészét ezzel a módszerrel készült szintézis gázzal állítják elő. Ez fejlettebb, de a katalizátorkiválasztás és üzemeltetés szempontjából bonyolultabb technológia megvalósítását jelenti. A CO utolsó nyomainak eltávolítására bevezetik a metanizálást, amelynek az a lényege, hogy a CO-nyomokat hidrogénnel katalitikusan metánná alakítják.

A CO konverziós folyamat korszerűsítését jelenti az alacsony hőmérsékletű (180—200°C) kon-

verzió bevezetése. Az eljárás új korszerű katalizátor alkalmazásával valósítható meg, amely Zn, Cr, Ni mellett stabilizáló anyagokat is tartalmaz.

A *középnyomású hidrogénezéssel* előállított termékek (zsíralkohol, szorbit, furfurilalkohol) mennyisége tovább nő. A hazailag kidolgozott technológián alapuló eljárások katalizátorigényét szintén hazai katalizátor üzem fedezi. A zsíralkohol és furfurilalkohol gyártáshoz eredetileg használt Adkins típusú rézkromit katalizátorról a közelmúltban tértek át a réz- és cink-oxid alapú katalizátorra. Az ezzel kapcsolatos technológiai nehézségek ismertetésére a későbbiekben visszatérünk. A szorbitgyártáshoz felhasznált Raney-nikkel regenerálás utáni aktivitásmérésnek megoldása a technológiai fejlesztés legközvetlenebb feladata.

A *városi gázgyártás* mennyiségi növelése szénhidrogének katalitikus bontásán alapul. Az elavult szénalapú gázgyárak leállítás után — a földgázvezetékektől távol eső városokban — egyre fontosabb szerepet kap a vízgőzös bontás, amely a levegős bontással szemben közvetlenül szolgáltatható városi gázt termel. (Budapesten a kamragáz azonban még jó ideig a városigáz-termelés jelentős részét adja). Amíg 1966-ban a termelt 128 millió Nm^3 levegős bontott gázzal szemben csak 40 millió Nm^3 városi gázt állítunk elő vízgőzös bontással, 1970-re ez az arány már 167 millió Nm^3: 121 milló Nm^3-re alakul. Mint ismeretes, a két technológia között az az alapvető különbség, hogy a levegős bontás exoterm folyamat, míg a vízgőzös endoterm. A vízgőzös bontásnál a katalizátor nagyobb igénybevételnek van kitéve és ezért a nem megfelelő hordozóra felvitt katalizátor gyorsan veszít aktivitásából. Ez különben a hazai katalizátorkutatás egyik legfőbb problémája. A másik műszaki problémát a benzin használatának növekedése okozza, mivel a kéntartalmú benzin bontásához speciális nikkel katalizátorra van szükség.

A vinil-klorid, ftálsavanhidrid, kaprolaktám, a benzinreformálás klasszikus technológiáit csak méreteiben növeljük a fejlesztés során. A technológiai fejlesztésük tárgyalásunk szempontjából nem jelentős.

Új kontakt-katalitikus technológiák bevezetése

A harmadik ötéves tervben bevezetett új technológiák egy része kontakt-katalitikus folyamatot valósít meg. Ezeket az alábbiakban ismertetjük.

Gázolajkéntelenítés. A kontakt katalitikus gázolajkéntelenítés megvalósításának első ütemét 1968-ra tervezzük egy 300 ezer tonna/év kapacitású üzem megindításával a Komáromi Kőolajipari Vállalatnál. Még a tervidőszakban hozzákezdünk egy 700 ezer tonna/év kapacitású azonos technológiával működő kéntelenítő üzem építéséhez a Dunai Kőolajipari Vállalatnál. Ez az üzem azonban már csak a negyedik ötéves tervben lép termelésbe. A katalizátor gamma-aluminiumoxidra felvitt molibdén-oxid, amely nikkel, vagy kobalt-oxidot tartalmaz.

Utófinomítás. A folyamat nagyrészt azonos a gázolajkéntelenítéssel, célja a kenőolaj párlatok befejező hidrogénezése a szükséges minőségi paraméterek biztosítása céljából. A katalizátor is azonos.

Bitumenfúvatás. Bár a technológiát előrelátható an csak 1970 után valósítják meg, a kísérleti berendezés a harmadik ötéves terv eredménye. A technológiának az a lényege, hogy a bitumen fúvatását szuszpendált $FeCl_3$ katalizátorral végzik. A hazai szabadalmon alapuló eljárással az oxidáció a kívánt gyorsasággal játszódik le, de a kellő duktilitás elérése még megoldandó.

Metilalkohol. A hazai igények növekedése, valamint a nagynyomású technikában megszerzett gyártási tapasztalatok indokolják a technológia bevezetését. Ennek során tulajdonképpen a klaszszikus technológia hazai adaptálására kerül sor. A technológiát az alábbi paraméterek jellemzik: 370°C, 270 atm, cink-oxid és króm-oxid tartalmú katalizátor.

A kontaktkatalizátor-gyártás hazai fejlesztésének feltételei

A katalizátorgyártásra általában az jellemző, hogy az lukratív, az átlagos vegyipari termelésnél kevésbé anyagigényes. A katalizátorok értékében jelentős értéket képvisel a szellemi munka. Hasonló a gyógyszer- és finomvegyszergyártáshoz, amely iparágak hazánkban viszonylag fejlettek. A kontaktkatalizátor-gyártás feltételeit vizsgálva arra a következtetésre jutottunk, hogy azok zömmel adottak a hazai viszonyaink között. Az alábbiakban ezeket a legfontosabb feltételeket vizsgáljuk.

Az igények növekedése

A magyar vegyipar a már huzamos ideje alkalmazott technológiákhoz zömmel hazailag gyártott katalizátorokat használ, az újonnan vásárolt technológiákhoz többnyire a technológia beszerzési helyéről származó katalizátorokat alkalmaz, illetőleg tervez beszerezni.

1966. évi felmérés szerint a vegyipar kontaktkatalizátor igénye összesen mintegy 420—450 t, közel 50 MFt értékben. 1970-re az igény megkétszereződik, amennyiben 830—900 t-ra nő, és értékben megközelíti a 100 MFt-ot. Kőolajfeldolgozó- és nitrogéniparunk 1970 utáni jelentős fejlesztése az igények további nagyméretű növekedését vonja maga után. A jelentős igénynövekedés kétségkívül a hazai gyártás fejlesztésének egyik indoka.

Hazai gyártási tapasztalatok

Nem hanyagolható el egy iparág fejlesztésénél a gyártási tapasztalatok számbavétele. A hazai kontaktkatalizátor-gyártás üzemi tapasztalatai és múltja kétségkívül meg sem közelítik pl. gyógyszer- és finomvegyszeriparunk hagyományait és tapasztalatait. Ennek ellenére nem állíthatjuk azt hogy e téren egyáltalán nem rendelkezünk üzemi tapasztalatokkal.

A Budapesti Vegyiművek évek óta gyártja üzemi méretben a vanádium-pentoxid hatóanyagú kontaktmasszát. A gyártás technológiája a szokványos: kovaföldet perlittel és vízzel elkeverve

homogenizálják, majd a homogén masszát formázzák, szárítják és 400°C-on, majd 600°C-on izzítják. Az így nyert hordozót többször savazzák és mossák, majd kiszárítják és 400°C-on ismételten izzítják. A vanádium-pentoxid hatóanyagot oldatban történő mártás útján viszik fel, majd az átitatott kontaktmasszát ismét 400°C-on izzítják. A kontaktmassza minősége a 2. táblázat adataiból láthatóan megfelel a kereskedelmi forgalomban kapható termékek minőségének.

2. táblázat

Hazai és külföldi eredetű kontakt masszák minőségének összehasonlító vizsgálati eredményei
(A Budapesti Vegyiművek adatai)

Eredet	Konverzió, %	Kopási veszteség, %
Angol	96,7	0,5—1
Csehszlovák	96,9	0,5—1
NSzK	97,1	0,5—1
Magyar	96,2	0,5—1

A gyógyszeriparban két gyár, a Chinoin Vegyészeti Termékek Gyára és az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár is évek óta gyártja a Raney-Ni-t üzemi méretben. A Chinoin folyamatos technológiája, amelyet *Csürös Zoltán* és munkatársai dolgoztak ki [4] szabadalmaztatott és a korábban ismert technológiákkal szemben az eljárás előnye, hogy híg lúgos közegben folyamatosan oldja ki a nikkel-alumíniumötvözetből az alumíniumot, így a technológia során a lúg koncentrációja nem változik, aminek következtében konstans minőségű termék előállítását biztosítja. A Raney-nikkelt a gyógyszeripar használja számos redukciós folyamathoz továbbá egyik legnagyobb felhasználója a Péti Nitrogénművek a szorbit glukózból való előállításához. A legfontosabb fejlesztési probléma a szállíthatóság, illetőleg a csomagolási forma megoldása. Ez ideig a Budapest—Pét viszonylatban szállítható csomagolást kielégítően megoldották, exportra történő szállítás esetén azonban a csomagolási formát tovább kell fejleszteni, esetleg, magát az exportra kerülő terméket lehet stabilizálni, pl. a felületén levő hidrogén eltávolításával (hőkezelés 200°C-on).

A vinil-kloridgyártáshoz szükséges higany-klorid katalizátort a Borsodi Vegyi Kombinát szabadalmazott eljárása szerint gyártja. A katalizátor lényegében 10% higany-kloridot tartalmazó aktívszén hordozóra felvitt szemcsézett kb 4 mm-es tabletta. A hordozóként használt igen kiváló minőségű aktív-szenet a Műszéntermelő Vállalat állítja elő. A katalizátor kipróbálása kísérleti reaktorokban, a Hoechst-cég termékét véve összehasonlítási alapul — három hónapja folyik. Ez ideig aktivitásbeli különbség nem tapasztalható; a három hónapos üzemidő alatt mind a Hoechst-féle, mind a hazai katalizátor acetilénkilépés nélkül működött.

A Péti Nitrogénművek zsíralkoholgyártásnál a középnyomású hidrogénezéshez saját gyártású Adkins-típusú rézkromit katalizátort alkalmazott. A regenerálás nehézségei, valamint a mérgező króm- és báriumvegyületek használatának kiküszöbölése miatt réz-cink-oxid hatóanyagú hasonló katalizátort dolgoztak ki. Az új katalizátorral szerzett első tapasztalatok szerint a nagynyomású berendezés egyes pontjain katalizátor kiválás volt észlelhető, és időnként a nyerstermék beoldott katalizátor anyagokat tartalmazott. Megfelelő folyamatvezetéssel és a katalizátorgyártás során különös gonddal végzett hőkezeléssel a tapasztalt rendellenességek kiküszöbölhetők voltak. Az üzemelés során az új katalizátor lényeges előnyöket biztosított: a hidrogénezési hőfok a réz-kromittal szemben 10—15°C-kal alacsonyabb, a hőfoktartás és ezzel az átalakulás sokkal egyenletesebben valósítható meg, a konverzió foka a rézkromitnál legkedvezőbb 90% helyett 95—96%-ra emelhető ugyanolyan termékminőség mellett.

A városi gázgyártáshoz használt levegős metánbontó nikkel-katalizátor gyártás a Kőbányai Porcelángyárban gyártott kerámiai hordozóval a Fővárosi Gázműveknél folyik. Mind a hordozó, mind a katalizátor gyártási technológiájára jellemző kisüzemi jellege. Az aktív anyagot a kész kerámiai hordozóra adott összetételű nikkel-magnézium sóoldatokba való mártással viszik fel. A katalizátort kb. 800°C-on izzítják. A levegős metánbontó katalizátor minőségét igen jól jellemezhetjük a zóna vándorlási sebességel [5], a fajlagos bontóképességgel és a katalizátor szilárdságával. A zóna vándorlási sebességből egyben következtethetünk a fajlagos bontóképességre is, amennyiben 0,1 cm/min alatti zóna vándorlási sebesség esetén a katalizátor fajlagos bontóképessége 10 000 m^3 gáz/liter katalizátor-nál nagyobb. A hazai termék nyomószilárdsága a szokványos 60—80 kp/cm^2-nél nagyobb. A 3. táblázat adataiból látható, hogy a Rebo kereskedelmi elnevezéssel forgalmazott magyar katalizátor aktivitása világszínvonalú, csupán önköltsége szorul még javításra. A katalizátor önköltsége ui. a kisüzemi gyártási technológia miatt indokolatlanul nagy. A technológia gépesítését és egyéb szervezési intézkedéseket már folyamatba tettek.

Fentiekből megítélhető, hogy hazai kontaktkatalizátor gyártásra nem annyira az üzemi tapasztalatok hiánya jellemző, mint inkább a tapasztalatok elszigeteltsége, az erők szétforgácsoltsága. Ez egyik magyarázata annak, hogy az egyes helyeken

3. táblázat

Különféle metánbontó nikkelkatalizátorok összehasonlítása a zónavándorlási sebesség alapján (az Óbudai Gázgyár vizsgálati eredményei)

Megnevezés	Zónavándorlási sebesség, cm/min
RK-21 (svéd)	0,1
XCN (francia)	0,9—1,5
GIAP (szovjet)	0,91
Cheza Mosty 5005 (csehszlovák)	0,1
Rebo (magyar)	0,1

kialakult korszerű gyártás ellenére nem volt képes általánosan kibontakozni ez az egyébként hazai viszonyaink között fejlesztésre érdemes iparág.

A másik jellemző vonása a hazai kontaktkatalizátor gyártásnak kisüzemi jellege. Magyarországon ui. sehol nem folyik katalizátor-gyártás nagyüzemi technológiával.

Nyersanyagbázis

A kontaktkatalizátor-gyártásban a nyersanyagbázis kisebb jelentőségű az ipari átlagnál. Mint a bevezetőben utaltunk rá, a katalizátorgyártásra általában az jellemző, hogy az átlagos vegyipari termelésnél kevésbé anyagigényes. A katalizátorok ára általában értékük fölött alakul ki. Ennek egyik fő oka, hogy a felhasználóknál jelentős szempont a gyártó vállalat iránti bizalom, mint garancia a termék egyenletes és jó minősége iránt. A nagyvolumenű katalitikus folyamatokban ugyanis egy-egy nem megfelelő katalizátor-sarzs igen nagy károkat okozhat a termelésben. A katalizátorok értékében a szellemi érték hányada lényegesen nagyobb az anyaghányadnál az átlagos ipari termékekhez viszonyítva. Mindezek ellenére azonban bizonyos nyersanyagok, illetve közbenső termékek hazai bázisa elősegítheti és indokolhatja a kontakt katalizátorok gyártásának fejlesztését.

A kontaktkatalizátor-gyártás fejlesztésének lehetősége timföldiparunk fejlesztésével függ össze. Timföldiparunk fejlesztése során az elmúlt néhány évben napirendre került a nyersanyagok minél magasabb szintű feldolgozásának szükségessége keretében különféle aktív timföldek előállítására irányuló kutatás megindítása és ezek alapján néhány termék üzemi gyártása. A jelenleg gyártott termékek jellemzését a 4. táblázat tartalmazza. A termékek között kontaktkatalizátor-hordozók, illetőleg katalizátorok előállítására alkalmas gamma-timföldek is vannak, amelyeket az Almásfüzítői Timföldgyár 100 t/év kapacitású kísérleti üzemében állít elő. Az Almásfüzítői Timföldgyár termékeinek kontaktkatalizátorként való felhasználása kutatási stádiumban van. Timföldiparunk katalizátorhordozó termékei az általános követelményeknek (300 m^2/g aktív felület, kémiai tisztaság stb.) megfelelnek, sőt 150 kp/cm^2 nyomószilárdságukra való tekintettel az átlagosnál jobb minőségűek.

Másik nyersanyag a Kőbányai Porcelángyár kerámia alapú katalizátorhordozója, amelyet a városi gázgyárak levegős metánbontó nikkel-katalizátorainak gyártásához használ az Óbudai Gázgyár. A Kőbányai Porcelángyár technológiája ez idő szerinti még nem kielégítő, az előállított katalizátorhordozó minősége azonban megfelelő. Az igények növekedése lehetővé teszi a gyártási technológia korszerűsítését és ezen keresztül a kerámiai katalizátorhordozó-gyártás gazdaságosságának javítását.

A kontaktmassza hazai gyártásának kialakulását elősegítette az a tény is, hogy a timföldgyár-

4. táblázat

Az Almásfüzitői Timföldgyár aktív timföld alapú termékei

Termék	Jellemzés	Felhasználási terület
TH-12 timföldhidrát	Szemcseméret: 0,1—0,3 mikron, pH: 7—9 között igény szerint változtatható	Töltőanyag a nyomdaiparban, kozmetikai iparban, papíriparban, gumiiparban stb.
T-12 timföld	Szemcseméret: 0,1—0,3 mikron Aktív felület: 400 m^2/g Liter-súly: 230 g/l	Gumiipar ultraszol helyettesítésére
Tablettázott gamma-timföld	Dinamikus vízszorpció: 17% Átlagos mikropórus sugár: 30 Å Aktív felület: 300 m^2/g Nyomószilárdság: 150 kp/cm^2 Méret: 2—10 mm között kívánság szerint változtatható	Katalizátorhordozó, adszorbens
Gamma-timföld, nagy nedvszívó képességű	Aktív felület: 300 m^2/g Átlagos mikropórus sugár: 50 Å Kopásellenállás: 85% Porozitás: 75% Szemcseméret: 4—5 mm	
Kromatográfiás timföld	Szemcseméret: 50% 50 mikron alatt 50% 50—120 mikron között Oldható sótartalom: 0,5% alatt pH (kívánság szerint): 4,5—5 6,8—7,5 8,8—9,5	Kromatografáláshoz
Szárított alumínium-hidroxid gél (Alucol)	Az USA és a magyar gyógyszerkönyv előírásainak megfelel	Gyógyszeripar

tásban mint melléktermék hazai nyersanyagként állt rendelkezésre vanádium.

Nyersanyag bázisnak tekinthető a Budapesti Vegyiműveknél folyó molekulaszita-gyártás. A gyár „Molfilit" kereskedelmi néven hozza forgalomba termékeit nagy aktivitású szelektív adszorbensként. A „Molfilit"-ek mesterséges zeolitok, azaz nagymennyiségű zeolitos kötésű vizet tartalmazó alkáli- és alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátok. Hőkezelés hatására víztartalmukat elvesztik, anélkül azonban, hogy kristályszerkezetük megváltozna. Az eltávozó zeolitos víz helyén molekuláris nagyságrendű (4—20 Å), azonos méretű és egyenletes eloszlású pórusok rendszere marad vissza, igen nagy fajlagos felülettel (kb. 800 m^2/g). A pórusok térfogata a kristály térfogatának 50%-át is elérheti. A hőkezeléssel aktivált zeolitkristály csupán a pórusméretnél kisebb méretű molekulákat képes adszorbeálni. Ezért a „Molfilit"-ek molekuláris szűrőként is használhatók. A „Molfilit"-ek agyagásványtartalmú kötőanyaggal granulálva aktív állapotban kerülnek forgalomba.

A termék minőségi választéka:
Molfilit 40 KX. Szelektíven adszorbeálja a 4 Å-nél kisebb molekulaméretű anyagokat, (A típusú)
Molfilit 50 KX. Szelektíven adszorbeálja az 5 Å-nél kisebb molekulaméretű anyagokat, (A típusú)
Molfilit 100 KX. Szelektíven adszorbeálja a 10 Å-nél kisebb molekulaméretű anyagokat, (X típusú)
Molfilit 130 KX. Szelektíven adszorbeálja a 13 Å-nél kisebb molekulaméretű anyagokat, (X típusú)
Valamennyi „Molfilit" 3 mm átmérőjű szabálytalan hosszúságú (10—25 mm) hengeralakú granulátum alakjában kerül forgalomba.

Jellemző adataik:

Ömlesztett halmaztérfogatsúlyuk	620—700 g/l
Áramlási ellenállás gázoknál 0,25 m/s sebesség esetén	700 torr/m
Hőmérsékleti stabilitás	max. 600 °C-ig
Regenerálási hőmérséklet az alkalmazott nyomástól függően	150—300°C
Legelőnyösebb alkalmazásmódja állóágyas adszorberekben	
legkisebb oszlophossz	0,7 m
legkisebb oszlopátmérő	0,05 m

A regenerálás módjai: direkt fűtéssel, fűtő betétekkel, vagy meleg gázok átáramoltatásával.

Irodalmi adatok szerint [6] az *A* és *X* típusú molekulaszűrők katalizátorként, illetőleg katalizátor alapanyagként is előnyösen használhatók alkohol-elegyek szelektív dehidratálására, krakkolására stb. Ez irányú kísérletek, valamint az *Y* típusú molekulaszűrők gyártástechnológiájának kidolgozására vonatkozó kísérletek folyamatban vannak.

Műszaki-tudományos bázis

A kontaktkatalizátor-gyártás egyik legfontosabb feltétele a műszaki-tudományos bázis. Ezen tágabb értelemben az e tárgykörben foglalkoztatott kutatókapacitást és a gyártással foglalkozó szakemberek összességét értjük. A katalizátorgyártás műszaki-tudományos bázisára szintén az a szétaprózodottság jellemző, amelyet a gyártási tapasztalatokkal kapcsolatban megállapítottunk. Akadémiai kutató intézeteinkben, egyetemeinken számottevő alapkutatás folyik. E kutatóbázisok közül ki kell emelni az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetben, a veszprémi Vegyipari Egyetemen és a szegedi József Attila Tudományegyetemen folyó kutatásokat [7]. Gyakorlati kutatás folyik iparági kutató intézeteinkben és egyes nagy vállalatoknál. A Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet „Katalízis petrolkémai alkalmazásai" című témája keretében a metánbontó katalizátorok és az alacsony hőmérsékletű CO konverzió katalizátorai terén végez eredményekkel kecsegtető alkalmazott kutatást. A nagy vállalatok közül a Budapesti Vegyiművek a molekulaszita-gyártás terén, az Óbudai Gázgyár a metánbontó katalizátorok gyártása terén, az Almásfüzítői Timföldgyár a timföldalapú katalizátorhordozók és a Kőbányai Porcelángyár a Szilikátipari Központi Kutató Intézettel együttműködve a kerámiai katalizátorhordozók gyártása terén folytat alkalmazott kutatásokat.

Ez a rövid áttekintés kellőképpen szemlélteti, hogy hazánkban a kontaktkatalizátor-gyártás műszaki-tudományos bázisa lényegében adott, csupán a kutatóhelyek és a kutatási kapacitások célirányos együttműködése, koordinálása és adott esetben koncentrálása terén mutatkoznak hiányosságok.

A katalizátorgyártás fejlesztésének irányvonala

A kontakt katalizátorgyártás legfontosabb feltételeinek vizsgálata azt mutatja, hogy hazánkban a fejlesztés feltételei lényegében adottak. Ez a felismerés késztetett bennünket arra, hogy a hazai kontaktkatalizátor-gyártás fejlesztése érdekében első lépésben felmérjük a jelenlegi helyzetet, tájékoztassuk az elszigetelten e témakörben dolgozókat egymás munkájáról, felmérjük lehetőségeink határait. Az alsó határt minimális programként, a felsőt maximális programként jelöljük ki. A minimális program a jelenlegi kutató, fejlesztő és termelő kapacitások fokozottabb kihasználását jelenti, a jelenlegi bázisokon. Ez a program nem tűzi ki célul sem a termelési, sem a szervezési bázisok bővítését. E programmal lényegében a meglevő keretekben minimális ráfordítással a jelenlegi lehetőségek kihasználása érhető el, azok belátható időn belüli minőségi változtatása nélkül.

A maximális program a kontaktkatalizátorgyártás gyors és hatékony fejlesztése érdekében új bázisok kiépítését (elsősorban szervezési) irányozta elő. A program konzekvens keresztülvitele a kontakt katalizátorgyártásunk helyzetének minőségi változását eredményezhetné. A program jelentősebb intézkedései:

— központi csoport létrehozása (esetleg egy iparági kutató intézeten belül, kellő hatáskörrel megbízva), amely a kontaktkatalizátor-kutatást irányítja;

— a központi csoport részéről az egyes kutatóintézeteken belüli kontaktkatalizátorgyártás kutatásának megszervezése és koordinálása;

— központi katalizátorminősítő kutatóhely kijelölése, amely adott esetben a minősítést kutató

intézetekkel, vagy felhasználó vállalatokkal kooperálva valósítja meg;

— célszerűen a már katalizátor gyártással foglalkozó néhány nagy vállalatnál kontaktkatalizátor-gyártási bázisok létrehozása (pl. Almásfüzítői Timföldgyár — timföld alapú katalizátorok gyártására; Budapesti Vegyiművek — molekulaszita alapú katalizátorok, kontaktmassza gyártására; — Kőbányai Porcelángyár — kerámia alapú katalizátorok gyártására; Borsodi Vegyi Kombinát — egyes műanyag- és nitrogénipari katalizátorok gyártására);

— a Központi kutatócsoport részéről a katalizátorgyártó bázisok és a kutatóintézetek közötti közvetlen, esetleg megbízásos kutatási alapon való kapcsolat felvételének kezdeményezése katalizátorgyártási technológiák kidolgozására;

— a gyártó bázisok fejlesztési ütemének gyorsítása érdekében adott esetben licencvásárlások előirányozása;

— gazdaságos kapacitások kialakítása érdekében a baráti országokkal való együttműködés keretében és a külkereskedelmi vállalatokkal kooperálva exportlehetőségek biztosítása.

A két fejlesztési lehetőség közül jelenlegi anyagi adottságainkat felmérve célszerűbbnek látszik a minimál program megvalósítása. Egyrészt ugyanis anyagi erőink nem engednek meg e téren jelentősebb központi beruházásokat, másfelől az új gazdasági irányítási rendszerbe nem illene bele a kontaktkatalizátor-fejlesztés központosítása. Az új mechanizmus ugyanakkor viszont lehetővé teszi a katalizátorgyártással foglalkozó gazdálkodó egységek részére az eszközeikkel való szabadabb rendelkezést és ezen keresztül a fejlesztés megszervezését saját erőből.

A minimál program realizálásaként az alábbi intézkedéseket látjuk megvalósíthatónak:

— aktív timföldalapú katalizátorhordozók előállítása a katalizátorgyártás céljaira való felhasználás kiterjesztésére;

— kerámiai katalizátorhordozók gyártástechnológiájának korszerűsítése és a termék minőségének fejlesztése a vízgőzös szénhidrogénbontó kataliztorok gyártásához;

— az üzemileg gyártott *A* és *X* típusú molekulaszíták katalizátor alapanyagként való alkalmazásának kutatása és az *Y* típusú molekulaszíták gyártástechnológiájának kidolgozása;

— a folyamatos Raney-Ni gyártás általános bevezetése és a biztonságos szállítás érdekében megfelelő csomagolási forma kialakítása;

— a levegős metánbontó Ni-katalizátor gyártástechnológiájának, gazdaságosságának javítása, vízgőzös szénhidrogénbontó katalizátorok gyártástechnológiának kutatása;

— a kőolajipari kéntelenítő katalizátorok, nevezetesen a gázolaj kéntelenítő, benzinreformálás előkéntelenítő és a kenőolaj utófinomító katalizátorok gyártástechnológiájának kutatása;

— az ammóniaszintézis katalizátor előredukálásának bevezetése;

— a kontaktmassza, Raney-Ni és higanyklorid katalizátorok, továbbá az aktív timföldek és molekulaszíták exportjának megszervezése.

IRODALOM

[1] *Csűrös Zoltán:* Magyar Kémikusok Lapja *22* 340. (1967).
[2] *Szekér Gyula:* Magyar Kémikusok Lapja *22* 1 (1967).
[3] *Almássy—Zádor:* Magyar Kémikusok Lapja *18* 473 (1963).
[4] *Csűrös Z.* és *munkatársai:* Magyar Kémiai Folyóirat *70* 337 (1964).
[5] *Barsi L.:* Magyar Kémikusok Egyesülete Szénkémiai Szakosztályán tartott beszámoló, 1964. március.
[6] *Weisz P. B.:* Erdöl u. Kohle, *18* 525 (1965).
[7] *Szabó Zoltán:* Magyar Kémikusok Lapja *22* 337. (1967).

РЕЗЮМЕ

В работе описано совершенствование контактно-каталитических промышленностей в Венгрии в третьем пятилетнем плане. Согласно этому, удельный вес контактно-каталитических промышленностей в этом плановом периоде далее растет, отчасти с внедрением существующих уже технологий (рафинирование погона смазочного масла, метиловый спирт и т. д.). Далее авторами проведен анализ отечественного производства контактных катализаторов и установлено, что необходимые для совершенствования важнейшие предпосылки (возрастание запроса, сырьевая база, технико-технологическая база, опыты по производству) имеются в наличие, и таким образом является обоснованным предусмотрет развитие этой отрасли.

SUMMARY

The development of contact-catalytic industries in Hungary in the third Five Plan is treated. The importance of contact-catalytic industries is expected to increase partly through the introduction of technologies already known; refining of greases, production of methanol etc.). The manufacture of contact catalysts is also described and it is stated that the main conditions of the development (increased requirements, source of raw materials, technical and technological basis and experiences) are given, so it is reasonable to deal with the problems of development.

A Budapesti Vegyiművek

POROS TAMÁS* — SERE JÓZSEF*

Történelmi visszapillantás, összefoglaló adatok

A Budapesti Vegyiműveket 1962-ben a Hungária Vegyiművek és a Budapesti Kénsavgyár egyesítése során alapították.

A nagy múltra visszatekintő gyár „HUNGÁRIA Műtrágya-, Kénsav-, és Vegyipar RT" néven 1928. év óta egy vállalat volt, az államosításkor azoban 1949-ben három önálló vállalattá osztották szét: Hungária Vegyiművek, Budapesti Kénsavgyár, Metallochemia néven. 1950-ben csatolták a Hungária Vegyiművekhez az újpesti Leiner-féle enyvüzemet.

A vállalat arculatára egyfelöl a magyar klaszszikus kapitalizmus, másfelől a nemzetközi monopolkapitalizmus nyomta rá bélyegét, de már megtalálhatók a szocialista iparosítás jellemzői is.

A Kén utcai telepen a kénsav termelést 1891-ben, a műtrágya termelést 1892-ben indította meg a Magyar Ált. Kénsav és Vegyipari RT. Az Illatos úti telepet 1912-ben alapították csont zsírtalanításra. A telepet 1916-ban a PÁTRIA Mészárosok és Hentesek Csontfeldolgozó Gyára Rt. vette át és kibővítette csont és bőrenyvüzemekkel. Az 1865-ben az Első Pesti Spódium és Enyvgyár Rt. által alapított Csont utcai csontfeldolgozó 1928-ban került beolvasztás révén a Hungária Műtrágya-, Kénsav-, és Vegyipar Rt. tulajdonába.

A nehézvegyipari jelleg kialakítása az Illatos úton 1936. évben vette kezdetét, amikor is a telepet a Hungária Rt. vette át. 1936-ban kezdett termelni a hidroszulfit, 1937-ben a klóralkáli-elektrolízis üzem.

A magyar vegyipar fejlődését a felszabadulás előtt elsősorban a háborús készülődés és a háborús igények kielégítése határozta meg. A Hungáriánál ez a törekvés az alábbi fejlődést eredményezte:

— klórmész, hidrogénperoxid gyártás, klór cseppfolyósítás, növényolajextrakció, szén-tetraklorid előállítás az *Illatos úton.*

— a kénsav termelés fokozása a *Kén utcában.*

A II. világháború légitámadásai súlyos károkat okoztak a gyár súlyponti üzemeiben. A kénsavüzemben keletkezett nagymértékű károk helyreállítása során az ólomkamrás rendszer újjáépítésére már nem került sor, csupán a kontakt berendezést állítottuk helyre. Az ólomkamrás üzem helyén újabb kontakt üzemet építettek.

Igen súlyos károkat szenvedett a klórszulfonsav üzem, melynek újjáépítése közel egy új üzem létesítését jelentette. Enyvüzemünk diffúziós része teljesen tönkrement. Üzembehelyezésére csak több mint egy évig tartó újjáépítés után kerülhetett sor. A légitámadások következtében semmisült meg szén-tetraklorid üzemünk, amelyet a háború után már nem építettünk fel.

A telepek fejlődése 1948-ban vett új lendületet, bár a szocialista iparosítás kezdeti hibái (távlati terv hiánya, a vegyipar és a mezőgazdaság elhanyagolása) lassította és ötletszerűvé tette a fejlődést. Ekkor szervezték meg az Illatos úton — jórészt hazai eljárások alapján — a klorál, a klórbenzol, DDT, HCH, a triklór-etilén termelését. Ezek voltak az első hazai szerves nehézvegyipari üzemek, és itt vett új lendületet a magyar növényvédőszeripar fejlődése.

Itt született meg 1957—1961-ben — de nem itt nőtt fel — a magyar polimerizációs műanyagipar, itt építették fel a hazai eljárással működő kaprolaktám és PVC termelő próbaüzemeket.

Mindkét üzem kis kapacitás miatt természetszerűleg gazdaságtalanul üzemelt, azonban kiválóan alkalmas volt széles körű tapasztalatszerzésre és szakemberképzésre, a tervbe vett nagyüzemek létesítéséhez. Az új nagyüzemek üzembe helyezésével ezeket a próbaüzemeket leállítottuk.

1. táblázat

A Budapesti Vegyiművek fejlődése kapacitásviszonyszámokban

Termék	1966/1957	1966/1938
Marónátron	2,5	8,5
Sósav	2,1	—
Hidrogén-peroxid	1,0	—
DDT hatóanyag	5,6	—
HCH hatóanyag	3,6	—
Növényvédőszerek	12,0	—
Triklór-etilén	2,5	—
Csontenyv	1,3	2,6
Bőrenyv	1,5	5,0
Kénsav	1,5	2,2
Klórszulfonsav	4,0	—
Szuperfoszfát	1,6	8,0
Trinátrium-foszfát	1,6	—
Bórsav	2,7	—
Szulfitok	2,3	—

Az utolsó 10 év fejlődését az 1. táblázatban feltüntetett kapacitás viszonyszámok mutatják (a táblázat szemlélteti a fejlődést 1938-hoz képest is).

A Budapesti Vegyiművek termelési értéke megközelíti az 1 milliárd forintot. Termékei mintegy 66%-ban a mezőgazdaság kemizálását szolgálják. Termelésének hozzávetőlegesen 21%-át a szervetlen nehézvegyipari, 6%-át a szerves nehézvegyipari alapanyagok képezik. Tevékenységében kis volument jelentenek ugyan a bórsav-bórax, a galvánsók, a molekulasziták, jelentőségüket azonban az adja, hogy gyártásuk egyedül itt történik. Az enyvüzemek a termelés 5%-át adják. Az elmúlt 10 év a gyár fejlődésében igen nagy előrehaladást jelentett. A termelés 2,3-szeresére, a termelékenység pedig közel kétszeresére emelkedett, ami elsősorban a széleskörű szervező munka eredménye. Az

* Budapesti Vegyiművek

egy dolgozóra eső termelési érték kereken 400 Ft. A következőkben röviden ismertetjük legfontosabb technológiai eljárásainkat.

Alkáliklorid-elektrolízis és a hozzá kapcsolódó üzemek

1937-ben létesült az első marónátron üzem Solvay típusú higanykatódos elektrolizáló cellákkal. Az üzem 5—6000 A áramerősséggel működött, az egyenáramú villamosenergiát motorgenerátorok szolgáltatták.

1949-ben a Brown Bovery cégtől beszerzett higanygőz egyenirányítók üzembehelyezésével az üzem intenzifikálása (8—8500 A terhelés) és jobb áramfelhasználási hatásfok vált elérhetővé. Az évi kapacitást 1951-ben 6000 tonnáról új cellák beállításával 10 000 tonnára emeltük.

1962-ben került üzembe a francia Krebs cégtől beszerzett 10 000 t kapacitású berendezés, mely 40 kA terhelésű higanykatódos elektrolizáló cellákból áll és 3400 A/m² áramsűrűséggel üzemel. Ez a nagy terhelhetőségű, süllyeszthető anódokkal ellátott berendezés, melynek villamosenergia ellátása szilíciumdiódás egyenirányítókkal történik, nagy lépés volt az üzem korszerűsítésében. Az áramfajlagos a rekonstruált üzemben 3714 kWh/t értékről 3400 kWh/t-ra javult. A maronátrontermelés alakulását az 1. ábra szemlélteti.

Az üzembővítés és korszerűsítés természetszerűleg kiterjedt a kapcsolódó kiszolgáló és melléküzemekre is. A marónátron üzem bővítésével egyidejűleg került sor korszerűbb sóoldó, klórszárító, klórcseppfolyósító és szintetikus sósavüzem építésére.

A központi sóoldásból cirkuláltatott 310 g/l töménységű sóoldat látja el mind a Solvay-, mind a Krebs-cellákat. A cellákban képződött nátriumamalgám vizes bontásával 50%-os NaOH oldat készül, amely ebben a formában kerül forgalomba.*

Az elektrolízis folyamán keletkezett klórt kénsavas turboszárítókban történő szárítás után cseppfolyósítjuk. Kénsavtöltésű rotációs kompresszorokkal 2,5 att nyomáson, Freon töltésű hűtőgépek által szolgáltatott —25°C hőmérsékleten történik a klór cseppfolyósítása. A cseppfolyós klórt acéltartályokba töltve értékesítjük, ill. sósav, DDT, HCH és triklóretilén gyártására használjuk fel.

A nátriumamalgám vizes bontásánál keletkező hidrogén jelentős részét szintetikus sósav gyártására használjuk. A grafitkemencékben hidrogén és klór exoterm reakciójából származó sósavgáz vizes abszorpciójával 30%-os technikai sósavat állítunk elő. A berendezés gyógyszerkönyvi tisztaságú sósav előállítására is alkalmas. A kemencék pneumatikus működtetésű biztonsági berendezésekkel vannak ellátva.

A hidrogén kisebb része acélpalackokban 125 att nyomásra komprimálva kerül forgalomba. Ugyancsak hidrogént használ fel a kaprolaktám gyártáshoz szükséges ciklohexanolt gyártó üzemrész (fenol katalitikus hidrogénezése).

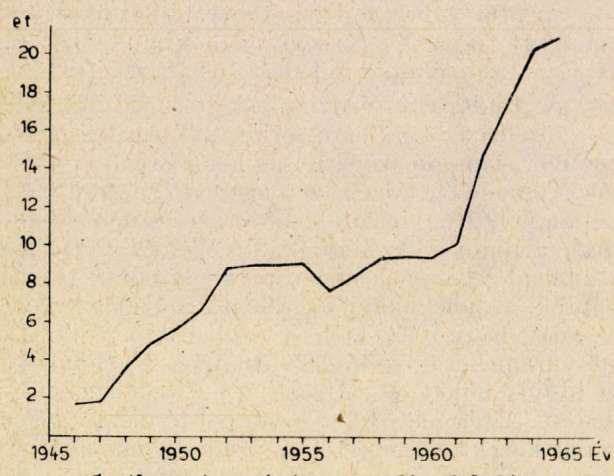
Említésre méltó a klórcseppfolyósítótól és egyéb üzemrészekből származó különböző koncentrációjú hulladék klórgáz felhasználása nátrium-hipoklorit oldat (Hypo) gyártására. A véggázok híg marónátron oldatban hűtés közben való elnyeletésével 90—150 g/l aktív klórtartalmú Hypo készül.

Hidrogén-peroxid üzem

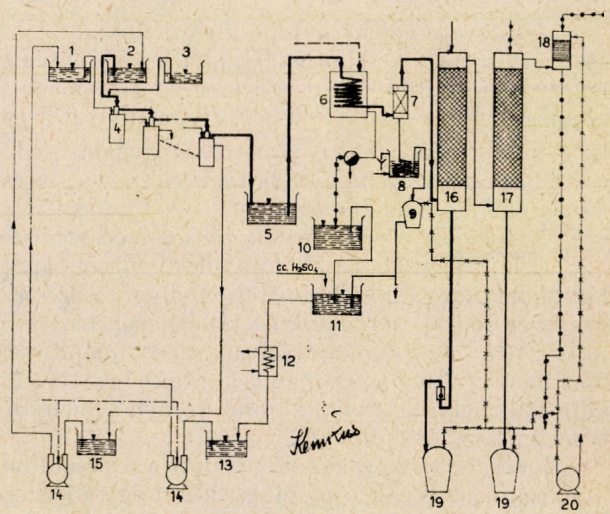
Az elektrolízis üzemcsoporthoz tartozik, bár technológiai kapcsolata a többi üzemhez nincsen. Az üzem 1940-ben létesült a Weissenstein-i eljárás alapelvei szerint. Diafragmás cellákban platina és ólom elektródok között vegytiszta kénsav elektrolízisével 22%-os perkénsav oldatot nyerünk. Az elektrolízis 750 A áramerősséggel történik 7200 kW/t hidrogén-peroxidra számított energia felhasználásával.

A perkénsav oldatot vákuumdesztilláló berendezésben hidrogén-peroxidra és kénsavra bontjuk. A hidrogén-peroxidot 30 tf%-os oldat formájában

* Megjegyezzük, hogy folyamatban van a régi cellák korszerűsítése, ami anód süllyesztést és jobb zárófelületek kialakítását célozza.



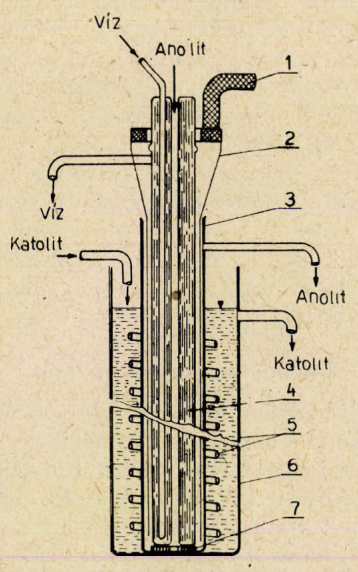
1. ábra. A marónátrontermelés alakulása



2. ábra. Hidrogén-peroxid gyártás folyamatábrája

1 kevertsav adagoló (kőagyag); *2* katolit adagoló; *3* anódpotenciált növelő adalék; *4* elektrolizáló cellák; *5* anolit tartály; *6* bepárló kazán; *7* deflegmátor; *8* kénsavhűtő; *9* vákuumturil; *10* kondenzvíz-tartály; *11* savvezető; *12* savhűtő; *13* kevertsav-tartály; *14* automata nyomóüst; *15* katolit tartály; *16* abszorpciós torony (32—35%); *17* abszorpciós torony (1—2%-os H_2O_2); *19* vákuumturilok; *20* vízgyűrűs vákuumszivattyú

anolit és cc. H_2O_2 vezeték — 1—2%-os H_2O_2 vezeték
maradéksav vezeték — katolit és kevert sav vezeték — · — komprimált levegő vezeték — — — gőzvezeték —·—·—·— hűtő- és kondenzvíz vezeték —*—*—*— vákuum-vezeték



3. ábra. Elektrolizáló cella H_2O_2-gyártáshoz
1 ólomvezeték; 2; platina anód; 3 porcelán diafragma; 4 hűtő üvegbetét; 5 ólom katód csőkígyó; 6 kőagyag kád; 7 alátét gyűrű

hozzuk forgalomba. A desztillációban visszanyert kénsav oldatot tömény kénsavval dúsítva visszaadagoljuk az elektrolízisbe. Az üzem folyamatábráját a 2. ábra az elektrolizáló cella vázlatát a 3. ábra tünteti fel.

Az állandóan jelentkező többletigény kielégítésére korszerűbb eljárással épületen belül a kapacitást kétszeresére kívánjuk növelni. Ugyancsak meg kívánjuk oldani a gyógyszerkönyvi és pro anal hidrogén-peroxid gyártását.

Szerves alapanyag és növényvédőszer termelés

Klorál, klór-benzol, DDT hatóanyag üzemcsoport

A II. világháború után a DDT-nek (*p,p*-diklór-difenil-triklór-etán), mint rovarirtószernek óriási elterjedése szükségessé tette a hazai gyártás bevezetését. Vállalatunknál 1949-ben kezdte meg működését az első kísérleti üzem. Az ismert klasszikus, szakaszosan működő eljárással etil-alkohol klórozásával klorált, benzol klórozásával monoklórbenzolt, majd a klorál és klórbenzol tömény kénsav jelenlétében történő kondenzációjával DDT hatóanyagot állított elő.

A kezdeti években gyártott 150—400 t DDT a hazai igényeket közel sem fedezte és így már az 1950-es években felmerült egy nagyobb kapacitású DDT üzem építésének szükségessége. Az új üzem 1959-ben 1000 t/év kapacitással indult meg. Az igények további növekedése indokolttá tette az új üzem bővítését és korszerűsítését. Ennek keretében 1960-ban folyamatos klórbenzolgyártó, 1965-ben folyamatos klorálgyártó berendezések létesítésére került sor és így 2000 t/év DDT gyártó kapacitás áll rendelkezésünkre. Jelenleg a klorált saját szabadalmunk alapján etilalkoholnak folyamatos üzembe n való klórozásával gyártjuk. A nyers klorál kénsavról történő desztilláció után kerül a DDT gyártására.

Ugyancsak a saját szabadalmunk szerint gyártjuk a monoklór-benzolt is. Folyamatos üzemben benzolt klórozunk és az így kapott nyers termékből desztillációval nyerjük ki a monoklór-benzolt. A desztilláció maradékát képező diklór-benzolokból fagyasztással *p*-diklór-benzolt nyerünk ki, amelyet mint közismert molyirtószert Globol néven értékesítünk.

A klorál és monoklór-benzol kondenzációja kénsav és óleum jelenlétében hűtött, keverős autoklávokban történik. A több órás reakció idő után a kénsavtól és klór-benzol fölöslegétől megtisztított DDT-t semlegesre mossuk és folyamatos működésű acél dermesztő szalagon kristályosítjuk.

A magyar gyógyszeripart és színezék-intermedier ipart az üzem látja el klorállal és monoklór-benzollal. E termékeinkkel szemben a kereslet állandóan növekszik, jelenleg a monoklór-benzol üzem 50%-os bővítésével foglalkozunk.

A DDT hatóanyag egy részét növényvédőszer üzemünk porozó és permetezőszerekké dolgozza fel, más részét a Nitrokémia növényvédőszer üzeme formálja.

HCH hatóanyag üzem

A DDT gyártásának bevezetése után második növényvédőszer alapanyagként 1951-ben került sor a HCH (hexaklór-ciklohexán) gyártás megindítására. Kezdetben 150 t/év kapacitású üzem többszöri bővítése során 800 t/év gyártási kapacitás áll rendelkezésünkre. A gyártás folyamán autoklávokban benzolt klórozunk folyékony klórral, aprított jég és marónátron jelenlétében. Az erősen exoterm reakció lejátszódása után a benzol fölöslegét vízgőzzel ledesztilláljuk, majd a terméket kristályosító tálcákban dermesztjük.

A kapott termék különböző HCH-izomereket tartalmaz, amelyek közül a gamma-izomer (12% mennyiségben van a nyers termékben), alkalmas rovarirtószerként való felhasználásra. Egyes kísérő izomerek kellemetlen szaga és a növényekbe is átkerülő zamata miatt felhasználási lehetőségei korlátozottak és így a magyar növényvédőszer ipar is fokozatosan áttért a tiszta gamma-izomer feldolgozására. A technikai HCH hatóanyag gyártása így a közeljövőben leállításra kerül.

Triklór-etilén üzem

Triklór-etilén üzemünk 1949-ben létesült, a Péti Nitrogénműveknél működő üzem átvételével. 1952-ben végrehajtott üzembővítés és az azt követő változtatások után 2500 t/év triklór-etilént gyártó kapacitás áll rendelkezésünkre.

A kalcium-karbidból vizes eljárással fejlesztett acetilént tetraklór-etánnal és vasforgáccsal töltött hengeres vas reaktorokban 80—90°C közötti hőmérsékleten folyamatos üzemben klórozzuk. A keletkezett tetraklór-etánt folyamatos üzemű harangtányéros kolonnában vízgőzzel elpárologtatjuk és ellenáramban az acetilén gyártásból származó karbidmésszel kezeljük. Ilyenkor dehidrohalogénezés megy végbe és a kolonnafejből triklór-etilén-vízgőz elegy, a kolonna alján $CaCl_2$ tartalmú mésztej távozik. A gőzök kondenzációja után a triklór-etilén — víz folyamatos elválasztóba kerül és a víztől elválasztott triklór-etilén tárolótartányokba folyik.

Triklór-etilén gyártásunk nem fedezi az ország szükségletét, azonban karbidalapon az üzem bővítése nem lenne gazdaságos.

Kutatólaboratóriumunk kidolgozta a perklóretilén gyártási technológiáját. Az üzemet célszerű petrolkémiai alapon előállított acetilén nyersanyagra telepíteni.

Növényvédőszer formáló üzemek

Külön fejezetet jelent a gyár életében, különösképpen a jövő fejlődését illetően a növényvédőszer gyártás bevezetése. A DDT üzem létesítésével kezdte meg működését első növényvédőszer formáló üzemünk. Ebben az időben kapcsolták vállalatunk elődjéhez a Mezőkémia vállalatot, amellyel több készítmény (Novenda, Neopol, Sulfarol, Arvalin) gyártása került át az Illatos úti gyártelepre.

1951-ben a HCH gyártás bevezetésével tovább bővült növényvédőszer készítményeink skálája. 1960-ban vezettük be az első gyomirtószert, a triazin alapú Hungazint, amellyel vállalatunk növényvédőszer üzemei alkalmassá váltak arra, hogy a mezőgazdaság különböző típusú növényvédőszer igényeit kielégítsék.

Az 1960-tól megindult ugrásszerű fejlődés egyrészt mennyiségben, de választékban is komoly növényvédőszer gyártó bázist teremtett vállalatunknál, mely jelenleg is évről, évre fejlődik. A klasszikus hatóanyagok, mint pl. a DDT és HCH fokozatos kiszorításával, áttértünk a Lindán-tartalmú szerek gyártására és további új növényvédőszerek gyártása van kidolgozás alatt.

Kaprolaktám üzem

A kaprolaktámgyártás technológiáját az 1950-es években a Szerves Vegyipari Kutató Intézet dolgozta ki. Üzemesítését vállalatunknál 1958-ban végeztük 300 t/év kapacitású próbaüzem létesítésével. Az üzem alkalmas volt arra, hogy tapasztalatokat szolgáltasson egy új nagyobb kapacitású kaprolaktám üzem megépítéséhez a Borsodi Vegyi Kombinátnál. Az új üzem üzembehelyezésével a kaprolaktám gyártása vállalatunknál megszűnik.

Az említett technológia a szintetikus fenolbázisú eljárás az alábbiak szerint:

A gyártás első lépéseként fenolt hidrogénezünk alumínium-oxid — nikkel katalizátoron, 15 att nyomáson, 120—130°C hőmérsékleten. A keletkezett ciklohexanolt ezüst katalizátoron, 450—500°C hőmérsékleten ciklohexanonná oxidáljuk, amelyet desztilláló kolonnában tisztítunk. Az üzemben készített hidroxilamin-szulfáttal a ciklohexanont ciklohexanon-oximmá alakítjuk, majd Beckmann-átrendezést hajtunk végre kénsav jelenlétében. A reakcióelegy ammóniával való semlegesítés után triklór-etilénes extrakció alá kerül, majd a kaprolaktámot a triklór-etilénes oldatból vízzel nyerjük ki. Az így nyert 25%-os vizes kaprolaktámot filmbepárlóban 200—250 torr nyomáson 75—80%-ra besűrítjük, majd teljes vízmentesítés után 2—4 torr nyomáson desztilláljuk. A desztillált kaprolaktámot hűtött hengeren kristályosítjuk.

A Magyar Viscosa Gyárban keletkező kaprolaktám-hulladék regenerálásának, továbbá poliamid hulladékok depolimerizálásának bevezetésével az üzem 1966-ban már 670 t terméket készített.

A kaprolaktám gyártásának 1967-ben vállalatunknál történő megszüntetésével előtérbe kerül az üzem hasznosításának kérdése. Egyrészt a már meglevő depolimerizációs üzemrész termelésének fejlesztésével, másrészt az elmúlt évben üzembehelyezett metil-etil-ketoxim gyártás fokozásával kívánjuk üzemünket hasznosítani. Emellett több témával foglalkozunk, melyek ugyancsak az üzem hasznosítását jelentik (így pl. metilkaprolaktám, hidroxil-aminsók stb.).

Csont- és bőrenyvüzem

A csontenyvüzem a gyár alapító üzemei közé tartozik. Technológiája a kezdetihez képest alig változott az irodalomból ismert klasszikus eljárás mindössze az enyvkocsonya feldolgozása terén végeztünk némi korszerűsítést.

A nyerscsontot aprítás után szakaszos üzemi extrakcióba visszük, ahol a csontot benzinnel zsírtalanítjuk. A zsírtalanított csontot több órás kénessavas kezelés után folyamatos üzemű 8 tagú diffúzőr battériába visszük, ahol változó 2 att nyomású gőz- és ellenáramban vezetett víz végzi az enyvtelenítést.

Az így kapott híg enyvlét folyamatosan működő Wiegand vákuumbepárló töményíti be. A sűrű enyvlé hűtőkamrában, tálcákba kiöntve kocsonyásodik.

Az enyvkocsonyát ipari húsdarálón őröljük és Zimmermann-rendszerű tálcás szárítóban szárítjuk. A 15—17% nedvességtartalomig beszárított enyvet dezintegrátoron őröljük és csomagoljuk.

Az enyvtelenítés után a csontot csőkemencében kiszárítják és őrlés után nitrogén és foszfor tartalma miatt értékes állati takarmánykiegészítőként, vagy műtrágyaként hasznosítjuk. A csontextrakciót követő tisztítási műveletből származó ún. dobliszt ugyancsak hasonló céllal kerül értékesítésre.

A bőrenyvgyártás az 1930-as években kezdődött el a vállalatnál. 1950-ben az államosítások után az újpesti Leiner Fülöp és Fiai cégnek vállalatunkhoz történő csatolása után bőrenyvgyártásunkat újpesti telepünkre koncentráltuk. A telep bővítése és némi korszerűsítése óta a gyártás azonos, aránylag elavult technológiával történik.

A bőrgyárakból kikerülő faragási bőrhulladékot néhány hétig tartó mésztejes előkezelés után mosóvermekben semlegesre mossuk. Az így megtisztított enyvbőr nyitott főzőkádakba kerül, ahol vízzel 60—90°C hőmérsékleten főzzük. A főzőkádakról lekerülő híg enyvlé feldolgozása megegyezik a csontenyv gyártásnál ismertetett eljárással.

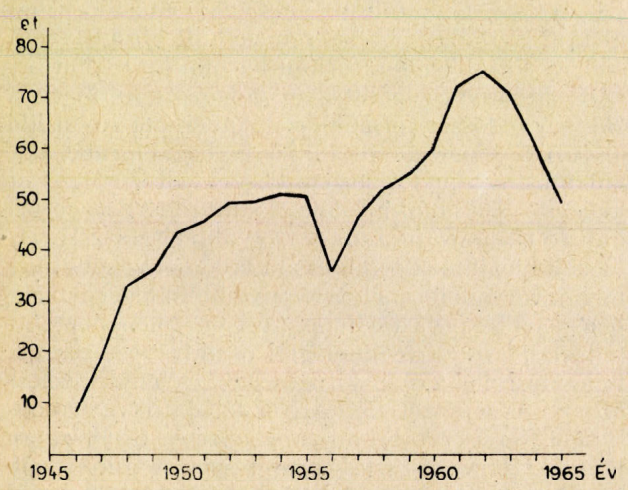
Az enyvbőr előkezelésétől és a főzés körülményeitől függően különböző minőségű bőrenyv készül a felhasználási területek igényétől függően.

Kénsav—műtrágya üzemek

Kénsav üzem

A kénsavgyártás 1891-ben indult meg a klaszszikus nitróz (ólomkamrás) eljárással. Az első kontakt kénsav gyártórendszer 1924-ben került üzem-

behelyezésre és így a kétféle rendszer párhuzamosan üzemelt. A II. világháborúban elszenvedett károk helyreállítása után már csak a kontakt rendszer került üzembe. Az üzem ebben az időben pirit bázison üzemelt Wedge típusú pörkölő kemencékkel és BASF típusú csöves kontakt kemencékkel. A 70 t monohidrát/nap kapacitású üzem mellé 1947-ben egy 30 t/nap kapacitású kontakt rendszer került felállításra ugyancsak BASF-típusú kontakt kemencékkel. 1950-ben egy Lurgi-típusú pörkölő beépítésével és a kontakt rendszer bővítésével 120 t/nap kapacitásra emeltük az üzemet. 1952-ben újabb Lurgi-pörkölő és egy tálcás kontakt kemence, továbbá kénégető kemencék beépítésével 150 t/nap, 1960-ban ismét egy tálcás kontakt kemence és egy fluidizációs pörkölő kemence beépítésével 200 t/nap kapacitást hoztunk létre. Az így kialakított üzem ma kén és pirit bázison működik 70 000 t évi kapacitással.



4. ábra. A kénsavtermelés alakulása

A kén elégetésével, ill. a pirit pörkölésével nyert kb. 7% SO_2 tartalmú gáz tisztítás (portalanítás, hűtés-mosás, arzéntelenítés, szárítás) után kerül a kontakt kemencékbe, ahol saját készítésű V_2O_5 tartalmú katalizátoron 97,5—98,5%-os konverzióval SO_3-tartalmú gázzá alakul.* Az SO_3 elnyeletése formatestekkel töltött abszorberekben 20%-os óleumban, a maradék gáz 98%-os kénsavban történik.

A gyártott kénsavat közel teljes mennyiségben műtrágya, klórszulfonsav, trisó, DDT és egyéb kisebb volumenű termékeink gyártására használjuk fel.

Az üzemben gyógyszerkönyvi minőségű és akkumulátor gyártáshoz alkalmas kénsav gyártása is folyik.

Klórszulfonsav üzem

A klórszulfonsav gyártás a harmincas években indult meg a vállalatnál. A kb. 500 t/év kapacitású üzem a reaktorok számának fokozatos növelésével 4000 tonna év kapacitású üzemmé fejlődött, amelynek 6000 t-ra való további bővítése jelenleg folyik. Kiindulási nyersanyagok 100%-os SO_3 és HCl gáz. Az SO_3-at 20%-os óleum desztillációjával, a HCl-gázt, technikai sósavból tömény kénsavval állítjuk elő. A reakciót vízhűtéssel töltött reaktorokban 140°C körüli hőmérsékleten valósítjuk meg. Az óleum desztillálásánál visszamaradó kb. 10%-os óleumot a kénsav üzembe vezetjük vissza feldúsításra. A sósavgáz felszabításánál visszamaradó hulladék kénsavat a szuperfoszfát üzemben használjuk fel.

Szuperfoszfát üzem

Az első foszforműtrágya üzem közvetlen a kénsavgyártás bevezetése után 1892-ben indult meg szakaszos feltárási technológiával. 1927-ben megépült a modernebb Anglo-Continental-rendszerű berendezés, melyhez Höwermann-típusú ürítő berendezés tartozott. 1950-ben második azonos berendezés létesítésével 135 000 t/év kapacitásra bővült a termelés.

Az első modern folyamatos üzemű Moritz-Standard feltáró berendezés 1960-ban létesült 240 000 t évi kapacitással. Eszerint a technológia szerint a nyersfoszfátot 68%-os kénsavval pépkeverőben elkeverjük, ahonnan a folyamatos feltáróba jut. Kb. 2,5 óra tartózkodási idő után a megszilárdult anyag egy karusszel rendszerű kihordó és szállító szerkezettel az érlelő raktárba kerül, ahol néhány hetes utóérlelés után 18% vízoldható P_2O_5-tartalmú termék keletkezik.

A poralakú szuperfoszfát gyártása mellett 1951-ben áttértünk a granulálásra, 30 000 t/év kapacitású granuláló berendezés létesítésével. 1953-ben egy 70 000 tonnás meleg granuláló üzem épült.

A feltárásnál felszabaduló fluort vízben nyeletjük el és nátrium-fluoriddá dolgozzuk fel.

Szervetlensó-üzemek

Trinátrium-foszfát üzem

A trisó (trinátrium-foszfát) kísérleti gyártása a harmincas évek végén kezdődött csonthamu alapanyagból nedves extrakciós eljárással. Az ásványi foszfát feldolgozása 1947—48-ban kezdődött meg, szakaszos technológiával. Többszöri bővítés után 1957-ben került üzembe a jelenlegi trisó üzem, folyamatos feltárási technológiával. Jelenleg az üzem közel 10 000 t/év trisó termelésére alkalmas.

A szovjet eredetű kólafoszfát folyamatos kénsavas feltárásával 20% P_2O_5-tartalmú foszforsav oldatot állítunk elő. Az oldatot Na_2CO_3-tal történő semlegesítés után háromtestes vákuumbepárlóban töményítjük, majd marónátron oldattal kezeljük. A tömény oldatból hűtés közben kristályosodó trinátrium-foszfátot szűrjük, centrifugáljuk és lebegtető szárítóban szárítjuk.

Bórsav, bórax üzem

A II. világháború utáni években kezdett vállalatunk bórsav gyártásával foglalkozni. Kezdetben bór ásványokat sósavas feltárással dolgoztunk fel. 1951-ben tért át az üzem a kénsavas feltárási technológiára, mely szakaszos üzemben működött.

*Az üzem látja el katalizátorral az ország valamennyi kénsavgyárát

1964-ben az üzem bővítése és korszerűbb folyamatos technológiára való áttérése nagy fejlődést jelentett mintegy 2000 t/év bórsav gyártási kapacitás létrehozásával.

A bór ásványokat (pandermit, asharit), több fokozatú feltáró rendszeren folyamatos üzemben kénsavval feltárjuk, majd szűrőpréseken történő szűrés után az oldatból a bórsavat kristályosítjuk.

Az így nyert termék egy részét bórax gyártására és vegytiszta bórsav készítésére használjuk fel.

A bórax gyártása a bórsavval egyidőben kezdődött vállalatunknál. Jelenleg mintegy 1800 t/év bóraxgyártási kapacitással rendelkezünk.

A bóraxot kétféle eljárással állítjuk elő. Az egyik technológia bórsavnak nátrium-karbonáttal való semlegesítésén, a másik pandermit nátrium-karbonáttal történő feltárásán alapul. Mindkét technológiánál a szűrés után kapott oldatból kristályosítjuk a bóraxot.

Vállalatunknál kidolgozott eljárás szerint megkezdtük a vegytiszta bórsav gyártását, amelynek során a tisztítás mozgóágyas ioncserélő eljárással történik.

Molekulaszita üzem

Vállalatunk 1964-ben kezdte meg a Nehézvegyipari Kutató Intézet által kidolgozott technológia alapján a szintetikus zeolitok gyártását.

Ezek az anyagok zeolitos kötésű vizet tartalmazó alkáli- és alkáliföldfém—alumínium-hidroszilikátok, melyek hőkezelés hatására víztartalmukat elveszítik anélkül, hogy kristályszerkezetük megváltozna. Az eltávozó zeolitos víz helyén molekuláris nagyságrendű pórusok maradnak vissza, melyek a méretüknél kisebb molekulákat képesek adszorbeálni és így molekuláris szűrőként alkalmazhatók.

Kristálytípusokat illetően vállalatunk jelenleg *A* és *X* típusú szintetikus zeolitok gyártásával foglalkozik és programba vettük az *Y* típusú molekuláris szűrők gyártásának bevezetését is.

Az *A* típusú Molfilit 40 KX és 50 KX a 4 Å, illetve 5 Å-nél kisebb, az *X* típusú Molfilit 100 KX és 130 KX a 10 Å-, illetve 13 Å-nél kisebb molekula méretű anyagok adszorbeálására alkalmas.

Az általunk gyártott molekuláris szűrőket belföldön ez ideig csaknem kizárólag gázok szárítására alkalmazzák azon tulajdonságánál fogva, hogy egyéb, ismert adszorbensekkel szemben alacsony harmatpont elérésére alkalmasak.

A molekuláris szűrők gyártása jelenleg kis mennyiségben történik, azonban remélhető, hogy az organikus ipar is alkalmazásba veszi és akkor gyártását fokozhatjuk.

Fejlesztő egységek

A Budapesti Vegyiművek a szervetlen és szerves nehézvegyipar termékeinek széles skáláját állítja elő. Jelen közlemény keretében nem részleteztük különböző kénessavas sók, derítőföld, különböző galván- és edzősók gyártását.

A gyár további fejlesztésének határt szab ugyan budapesti telepítése, gyártmányainkkal szemben fellépő bel- és külföldi igények azonban az intenzív fejlesztés minden lehetőségének feltárására ösztönzik szakembereinket. Elsősorban növényvédőszer gyártásunkat kívánjuk fejleszteni — megszűnő régi üzemeink helyén — új hatóanyagok, szerek és szerkombinációk előállításával. Korszerűsítjük gyárainkat használati értékük emelése révén (szemcsézett szuperfoszfát, klórozott trisó), technológiai eljárásainkat rekonstrukciók során intenzifikáljuk. Fejlesztési döntéseinknél mindenkor szem előtt tartjuk munkahelyeink egészségügyi viszonyainak javítását és a lakóterület szennyezésének csökkentését.

A fejlesztési tevékenységet szolgálják kutató laboratóriumaink, melyekben 40 fő dolgozik. A szerves, a biológiai és a formáló kutató laboratóriumok elsősorban a növényvédőszer gyártás fejlesztésével foglalkoznak. Kisebb kísérleti üzem és üvegház is áll rendelkezésükre.

A biológiai laboratórium hazai viszonylatban jelentős szerepet tölt be a növényvédőszerek hatástani vizsgálati módszereinek kidolgozásában, a szerves kutató laboratórium három, külföldön bevált hatóanyag előállítására dolgozott ki eljárást. Növényvédőszer formáló szakembereink rövid idő alatt oldják meg a külföldi szerek hazai formálását, valamint a fejlődő mezőgazdaság változó igényeit kielégítő szerkombinációk előállítását. Szervetlen kutató laboratóriumunk a nagyobb tisztaságú termékek előállítása terén ért el eredményeket. Üzemeink is rendelkeznek laboratóriumokkal, melyekben jelentős gyártás-fejlesztési eredményeket értek el. 14 főnyi technológiai osztály vesz részt a fejlesztési feladatok kitűzésében és megvalósításában. A gépészeti fejlesztési feladatok megoldására öt főnyi osztályt hoztunk létre és 18 létszámú műszaki tervező- szerkesztő részleget állítottunk fel. A fejlesztéssel foglalkozók összlétszáma közel megháromszorozódott az utóbbi 10 évben.

РЕЗЮМЕ

Будапештский Химический Комбинат является правопреемником „Акционерного общества Хунгария по минеральному удобрению, серной кислоте и химической промышленности" созданного в 1928 г. из нескольких самых старых (1865—1912 гг.) заводов химической промышленности Венгрии. Нынешняя организация комбината была создана в 1962 г. Заводы предприятия играли важную роль при развитии неорганической и органической основной химической промышленности Венгрии. Продукция заводов за прошлое десятилетие возросла в 2,3 раз. 80—90% продуктов служат прямо или косвенным путем для хемизации сельского хозяйства. Особенно важное место занимает предприятие в производстве активных веществ средств для защиты растений и их составлении. Защита растений в Венгрии обогащается из года в год новыми средствами.

SUMMARY

The "Budapest" Chemical Works are legal successors of HUNGÁRIA Share Company for Chemical Fertilizer, Sulphuric Acid and Chemicals Industry which was established in 1928 from some of the oldest chemical plants in Hungary (1865—1912). Its present structure has existed since 1962. The plants of the Works have played an important role in the development of inorganic and organic chemical heavy industry in Hungary. The production of the Works has increased to 2.3 fold during the last ten years, and 80—90% of it has been used in agriculture. The productin and formulation of insecticides also makes the Works important. It produces new insecticides year by year.

KŐBÁNYAI

GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTI-
KUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

Szovjet tudomány-technika hónapja

1967. szeptember 1—24.

Az illetékes szovjet és magyar szervek megállapodásai alapján, a Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulója alkalmából, 1967. évi szeptember hó 1. és 24. között mutatják be a szovjet tudomány és technika 50 éves fejlődését a Budapesti Nemzetközi Vásár központi főterén és a környezetében levő nyolc pavilonban. Csupán a fedett terület nagysága megközelíti a 10 000 négyzetmétert.
A Szovjetunió tudományos-műszaki eredményei elnevezésű kiállításon a szovjet tudomány és technika legújabb eredményeivel, a fejlődés fő irányaival és szakaszaival ismerkedhetnek meg a látogatók. Bemutatják ezenkívül azt is, hogyan lett a tudomány a szovjet állam fél évszázados fennállása alatt a társadalom közvetlen termelőereje. A kiállítás közérthetően, áttekintő rendszerben foglalja össze a lényeges és közérdekű ismereteket.
A kiállítás főbb témakörei az alábbiak:

A tudomány fejlődése a Szovjetunióban,

A Szovjetunió anyagi tartalékai,

— *a föld és annak kincsei,*
— *tengerek és óceánok,*
— *új anyagok,*
— *a SZU energetikájának fejlődése.*

A természeti erők meghódításának új útjai,

— *az atommag fizikája,*
— *kvantum elektronika.*

Ember a világűrben,

— *fejlődés 100 év múlva,*
— *szovjet űrrepülések,*
— *az űr sokoldalú feltárása*

Ilyen méretű kiállítást, amely ennyire átfogóan összegezné a szovjet tudomány és technika fejlődését, eddig még sehol sem rendeztek.
A hónap alatt 30 szovjet tudós jön hazánkba és a tudomány és technika ágaiból műszaki tudományos előadásokat tartanak. Az előadások magyar nyelven jegyzetek alakjában is megjelennek. A Szovjetunióból 30 műszaki tudományos film is érkezik, melyek *„Szovjet műszaki filmnapok"* keretében Budapesten és vidéki városokban — magyar szinkron hanggal — kerülnek levetítésre.
Az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság elnökének vezetésével az MTESZ, a Kulturális Kapcsolatok Intézete, a Kohó- és Gépipari Minisztérium Műszaki Tudományos Tájékoztató Intézete és a Magyar Vásár- és Kiállításrendező Iroda szakemberei vezetik ezt az előkészítést. A Szovjetunió részéről a Tudományos Akadémia, a Szovjetunió Minisztertanácsa mellett működő tudományos és műszaki állandó Bizottság, a tudósok központi tanácsa, a Szovjetunió szinte valamennyi ipari és mezőgazdasági jellegű minisztériuma, az össz-szövetségi műszaki tudományos társulat, az atomenergia-felhasználási állami bizottság s még sok más tudományos egyesület és főhatóság készíti elő a kiállítás anyagait.

VÁLLALATOK, SZÖVETKEZETEK, KÖLTSÉGVETÉSI SZERVEK!

FONTOS!

A SZÁMVITEL ÉS ÜGYVITELTECHNIKA ez évi 8-9. és 10. számaiban — esetenként 16 oldalon

KÜLÖN MELLÉKLETKÉNT jelenik meg az

EGYES NÉPGAZDASÁGI ÁGAK 1968. JANUÁR 1-től életbe lépő

ÚJ SZÁMLAKERETEINEK TERVEZETE!

A SZÁMVITEL ÉS ÜGYVITELTECHNIKA példányonként a nagyobb újságárusító pavilonokban, pályaudvarokon és a Bajcsy Zsilinszky út 76. sz. alatti hírlapboltban is kapható korlátozott számban.
Előfizetési díj félévre 72,— Ft, egész évre 144,— Ft. Előfizethető a Posta Központi Hírlap Irodánál.
Csekkszámlaszám: egyéni megrendelés esetén 61,269, közületi megrendelés esetén 61,066, vagy átutalással az MNB 8. sz. fiókjánál vezetett számlájára.

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

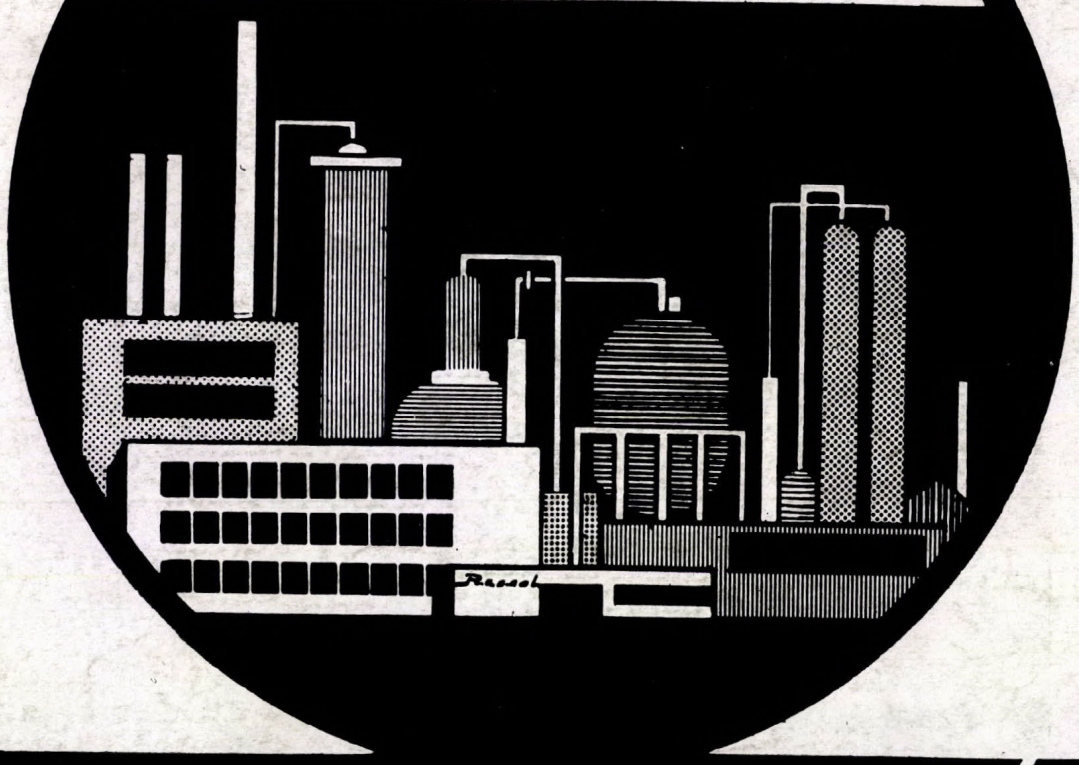
Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530

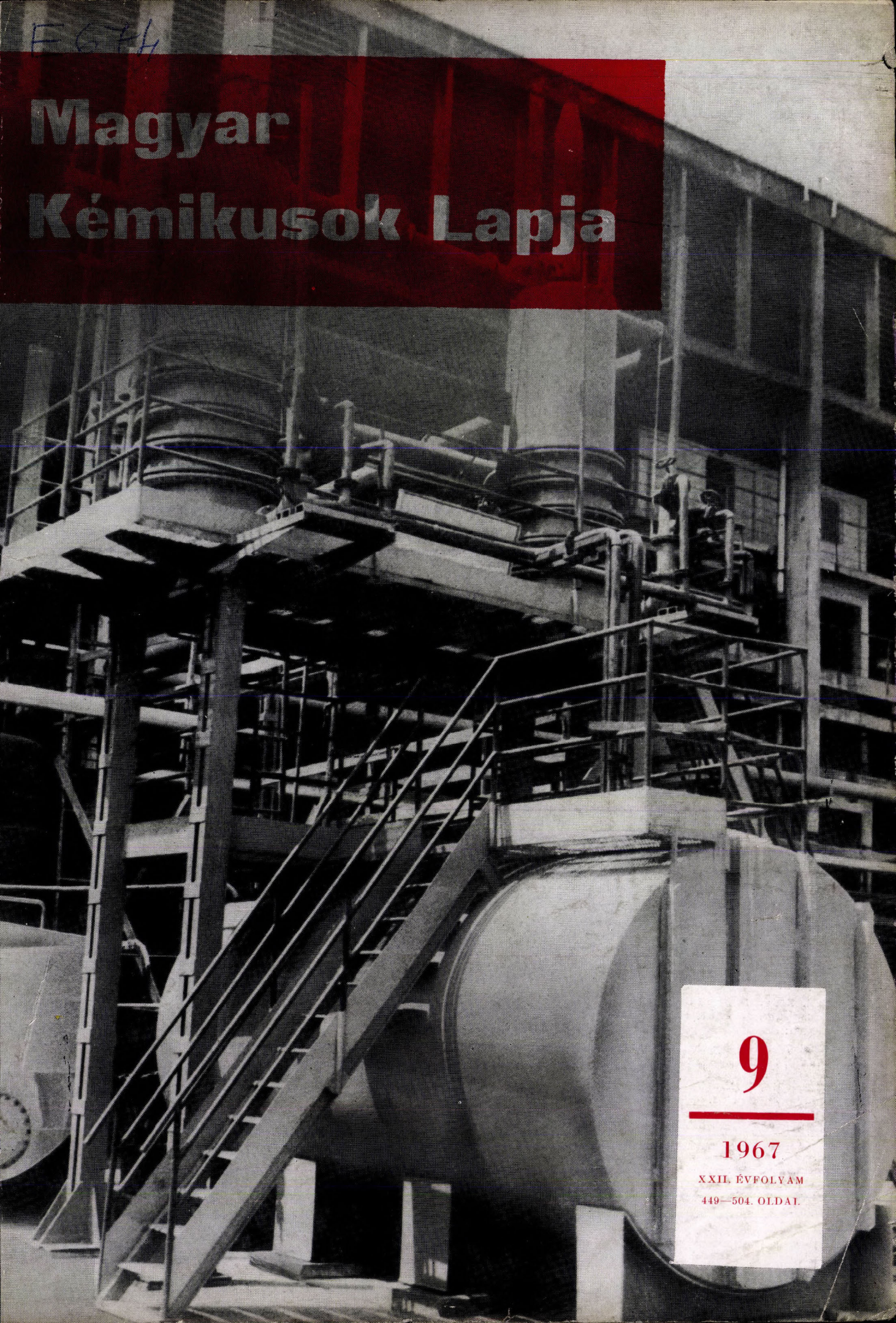
1967 AUG 10



Reanal

E.G.H.

Magyar Kémikusok Lapja



9

1967

XXII. ÉVFOLYAM

449—504. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 9. - 5166 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25.541

XXII. ÉVFOLYAM 9. SZÁM 1967. SZEPTEMBER

Címképünk:

A Tiszamenti Vegyiművek nátrium-biszulfit-oldat üzeme (Foto: Kindl)

A Papíripari Vállalat Szolnoki Papírgyárának nátrium-biszulfit-oldat ellátása az elmúlt években nem volt folyamatosan biztosított.

A Szolnoki Papírgyár rekonstrukciója folyamán felmerülő igények biztosítására, a Papírgyár és a Tiszamenti Vegyiművek képviselői 1966. májusában 8000 t/év kapacitású, 22,5% SO_2-tartalmú $NaHSO_3$-ot termelő üzem létesítését határozták el és az üzem tervezett indítását 1967. közepére tűzték ki. Az építészeti, gépészeti és kivitelezési terveket a TVM műszaki kollektívája készítette el. Az üzem korszerű technológiával, habkolonnában, folyamatos eljárással állítja elő a nátrium-biszulfit-oldatot. Telepítése a TVM piritbázisú kénsavüzeme mellé történt. A kén-dioxid ellátást a kénsavüzem, szódaoldat-ellátását a fluorsó üzem biztosítja. A létesítmény 1967-ben 2 hónap alatt épült fel, 1,5 millió Ft-os beruházási költséggel.

Az alacsony beruházási költséget a TVM — korszerűsítés következtében — feleslegessé vált berendezések felhasználásával, módosításával érte el.

A próbaüzemeltetés júniusban kezdődött meg. Az előállított termék minősége a szabványban előírt feltételeket kielégíti. A terméket a Szolnoki Papírgyár közúton, tartálykocsiban szállítja el.

A próbaüzem során az üzem a tervezett kapacitást elérte, fajlagos mutatói megfelelnek a tervezett értékeknek.

A tervek készítése, az üzem építése és beindítása folyamán a Szolnoki Papírgyár és a TVM között nagyfokú együttműködés alakult ki, amelynek következtében valósította meg a TVM a beruházást rövid idő alatt.

E 674

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

TARTALOM

Pfliegel Tódor: Technológiai kísérletek tervezése és értékelése a matematikai szóráselemzés segítségével I. 449
Kováts Ferenc—Vargha Zsolt: Áramlási jelenségek vibrált halmazban 456
Grőbler András: Titán-triklorid fajlagos felületének meghatározása 461
Garzó Tamásné: A gázkromatográfiában használatos lángionizációs detektorról .. 463
Kőfalvy Zsolt—Varsányi Ottó: Hálótervezési módszer alkalmazása vegyipari üzemek karbantartási munkáinál 469
Kisgergely Lajos: A Péti Nitrogénművek bővítése 1967-ben 472
Jellen Sándor: Polietilén 473
Mózes Gyula—Zsida László—Fényi Gyuláné: Makro- és mikrokristályos paraffinok reológiai tulajdonságai 480
Légrádi László: Kinetikai módszerek a szerves analitikában 488
Hoffmann Istvánné—Szamosközi Zoltán—Fazekas Lajosné: Elemi kén gyors térfogatos meghatározása 491
Sámsoni Zoltán—Bácskay György—Csuka Imre: Automatikus exponáló fényrekesz spektrográfhoz 493
Sámsoni Zoltán: Színképelemző laboratóriumi segédeszközök 495
Egyesületi hírek 499
Könyvismertetés 500
Műszaki-gazdasági szemle 501

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Пфлигель : Расчет и оценка технических испытаний с помощью математического анализа вариаций, часть I. 449
Ф. Ковач—Ж. Варга : Явления течения в вибрированном насыпном материале . 456
А. Грэблер : Определение удельной поверхности треххлористого титана 461
Т.-не Гарзо : О пламенно-ионизационном детекторе, применяемом в газовой хроматографии 463
Ж. Кефальви—О. Варшани : Применение метода сетевого планирования в работах текущего ремонта на заводах химической промышленности 469
Л. Кишгергей: Расширение „Азотного Комбината" Пет в 1967 г 472
Ш. Еллен : Полиэтилен 473
Д. Мозеш—Л. Жига—Д.-не Феньи : Реологические свойства макро- и микрокристаллических парафинов 480
Л. Легради : Кинетические методы в органической аналитике 488
И.-не Хоффманн—З. Самошкези—Л.-не Фазекаш : Скоростный объемный метод определения элементарной серы 491
З. Шамшони—Дь. Бачкаи—И. Чука : Автоматический затвор к спектрографу .. 493
З. Шамшони : Лабораторные приспособления для спектрального анализа 495

CONTENTS

T. Pfliegel: Planning and Evaluation of Technological Experiments by the Mathematical Analysis of Variance I. 449
I. Kováts—Z. Vargha: Hydrodynamical Behaviour of Vibrated Systems 456
A. Grőbler: Determination of the Specific Surface Area of Titanium Trichloride ... 461
Mrs. T. Garzó: From the Flame Ionisation Detector, which Use in the Gas Chromatography 463
Zs. Kőfalvy—O. Varsányi: Application of Net Plan Method to the Maintenance Work in Chemical Plants 469
L. Kisgergely: The Increasing of the „Péti Nitrogénművek" in 1967 472
S. Jellen: Polyethylene 473
Gy. Mózes—L. Zsida—Mrs. Gy. Fényi: Rheological Properties of Paraffin Waxes and Microcrystalline Waxes 480
L. Légrádi: Kinetic Methods in Organic Analysis 488
Mrs. I. Hoffmann,—Z. Szamosközi—Mrs. L. Fazekas: Rapid Volumetric Determination of Sulphur 491
Z. Sámsoni—J. Bácskay—E. Csuka: Automatically Exposing Diaphragm for Spectrographs 493
Z. Sámsoni: Laboratory Tools for Special Analysis 495

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Pfliegel Tódor: **Technológiai kísérletek tervezése és értékelése a matematikai szóráselemzés segítségével. I.**

A matematikai statisztika szóráselemzéses módszerének alkalmazását mutatja be néhány egyszerű összehasonlító kísérlet tervezésének és értékelésének példáján. A szerző a példákat részletesen kidolgozta, hogy a számításokat a témával most ismerkedők is követni tudják.

[Magy. Kém. Lapja 22, 449 (1967)]
62.001.4 : 65.01 : 519.241.6 (04)
66.011.001.4+542.2 : 65.011/.012: 311.15

Kováts Ferenc—Vargha Zsolt: **Áramlási jelenségek vibrált halmazban**

A közlemény eddig általában csak szállításra használt lengővályuk műszaki kémiai alkalmazásáról számol be. Megfelelő vibrációs feltételek mellett a halmaz szállítás közben intenzíven keveredik, ami igen előnyös gáz és szilárd fázisok között lezajló műveleteknél. A szemcsék keveredésének mértéke meghatározható, segítségével pedig a hő- és anyagátadási tényező számítható. Fenti elven üzemi szárítóberendezés készült, a próbaüzemeltetés kedvező eredményeket mutat.

[Magy. Kém. Lapja 22, 456 (1967)]
532.529.5 : 533.6.011 . 621.867.52—86
66.047.1+66.015.23/.24 : 621.867.52—86.004.14

Grőbler András: **Titán-triklorid fajlagos felületének meghatározása**

A szerző a fajlagos felület BET-módszeren alapuló, gázkromatográfiás meghatározását alkalmazza $TiCl_3$-ra, amelynek bomlékonysága miatt az adszorpciós izoterma nem vehető fel egyetlen bemérésből. Leírja a meghatározás kivitelezését és a számítás menetét, az ilyen esetben szükséges módosításokkal. Értékeli az eredmények megbízhatóságát és reprodukálhatóságát, különböző fajlagos felületű minták mérése alapján.

[Magy. Kém. Lapja 22, 461 (1967)]
546.823'131 : 531.72.082.8 : 543.544.25

Garzó Tamásné: **A gázkromatográfiában használatos lángionizációs detektorról**

A lángionizációs detektor a nagyérzékenységű gázkromatográfiás detektorok legegyszerűbben megvalósítható és legnépszerűbb fajtája. Jelen közlemény *Calcote Sygden* és *Onkiehong* munkái alapján összefoglaló képet nyújt a kis mennyiségű szén-vegyületet tartalmazó hidrogén-diffúziós-láng vezetőképességéért felelős ionizációs és rekombinációs folyamatokról. Tárgyalja továbbá a detektor legfontosabb működési paramétereinek; így a lángban megvalósított elektromos térerő nagyságának és irányának, valamint a detektor működéséhez szükséges gázok (H_2, N_2, O_2) áramlási sebességeinek hatását a detektorjel érzékenységére és linearitására.

[Magy. Kém. Lapja 22, 463 (1967)]
537.566.084 : 543.544.25.082.77

Kőfalvy Zsolt—Varsányi Ottó: **Hálótervezési módszer alkalmazása vegyipari üzemek karbantartási munkáinál**

A karbantartási munkák tervezésénél különleges hálótervet lehet készíteni, amelynél a logikai kapcsolatokat részben az egyes tevékenységek létszámszükséglete helyettesítheti. A háló elkészítése előtt olyan rendszerbe kell foglalni az egyes tevékenységeket, amelyet a vegyiparban — amennyiben az üzem saját maga végzi a karbartartást — a kötött létszám jellemez. E célból kialakított speciális mátrix segítségével az optimális tervnek, a rendelkezésre álló karbantartó létszám igen jó kihasználásának, és a karbantartási időszükséglet minél rövidebbre szorításának sztohasztikus megközelítését lehet elérni.

[Magy. Kém. Lapja 22, 469 (1967)]
66.013.5 : 658.58.012.2 : 519.2 : 512.831

Jellen Sándor: **Polietilén**

A cikk rövid áttekintést ad, irodalmi adatok összehasonlításán keresztül, a poli-etilén termelés igen meredek emelkedéséről. Ismerteti a kis-, ill. a nagynyomású poli-etilén előállító technológiákat, a különféle eljárásokkal gyártott termékek felhasználási területeit, a termék minőségi ismérveit, a szükséges alap-, segédanyag- és energiaigényeket.

Összeveti a különböző technológiák beruházási és termelési költségeit.

[Magy. Kém. Lapja 22, 473 (1967)] 678.742.2

Mózes Gyula — Zsida László — Fényi Gyuláné: **Makro- és mikrokristályos paraffinok reológiai tulajdonságai**

A makro- és mikrokristályos paraffinok technikai alkalmazása ezek reológiai tulajdonságain alapul.

A makro- és mikrokristályos paraffinok jóval a lágyuláspontjuk alatti hőmérsékleten állandósult deformációt szenvedhetnek. Adott körülmények mellett plasztikus rendszerként viselkednek, ilyenkor törés nélkül permanens deformációjuk hozható létre. Nagyon lassú, folytonos deformációt is mutathatnak, ezt csúszásnak nevezzük. A lágyuláspontjuk alatti hőmérséklettartományban a viszkózus viselkedéssel párhuzamosan, kisebb-nagyobb elaszticitást mutatnak, ennek mértéke a terhelés időtartamától és nagyságától, a deformáció mértékétől, a deformáció sebességétől és a hőmérséklettől függ.

A munka különböző olajtartalmú makro- és mikrokristályos paraffinok, valamint ezek elegyeinek dermedéspontjuk alatti hőmérsékleteken tanúsított reológiai tulajdonságaival foglalkozik. Ezek értékelése nyomószilárdság, szakítószilárdság, nyomóigénybevétellel szembeni ellenállás, fajlagos ütőmunka és penetráció mérések eredményei, valamint e jellemzők hőmérséklet függvénye alapján történik.

[Magy. Kém. Lapja 22, 480 (1967)] 532.135 : 665.41—911.62

Légrádi László: **Kinetikai módszerek a szerves analitikában**

A közlemény röviden rámutat a kinetikai módszereknek a szerves analitika területén való alkalmazási lehetőségeire. Az elméleti alapok ismertetése után gyakorlati alkalmazásokat közöl. A kinetikai módszerek a szerves analitikában előnyösen alkalmazhatók azonos funkciós csoportot tartalmazó több komponensű elegyek elemzésére.

[Magy. Kém. Lapja 22, 488 (1967)] 543.8 : 541.124

Hoffmann Istvánné—Szamosközi Zoltán—Fazekas Lajosné: **Elemi kén gyors térfogatos meghatározása**

A szerzők gyors térfogatos módszert dolgoztak ki elemi kén kéntartalmának meghatározására. Az elemi ként alkoholos KOH-dal oldatba viszik K_2S alakjában, majd H_2O_2-dal K_2SO_4-tá oxidálják. 50%-os acetonos közegben éles végpontot biztosító PAR indikátor mellett 5,7 pH-n, 40—50°C-on 0,1 *m* $Pb(NO_3)_2$ mérőoldattal mérik.

A módszer $\pm 0{,}5\%$ relatív hibával alkalmazható a pH pontos beállítása mellett.

[Magy. Kém. Lapja 22, 491 (1967)] 543.24 : 546.22 : 543.257.1

Sámsoni Zoltán—Bácskay György—Csuka Imre: **Automatikus exponáló fényrekesz spektrográfhoz**

A szerző a hibás exponálást meggátló, automatikusan nyíló és záródó fényrekeszt mutat be. Az ív- (szikra-) áramkör kapcsolóórája által vezérelt készülék az ív (szikra) begyújtásakor önműködőleg szabaddá teszi a fény útját. A fényrekesz lezárásával egyidejűleg a táp-

egység segédreléje bekapcsolja az elektródok beállításához szükséges hátsó megvilágító lámpát, majd a felvétel indulásának pillanatában a fényrekesz nyitásával a lámpát automatikusan kikapcsolja.

[Magy. Kém. Lapja 22, 493 (1967)]

778.392 (04)
535.853 + 543.42 (04)
771.354.038.11—52
535.853.61.087.55

Sámsoni Zoltán: **Színképelemző laboratóriumi segédeszközök**

A szerző a közlemény első részében egyszerű készüléket ismertet, amelynek segítségével a gyakorlatban legtöbbször használt elektródformák gyorsan és pontosan kialakíthatók. Bemutat nyolc különböző formát kialakító elektródvágókést és egy nyerselektród vágósablont is.

A második részben a színképvonalak háttérsugárzásának korrigálásához rendkívül egyszerű, házilag is elkészíthető számolólécet ismertet. A számolóléc külső megjelenésében a logarléchez hasonló és három számskálából áll. Ezek közül kettő lineáris osztású és az egyik rögzített (Y_{h+v} felvételére), a másik elcsúsztatható (Y_h felvételére). A korrekciós értékeket (D) tartalmazó harmadik skála a mért vonalhoz tartozó gradáció értékeknek megfelelően, $\gamma = 0{,}5$—$3{,}0$ között 0,1-enkénti lépcsőkben 26 db pontosan illeszkedő, könnyen cserélhető számskála-sorozatot foglal magában. A könnyű és gyors leolvasást egy hajszálvonalas tolóka segíti elő.

[Magy. Kém. Lapja 22, 495 (1967)]

778.392 (04)
535.853 + 543.42 (04)
534.42.002.52 (04)

537.566.084 : 543.544.25.082.77

MINDEN IPARÁGAT ÉRINTŐ KÖNYV

JURAN, J. M.

MINŐSÉG

TERVEZÉS — SZABÁLYOZÁS — ELLENŐRZÉS

Az amerikai ipari minőségszervezésben szerzett tapasztalatainak gazdag tárháza, a minőség teljes problémakörének részletes, könnyen áttekinthető, roppant szemléletes kézikönyve.

Műszaki és gazdasági vezetők, gyártmánytervezők, technológusok, mérnökök és mérnök-közgazdászok, minőség-ellenőrök, áruátvevők, üzemszervezők számára nélkülözhetetlen.

1342 OLDAL ▩ 401 ÁBRA ▩ 238 TÁBLÁZAT ▩ KÖTVE 180,— FT

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ

MŰSZAKI KÖNYVNAPOK 1967.

DR. SZILAS A. PÁL és társai
A földgáz termelése, előkészítése és szállítása

DR. DOMONY ANDRÁS főszerk.
Alumínium kézikönyv

BÁRÁNY JÁNOS
Fogaskerékszámítás a TMK-ban
Szakmunkás zsebkönyvek

SCHRÖCK, J.
Szerelés, illesztés, mérés

SUROWIAK N
Új gépelemek és számításuk módja

KARABIN, A. I.
Légkompresszorok

HÖFLER, W.
Fogaskerékellenőrzés új módszerei
Új Technika

TÓTH ISTVÁN
Kötések a műszeriparban
Ipari szakkönyvtár

VERMES MIKLÓS
A poláros fény
Új Technika

PRUSZENKO, V. Sz.
Pneumatikus távadók és jelátalakítók
Automatizálás

ZEMLIN, E.
A frekvenciafüggvény-módszer
Automatizálás

KETTINGER ISTVÁN
Modern építkezés — korszerű villanyszerelés
Technológia

SZÜCS ERVIN
A hasonlóságelmélet alapjai
Új Technika

FISCHER, H. J.
Tranzisztorkapcsolások

SVECKIJ, B. I.
Elektronikus digitális mérőműszerek

Telefunken
Tranzisztor II.

VISTRICKA, Z.
Elektronikai kapcsolások
Ipari szakkönyvtár

FEJES GÁBOR
Centrifugálás

DR. VARGA PÁLNÉ
Tabletta- és drazsékészítés
Technológia

VÁMOSNÉ, VIGYÁZÓ LILLY DR.
Papirelektroforézis
Kémiai Analitika

BALLAY JÁNOS—DÖTSCH KÁROLY szerk.
Épületgépészeti berendezések üzeme és karbantartása

BODÓ LÁSZLÓ
Betonacélok és feszítőhuzalok feldolgozása

DR. SEBESTYÉN GYULA
Nagypanelos építés (2. kiadás)

RAMASZÉDER KÁROLY
Az írezés technológiája

PROHÁSZKA LÁSZLÓ—DARU JÓZSEF
Autószerelő
Szakmunkás zsebkönyvek

LŐCS GYULA
Az Algol 60 programozási nyelv
Új Technika

NÁRAY—SZABÓ ISTVÁN DR.
Kémia

t 67. 2. szám

KNOLL IMRE DR.
Anyagmozgatás a gépiparban
Ipari szakkönyvtár

PREZENSZKY JÓZSEF szerk.
Targoncák üzemeltetése és karbantartása
Ipari szakkönyvtár

KÓSA ZOLTÁN
A világítás művészete

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ

E674

Melléklet a Magyar Kémikusok Lapja XXII. évfolyam (1967) 9. számához

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Gázvezetékek keresztmetszetének meghatározása

A G-030 számú nomogram segítségével meghatározható a gázvezetékek szükséges belső átmérője adott üzemviszonyok mellett. A nomogram használatához a következő adatok ismerete szükséges: a gáz hőmérséklete, nyomása, az óránként szállítandó gázmennyiség (15°C, 760 torr normálállapotra vonatkoztatva), végül a kívánt szállítási sebesség.

A hőmérsékleti skálán megkeressük a szállított gáz hőmérsékletének megfelelő pontot. Innen merőlegest emelünk, ami metszi a gáznyomás egyenesét. A metszéspontból vízszintesen továbbmegyünk az óránkénti mennyiség egyeneséig, majd a metszéspontból ismét függőlegesen a kívánt szállítási sebesség vonaláig. Ebből a metszéspontból a csőátmérők skálájára merőlegest vetítve, leolvashatjuk a szükséges belső átmérőt.

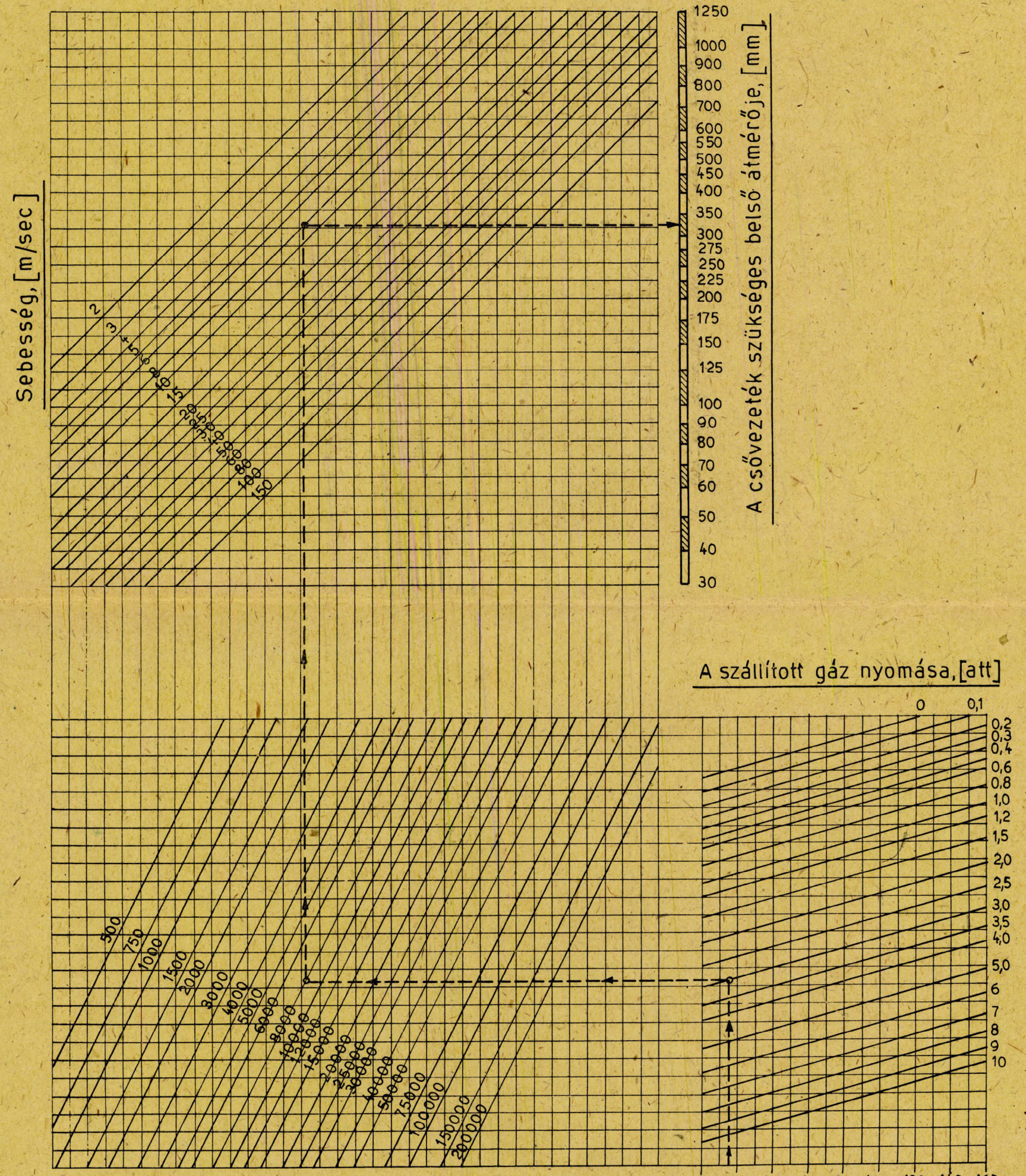
Példa: 15°C-os, 3 att nyomású gáz szállítandó csővezetéken, 8 m/sec sebességgel. A gázmennyiség normálállapotban: 8000 m³/h. Mekkora a csővezeték szükséges belső átmérője?

Megoldás: A hőmérsékleti skálán a 15°C pontból kiindulva a fentiekben leírt szerkesztést elvégezve a szükséges belső átmérő: $d = 325$ mm.

Magyar Kémikusok Lapja.

Gázvezetékek átmérőjének meghatározása.

G-030



1967.	Átszerkesztette: Mátéffy Géza.	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 9. SZÁM

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

Technológiai kísérletek tervezése és értékelése a matematikai szóráselemzés segítségével I.

PFLIEGEL TÓDOR*

Bevezetés

A matematikai statisztika az eltérések jelentőségét vizsgálja. Az iparban a tömeggyártások elterjedése óta mind nagyobb mértékben alkalmazzák módszereit minőségellenőrzésre, mennyiségi és minőségi selejthatárok meghatározására, folyamatos gyártásellenőrzésre és egyéb, előre nem befolyásolt adatok utólagos, deduktív értékelésére. A matematikai statisztika módszereinek *deduktív alkalmazása* lehetővé teszi, hogy a vizsgált adatok bizonyos határok közötti állandóságát, fokozatos vagy hirtelen megváltozását megállapítsuk. A változás okát azonban belőlük általában nem ismerhetjük fel, mert az összegyűjtött adatok a változás okaként figyelembe vehető tényezők szempontjából általában rendszertelennek és kiegyensúlyozatlanok.

A laboratóriumban vagy kísérleti üzemben technológiai kísérleteket végző vegyész(mérnök)nek általában az a feladata, hogy olyan technológiai — kémiai, fizikai-kémiai és fizikai — paraméterek közül, amelyeket adott határokon belül változtatni képes, kiválogassa azokat, amelyek a vizsgált folyamat eredményére (a reakció hozamára vagy termelésére, a termék minőségére, az eljárás gazdaságosságára stb.) hatással vannak, majd megállapítsa az ily módon felderített „aktív" tényezők azon értékeit, amelyek alkalmazásával optimális eredményt érhet el.

Ezt a célt szolgálja a matematikai statisztika módszereinek *induktív alkalmazása. O. Fischer* [1] javasolta elsőként 1937-ben, hogy a statisztikalag értékelendő értékeket előre tervezett (programozott) kísérletekkel állítsák elő. Az előre tervezett kísérletek lehetővé teszik, hogy a véletlen kísérleti hiba által okozott eltéréseket különválasszuk azoktól az eltérésektől, amelyeket valóban az általunk változtatott tényezők, valamint az ezek között a tényezők között esetleg fellépő kölcsönhatások idéztek elő.

A matematikai statisztika módszereinek alkalmazása minden esetben csökkenti a hibás következtetések veszélyét, mert a számítások lehetővé teszik a levont következtetések valószínűségének számszerű kifejezését, azaz az értékelés megbízhatóságának objektív mértékéül szolgálnak.

A kísérlet-tervezés és a tervezett kísérletek statisztikai értékelése az elmúlt 2—3 évtizedben [1]—[15] a kémiai technológiában is jelentős alkalmazott tudománnyá fejlődött. A továbbiakban néhány egyszerű, a gyakorlatból vett példán ismertetjük a matematikai statisztika egyik legelterjedtebb módszerének, a *szóráselemzésnek* alkalmazását kémiai-technológiai kísérletek tervezésében és értékelésében.

Technológiai kísérletek statisztikai értékelhetőségének legfontosabb feltételei

Mielőtt a konkrét példákra rátérnénk, hangsúlyoznunk kell, hogy a matematikai statisztika csupán kísérleteink szigorú logikai vázát alkotja, azok tartalmát — úgy, mint eddig — a célszerűen megválasztott reakciókörülmények és a gondos és precíz munka képezi. Mivel azonban nem egyes kísérletekkel, hanem kisebb vagy nagyobb kísérletsorozatokkal lesz dolgunk, amelyeken belül az egymást követő kísérletekben legtöbbször nem egy, hanem több tényező értékét változtatjuk meg egyszerre, igen nagy körültekintéssel kell az egyes paraméterek konkrét értékeit (a statisztika nyelvén szólva: a *tényezők* egyes *szintjeit*), a feltétlenül elvégzendő és az esetleg elhagyható kísérleteket, vala-

* CHINOIN Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára.

mint a kísérletek sorrendjét is megválasztanunk, hogy a kísérlet-sorozat elvégzése után a statisztikai értékelés egyszerű és egyértelmű lehessen. A statisztikai értékelés pedig akkor lesz egyszerű, ha a feldolgozandó adatok *statisztikailag kiegyensúlyozottak* (az egyes szinteken mindig azonos számú kísérletet végzünk) és *statisztikailag homogének* (a tényezőként nem használt paraméterek a lehető legszűkebb határok közt ingadoznak; a nem befolyásolható körülmények véletlenül hatnak, amit úgy érünk el, hogy csökkentjük a rendszeres hiba fellépésének valószínűségét).

Látni fogjuk, hogy a véletlen kísérleti hibának döntő szerepe van eredményeink megbízhatóságának megítélésében. Ezért néha érdemes az egész kísérlet-sorozatot megismételni, ami a kísérleti hiba csökkentésének legbiztonságosabb módja.

Általában, — de főként kezdetben, amíg bizonyos tapasztalatokra nem teszünk szert, — kisebb (8—16 kísérletből álló) sorozatokkal dolgozzunk csak, amelyeket elvégzésük után azonnal értékelünk. Kiderülhet, hogy valamely tényezőnek várakozásunk ellenére az adott határok közt nincs hatása a vizsgált rendszerre. Ezt a tényezőt vizsgálódásunk köréből kizárhatjuk és a már elvégzett kísérletek (részleges) felhasználásával valamely más, azideig állandó szinten tartott tényezőt vonhatunk be a további kísérletekbe.

Végezetül egy eléggé nem hangsúlyozható figyelmeztetés: eredményeinkből csak a vizsgált paramétereken belül szabad következtetéseket levonnunk. Az extrapolálás mindig kísérleti bizonyítást követel meg.

Egyszerű összehasonlító kísérletek

1. példa. Egy folyamat reprodukálhatóságának vizsgálata

Induljunk ki abból a legegyszerűbb esetből, amikor csupán valamely folyamat eredményének reprodukálhatóságát vizsgáljuk, azaz a vizsgált folyamatot azonos körülmények közt, minden tényezőt egyetlen adott szinten alkalmazva, n-szer megismétlünk. Egy szakaszos kísérleti gyártás tíz egymás után következő sarzsja például a következő termelési eredményeket szolgáltatta (%-ban):

Sarzsszám $i=$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7,	8.	9.	10.
Termelés, % $y_i=$	80,3	81,8	85,4	86,0	83,7	85,2	84,2	83,1	82,8	83,7

A számolás egyszerűsítése végett az eredményeket átalakítjuk: levonunk belőlük 80-at és a visszamaradó számot a tizedesjel megszüntetése végett 10-zel megszorozzuk, azaz elvégezzük az

$$y'_i = 10(y_i - 80)$$

transzformációt. Az átalakított eredmények:

$i=$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
$y'_i=$	3	18	54	60	37	52	42	31	28	37

Mivel a számítások során szükségünk lesz az egyes eredmények négyzeteire, azokat is feltüntetjük táblázatunk 3. sorában:

$y'^2_i=$	9	324	2916	3600	1369	2704	1764	961	784	1369

A vizsgált eljárás (transzformált) „valódi" eredménye az az érték, amely körül a fenti y'_i értékek ingadoznak. Ez, mint tudjuk, ezen y'_i értékek számtani középértéke:

$$\bar{y}' = \frac{\Sigma y'_i}{n} = \frac{3+18+\cdots+28+37}{10} = 36{,}2$$

A kísérlet-sorozat „nyers" négyzetösszege:

$$\Sigma y'^2_i = 9+324+\cdots+784+1369 = 15\,900$$

A kísérlet-sorozat *középértékre korrigált négyzetösszege:*

$$\Sigma y'^2_i - n\bar{y}'^2 = (15\,900) - 10 \cdot 36{,}2^2 = 2795{,}6$$

(Könnyen bebizonyítható, hogy ez a korrigált négyzetösszeg azonos a hibaszámításból ismert

$$\Sigma (y'_i - \bar{y}')^2$$

különbség-négyzetek összegével.)

A kísérlet-sorozat *szabadságfokainak száma*, amely megadja, hány egymástól független összehasonlítás végezhető el a kapott eredmények között:

$$N = (n-1) = 10-1 = 9.$$

A kísérlet-sorozat *szórásnégyzete* a középértékre korrigált négyzetösszeg és a szabadságfokok számának hányadosa:

$$s'^2 = \frac{\Sigma y'^2_i - n\bar{y}'^2}{N} = \frac{2795{,}6}{9} = 310{,}6$$

Példánkban — mivel feltevés szerint a kísérleti sarzsokat teljesen azonos körülmények közt gyártjuk — ez a szórásnégyzet teljes egészében a véletlen kísérleti hibából származik. Az egyes kísérletek ún. szórása

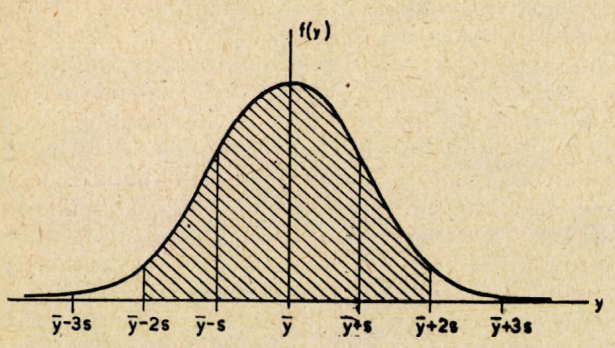
$$s' = \pm\sqrt{s'^2} = \pm\sqrt{310{,}6} = \pm 17{,}6$$

Az egyes kísérletek *szórásának* az a gyakorlati jelentősége, hogy a folyamat sokszori ismétlése esetén az összes eredmények 68%-a legfeljebb a szórás értékével fog eltérni a talált $\bar{y}'$ középértéktől; az eredmények $\frac{100-68}{2} = 16\%$-a lesz nagyobb, mint a középérték és a szórás abszolút értékének összege $(\bar{y}'+s')$ és 16%-a lesz kisebb, mint fenti két érték különbsége $(\bar{y}'-s')$. Az $(\bar{y}' \pm 2s')$ határok közé már az összes kísérletek 95%-a, az $(\bar{y}' \pm 3s)$ határok közé pedig már az összes kísérletek 99%-a fog esni. Annak a valószínűsége tehát, hogy a kísérleti körülmények változatlanul hagyása esetén valamely kísérlet $2s'$ értékkel lesz nagyobb (vagy kisebb) a talált középértéknél, csupán 2,5%) (1. ábra).

Példánkhoz visszatérve, 95%-os biztonsággal kimondhatjuk, hogy az egyes kísérletek értéke az

$$Y' = \bar{y}' \pm 2s' = 36{,}2 \pm 2 \cdot 17{,}6 = (1{,}0 - 71{,}2)$$

határok közé fog esni. (Látjuk, hogy konkrét esetünkben az összes kísérletek ezek közé a határok



1. ábra. A Gauss-féle gyakorisági függvény

A bevonalkázott területrész — a görbe és az Y-tengely közé zárt összterület 95%-a — annak a valószínűségét adja meg, hogy az egyes kísérleti eredmények az $\bar{y}$ középértéktől legfeljebb az s szórásérték kétszeresével térnek el

közé esnek.) Munkaegységeinket az eredeti (%-os) értékekre visszaalakítva,

$$Y = \bar{y} \pm 2s = 80 + \frac{Y'}{10} = [(80 + 0{,}1) \div (80 + 7{,}1)]\%$$

azaz 80,1% és 87,1% közé esik.

Számításaink szerint tehát a kísérleti sarzsok középértéke 83,6%, reprodukálható pontossága 95%-os biztonsági szinten pedig ±3,5% volt.

2. példa. Két párhuzamos eredménysorozat összehasonlítása egymással

Első példánkat a valósághoz képest kissé leegyszerűsítettük. A valóságban a tíz kísérleti sarzs nem készült teljesen azonos körülmények közt:

A páratlan számú kísérleteket az „A" jelzésű, a páros számúakat pedig a „B" jelzésű készülékben végeztük. Jogosan feltehető tehát a kérdés, vajon ez a különbség okoz-e statisztikailag jelentős különbséget a termelési százalék alakulásában? Számításainkat most is transzformált munkaegységekben végezve, a változtatott tényező A, ill. B szintjére az

$$\bar{y}'_A = \frac{3 + 54 + 37 + 42 + 28}{5} = 164 : 5 = 32{,}8$$

és

$$\bar{y}'_B = \frac{18 + 60 + 52 + 31 + 37}{5} = 198 : 5 = 39{,}6$$

középértékeket találjuk. *A változtatott tényezőre visszavezethető „nyers" négyzetösszeget* a következő szabály szerint számítjuk ki: Az egyes szinteken talált értékeket minden egyes szintre külön-külön összeadjuk (eddig az eljárás azonos az egyes szintek középértékének számlálójában szereplő összeg meghatározásával), ezeket az összegeket egyenként négyzetre emeljük, a négyzetek összegét pedig elosztjuk az egyes szinteken végzett kísérletek *azonos* számával (példánkban $n_A = n_B = \frac{n}{2} = 5$).

„Nyers" négyzetösszegünk tehát:

$$\frac{164^2 + 198^2}{5} = \frac{26\,996 + 39\,204}{5} = 13\,240$$

Ebből a „nyers" négyzetösszegből levonjuk az 1. példánkból már ismert $n\bar{y}^2 = 13\,104{,}4$ középértékkorrekciót és megkapjuk a változtatott tényező hatására jellemző négyzetösszeget:

$$S^2_{\text{készülék}} = 13\,240 - 13\,104{,}4 = 135{,}6$$

A kísérlet-sorozat (a „rendszer") teljes négyzetösszegét már előző számításainkból ismerjük: 2795,6. Ennek megoszlása tehát a következő: 135,6 esik az általunk változtatott tényezőre, (2795,6 — 135,6) = 2660 pedig a kísérleti hibára.

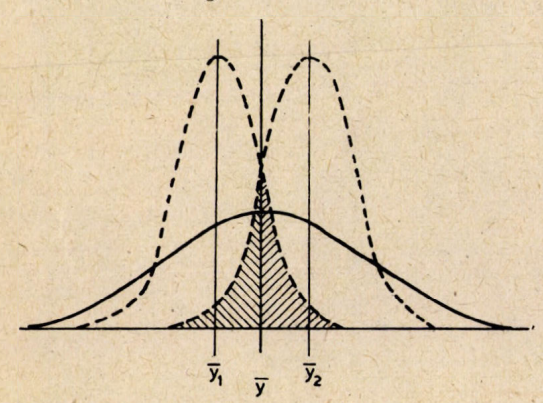
Hasonlóan megosztjuk a szabadsági fokok számát is a változtatott tényező és a hiba között. Mivel a változtatott tényezőnek csupán két szintje volt (A és B készülékek), közöttük egyetlen összehasonlítás lehetséges:

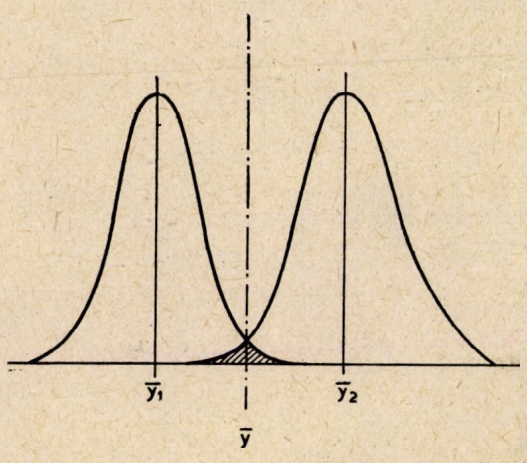
$$N_{\text{készülék}} = 2 - 1 = 1.$$

Az összes szabadsági fokok száma $N = 9$ volt, ezért $N_{\text{hiba}} = 8$. Tudjuk már, hogy a szórásnégyzetet úgy kell kiszámítanunk, hogy a négyzetösszeget elosztjuk a szabadsági fokok számával. Tehát

$$s^2_{\text{kész}} = \frac{S^2_{\text{kész}}}{N_{\text{kész}}} = \frac{135{,}6}{1} = 135{,}6$$

$$s^2_{\text{hiba}} = \frac{S^2_{\text{hiba}}}{N_{\text{hiba}}} = \frac{2660}{8} = 332{,}5$$





2. ábra. Az F-teszt jelentősége

a) *A talált különbség nem reális.* A vizsgált tényező két szintjének $\bar{y}_1$ és $\bar{y}_2$ középértékei túl közel fekszenek egymáshoz; valószínűleg az $\bar{y}$ középértékű, nagyobb szórású sokasághoz tartoznak

b) *A talált különbség reális.* A két középérték gyakorisági görbéje csak minimálisan fedi egymást. Az eltérést a középértéktől valóban a vizsgált tényező okozza

A tényező és a kísérleti hiba szórásnégyzete közötti arány — az ún. *F-teszt*:

$$F = \frac{s^2_{tényező}}{s^2_{hiba}}$$

— döntő jelentőségű annak eldöntésében, hogy a tényező két vagy több szintje között talált különbséget reálisnak vagy véletlennek tartsuk-e (2. ábra).

Az *F*-érték függ mind a tényező, mind a hiba szabadságfokainak számától. Az 1. táblázatban az N_1 a vizsgált tényező, N_2 a hiba szabadsáfokainak számát jelenti. A százalékban megadott *P*-értéket *statisztikai szignifikanciának* nevezzük. A statisztikai szignifikancia annak a kockázatnak mércéje (a valószínűség százalékában), amelyet azáltal vállalunk, hogy a tényező hatását valósnak fogadjuk el. Általában az 0,1%-os és az 0,1%-nál kisebb értékű statisztikai szignifikanciát igen jelentősnek, az 0,1% és 1% közé esőt jelentősnek, az 1 és 5% közöttit valósnak, az 5 és 10% közöttit valószínűnek szoktuk tekinteni. A 10% fölötti statisztikai szignifikanciát már általában nem tartjuk valószínűnek.

Példánkban

$$\frac{s^2_{készülék}}{s^2_{hiba}} = \frac{135{,}6}{332{,}5} = 0{,}41.$$

Ilyen kicsiny *F*-érték 1. táblázatunkban elő sem fordul. Ezért a két készülék között tapasztalt különbséget nem szabad reálisnak tekintenünk.

Más lenne a helyzet, ha a péda elején közölt 10 termelési adat nem egy-egy kísérleti eredmény, hanem pl. öt-öt kísérlet átlagértéke lenne. Számításunk menete abban az esetben sem különbözne az előbb leírttól, de — összesen $5 \times 10 = 50$ önálló kísérletről lévén szó — az $N_{\ddot{o}} = 49$ szabadságfokból a két készülékre továbbra is egyetlen szabadságfok jutna, a többi 48 pedig a kísérleti hiba szórását lenne hivatott meghatározni. Szóráselemzési táblázatunk ebben az esetben így alakulna:

Tényező	Négyzetösszeg, S^2	Szabadságfok, N	Szórásnégyzet, s^2
Készülék	135,6	1	135,6
Hiba	2660	48	55,4
Összesen ...	2795,6	49	—

Az *F*-teszt ezek után

$$F^{N_1=1}_{N_2=48} = 2{,}47$$

ami 1. táblázatunk szerint 10—20% közé eső statisztikai szignifikanciának felel meg. Ez még mindig nem elegendő ahhoz, hogy a két készülék

Különböző statisztikai szignifikanciának

	$N_1 = 1$					$N_1 = 2$						
P%	0,1	1,0	5,0	10	20	0,1	1,0	5,0	10	20	0,1	1,0
$N_2 = 1$	10^5	4052	164	40	10	10^5	5000	200	50	12	10^5	5625
$N_2 = 2$	999	99	11	9	4	999	99	19	9	4	999	99
$N_2 = 3$	167	34	10	6	3	148	31	10	6	3	141	29
$N_2 = 4$	74	21	8	5	2	61	18	7	4	3	56	17
$N_2 = 5$	47	16	7	4	2	37	13	6	4	2	33	12
$N_2 = 6$	36	14	6	4	2	27	11	5	4	2	24	10
$N_2 = 7$	29	12	6	4	2	22	10	5	3	2	19	9
$N_2 = 8$	25	11	5	4	2	19	9	5	3	2	16	8
$N_2 = 9$	23	11	5	3	2	16	8	4	3	2	14	7
$N_2 = 10$	21	10	5	3	2	15	8	4	3	2	13	7
$N_2 = 15$	17	9	5	3	2	11	5	4	3	2	9	5
$N_2 = 20$	15	8	4	3	2	10	5	4	3	2	8	5
$N_2 = 30$	13	8	4	3	2	9	5	3	3	2	7	5
$N_2 = 40$	13	7	4	3	2	8	4	3	2	2	7	4
$N_2 = 60$	12	7	4	3	2	8	4	3	2	2	6	4
$N_2 = 120$	11	7	4	3	2	7	4	3	2	2	6	4

közötti különbséget bizonyítottnak tekinthessük, de figyelmeztet arra, hogy a kérdéssel érdemes tovább foglalkozni. Hangsúlyoznunk kell ugyanis, hogy számításaink általában csak az ún. *elsőfokú hiba* elkövetése ellen védenek meg minket, azaz megakadályoznak abban, hogy valósnak fogadjuk el egy valójában véletlen hatást. A *másodfokú hibát*, — amely abban áll, hogy egy valóban létező hatást nem ismerünk el reálisnak — általában csak igen nagyszámú kísérlettel lehet kiküszöbölni.

3. példa. Több tényező több szinten történő összehasonlítása egymással

Megvizsgáltuk egy szerves amin savkloriddal történő amidálása során, milyen hatást gyakorol a reakcióra az alkalmazásra kerülő sav minősége (*A*, *B*, *C*) és befolyásolja-e a kondenzációt az elegybe korrózió folytán bekerülő vas-szennyezés. A különböző kiindulási anyagot képező savminták mindegyikével 4—4 kísérletet végeztünk el oly módon, hogy 1—1 mintához a reakció megkezdése előtt azonos mennyiségű vasreszeléket, vas(III)-hidroxidot, vas- és vas-hidroxid-elegyet adtunk hozzá; a negyedik mintához nem adtunk semmit (vakpróba). A rendszeres hiba kiküszöbölése végett az egyes kísérletek sorrendjét találomra felcseréltük. A talált termelési eredmények a következők voltak (%-ban):

Nyersanyag	Adalékanyag			
	Fe	Fe_2O_3	$Fe + Fe_2O_3$	nélkül
A	72,1	76,5	74,3	78,0
B	85,3	80,4	88,0	86,0
C	80,0	82,0	78,6	79,5

A transzformáció (véletlenül!) itt is az 1. példával azonos módon történhet: az eredményekből kivonjuk a rendszer középértékéhez közel eső 80-at és a tizedes törteket 10-zel történő szorzással távolítjuk el:

Nyersanyag	Adalékanyag				Nyersanyag részösszegek
	1	2	3	4	
A	—79	—35	—57	—20	—191
B	53	4	80	60	+197
C	0	20	—14	5	+11
Adalékanyag részösszegek	—26	—11	9	45	Teljes összeg +17

Középérték-korrekció: $12\left(\frac{17}{12}\right)^2 = 24{,}07$

Teljes négyzetösszeg:

$$(-79)^2 + (-35)^2 + \ldots + (4)^2 + (80)^2 + \ldots + +5^2 - 24 = 24\,537$$

megfelelő szórásnégyzet-arányok (F-teszt) *1. táblázat*

$N_1 = 3$			$N_1 = 4$					$N_1 = 8$					
5,0	10	20	0,1	1,0	5,0	10	20	0,1	1,0	5,0	10	20	$P\%$
216	54	13	10^5	5625	225	56	14	10^5	5981	234	59	15	$N_2 = 1$
19	9	4	999	99	19	9	4	999	99	19	9	4	$N_2 = 2$
9	5	3	137	29	9	5	3	131	28	9	5	3	$N_2 = 3$
7	4	3	53	16	6	4	3	49	15	6	4	2	$N_2 = 4$
5	4	2	31	11	5	4	2	28	10	5	3	2	$N_2 = 5$
5	3	2	22	9	5	3	2	19	8	4	3	2	$N_2 = 6$
4	3	2	17	8	4	3	2	15	7	4	3	2	$N_2 = 7$
4	3	2	14	7	4	3	2	12	6	4	3	2	$N_2 = 8$
4	3	2	13	6	4	3	2	10	6	3	2	2	$N_2 = 9$
4	3	2	11	6	4	3	2	9	5	3	2	2	$N_2 = 10$
4	3	2	8	5	3	2	2	7	4	3	2	2	$N_2 = 15$
3	2	2	7	5	3	2	2	5	4	3	2	2	$N_2 = 20$
3	2	2	6	4	3	2	2	5	3	2	2	2	$N_2 = 30$
3	2	2	6	4	3	2	2	4	3	2	2	2	$N_2 = 40$
3	2	2	5	4	3	2	2	4	3	2	2	2	$N_2 = 60$
3	2	2	5	4	3	2	2	4	3	2	2	2	$N_2 = 120$

Nyersanyag-hatás négyzetösszege:

$$\frac{(-191)^2+197^2+11^2}{4}-24=18\,829$$

Adalékanyag-hatás-négyzetösszege:

$$\frac{(-26)^2+(-11)^2+9^2+45^2}{3}-24=941.$$

Hiba négyzetösszege:

$$24\,537-(18\,829+941)=4767.$$

A rendszer szabadságfokainak száma: $12-1=11$. Ebből az adalék-anyagok 4 szintjére 3, a nyersanyagok 3 szintjére 2 szabadságfok esik, a kísérleti hibára pedig

$$N_{hiba}=11-(3+2)=6.$$

Szóráselemzésünket táblázatba foglalhatjuk:

Tényező	Négyzetösszeg, S^2	Szabadságfok, N	Szórásnégyzet, $s^2=S^2:N$
Adalékanyag	941	3	314
Nyersanyag ...	18 829	2	9414
Hiba	4 767	6	794

Az eredmény értékelése:

Az „adalékanyag" tényezőre eső szórásnézet lényegesen kisebb, mint a kísérleti hiba szórásnégyzete. *Az adalékanyag hatása látszólagos.* Az „adalékanyag" tényező négyzetösszege a hiba négyzetösszegével, szabadságfokai a hiba szabadságfokaival egyesíthetők (vagyis most már az adalékanyagokra való tekintet nélkül az egész rendszert úgy tekintjük, mintha minden nyersanyag-mintával azonos körülmények között 4—4 párhuzamos vizsgálatot végeztünk volna):

$$S'^2_{hiba}=5708,\quad N'_{hiba}=9,\quad s'^2_{hiba}=634.$$

$$F_{nyersanyag}=\frac{9414}{634}=14{,}9\quad (N_1=2;\ N_2=9).$$

Az 1. táblázatunkban ehhez az értékhez a $P=0{,}1\%$-hoz tartozó 16-os érték áll legközelebb. Ez a statisztikai szignifikancia igen jelentős hatásra utal. Az egyes nyersanyagok között a vizsgált reakció termelése szempontjából igen jelentős különbségek vannak. A C jelzésű anyag közepes minőségűnek mondható, a középértéket $\frac{+11}{4}$ munkaegységgel változtatja csak meg, míg az A anyag a középértéket $\frac{191}{4}=49$ munkaegységgel csökkenti, a B pedig $\frac{197}{4}=48$ munkaegységgel növeli.

Az egyes kísérlet 95%-os biztonságú hibahatárait a $\pm 2s$ érték csak megközelítőleg adja meg; pontosabb értékhez jutunk, ha az s együtthatóját az ún. Student-féle t-értékek közül keressük ki (2. táblázat), amely figyelembe veszi a vizsgált rendszer szabadságfokainak számát. Adott esetben ($N=11$) ez az érték $t=2{,}20$. A kísérleti hibahatárok tehát

$$\pm ts=\pm 2{,}20\sqrt{634}=\pm 55{,}44 \text{ m. e.-nek}$$

2. táblázat

Student-féle „t"-értékek $Y=(y\pm ts)$ számításához

Szabadságfokok száma, N	Megkívánt biztonsági szint		
	95%	99%	99,9%
1	12,7	63,7	637
2	4,30	9,92	31,6
3	3,18	5,84	12,9
4	2,78	4,60	8,61
5	2,57	4,03	6,86
6	2,45	3,71	5,96
7	2,36	3,50	5,40
8	2,31	3,36	5,04
9	2,26	3,25	4,78
10	2,23	3,17	4,59
11	2,20	3,11	4,44
12	2,18	3,05	4,32
13	2,16	3,01	4,22
14	2,14	2,98	4,14
15	2,13	2,95	4,07
20	2,09	2,85	3,85
25	2,06	2,79	3,72
30	2,04	2,75	3,65
40	2,02	2,70	3,55
60	2,00	2,66	3,46
120	1,98	2,62	3,37
00	1,96	2,58	3,29

adódnak. Az eredeti termelési értékekre visszatérve,

C anyag esetén:

$$Y_C=80{,}00+0{,}17+0{,}27\pm 5{,}54=(80{,}44\pm 5{,}54)\%,$$

A anyag esetén:

$$Y_A=80{,}00+0{,}17-4{,}8\pm 5{,}54=(75{,}37\pm 5{,}54)\%,$$

B anyag esetén:

$$Y_B=80{,}00+0{,}17+4{,}9\pm 5{,}54=(85{,}07\pm 5{,}54)\%.$$

Hatásvizsgálat

Eddigi példáink arra szolgáltak, hogy számítási módszerünk alapfogalmaival ismertessék meg az olvasót oly módon, ahogyan azokat a gyakorlatban használni szoktuk. Ebben a fejezetben már a tulajdonképpeni hatásvizsgálat céljából végzett kísérlet-tervezést és a kapott eredmények statisztikai értékelését mutatjuk be.

Hatásvizsgálatnak nevezzük azokat az előre tervezett kísérlet-sorozatokat, amelyekben *két vagy több tényezőt két vagy több szinten* együttesen vizsgálunk és az eredmények statisztikus feldolgozása után megállapítjuk, hogy a vizsgált tényezők és azok kölcsönhatásai közül melyek azok, amelyek statisztikailag szignifikánsak a vizsgált *függő változó* (termelés, minőség, gazdaságosság stb.) szempontjából.

A változtatott tényezők lehetnek kvalitatív vagy kvantitatív jellegűek. *Kvantitatív* jellegűek azok a tényezők, amelyeknek szintjei számszerűen kifejezhetők. Ilyen pl. a hőfok, a reakció-idő, a mólarány, a koncentráció, a nyomás, a keverési vagy adagolási sebesség stb. A *kvalitatív tényezők* között számszerű összefüggés nem adható meg: különböző

eredetű nyersanyagok, különböző oldószerek, különböző munkahelyek, valamely segédanyag, katalizátor vagy műveleti elem alkalmazása vagy elhagyása stb.

A vizsgált *függő változó csak számszerű*, vagy számszerűsíthető érték lehet: mennyiség, arány, intenzitásfok, költség, empirikus skálaérték stb.

A hatásvizsgálatnak részletes példáit közleményünk folytatásában fogjuk bemutatni.

IRODALOM

[1] *Fischer, O.:* Analysa rozptylu (Szóráselemzés). Cseh nyelvű kézirat, Praha, SPN, 1956.
[2] *Box, G. E. P.—Hunter, J. S.:* Ann. Math. Stat. *28*, 1 (1957).
[3] *Youden, W. J.:* Analyst, *77*, 874 (1952).
[4] *Youden, W. J.:* Statistical Methods for Chemists, New York, Wiley, 1954.
[5] *Dlin, A. M.:* Matematicseszkaja sztatisztika v tehnike, Szovjetszkaja nauka, Moszkva, 1951.
[6] *Brownlee, K. A.:* Industrial Experimentation, New York, Chem. Publ. Co., 1949.
[7] *Davies, O. L.:* The Design and Analysis of Industrial Experiments, London, Oliver and Boyd, 1954.
[8] *Davies, O. L.:* The Ind. Chemist *27*, 541 (1951); *28*, 7, 51, 105 (1952).
[9] *Cochran, W. G.—Cox, G. M.:* Experimental Designs, New York, Wiley and Sons, 1950.
[10] *Linder, A.:* Planen und Auswerten von Versuchen, Basel/Stuttgart, Birkhäuser, 1953.
[11] *Box, G. E. P.—Wilson, K. B.:* Journ. Roy. Stat. Soc., *B 13*, 1 (1951).
[12] *Barnett, E. H.:* Ind. Eng. Chem., *52*, 500 (1960).
[13] *Wilson, C. L.:* Ind. Eng. Chem., *52*, 504 (1960).
[14] *Koehler, T. L.:* Chem. Eng. No 12, 142 (1960).
[15] *Atkinson, A. C.:* Chem. Eng. No 5, 149 (1966).
[16] *Hunter, W. G.—Atkinson, A. C.:* Cem. Eng. No 6, 159 (1966).

РЕЗЮМЕ

Применение метода анализа вариаций математической статистики показано на примере расчета и оценки некоторых простых сравнительных испытаний. Подробный ход вычислений представлен читателям, желающим познакомиться с данной тематикой.

SUMMARY

The application of the analysis of variance is shown in a few examples of comparative experiments. Calculations are made in full detail so that those first using the method may be able to check the results.



Áramlási jelenségek vibrált halmazban

KOVÁTS FERENC* — VARGHA ZSOLT*

Ismeretes, hogy vibrációs szállítóvályúkat elterjedten alkalmaznak szemcsés szilárd anyagok szállítására, elsősorban az építő- és malomiparban. Az anyag előrehaladását a vályú oszcilláló mozgása idézi elő. Speciális fajtája e berendezéseknek a spirál vibrotranszportőr, amely a vályúnak hengerpalástra történő felcsavarásával képezhető, így függőleges szállításra is alkalmas.

Vibrációs berendezéseket azonban csak viszonylag nagy szemcseméretű (> 3 mm) anyagok továbbítására használnak, mivel a módszert finomszemcséjű anyagok és porok továbbítására alkalmatlannak tartják. Ha a vályúban haladó anyag felett gázt áramoltatunk, módunk van a két fázis nagy felületen történő érintkeztetésére, különböző vegyipari műveletek végrehajtására. Az utóbbi időben váltak ismertté az ilyen rendszerű szárítók, sőt az eljárás adszorbcióra is alkalmazható [5]. Ekkor az anyag továbbítása, illetve emelése pusztán járulékos előnnyé válik és a gyors anyagtovábbítás többé nem kívánatos. A készülékben tartózkodás idejét elsősorban az illető művelet határozza meg.

Ezért megfelelően kialakított vibrotranszportőr igen alkalmas finom szemcséjű anyagok vékony rétegben (< 10 mm) történő szárítására.

Továbbiakban lengővályún vékony rétegben haladó apró szemcséjű anyag mozgásviszonyaival, a részecskék keveredésével és ennek fizikai-kémiai vonatkozásaival kívánunk foglalkozni.

Az anyag mozgásviszonyai

A vibrációs szállítóberendezések irodalma bőséges és viszonylag jól összegyűjtött [6]. Viszont nem sok szerző foglalkozik a szállítandó anyag mozgástörvényeivel. *Böttcher* [2] és *Wehmeier* [1] hasznos összefüggéseket állított fel a haladási sebesség és a vibrációs paraméterek között. Szemcsés szilárd anyagok sebessége könnyen számítható *Wehmeier* diagramjainak segítségével.

Vibrációs rendszert porok és porszerű anyagok szállítására általában alkalmatlannak tartják, de a porformára jellemző szemcsenagyságot nem definiálták. *Wehmeier* 0,05 mm méretű cementet vizsgált és azt tapasztalta, hogy a rétegvastagság növelésével a szállítósebesség csökkent. A jelenség oka valószínűleg a réteg alatt keletkező légpárna, mely a szállítóképességet megszünteti. A légpárna a porszerű anyag kis légáteresztő képessége következtében alakult ki. *Kroll* [3] mérte és számította a réteg alatti nyomás nagyságát és eloszlását 0,13 mm átmérőjű üveggömbökre.

Kroll legérdekesebb észrevétele függőleges mozgású vibrációs asztal esetében a részecskék áramlásának *örvényszerű jellege* volt, amely a fluid állapothoz hasonlítható. Saját méréseink és tapasztalataink bizonyos fokig eltérnek az előbb ismertetett eredményektől.

Az eltérések elsősorban abból adódtak, hogy modell anyagként kristályos szulfaguanidint használtunk. Nem vitás, hogy az említett szerzők által alkalmazott üveggömb, vagy száraz homok jobb összehasonlítási alapul szolgált volna, de munkánk során nem téveszthettük szem elől a vizsgált jelenség üzemi alkalmazását. A szulfaguanidin egyike a gyógyszeripar legnagyobb mennyiségben gyártott termékeinek és más szintén nagy volumenben gyártott kristályos anyagokhoz hasonló szárítási tulajdonságokkal rendelkezik.

Így, bár az irodalmi adatokkal nem sikerült kielégítő egyezést elérni, mérési eredményeinket ipari alkalmazáshoz közvetlenül fel tudtuk használni.

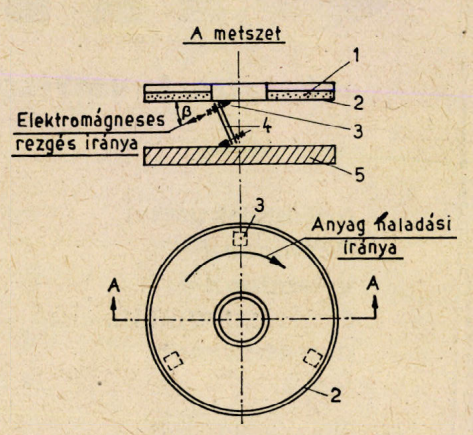
Kísérleti berendezésünk speciális, végtelenített lengővályú: 85 mm széles, 10 mm mély szállító profil, melynél menetemelkedést nem alkalmaztunk, így a szállítandó anyag körbe haladt. A készüléket az 1. ábra szemlélteti.

A vibrációt 3 db felülnézetben egymástól 120°-ra elhelyezett elektromágnessel gerjesztettük, a szállítóvályút pedig 3 db, a függőlegeshez 60° vagy 70°-kal hajló rugókötegre függesztettük fel. Erre a célra az Egyesült Izzó Gépgyára által készített UG 2146—300 tip. rezgőadagoló elemeit használtuk. Kísérleteinknél elsősorban a szemcsenagyság szerepét kívántuk tisztázni. Ezért modell anyagként a már említett kristályos szulfaguanidin alábbi szemcsefrakcióit alkalmaztuk:

$$0{,}25 < d_1 < 0{,}5 \text{ mm}$$
$$0{,}1 < d_2 < 0{,}16 \text{ mm}$$
$$d_3 < 0{,}063 \text{ mm}$$

A frakciókon belüli szemcsenagyságeloszlást nem vizsgáltuk.

Az anyag mozgását tekintve egyik legfontosabb paraméternek a haladási sebességet tekintettük. Mivel a kísérleti berendezésen az anyag kör-



1. ábra. Kísérleti berendezés vázlata

1 szállítandó anyag; *2* szállítóvályú; *3* rugórögzítő; *4* rugóköteg; *5* ellentömeg

* CHINOIN Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára

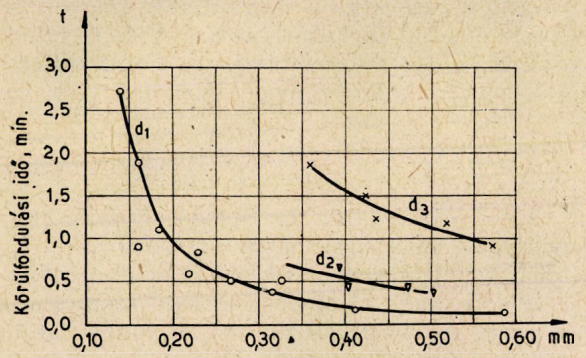
be haladt, célszerűen a körülfordulási időt mértük és azt ábrázoltuk diagramjaink ordinátatengelyén. A készülék méreteinek segítségével a haladási sebesség számítható. Megjegyezzük, hogy az anyaghalmaz közel azonos szögsebességgel haladt. Ez azt jelenti, hogy minden szemcse a hozzá tartozó sugárral arányos sebességel mozgott. Tekintettel arra, hogy a szállítóvályú függőleges tengely körüli lengéseket végez, nyilvánvaló, hogy a vályú egyes pontjai a megfelelő sugárhoz tartozó amplitúdóval lengenek (az abszcissza tengelyekre a vályú külső átmérőjére vonatkoztatott amplitúdót vittük fel).

Ez azt jelentené, hogy egyéb állandónak tartott paraméterek mellett lineáris kapcsolat van a haladási sebesség és az amplitúdó között. Ennek ellentmondanak az amplitúdó változtatásával nyert 2., 3. és 4. ábrák, amelyeken egyébként a görbék tendenciája megfelel az irodalomban található, nagyobb méretű anyagokra nyert adatoknak. Az ellentmondás okát további vizsgálataink során kívánjuk tisztázni.

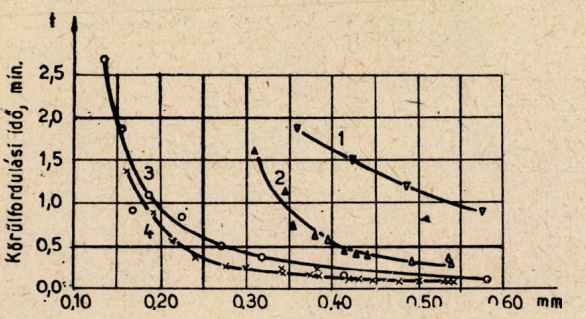
A haladási sebesség változását vizsgáltuk az amplitúdó függvényében különböző rétegvastagság, rezgésirány (rugó állásszög) és szemcseátmérő esetén.

A 2. ábrán látható, hogy *finomabb szemcséjű anyag viszonylag nehezebben szállítható*. A jelenség oka valószínűleg az anyag nagyobb belső súrlódása és a *Wehmeier* által feltételezett légpárnák kialakulása. A szemcseméret csökkenésével egyidejűleg ugyanis a réteg légáteresztőképessége is kisebb.

A szállítósebesség a növekvő rétegvastagsággal kissé csökkent (3. ábra) de a szállítás nem szűnt,

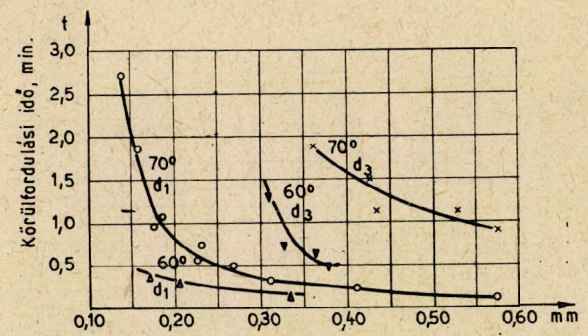


2. ábra. Szemcsenagyság hatása a körülfordulási időre ($\beta = 70°$; $z_0 = 4$ mm)



3. ábra. Rétegvastagság hatása a körülfordulási időre ($\beta = 70°$)

1 $z_0 = 4$ mm	$d_2 \leqq 0{,}063$ mm
2 $z_0 = 1$ mm	$d_2 \leqq 0{,}063$ mm
3 $z_0 = 4$ mm	$d_1 = 0{,}25 - 0{,}5$ mm
4 $z_0 = 1$ mm	$d_1 = 0{,}25 - 0{,}5$ mm



4. ábra. Állásszög hatása a körülfordulási időre ($z_0 = 4$ mm)

meg. Úgy véljük, hogy az alkalmazott szemcseméretthez tartozó légpárnahatás elhanyagolható és még ha *Krollnak* a nyomás eloszlására felállított összefüggése jó is, a nyomás nagysága nem elegendő ahhoz, hogy a szállítást meghiúsítsa. *A rezgésirány hatása elsősorban kis amplitúdóknál jelentős* (4. ábra). A szállítás megindulásához az amplitúdó függőleges komponensének egy küszöbértéket kell elérnie.

Az anyag keveredése

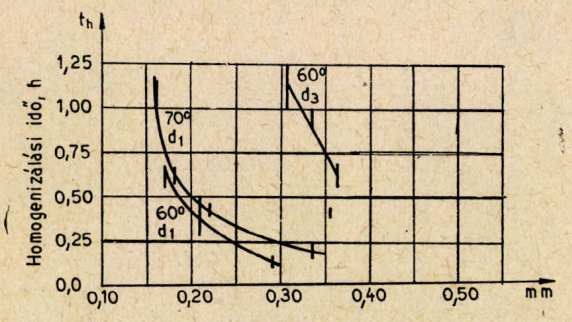
A szállítóvályúban haladó anyagon érdekes jelenségek figyelhetők meg. *A szemcsék ugyanis nemcsak egymással párhuzamos pályán mozdulnak el, hanem keverednek is.* Nyilvánvaló, hogy hő- vagy anyagátadás esetében ezek sebességét döntően fogja befolyásolni az anyag keveredése, elsősorban az anyaghalmaz felületén levő szemcsék cserélődése.

A jelenség bizonyos tekintetben a folyadékáramláshoz hasonlítható. Az örvénylés, pontosabban a függőleges sebességkomponens nagyságára, valamint a keveredés mértékére alábbi kísérleteinkből következtethetünk:

A vizsgált anyagminták felét frakciónként szűrőnuccson pirosra festettük. Ezután egymás fölé azonos mennyiségű porból piros, ill. fehér réteget képeztünk. A kísérlet megkezdésekor tehát az alsó réteg piros, a felső fehér színű volt. A vibrátor bekapcsolása után a felszínen kezdetben piros szemcsék, majd foltok jelentek meg. Ezek nagysága fokozatosan nőtt, végül a felszín a réteggel együtt egyenletes rózsaszínűvé vált.

Bár a módszer a keveredésnek igen egyszerű és meggyőző bizonyítéka, kvantitatív kiértékelése nem könnyű. Megkíséreltük a felszínről készített színes, vagy fekete-fehér fényképek összehasonlítását, de ez az út az előhívási körülmények miatt igen nehezen járható. A homogén állapot eléréséhez szükséges időt végül is párhuzamos mérések sorozatával empirikusan állapítottuk meg. Így nem egy-egy mérés eredményét, hanem 5—10 mérésből álló sorozatok eredményeinek tartományát ábrázoltuk az 5. ábrán.

Látható hogy bár a módszer távolról sem tekinthető egzaktnak, az egyes tartományok elhelyezkedése (és a középponton át húzott görbék tendenciája) *a rezgési amplitúdó és a homogenizálási idő közötti szoros összefüggésre* utal.



5. ábra. Állásszög és szemcsenagyság hatása a homogenizálási időre ($z_0 = 4$ mm)

Igen jelentős az állásszög hatása, főleg finomabb szemcséjű anyagoknál. Látható hogy míg a d_3 szemcséjű anyag 60°-os állásszögnél 0,6—1,2 óra alatt homogenizálható, addig 70° mellett még a legnagyobb amplitúdóval sem sikerült a homogén állapotot elérni (az 5. óra feletti homogenizálási időt gyakorlatilag végtelennek tekinthetjük).

A 2., 3., 4., valamint 5. ábra egybevetéséből viszont azt látjuk, hogy az amplitúdó függvényében a homogenizálási idő a körülfordulási időhöz hasonlóan változik. E mérési módszert lehetne tovább finomítani, akár kis felszín darabok fotocellás „letapogatásával", akár az empirikus eredmények statisztikus feldolgozásával. Erre — úgy véljük — pillanatnyilag nincs szükség, mivel hő- és anyagátadás szempontjából elsősorban a szemcsék felszínen tartózkodási idejének átlagos értékére van szükségünk, amelynek meghatározására sikerült kvantitatív mérési eljárást kidolgoznunk.

A felszínen tartózkodás idejére az oda érkező és onnan eltávozó részecskék *függőleges átlagsebességéből következtethetünk.* Az érintkezési idő alatt megtett út: $2d$, ezért:

$$t_c = \frac{2d}{\bar{v}_z} \tag{1}$$

$\bar{v}_z$ meghatározható a homogenizálási időből a következő módon:

Ugyanazon anyag vörös és fehér színű részecskéit egyenlő mennyiségben rétegeztük egymás fölé. t_h idő alatt az eredetileg alsó rétegben levő szemcsék fele a felső rétegfélbe jutott és ott homogén módon eloszlott. Bizonyos elhanyagolással feltételezhetjük, hogy t_h idő alatt a két réteget elválasztó síkból (mely az egész réteg szimmetria síkja) a részecskék fele a felszínre, a másik fele pedig a fenékre jut. A mozgás oszcilláló jellege miatt nyilvánvaló, hogy a részecskék által megtett út ennél sokkal nagyobb. A függőleges átlagsebesség tehát egyenlő vagy nagyobb, mint a fél rétegvastagság és t_h hányadosa:

$$\bar{v}_z \geqq \frac{z_0}{2t_h} \tag{2}$$

Az (1) és (2) egyenletekből kapjuk:

$$t_c \leqq 4\frac{d}{z_0} t_h \tag{3}$$

Ez gyakorlatilag azt jelenti:

$$t_c \leqq 0{,}1\, t_h \tag{4}$$

E módszer segítségével csak a tartózkodási idő felső küszöbértéke számítható. Pontosabban a következő módon határoztuk meg:

Kizárólag fehér szemcsékből álló halmaz felszínére vörös szemcséket hintettünk, ügyelve arra, hogy a piros szemcsék egymásra ne rétegződjenek.

(Későbbiek folyamán nyilvánvaló lesz, hogy a vörös rétegnek nem kell az egész felszínt fednie, pusztán az fontos, hogy a vörös szemcsék egymásra ne kerüljenek a mérés előtt.) Így a vibráció megindulásakor a felszínről távozó vörös részecske helyére csakis fehér szemcse kerülhet.

A vörös szemcsék számának változása egyenlő a felületről távozó, valamint az oda érkező vörös szemcsék számának különbségével. Az időegység alatt bekövetkezett szemcseszámcsökkenés:

$$\left|\frac{dN}{dt}\right| = k_1 N \tag{5}$$

Hasonlóan az érkező vörös szemcsék következtében beálló szemcseszám növekedés:

$$\left|\frac{dN}{dt}\right| = k_2(N_0 - N) \tag{6}$$

Az időegység alatt bekövetkezett szemcseszám változás:

$$\frac{dN}{dt} = \left|\frac{dN}{dt}\right| - \left|\frac{dN}{dt}\right| = k_2(N_0 - N) - k_1 N \tag{7}$$

A k_1 és k_2 konstansokat azért kell külön választani, mivel a felületről távozó szemcsék száma az időegység alatt feltételezésünk szerint a felületen tartózkodó szemcsék számától függ, míg a felületre érkező szemcsék száma viszont a rétegben tartózkodó részecskék számával arányos. E feltételezésünk jó keveredésnél teljesül. Fenti differenciál-egyenletet könnyen megoldhatjuk:

$$N = \frac{k_1}{k_1 + k_2} N_0 e^{t(k_1+k_2)} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} N_0 \tag{8}$$

Az első időpillanatban távozó vörös részecske helyét csak fehér foglalhatja el. A függvény $t = 0$ helyhez tartozó érintőjének meredeksége induláskor az időegység alatt bekövetkező szemcseszám változást adja meg. Mivel esetünkben kiinduláskor az összes vörös szemcse (N_0) a felszínen volt a tartózkodási idő az alábbi módon határozható meg:

$$t_c = \frac{N_0}{\left|\frac{dN}{dt}\right|_{t=0}} \tag{9}$$

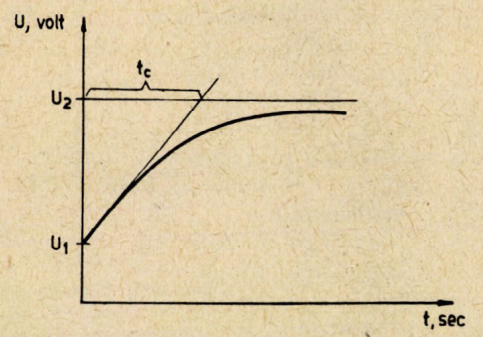
Az érintő meredekségét a (8) egyenlet differenciálásával határozhatjuk meg:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{t(k_1+k_2)} \tag{10}$$

$$\left|\frac{dN}{dt}\right|_{t=0} = k_1 N_0 \tag{11}$$

A (9) és (11) egyenletek egybevetésével nyerjük:

$$t_c = \frac{1}{k_1} \tag{12}$$



6. ábra. A felszínen tartózkodási idő meghatározása

U_1 fényelem feszültsége induláskor; U_2 fényelem feszültsége fehér felszín esetén

Látható hogy t_c nem függ N_0-tól vagyis a felszínen eredetileg jelen levő vörös szemcsék számától.

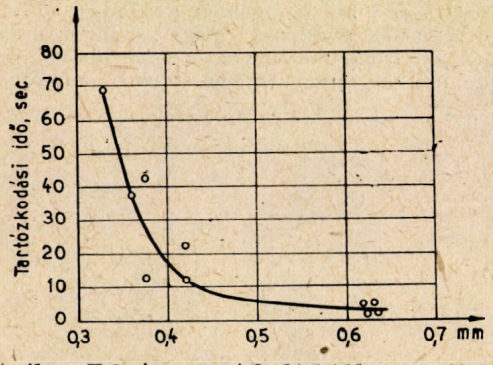
A szállító tálca fölé fényelemet helyeztünk, melynek feszültségét nagy szalagsebességű regisztrálóra vittük. A fényelem feszültsége a felszínen tartózkodó vörös szemcsék számának függvénye. A fehér és vörös rétegnél jelentkező feszültségek (U_2-U_1) különbsége N_0-nak, az összes vörös szemcse számának felel meg, a kezdeti pontban húzott érintő pedig t_c tartózkodási időt metszi ki az $U_2=$ =konst. egyenesből (6. ábra). A felszínen tartózkodási időnek az amplitúdótól való függését mutatja a 7. ábra. A 7. és 5. ábrák egybevetéséből látható, hogy valóban $0{,}1t_h > t_c$.

Anyag- és hőátadási tényezők változása vibráció hatására

A fent leírt örvényszerű áramlás nyilvánvalóan előnyös a hőátadás szempontjából. Feltételezzük az alábbiakat:

1. A réteg az átlagos szemcsenagysággal egyenlő méretű gömbökből áll.
2. A részecskék azonos haladási sebességgel rendelkeznek.
3. A sebességnek van függőleges komponense (v_z), amelynek fel- és lefelé mutató átlagértéke azonos $(\bar{v}_z)$.
4. A hőfokeloszlás a rétegben homogén, vagyis $T \neq f(z)$.

A részecskék feljutnak a felszínre és miután bizonyos ideig érintkeztek a szárító levegővel (t_c), újra a rétegbe süllyednek. Az egyes szemcsék által



7. ábra. Felszínen tartózkodási idő az amplitúdó függvényében ($z_0 = 4$ mm)

felvett hőmennyiséget az instacioner hőátadás ismert összefüggéséből számíthatjuk:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial t} \qquad (13)$$

A fenti parciális differenciálegyenlet megoldására a rövid ideig tartó érintkezésre vonatkozó eljárást alkalmazhatjuk [4]. A felszínen tartózkodási idő (t_c), ill. az időegység alatt átadott hőmennyiség:

$$Q^{t_c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{c_p\lambda\varrho}\,\sqrt{t_c}\,(T_0 - T_\infty)\ \text{kcal/m}^2 \qquad (14)$$

$$Q = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{c_p\lambda\varrho}\,\frac{1}{\sqrt{t_c}}\,(T_0 - T_\infty)\ \text{kcal/m}^2\text{h} \qquad (15)$$

Másrészt:

$$Q^{t_c} = \alpha'(T_0 - T_\infty)^{t_c}\ \text{kcal/m}^2 \qquad (16)$$

A (14) és (16) egyenletekből nyerjük:

$$\alpha' = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\sqrt{c_p\lambda\varrho}}{\sqrt{t_c}}\ \text{kcal/m}^2\text{h°C} \qquad (17)$$

A levezetett összefüggésekből látható, hogy a *hőátadási tényező a részecskék felszínen tartózkodási idejének függvénye, és annak ismeretében egyszerű képlettel számítható.*

Hasonló meggondolásokkal vezethető le az összefüggés a tartózkodási idő és az anyagátadási tényező között. Fenti összefüggések érvényességét folyamatban levő kísérleteinkkel kívánjuk tisztázni. Hőátadás szempontjából a réteg alsó és felső határfelületét vizsgáljuk. A szállítóvályút alul gőzzel fűtött duplikátorral láttuk el, ekkor a fenékkel érintkező részecskék közvetítik az általuk felvett hőmennyiséget a réteg felé (kontakt szárítás modellezése).

Ha ellenben a réteg felett vezetünk meleg levegőt (vagy más módon melegítjük a felszínt), a felszínen tartózkodó részecskék, amikor a rétegbe süllyednek, hőt visznek magukkal (konvektív vagy infraszárítás modellkísérlete).

Egyelőre munkánk kezdetén vagyunk, eddigi eredményeink alapján úgy látjuk, hogy korábbi feltételezéseinket a hőátadási mérések igazolni fogják.

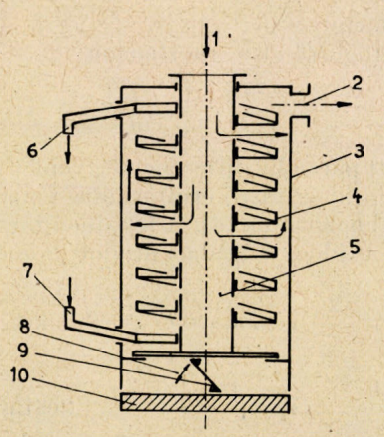
Üzemi alkalmazás

Az előzőekben ismertetett laboratóriumi kísérletek alapján üzemi méretű spirál-vibrációs szárító berendezést készítettünk. A berendezés vázlatát a 8. ábrán láthatjuk.

Fő méretei:

Készülék-átmérő	1000 mm
Spiráltálca külső átmérője	800 mm
Spiráltálca belső átmérője	300 mm
Menetszám	40 db
Menetemelkedés	60 mm

A készüléket üzemi kísérleteknek vetettük alá, és úgy találtuk, hogy elsősorban kristályos gyógy-



8. ábra. Üzemi szárító vázlata

1 meleg levegő bevezetés; *2* levegő elvezetés; *3* köpeny; *4* spirális szállítóvályú; *5* vályútartó perforált henger; *6* száraz anyag elvezetés; *7* nedves anyag elvezetés; *8* lengésirány; *9* rugók; *10* ellentömeg

szer-intermedierek esetén igen jó szárítási tulajdonságokkal bír: *fajlagos gőzfogyasztás* 4 kg gőz/kg elpárologtatott nedvesség alatt van, a jelenlegi szárításnál ez az érték általában: 20—30 kg/kg. A készülék óránként 100—200 kg centrifuganedves (15—25%) anyag szárítását teszi lehetővé. A gyógyszeriparban általánosan alkalmazott tálcás szárítóknál tehát lényegesen gazdaságosabb, legfőbb előnye a szárítással járó *kis munkaigény*. A készülék optimális paramétereit a most folyó üzemeltetés során kívánjuk meghatározni.

Befejezésül megállapíthatjuk, hogy bár munkánk kezdetén vagyunk és mind elméleti, mind gyakorlati téren sok kérdés vár megoldásra, eddigi kísérleteink alapján úgy látszik, a lengővályú alkalmasan választott vibrációs paraméterek mellett intenzív keverőmozgást létesít, amely hő- és anyagátadási szempontból igen kedvező, ipari felhasználásra alkalmas.

Jelölések:

a hődiffuzivitás, m^2/h
c_p szemcse fajhő, kcal/kg °C
d, d_1, d_2, d_3 szemcseátmérő, m
k_1, k_2 állandó
N felszínen tartózkodó piros szemcsék száma, db
Q átadott hőmennyiség, kcal/m^2 h
Q^{tc} felszínen tartózkodás alatt átadott hőmennyiség, kcal/m^2
r rezgési félamplitúdó, mm
t idő, h
t_c érintkezési idő, h
t_h homogenizálási idő, h
t_k körülfordulási idő, h
T hőfok, °C
T_0 gázhőmérséklet, °C
T_∞ réteghőmérséklet, °C
v szállító sebesség, m/s
v_z sebesség függőleges komponense, m/s
$\bar{v}_z$ függőleges sebesség komponens, átlagértéke, m/s
z függőleges koordináta, m
z_0 rétegvastagság, m
α' hőátadási tényező, $(T_0 - T_\infty)$-re vonatkoztatva, kcal/m^2 h °C
β állásszög (rezgésirány), a felfüggesztő rugónak a vízszintessel bezárt szöge, fok
λ hővezetési tényező, kcal/m h °C
ϱ szemcse sűrűség, kg/m^3

IRODALOM

[1] *Wehmeier, K. H.:* Fördern u. Heben. *11*, 317, 375 (1961).
[2] *Böttcher, S.:* Fördern u. Heben. *8*, 127, 235, 307 (1958).
[3] *Kroll, W.:* Chemie Ing. Tech. *27*, 33 (1955).
[4] *Krischer, O.:* Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik (1963). Springer Verlag, Berlin.
[5] *Németh, J.:* Intenzív vegyipari műveletek. Konferenciai előadás Kecskemét (1964).
[6] *Vincze I.:* Vibrációs szállítás (1961) Bányászati Kutató Intézet kiadása. Budapest.
[7] *Foust, A.:* Principles of Unit Operations (1959), J. Wiley Sons Inc. New York.
[8] *R. Lemlich:* Chem. Engng. *68*, 171 (1961).
[9] *Kováts F.—Vargha Zs.:* A fizikai kémia egyes területei. Kongresszusi előadás, Budapest (1966).

РЕЗЮМЕ

В работе сообщается о применении в технической химии инерционных конвейеров, использовавшихся до сих пор в общем только для транспорта. При соответствующих вибрационных условиях насыпной материал интенсивно смешивается при перемещении, что является исключительно благоприятным при операциях, происходящих между газовыми и твердыми фазами. Степень смешивания зерен можно определить, с помощью которой можно вычислить коэффициенты передачи тепла и материала. На основе вышеизложенного принципа была построена сушильная установка, при пробной эксплуатации которой получены соответствующие результаты.

SUMMARY

The paper reports on the application of swinging troughs used so far only for conveying in chemical industry. Under appropriate vibration conditions the transported substance is intensively agitated. That is extremely advantageous in reactions proceeding between gaseous and solid substances. The extent of the mixing of particles can be determined and from it also the constants for heat and mass transfer. A drying apparatus has been constructed on the basis of the above principle. The preliminary operation has shown good prospects.

Titán-triklorid fajlagos felületének meghatározása

GRŐBLER ANDRÁS*

A Ziegler—Natta katalizátorokkal végzett sztereospecifikus polimerizáció esetén a katalizátor aktivitása összefüggésben van a használt titán-triklorid fajlagos felületével. Ez szükségessé tette, hogy módszert dolgozzunk ki e kényes, oxigén és víz hatására erősen bomló anyag fajlagos felületének meghatározására.

A fajlagos felület gázkromatográfiás mérése *Nelson* és *Eggertsen* [1] módszerén alapul. Lényege az, hogy meghatározzuk azt a nitrogén-mennyiséget, amelyet a bemért minta a nitrogén forrpontján, különböző parciális nyomások mellett adszorbeál. Az adszorbeált mennyiség és az adszorbátum parciális nyomása közötti összefüggést BET-izoterma alakjában ábrázoljuk. Az izoterma konstansaiból az adszorbens fajlagos felülete kiszámítható.

Matysk és munkatársai [2] az aktív α-$TiCl_3$ fajlagos felületét összehasonlító módszerrel határozták meg, ismert felületű anyagot használva etalonként. A teljes izoterma felvételéhez azonban az eredeti eljárást mind kivitelezés, mind pedig értékelés tekintetében módosítanunk kellett.

Kísérleti rész

Az adszorbeált nitrogén mennyiségét saját készítésű gázkromatográffal határoztuk meg, a kolonna helyére illesztve a $TiCl_3$-ot tartalmazó edényt. Az észlelést hővezetőképességi detektorral végeztük, vivőgázként hidrogént használtunk.

A $TiCl_3$ beméréséhez védőgázként, valamint adszorbátumként tisztított nitrogént alkalmaztunk. A kereskedelmi nitrogént 500°C-os, rézforgáccsal töltött reaktoron bocsátottuk keresztül, majd szilikagéllel, végül pedig foszfor-pentoxiddal töltött oszlopokon áteresztve szárítottuk. Nedvességtartalmát harmatpont méréssel, a víz és oxigén együttes mennyiségét α-fenil-izopropil-káliumos módszerrel határoztuk meg. Eredményként -41°C harmatpontot (110 ppm vízgőz) és 150 ppm összes szennyeződést kaptunk, amelyből oxigéntartalomra 40 ppm adódik.

Vivőgázként hidrogént használtunk, amelyet szilárd KOH-dal töltött oszlopon vezettünk át. A hidrogén tisztaságát nem ellenőriztük, mivel tapasztalataink szerint a $TiCl_3$-minták még több órai hidrogén-öblítés után sem mutattak károsodást, ellentétben a nitrogénnel, amelynek bevezetése után csakhamar mutatkoztak a bomlás jelei.

A mérendő mintát tartalmazó edényt az 1. ábra mutatja. Bemérés előtt az edényt nitrogénnel alaposan átszellőztetjük, majd a *3* és *4* nyílást lezárjuk, és a N_2-t csak az *1* nyíláson vezetjük be, miközben a *2* nyíláson át az edény fenekéig érő üvegcső segítségével betöltjük a $TiCl_3$-ot. A pontosan bemért mintát tartalmazó edényt az *1*—4 csiszolatokkal csatlakoztatjuk a gázkromatográfhoz oly módon, hogy a gázáram *1*-nél lép be és *4*-nél lép ki, mivel a *2* és *3* nyílásokat gumidugóval lezárjuk. A hidrogén vivőgázzal kiűzzük a nitrogént, majd állandó sebességgel nitrogént vezetünk be a hidrogénáramba és a $TiCl_3$-os edényt cseppfolyós nitrogénbe merítjük. Az adszorpciós egyensúly beállását az jelzi, hogy a gázkromatográf regisztráló műszere stabilis alapvonalat rajzol.

A nitrogén parciális nyomásának meghatározása céljából szappanhártyás áramlásmérőkkel pontosan megmérjük a nitrogén egyedi, valamint a nitrogén és a hidrogén együttes áramlási sebességét. A gázáramba a *3* nyílást lezáró gumidugón keresztül kalibrációs célból pontosan ismert mennyiségű nitrogéngázt fecskendezünk be, és lemérjük a regisztráló műszer által rajzolt görbe alatti területet. Ezután eltávolítjuk a cseppfolyós nitrogént, és a $TiCl_3$ felmelegedése során deszorbeálódó nitrogén áthaladásakor rajzolt görbe alatti területet is meghatározzuk. A két terület viszonyából az adszorbeált nitrogén mennyisége kiszámítható.

Az alkalmazott számítási módszer

A BET-izoterma egyenlete:

$$\frac{p_N}{V_a(p_0-p_N)}=\frac{1}{V_m c}+\frac{c-1}{p_0 V_m c}p_N \qquad (1)$$

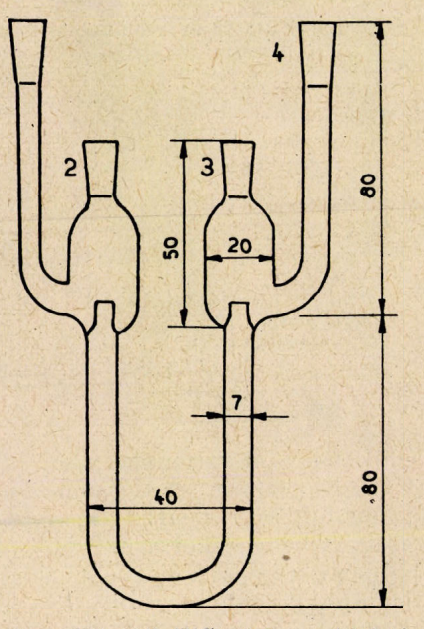
ahol $p_N=p_b\cdot\frac{v_N}{v_T}$

A cél V_m meghatározása, mert a fajlagos felület:

$$F=\frac{F_0 V_m}{G} \qquad (2)$$

Ehhez meg kell határozni a adszorbeált mennyiséget a nitrogén különböző parciális nyomásai mellett, és ábrázolni kell az (1) egyenlet bal oldalán álló kifejezést p_N függvényében. A mérési pontok által adott egyenes iránytangenséből és ordinátametszetéből V_m értékét kiszámíthatjuk:

$$V_m=\frac{1}{b+mp_0} \qquad (3)$$



1. ábra. Készülék $TiCl_3$ fajlagos felületének meghatározására

* Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest

Sajnos azonban a nitrogénben még a tisztítás után visszamaradt oxigén- és víznyomok hatása is károsítja az adszorbció során a $TiCl_3$-ot. Ezt egyké mérés elvégzése után fehér lepedék megjelenése jelzi. Az izotermát tehát nem vehetjük fel egyetlen beméréséből. Ezért a számítást úgy módosítottuk, hogy ugyanazon minta különböző beméréseinek eredményeit egy izotermában vehessük fel. E célból számításainkat az 1 g mintára számított fajlagos adszorbeált mennyiséggel és a teljes fedettséghez szükséges fajlagos nitrogénmennyiséggel végeztük:

$$V_a^0 = \frac{V_a}{G} \quad \text{és} \quad V_m^0 = \frac{V_m}{G}$$

Ennek megfelelően az (1) egyenlet a következőképpen módosul:

$$\frac{p_N}{V_a^0(p_0 - p_N)} = \frac{1}{V_m^0 c} + \frac{c-1}{p_0 V_m^0 c} p_N \qquad (4)$$

Ily módon azonos minta különböző beméréseinek eredményeit közös diagramban ábrázolhatjuk. V_m^0 értékét a mérési pontokhoz tartozó regressziós egyenes adataiból számítjuk.

A standard deviáció kétszeresénél nagyobb eltérést mutató értékeket nem vettük figyelembe. Az eredményként kapott V_m^0 értékét behelyettesítve a (2) egyenletbe, a fajlagos felület:

$$F = F_0 V_m^0 \qquad (5)$$

Az eredmények értékelése

Méréseket végeztünk őrléssel megváltoztatott fajlagos felületű $TiCl_3$ mintákkal. Az őrlés légmentesen zárt golyós vibromalomban történt, nitrogén vagy argon atmoszférában. Az eredményeket az 1. táblázat foglalja össze. Az általunk mért fajlagos felület értéke és a *Kollár* és munkatársai által [3] közölt propilén-polimerizáció sebességek közötti korreláció arra utal, hogy mért értékeink reálisaknak tekinthetők.

1. táblázat

Különböző ideig őrölt, saját előállítású titán-triklorid fajlagosfelület-értékei

Őrlési időtartam, h	Mért pontok száma	Figyelembe vett pontok száma	Fajlagos felület, m^2/g	Standard deviáció, m^2/g	Standard hiba, m^2/g	Relatív hiba, %
—	5	5	4,2	0,4	0,19	4,0
27,7	11	9	8,9	1,7	0,55	6,2
51,7	9	7	9,2	1,1	0,41	4,5
100	9	6	17,1	2,9	1,16	7,7
210	9	7	25,0	0,9	0,33	1,4
230	8	8	26,8	1,8	0,64	2,4
542	9	6	26,5	5,4	2,19	8,3

A felületmérések viszonylag nagy hibái abból adódnak, hogy az anyag — valószínűleg a nyomokban visszamaradt $TiCl_4$ miatt — kissé ragacsos állományú, ezért beméréskor a nagyobb rögök és a finomabb, porszerű részek elegyéből nehéz megbízható átlagmintát venni. Ugyancsak a $TiCl_4$ nyomok okozzák, hogy még az így megrövidített idő alatt is végbemegy csekély mértékű hidrolízis. A maximálisan 10% körüli relatív hiba azonban elegendő pontosságot ad ahhoz, hogy a módszer megbízható tájékoztatást nyújtson a $TiCl_3$ alkalmazhatóságára polimerizációs kokatalizátorként, és alkalmas legyen az őrlés hatékonyságának értékelésére és összehasonlítására.

Eljárásunk és módosított számítási módszerünk lehetővé teszi más bomlékony anyagok fajlagos felületének meghatározását is.

Köszönetet mondok *dr. Simon Artúr* osztályvezetőnek és *Ghymes György* tudományos munkatársnak értékes tanácsaikért, amelyekkel a munkát támogatták, valamint *Kollár László* tudományos munkatársnak az őrölt minták rendelkezésre bocsátásáért.

Jelölések:

p_N a nitrogén parciális nyomása, torr;
p_0 a nitrogén telítési nyomása, irodalmi adatok szerint 835 torr;
p_b a külső légköri nyomás, torr;
v_N a nitrogénáram térfogati sebessége, ml/min;
v_T a teljes gázáram térfogati sebessége, ml/min;
V_a az adszorbeált nitrogén mennyisége normál állapotra redukálva, ml;
V_a^0 a fajlagos adszorbeált nitrogénmennyiség normál állapotra redukálva, ml/g;
V_m a minta teljes monomolekulás fedéséhez szükséges nitrogénmennyiség normál állapotra redukálva, ml;
V_m^0 1 g adszorbens teljes monomolekulás fedéséhez szükséges nitrogénmennyiség normál állapotban, ml/g;
c a BET-egyenlet konstansa;
F fajlagos felület, m^2/g;
F_0 1 ml normál állapotú nitrogén által monomolekulás rétegben elfoglalt terület, irodalmi adatok szerint 4,39 m^2/ml;
G az adszorbens-minta súlya, g;
m a BET-izoterma iránytangense, $torr^{-1} \cdot ml^{-1}$;
b a BET-izoterma ordinátametszete, ml^{-1}.

IRODALOM

[1] *Nelson—Eggertsen:* Anal. Chem. *30*, 1387. (1958).
[2] *Matysk—Drahorádová—Krivánek:* J. Polym. Sci. A. *3*, 3674. (1965).
[3] *Kollár—Schwartz—Kalló:* Magy. Kém. Folyóirat *72*, 140. (1966).

РЕЗЮМЕ

Автором был использован газохроматографический метод определения удельной поверхности, основанный на методе БЭТ для треххлористого титана, измерение адсорбционной изотермы которого, вследствие его нестабильности, невозможно провести из одной навески. Был описан ход определения и расчета, модифицированных для таких случаев. Были оценены точность и воспроизводимость результатов, полученных образцами различной удельной поверхности.

SUMMARY

Gas chromatographic determination of surface area based on the B. E. T. method has been adapted to $TiCl_3$ which, due to its reactivity, does not permit the determination of the adsorption isotherm from a single sample. Procedures of the measurement and calculation modified for such cases are described. Validity and reproducibility of the results from samples of different specific surface areas are discussed.

A gázkromatográfiában használatos lángionizációs detektorról

GARZÓ TAMÁSNÉ*

Bevezetés

A hidrogén lángionizációs detektor — LID — első leírása 1958-ból *McWilliamtől* és *Dewartól*, valamint *Harley-Neltől* és *Pretoriustól* származik [1, 2]. Működése azon alapszik, hogy a tiszta hidrogénláng akár oxigénnel, akár levegővel táplálva gyakorlatilag nem vezeti az elektromosságot. Igen kis mennyiségű illékony szénvegyületet adva a hidrogénhez, ugrásszerűen nagymértékű ionizáció lép fel és a láng környezetében elhelyezett elektródokra bizonyos polarizáló feszültséget adva, az ionáram jól mérhető.

A LID ma használatban levő konstrukciói nem sokban különböznek az eredetileg *McWilliam* által javasolttól (1. ábra).

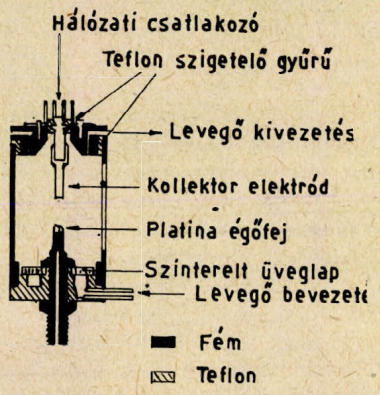
Az ábrához képest — ahol az egyik elektródot maga a Pt égőfej képviseli — a következő lényeges variációk vannak használatban: 1. a kollektor elektród a láng oldalán elhelyezkedő fém-gyűrű, vagy henger; 2. az égőfej anyaga Pt helyett kvarc, az égőfej a mérő-áramkörtől független és a láng oldalán, egymással szemben helyezkedik el a két lemez, vagy tű alakú elektród.

A LID nagymértékű elterjedtségére jellemző, hogy az angliai Inst. of Petroleum mellett működő Gas Chromatography Discussion Group 1964 folyamán összehasonlító vizsgálatokra kérte fel a világ kilenc neves laboratóriumát egyes retenciós adatok kimérésére. A kísérleti körülményeket illetően szándékosan minimális megszorítással élt, így a használt detektorok is szabadon voltak választhatók. A beszámolóból kitűnik, hogy a kilenc munkahely közül négyen használták LID-et, hárman katarométert és ketten argon-ionizációs detektort.

A LID elterjedtségét annak köszönheti, hogy nagyon egyszerűen elkészíthető; minden szénvegyületre érzékeny — a HCOOH-t kivéve —; működése a vívőgáz minőségétől teljesen független; a mintában vagy a rendszerben jelenlevő vizet nem érzékeli, és mindezek mellett a teljesítőképességét jellemző adatok szempontjából megközelíti a legérzékenyebb detektor típust, az argon-ionizációs detektort.

Lovelock [3] a LID teljesítőképességének jellemzésére az 1. táblázatban feltüntetett összehasonlító adatokat közli.

Mint látható, a LID-nél az argon-detektorhoz hasonlítva kisebb ionizációs hatásfokot a kisebb háttér és zajszint kompenzálja. Ezért az alsó kimutatási határ csak egy nagyságrenddel nagyobb, mint az argon-detektornál. Ugyanakkor előnyös tulajdonság a LID nagyobb linearitás-tartománya.



1. ábra. Lángionizációs detektor

A lángionizációs detektor elmélete

A LID működésének elméleti alapjai még teljesen tisztázatlanok voltak, amikor már nagy világcégek gyártották, analízisre széles körben használták és a működési paramétereknek a teljesítőképességre gyakorolt hatása kiterjedt kutatások tárgyát képezte. A lángokban végbemenő folyamatok vizsgálatával és a lángreakciók mechanizmusával foglalkozó elméleti kutatások néhány évvel lemaradtak a más csatornákon elindult technikai fejlődés mögött.

A szerves adalékot tartalmazó lángokban észlelt ionizációval kapcsolatban több elmélet keletkezett az 1950-es években. Ezek ismertetésére ma már nem érdemes kitérni, mivel *Calcote*-nak először

* MTA Szervetlen Kémiai Kutató Csoport

1. táblázat

A LID teljesítőképességének jellemzése

Megnevezés	Ionizációs hatásfok, A·sec/mól / 96 500	Dinamikus linearitás-tartomány*	Zajszint, A	Háttér, A	Alsó kimutatási határ, g/sec	Alsó kimutatási határ, tf. konc.
LID	10^{-5}	10^{6}	$3 \cdot 10^{-14}$	10^{11}—10^{-12}	$3 \cdot 10^{-12}$	10^{-11}
Argon-ionizációs ...	10^{-3}—10^{-2}	$3 \cdot 10^{5}$	10^{-12}	10^{-8}	$4 \cdot 10^{-13}$	10^{-12}

* A dinamikus linearitás-tartomány definíciója: a 3% pontossággal lineáris (mintamennyiséggel arányos) detektorválaszhoz tartozó ionáram osztva a legkisebb értékelhető jel (kétszeres zajszint) ionáramával

1955-ben nyilvánosságra hozott koncepciója azóta teljes kísérleti és elméleti bizonyítást nyert [4].

Eszerint „kemi-ionizációs" folyamatok felelősek egyes lángok észlelt vezetéséért. *Calcote* kemi-ionizációnak nevezi azt a jelenséget, amelynek során nem külső termikus energia, hanem az erősen exoterm égési reakciók entalpia változása fordítódik az égési reakcióban képződő termékek ionizációjára. A kémiai energia tehát közvetlenül alakul át villamos energiává még mielőtt ütközések útján rendezetlen hőenergiává alakulhatna.

Kissé részletesebben kell foglalkozni e koncepció utólagos „bizonyítási eljárásával". 1959 és 1962 között három egymástól független kutatócsoport foglalkozott a lángban végbemenő ionizációs folyamatok tömegspektrometriás vizsgálatával. 1962-ben a kilencedik nemzetközi „Combustion Symposiumon" az Egyesült Államokban működő *Calcote*, a belga *van Tiggelen* és az angliai *Sugden* egyeztették kísérleti eredményeiket, és az ionizáció mechanizmusát illetően közös véleményt alakítottak ki.

T. M. Sugden összefoglaló előadása alapján az elfogadott kép a következő [5]. A vizsgálat tárgyát képező hidrogén—oxigén—nitrogén előkevert láng [$H_2/O_2/N_2 = 1{,}0/0{,}3/1{,}0$-térfogatarány] reakciózónája 3 mm magas. A reakciózónán túl néhány cm-re terjed az „égéstermékek zónája", melynek hőmérséklete a zónahatár közelében mérve 2300°K. Az égőfej 1,5 mm átmérőjű Pyrex kapilláris. Méréseik szerint gondosan szénvegyületmentesített gázok lángjában hétszer kevesebb ion mutatható ki, mint palack-gázokkal táplált lángban. Ezért, annak ellenére, hogy a hidrogén—oxigén—nitrogén-láng vezetőképessége a nagy többségben (70—90%) kimutatható H_3O^+-ionoktól származik, bizonyítottnak vélik, hogy a H_3O^+-ion kizárólag szénhidrogén szennyezések közreműködésével jöhet létre, az ionizációhoz széntartalmú prekurzor szükséges.

A tiszta hidrogén—oxigén—nitrogén-láng kémiailag sokat tanulmányozott és megnyugtatóan tisztázott rendszer. A reakciózónában nagy mennyiségben képződnek, H-, OH- és O-gyökök a következő gyors, reverzibilis, bimolekulás reakciók útján:

$$H_2 + OH = H_2O + H,$$
$$H_2 + O = OH + H$$
$$O_2 + H = OH + O$$

Kimutatták, hogy az egyensúlyi koncentráció-értékek végeredményben a következő lánczáró, rekombinációs folyamatoktól függnek.

$$H + H + X \rightarrow H_2 + X,$$
$$H + OH + X \rightarrow H_2O + X,$$

ahol X valamely harmadik test.

A reakciózónából kilépő gázok [H] és [OH]-ját lángfotometriásan mérték [6] és megállapították, hogy mennyiségeik, következésképpen az [O] változatlanok maradnak, ha a hidrogén-nitrogén-oxigén-lánghoz 1% maximális mennyiségig szénhidrogént kevernek. A hidrogén elégése tehát kémiailag azonos módon megy végbe tiszta, és kevés szénhidrogén adalékot tartalmazó hidrogén lángban. A szénhidrogén legfontosabb szerepe az ionizációs folyamat beindításában áll.

Az ionizáció kis mennyiségű szénhidrogént (1%) állandó koncentrációban tartalmazó lángban tanulmányozható. A tömegspektroszkópiás vizsgálatok szerint az alábbi ionok keletkezését lehet ezidő szerint biztosra venni a lángban:

$$H_3O^+;\ C_2H_2^+;\ CHO^+;\ CH_3O^+;\ C_3H_3^+;\ C_2H_7^+;$$
$$CH_5O_2^+;\ C_2H_5O_2^+.$$

Ezek közül a hidronium ion mennyisége dominál, és a CHO^+ mennyisége a legkisebb. A negatív töltést túlnyomó többségben szabad elektronok képviselik.

A nagy mennyiségben jelenlevő H_3O^+-ról azt is megállapították, hogy rohamosan csökkenő mértékben, de a szorosan vett reakciózónán kívül is kimutatható. Ezért feltehető, hogy a láng ionkoncentrációját végeredményben a H_3O^+ töltéskicserélődéssel járó képződési reakciója, és a

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + H$$

folyamat útján bekövetkező töltésrekombinációs folyamatok vezérlik.

A H_3O^+ képződési sémája:

$$AH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A$$

ahol AH^+ az elsődlegesen képződő ion, a már említett C-tartalmú prekurzor.

A mechanizmus tisztázásához AH^+ azonosítása, valamint a képződéséhez szükséges reakció ismerete szükséges. Kísérleti adatokkal alátámasztott reakciókinetikai megfontolások bizonyítják, hogy a tömegspektrométerrel kimutatott ionok közül a CHO^+ tölti be az ionizációs reakcióláncot beindító prekurzor szerepét.

A CHO^+ képződéséhez vezető lehetséges reakciók közül pedig a

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-$$

folyamat megvalósulása a legvalószínűbb, mivel termokémiailag indifferens ($\Delta H = 0$), és a CH-gyök mind gerjesztett, mind alapállapotban kimutatható a vizsgált láng reakciózónájában. Összegezve: a „kemi-ionizáció" jelenleg elfogadott mechanizmusa szerint

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e^-;\ \Delta H = 0 \text{ kcal},$$
$$CHO^+ + H_2O \rightarrow CO + H_3O^+;\ \Delta H = -34 \text{ kcal},$$
$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + H;\ \Delta H = -145 \text{ kcal},$$

folyamatok szabják meg a szénhidrogén-adalékot tartalmazó, előkevert hidrogén—oxigén—nitrogén láng vezetését okozó főbb ionok mennyiségét.

A többi kimutatható pozitív ion képződésére vonatkozóan az elképzelések még kevéssé megalapozottak. Kézenfekvő, hogy valamilyen módon a primer ionból (CHO^+), ill. a nagy bőségben előforduló H_3O^+-ból kell leszármaztatni őket.

Kísérletek folynak az alábbi két egyensúly létezésének bizonyítására:

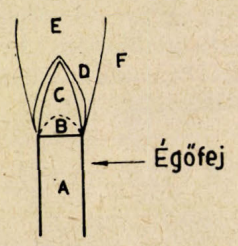
$$H_3O^+ + CH_2O \rightleftharpoons H_2O + CH_3O^+ \text{ és}$$
$$CH_3O^+ + C_2H_2 \rightleftharpoons C_3H_3^+ + H_2O.$$

Míg a leírt mechanizmus hidrogén—oxigén—nitrogén előkevert lángban végzett kísérleteken alapszik, gázkromatográfiás detektorként kizárólag diffúziós lángot használnak. A LID-ben H_2—N_2 és a minta együttesen hagyják el az égőfejet, mintegy 1300 cm/sec lineáris sebességgel, míg az

égést tápláló oxigént, vagy levegőt a detektorkamra alján vezetik be és lineáris sebessége a láng környezetében csak mintegy 10 cm/sec. Maga a láng ilyen körülmények között általában ½—1 mm széles és 2 mm magas.

Diffúziós lángban a kémiai folyamatok sebességét a diffúzió sebessége és nem a reakciósebességek szabják meg. A reakció-partnerek találkozása ebben a rendszerben a H_2-molekulák kifelé, és az O_2-molekulák befelé történő diffúziója révén jön létre. E diffúzió-sebességek viszonylagos értékei szabják meg a reakciózóna helyét és kiterjedését.

A stacioner diffúziós lángról a 2. ábra szerinti sematikus képet alkothatjuk [7]. Az *A égőfejben* előmelegített hidrogén—nitrogén—minta elegy nagy



2. ábra. A szénhidrogén-adalékot tartalmazó, hidrogén—oxigén—nitrogén diffúziós láng sémája

sebességgel jut a teljesen oxigénmentes *C-zónába*, melynek hőmérséklete a szélek felé rohamosan nő. Mivel a komponensek közül a H_2 diffúzió-sebessége a legnagyobb, a zóna elszegényedik H_2-ben, de a zónahatáron a *D-zónából* vissza-diffúzió útján odajutott H-atomokkal is lehet számolni. Utóbbiak nagy szerepet játszanak azokban a gyökreakciókban, melyek végeredményben a minta parciális pirolíziséhez, sőt reaktív CH-, CH_2- és C-gyökök megjelenéséhez vezetnek a *C-zóna* felső harmadában. Az itt bekövetkező krakkolódás mértéke főleg a láng-paraméterektől függ, míg a krakk-termékek minőségét a széntartalmú minta minősége, ill. molekula-szerkezete szabja meg. A *C-zónából* a krakktermékek a magas hőmérsékletű *D „fő-reakció-zónába"* lépnek, melynek belső határát az O_2, ill. oxidáló gyökök behatolásának határvonala, külső határát pedig a kifelé diffundáló H_2 előfordulásának stacioner határvonala szabja meg. Ebben a zónában még folytatódik, sőt a nagy mennyiségű reaktív gyök (H, OH) jelenléte folytán erősen felgyorsul a krakkolódási folyamat. Ugyanebben a zónában mennek végbe az erősen exoterm oxidációs folyamatok a H_2, valamint a *C-zónából* származó széntartalmú gyökök és a kívülről bediffundált O_2 között. Ezek O-atomok és OH-gyökök átmeneti keletkezésével járnak. A már elvben és részletesen tárgyalt kemi-ionizáció következményeképpen ugyanebben a térrészben termelődnek a hidrogén—nitrogén—oxigén —szénhidrogén láng vezetőképességéért felelős ionok.

Az égőfej fölötti térrészben a *D-zóna* után az O_2-ben gazdag, vívőgázt és égéstermékeket tartalmazó *E-zóna* következik, amelynek határait a vívőgáz és az égéstermékek koncentrációjának nullára csökkenése jelzi. Az *F-el jelzett zónában* már csak O_2, ill. levegő van.

Mint látható, a hidrogén—oxigén—nitrogén—szénhidrogén diffúziós láng szerkezetéről és az ott végbemenő folyamatokról szóló ismereteink ez idő szerint rendezetlenebbek, kevésbé egzakt alapokon nyugvók, mint a hasonló összetételű előkevert lánggal kapcsolatban ismertetettek. Az alapul vett két összefoglaló közlemény közül a diffúziós lángról szóló a korábbi, és tudomásom szerint a *Sugden* által ismertetett eredmények alkalmazása a diffúziós láng mechanizmusának értelmezésére még nem történt meg.

A kétféle leírás összevetése azonban lehetőséget nyújt bizonyos kvalitatív következtetésekre:

a) Miután a diffúziós lángban mind a H_2 égési reakciójából, mind a széntartalmú adalék pirolíziséből származóan ugyanazon gyökök (H, O, OH; és CH, CH_2, C) kimutathatók, melyek az előkevert lángban már bizonyított mechanizmus lényeges szereplői, feltételezhető, hogy a H_2 elégése és az ionizáció kvalitatíve itt is ugyanolyan mechanizmust követ, mint az előkevert hidrogén—oxigén—nitrogén—szénhidrogén lángban.

b) A diffúziós láng lényegéből következő különbség az, hogy az ionizáció mértéke és ezzel együtt a lángban uralkodó ionkoncentráció itt sajátos módon függ egyrészt a H_2 parciális nyomásától az égőfejből kiáramló, és az O_2-étől a detektortérbe beáramló gázokban, másrészt ugyanezen gázok lineáris sebességétől a detektortérben. A H_2 és O_2 parciális nyomása a diffúziósebességek révén az égési reakciók sebességét, ill. az *energia-felszabadulás sebességét* befolyásolja közvetlenül, míg a külső és belső lineáris gázsebességek a reakciózóna méretein és alakján keresztül a *zóna energia-koncentrációjára* fejtenek ki elsődleges hatást.

A LID gyakorlati értékelésének két fő szempontja: az érzékenység, és a minta hatására bekövetkező ionáram-változás (jel) linearitása a mintamennyiség változásával. Utóbbi követelmény a kvantitatív analízis egyik fő feltétele. E tényezők megítéléséhez a H_2 és O_2 parciális nyomásain és azok lineáris sebességén kívül figyelembe kell venni az *elektródfeszültség befolyását* is a szénvegyületet tartalmazó hidrogén—oxigén—nitrogén lángban végbemenő folyamatokra.

Ismertettük azokat a reakciókat, amelyeknek sebessége *Sugden* elmélete szerint erőtér-mentes állapotban az egyensúlyi ionkoncentrációk értékeit meghatározza. Ezek közül a töltésrekombinációs folyamatot egyedül a $H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O +$ $+ H$ reakció képviseli.

Megfelelően nagy potenciálgradiens létrehozásával azonban ennek a folyamatnak a sebessége gyakorlatilag nullára csökkenthető. Ezt *Onkiehong* szerint a következőképpen értelmezhetjük [8]:

Az ionok keletkezésével egyidőben, az ionkoncentrációt (N) csökkentő folyamat is elindul:

$$-\frac{dN}{dt} = a[N^+][N^-]$$

sebességgel. Az a rekombinációs koefficiens a definició-egyenlet értelmében a rekombináció sebességet képviseli egységnyi ionkoncentráció esetén.

Feltéve, hogy

$$[N^+]=[N^-]=N;\ t \text{ idő múlva}$$

$$N=\frac{N_0}{1+atN_0} \qquad (1)$$

lesz az ionkoncentráció értéke, ha N_0 a $t=0$ időpillanatban uralkodó ionkoncentráció.

Látható ebből, hogy ha nagy potenciálkülönbség és kis elektródtávolság alkalmazásával a rekombinációhoz rendelkezésre álló időt annyira lecsökkentjük, hogy N_0at 1 mellett elhanyagolhatóvá válik — az elektromos térerő keletkezésük pillanatában szétválogatja az ionokat — $N=N_0$ állapot valósul meg, — és a rekombinációs folyamattal nem kell számolnunk az ionáram értékét megszabó tényezők között. Ezért a LID tárgyalásánál indokolt különválasztani a töltés-képző és töltés-emésztő folyamatokat.

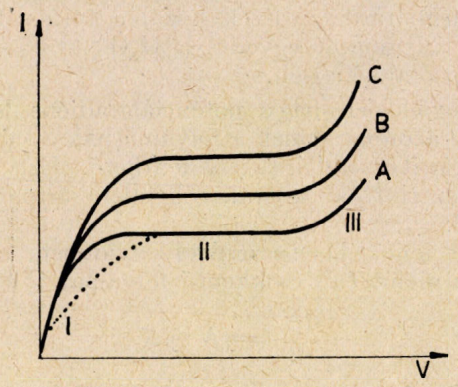
Ebből a szemléletből adódnak az ismert — egyéb ionizációs detektoroknál is használt — detektor karakterisztikák, ill. azok interpretálása.

A 3. ábrán látható karakterisztikák $A \rightarrow B \rightarrow C$ irányban növekvő, egy görbe mentén állandó ionkoncentrációk (N_0) esetén mutatják az ionáram függését az alkalmazott detektor-feszültségtől.

Mindegyik görbének három szakasza különböztethető meg: I. az ún. ohmikus szakasz, ahol az ionáram intenzitása arányos a feszültséggel. Ebben a feszültségtartományban tehát az ionáram értéke függ a feszültségtől, éppen az itt még jelentős rekombináció következtében. A II.-vel jelzett platón az ionáram intenzitását a minta koncentrációjától függő N_0 definiálja feszültségtől függetlenül, tehát rekombináció gyakorlatilag nem megy végbe. A III. szakaszban az erőtér gyorsító hatása folytán szekundér ionizáció lép fel.

Látható, hogy az ionkoncentráció növekedésével a rekombinációmentes „plató-szakasz" eléréséhez egyre nagyobb feszültség szükséges. Az A görbe alatt futó szaggatott vonal az A-val egyébként azonos körülményeket, de nagyobb elektród-távolságot jellemez.

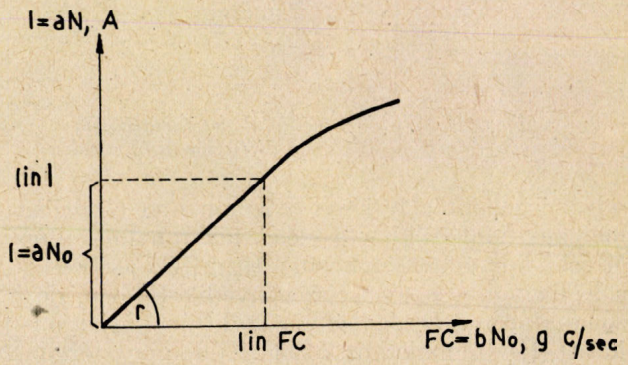
Állandó feszültség és elektródtávolság esetén az N aktuális ionkoncentráció változása N_0 függvényében hosszabb vagy rövidebb lineáris szakaszszal rendelkező telítési görbével ábrázolható (l. az 1. egyenletet). Eszerint adott potenciálgradiens esetén egy kritikus N_0 értékig (amíg adott a és t esetén: $N_0at \ll 1$ feltétel fennáll) az $N-N_0$ függés lineárisnak tekinthető, amennyiben ilyenkor a rekombináció hatása még elhanyagolható. A lineáris szakasz hossza a és t értékeitől függ; a koefficienst a rekombinációs folyamat minősége, t-t, a rekombinációhoz rendelkezésre álló időt pedig az alkalmazott feszültség, elektródtávolság és bizonyos mértékben a gázsebesség határozzák meg.



3. ábra. A LID ionáramának változása az elektródfeszültség függvényében, különböző szénhidrogén-koncentrációk esetén (sematikus ábrázolás)

A LID-ben mért *detektor-jel* (ionáram) mindenképpen egyenesen arányos az előző jelölés szerinti N „aktuális ionkoncentráció"-val, N_0 a „rekombináció-mentes ionkoncentráció" pedig *Onkiehong* és *Brudereck* megállapítása szerint [9] a lángban uralkodó *szén-fluxussal* — *FC* — (gC·$\cdot$sec^{-1}) hozható lineáris összefüggésbe.

A fenti értelmezés alapján felrajzolható *ionáram-szénfluxus görbe* (továbbiakban *I—FC* görbe) a 4. ábrán látható alakjában kísérleti adatokból felvehető, és a LID gyakorlati megítélésében fontos szerepet játszik.



4. ábra. A LID gyakorlati szempontból való jellemzésére alkalmas I—FC görbe sémája és értelmezése

A lángionizációs detektor teljesítőképességét befolyásoló tényezők

Az *I—FC* görbe lineáris szakaszára felírható a következő összefüggés:

$$I=r\,FC, \qquad (2)$$

ahol I a minta megjelenése következtében mérhető detektor-jel (A) és *FC* a szén-fluxus, vagyis a másodpercenként a lángba kerülő szén mennyisége g-ban mérve (g C·sec^{-1}). Az r arányossági tényező (response), állandósága a kvantitatív analízis feltétele, nagysága pedig a detektor érzékenységét jellemzi. Az r faktor számértékét millicoulomb/g C egységekben szokás megadni. Az eddigiek alapján belátható ugyanis, hogy a LID tulajdonképpen a minta széntartalmát méri, ezért a millicoulomb/g anyag, vagy akár millicoulomb/mól anyag egységekben megadott r faktor értéke a detektoron kívül a minta széntartalmát is jellemzi. Az 1 g szénre vonatkoztatott r faktor azonban első közelítésben független a minta anyagi minőségétől, habár értéke kisebb mértékben, de változik aszerint, hogy a szén milyen kötésben vesz részt a molekulában.

Az r és a 4. ábra szerint definiált „lin. *FC*" szén-fluxus határérték együttesen jellemzik a LID *teljesítőképességét*.

A LID működési paramétereinek a teljesítőképességre gyakorolt hatását több szerző vizsgálta

[7, 9, 10, 11]. Az ismertetett eredmények azonban korántsem adnak teljes képet, és feltűnően kevés, nehezen értelmezhető adat található az irodalomban a detektor linearitásának a kísérleti paraméterektől való függésére vonatkozóan. Az idevonatkozó ismeretek összefoglalásakor ezért saját kísérleti ta-pasztalatainkat is figyelembe vesszük, melyeket részletesebben *Fritz Dénes* disszertációja tárgyal [12]. Az *r faktor* értékét a következő tényezők befolyásolják:

1. A tárggyal foglalkozó valamennyi szerző egyetért abban, hogy a *detektor-feszültség* széles értékhatárok között hatástalan az *r* értékre. *Brudereck* szerint [9] nem túl nagy *FC*-kre 25—300 V között konstans érzékenység jellemző.

2. Hasonlóképpen függetlennek találták *r* értékét az *elektródtávolságtól* [10, 12]. *Desty* ugyanakkor megjegyzi, hogy az elektródtávolság növelésével növekszik a konstans *r* értékekhez tartozó feszültség-tartomány alsó határa (l. *I—V* karakterisztikák; 3. ábra).

3. Ugyanitt [10] mérték az *erőtér irányának* hatását. E tényező az *r* faktor nagyságát nem érinti. Rendkívül érdekes azonban az az ellentmondás, ami a konstans *r*-hez tartozó alsó feszültséghatárral kapcsolatban *Destynél* és *Sternbergnél* [7] olvasható. Előbbi szerint: a szóban forgó feszültségérték nagyobb, ha az égőfej + potenciálon van. A másik szerző éppen az ellenkezőjét állítja.

4. Többen [7, 9, 12] megállapították, hogy az O_2 *parciális nyomásának* növelése az égést tápláló gázáramban *r* faktor növekedéséhez vezet, egészen a 100% O_2-tartalomig, amelyet elérve az *r* faktor kb. 6-szorosa a levegővel mért értéknek.

5. Tiszta O_2-t alkalmazva, annak áramlási sebességével egy darabig meredeken nő az *r* faktor. Amint azonban az O_2 mennyisége a H_2-hez viszonyítva időegységben eléri a sztöchiometriailag szükséges arány 6—10-szeresét, az érzékenység O_2-sebesség függése megszűnik. További növelése célszerűtlen, mert a zajszint növekedéséhez vezet.

6. A legkritikusabb paraméter az *r* faktor szempontjából a H_2 *parciális nyomása* az égőfejből távozó gázelegyben. A kísérletileg mért összefüggés maximum görbe alakú [7, 11, 12]. Tapasztalataink szerint ez az égőfejből távozó gáz konstans és változó (lineáris) sebessége esetén egyaránt igaz. Az optimális H_2% értéke és a hozzátarozó *r* érték azonban változik az égőfejből távozó gáz mennyiségével [7].

7. Az *égőfejből távozó gázelegy mennyiségének* és ezáltal lineáris sebességének állandó H_2 parciális nyomás (H_2%) mellett történő növelése is az *r* faktor növekedéséhez vezet. E megállapítás [12] 30—60 ml/perc vívőgáz intervallumban bizonyított.

A kísérleti paramétereknek a *detektorjel linearitására* gyakorolt hatását vizsgálva, a következőket állapíthatjuk meg:

1., ill. 2. A *lin. FC* az elektród-feszültséggel azonos, az *elektród távolsággal* pedig fordított irányban, érzékenyen változik [12].

6. A H_2 *parciális nyomásának* jut a linearitáshatár szempontjából is a legfigyelemre méltóbb szerep. A maximális *r* faktor által definiált H_2% környezetében a *lin. FC* a H_2% függvényében konstans. Az optimális értéktől távolodva mind csökkenő, mind növekvő H_2%-ok irányában, a *lin. FC* növekedése tapasztalható. Az érzékenység szempontjából optimális H_2% tehát linearitás szempontjából kedvezőtlen, minimális *lin. FC*-t eredményez. Egyes mérések arra engednek következtetni, hogy a H_2% függvényében tapasztalható *lin. FC* minimum csökkenő elektródfeszültséggel egyre laposabb. Vagyis pl. 450 V-ról indulva csökkenő feszültséggel a *lin. FC* természetesen csökken, de ugyanakkor egyre nagyobb H_2% intervallumban konstansnak tekinthető érték. A H_2%-tól független *lin. FC*-k tartománya az optimálisnál kisebb H_2%-ok felé terjed csökkenő feszültséggel [12]

7. Az égőfejből távozó gázelegy mennyiségének (lineáris sebességének) állandó H_2% mellett történő növelése a *lin. FC* csökkenésével jár [12].

Következtetések

A működési paraméterek kísérletileg megállapított hatásait összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az előzőekben ismertetett elméletekkel összhangban a detektor érzékenységére jellemző *r* faktor nagyságát csak a H_2 és O_2 mennyiségei, valamint azok parciális nyomása befolyásolják. Ugyanakkor a *lin. FC*-vel jellemzett linearitás közvetlenül csak az alkalmazott feszültség és elektród-távolság nagyságától (erőtér nagyságától) függ. Nem mond ellent az elméletből levonható következtetéseknek az sem, hogy közvetve a *lin. FC* változását eredményezi minden paraméter (H_2%, az égőfejből távozó gázelegy mennyisége), ami az *r* faktor értékére hatással van, de a 4. ábra szerinti *lin. I*-t változatlanul hagyja, vagy csak kis mértékben befolyásolja.

Az $r = \frac{lin.\ I}{lin.\ FC}$ kapcsolat folytán ugyanis

lin. FC csak akkor lehet változatlan, ha *lin. I* az *r*-el arányosan változik. Kísérleti eredmények a H_2% hatására vonatkozóan pl. azt mutatják, hogy miközben az *r* faktor még monoton növekszik a H_2% növekedésével, egyidejűleg a *lin. FC* kezdetben csökkenő, majd később változatlan értékeket mutat.

Magyarázatul szolgálhat a következő megfontolás. A linearitás annál kisebb *FC* értékeknél szűnik meg, minél nagyobb az adott *FC*-hez tartozó ionkoncentráció — és ennek folytán a rekombináció lehetősége — a láng reakciózónájában. Az adott *FC*-hez tartozó ionkoncentráció akkor nő jelentős mértékben, ha a rekombináció mentes ionok mennyisége — következésképpen *r* — növekedésével egyidőben a reakciózóna mérete változatlan. Az ilyen változás *lin. I.*, vagyis a rekombinációt előidéző kritikus N_0 értékét nem módosítja. Ha azonban az ionok számának növekedése együtt jár a reakciózóna méreteinek növekedésével, és az ionkoncentráció nem, vagy alig változik, a *lin. I.* is módosulhat, oly mértékig, hogy *lin. FC* az *r* növekedése ellenére állandó marad. Első eset valósul meg kis H_2%-ok esetén. Belátható, hogy bizonyos

H_2 koncentráción felül, a H_2 diffúzió-sebességének jelentős növekedése felelős a reakciózóna növekedéséért.

Az összegezést gyakorlati szempontból is elvégezve meg kell állapítani, hogy a LID teljesítőképességét érintő irodalmi adatokat saját tapasztalataink számszerűen is minden szempontból alátámasztják.

Különböző eredményeket figyelembe véve, a megfelelő konstrukciójú LID-ek r faktor értéke 30—50 millicoulomb/g C, *lin. FC*-je pedig 10^{-5}—10^{-6} g C/sec között mozog, a teljesítőképességre ható, ismertetett paraméterek értékei szerint.

A gyakorlatban elsődlegesen a detektor-konstrukció befolyásolja a teljesítőképességet. Az összes többi paraméter hatása csak módosítani képes a konstrukció által eleve megszabott értékeket. Az irodalomban található eredmények ezirányban is nagyon hézagosak. E téren főleg a következő tényezők jönnek számításba: égőfej anyaga és átmérője, elektródok elhelyezése és egymástól való távolsága, az égőfej része-e a mérőáramkörnek stb.

Saját tapasztalataink a linearitás szempontjából igen kedvezőek voltak az égőfej-anódos és gyűrű vagy henger-alakú ellenelektródos konstrukció használatakor. Az égőfejtől függetlenített mérőáramkör a linearitást erősen lerontja.

Egyéb tényezők hatását illetően egyetértünk a több szerző és cég által 25—30 ml/perc vívőgázsebesség esetére ajánlott 50% H_2 és 150 V detektor-feszültség értékekkel, annak ellenére, hogy méréseink szerint a maximális érzékenységhez ilyen esetben tartozó H_2%:65—70. Mint láttuk azonban, ilyen körülmények a linearitást minimálisra csökkentik. Elvben kompenzálható a csökkent linearitás — az elmondottak alapján — az elektród feszültségnek 400—450 V-ig történő emelésével, de ezáltal a linearitás-határ igen kényessé válik a H_2 sebességében bekövetkező változásokra. A szokásos detektor-feszültség és H_2-mennyiség tehát célszerű kompromisszumnak tekinthető.

IRODALOM

[1] *Mc William, I. G.—Dewar, R. A.:* „Gas Chromatography" D. H. Desty Vol. 2, p. 142, Butterworths, London, 1958.

[2] *Harley, J.—Nel, W.—Pretorius, V.:* Nature *181,6* 177 (1958).

[3] *Lovelock, J. E.:* Anal. Chem. *33*, 162 (1961).

[4] *Calcote, H. F.—King, I. R.:* „Fifth Symposium (International) on Combustion" p. 423. Reinhold, New York, 1955.

[5] *Green, J. A.—Sugden, T. M.:* „Ninth Symposium (International) on Combustion" p. 607.

[6] *Padley, P. J.—Sugden, T. M.:* Proc. Roy. Soc. (London) *A 248*, 248 (1958).

[7] *Sternberg, J. C.—Gallaway, W. S.—Jones, D. T. L.:* „Gas Chromatography" p. 231., Academic Press INC., Publishers, New York and London (1962)

[8] *Onkiehong, L.:* „Gas Chromatography": R. P. W. Scott p. 7., Butterworths, London, (1960).

[9] *Brudereck, H.—Schneider W.—Halász I.:* Anal. Chem. *36*, 461 (1964).

[10] *Desty, D. H.—Geach, C. J.—Goldup, A.:* „Gas Chromatography": R. P. W. Scott p. 46, Butterworths, London, (1960).

[11] *Gittings, R.:* Kongresszusi előadásáról készített referátum: Littlewood, A. B., J. Gas Chrom. p. 111. (1965).

[12] *Fritz D.* doktori disszertációja (előkészületben).

РЕЗЮМЕ

Пламенно-ионизационный детектор является наиболее просто реализуемым и самым популярным видом высокочувствительных детекторов газовой хроматографии. Настоящая публикация дает обзорную картину — на основе работ *Калькота, Сигдена* и *Уанкиехона* — об ионизационных и рекомбинационных процессах, ответственных за проводимость водородно-диффузионного пламени, содержащего небольшое количество углеродистого соединения. Далее автором обсуждено влияние величины и направления электрического поля, реализованного в пламени, а также влияние скорости течения необходимых для работы детектора газов (H_2, N_2, O_2) на чувствительность и линейность сигнала детектора.

SUMMARY

The flame ionisation detector is representing the most easily realizable and most popular type of detector of high sensitivity in gas chromatography. Based on the work of *Calcote, Sygden* and *Onkiehong*, ionization and recombination processes are reviewed, which are responsible for the conductivity of hydrogen diffusion flames, containing small amounts of carbon compounds. The most important working parameters of the detector, e. g. the effects of the size and direction of the electric field prevailing in the flame, further the influence of flowrates of gases (H_2, N_2, O_2) necessary for the operation of the detector are discussed with respect to the sensitivity and linearity of the detector.

Hálótervezési módszer alkalmazása vegyipari üzemek karbantartási munkáinál

KŐFALVY ZSOLT* — VARSÁNYI OTTÓ*

Folyamatos üzemű, vertikális (vagy részben vertikális) elrendezésű vegyipari termelőberendezéseknél, ahol a termelő egységek üzemelésének idő- és teljesítmény szinkronja kötelező, mivel az üzemindítás költséges és időigényes, az időszakonként szükséges nagyjavítás elvégzésére két módszer alakult ki:

1. Teljes leállás mellett végzett nagyjavítás. Ez esetben az egész termelő egységet leállítják, s a rendelkezésre álló időben végzik el minden berendezés nagyjavítását. A teljes leállást általában évenként egy alkalommal tervezik.

2. Folyamatosan végzett nagyjavítás. Az utóbbi években kialakult gyakorlat, mely szerint nem kell a teljes termelési egységet leállítani, hanem csupán azokat a berendezéseket, melyek állapota a nagyjavítást megkívánja. Ily módon a termelés nem szűnik meg, s az előző módszernél elkerülhetetlen együttállási idők megszüntetésével a termelési kapacitások kihasználásának javulása érhető el.

Természetesen a folyamatos nagyjavítási mód megvalósításának számos feltétele van, melyek közül a leglényegesebb az, hogy a termelési egység olyan homogén gép- vagy berendezéscsoportból épüljön fel, amely csoportokon belül az egyes berendezések párhuzamosan üzemelnek vagy üzemeltethetők.

A nagyjavításokat az egyéb vállalati tevékenységekhez hasonlóan előzetesen elkészített tervek alapján végzik. Mivel a gyakorlat általában arra tart, hogy a két módszert vegyesen alkalmazzák, szükségesnek látszik mindkét rendszerű nagyjavítás tervezésének módszerével foglalkozni.

Rövid ismertetésünk korlátozott keretei között nem vállalkozhattunk a hálótervezés általános ismertetésére, ezért a hálótervezés alapfogalmainak ismeretét feltételezzük. A felsorolt irodalom részletesen foglalkozik a hálótervezés alapjaival, és egyes speciális tervezési módszerekkel, így munkánkban csak a vegyipari berendezések nagyjavításának tervezési módszerével foglalkozunk [1—9].

Adott berendezés nagyjavítására vonatkozó részletes hálóterv elkészítése

Adott berendezés nagyjavítását képező tevékenységek között bizonyos logikai-sorrendiségi kapcsolatok vannak.

Meghatározhatók azok a tevékenységek is, melyeket egymással párhuzamosan is el lehet végezni. Ennek alapján megrajzolható a háló. A hálón belül egyes tevékenységek időadatait becsléssel állapítjuk meg, melyből a

$$t = \frac{a + 4m + b}{6}$$

képlet alapján a várható időérték (t) számítható.

* Borsodi Vegyi Kombinát

Ezek a becsült időértékek mindig egy rögzített létszámhoz tartoznak, mely létszám megállapítását a hozzáférhetőség, az optimális csoportnagyság, a szakma szerinti helyes megosztás stb. befolyásolja.

Ezek után meg kell határozni a berendezés javításának kritikus útját, mely egyben a berendezés javításának átfutási idejét is jelenti. Ez az átfutási idő, mely idő-intervallumon belül kell a munkának befejeződni. Az egyedi kis hálótervek fogják képezni a nagyleállás, ill. a folyamatos nagyjavítás hálótervének egy-egy tevékenységét. Az időtartamát az ún. kritikus út (leghosszabb út) időtartama, a hozzá tartozó létszámot pedig a fent megjelölt módon megállapított létszám jelenti.

A teljes leállás mellett végzett nagyjavítás tervezése

Miután megállapítást nyert, hogy a leállás időtartama alatt mely berendezéseken kell nagyjavítási munkát végezni, ezekre a berendezésekre el kell készíteni az ún. részlet-hálóterveket, az előzőekben ismertetett módon. Ennek eredményeképpen minden javítandó berendezésre két adat áll rendelkezésre:

1. a kritikus úttal megegyező javítási átfutási idő;

2. a javításhoz szükséges munkaerő (létszám).

A vegyipari berendezések javításának hálótervezése abban különbözik minden más hálótervezési módszertől, hogy a tevékenységek mintegy 80%-a egymástól független. Ez azt jelenti, hogy a berendezések javítása párhuzamosan végezhetők. Ez a tény igen nagy szabadságot ad a háló összerendezésénél. Ezzel szemben a vegyipari üzemek korlátozott karbantartó létszámmal rendelkeznek, azaz, a nagyleállás időtartamának minden időpillanatában R javítólétszám áll rendelkezésre. A berendezések javítási munkáit tehát úgy kell összerendezni, hogy minden időpillanatban a teljes R létszám legyen foglalkoztatva. Ez még azt is jelenti, hogy bármely kiválasztott időpontban a folyó munkák létszámszükségletének összege nem lehet nagyobb mint R. Matematikailag megfogalmazva:

$$\sum_i r_i \leq R$$

Ennek a feltételnek a biztosítására a tervezéshez egy idő-idő mátrixot használunk fel. A mátrix mindkét indexe időpontot jelent. A sorindex jelöli a munka megkezdésének időpontját, az oszlopindex pedig a befejezés időpontját.

Tehát a programozásra kerülő folyamatot az A mátrixba foglalhatjuk, ahol az A mátrix egy r_{ij} eleme azokat a munkákat jelenti, melyek az i-edik időegységnél kezdődnek és a j-edik időegységnél fejeződnek be. Mivel ugyanabban az időpontban

több munka kezdődhet, és egyenlő ideig tartva ugyanazon időpontban fejeződhet be, az $\mathbf{r}_{ij}$ mátrix elemet vektorként kezeljük, melynek egy-egy eleme (r_{ij}^k) jelenti az i-edik időpontban kezdődő j-edik időpontban befejeződő k-adik munkát, melynek létszámszükséglete r. Az **A** mátrix általános alakját az alábbi séma tartalmazza, ahol ($i=1, 2, \ldots, n$) ($j=1, 2, \ldots, n$) ($k=1, 2, \ldots, K$).

$$(a_{11}^1 \cdots a_{11}^K) \cdots (a_{1i}^1 \cdots a_{1i}^K) \cdots (a_{1j}^1 \cdots a_{1j}^K) \cdots (a_{1n}^1 \cdots a_{1n}^K)$$

$$\vdots$$

$$(a_{ii}^1 \cdots a_{ii}^K) \cdots (a_{ij}^1 \cdots a_{ij}^K) \cdots (a_{in}^1 \cdots a_{in}^K)$$

$$\vdots$$

$$(a_{jj}^1 \cdots a_{jj}^K) \cdots (a_{jn}^1 \cdots a_{jn}^K)$$

$$\vdots$$

$$(a_{nn}^1 \cdots a_{nn}^K)$$

Nagyon könnyen belátható, hogy ez a mátrix jobb felső háromszögmátrix, mert egy munka nem kezdődhet későbbi időpontban, mint ahogy befejeződik.

Ha az általános $\mathbf{r}_{ij}$ vektor elemeinek a számát úgy határozzuk meg, hogy az előforduló összes vektorok közül a legnagyobb elemszámúval egyezzen meg — tekintettel arra, hogy egy vektor elemei az azonos időtartamú munkákat jelképezik —, úgy a tevékenységek befernek a mátrix egy sorába, az összes többi elem zérus. Amennyiben ezeket az első sorba írjuk be, úgy ez azt jelenti, hogy minden munka az első pillanatban kezdődik, és annyi időegységig tart, ahányadik oszlopba tartozó sor-vektorba kerül. Ha most megvizsgáljuk az első időegység létszámleterhelését, ez általában jóval több lesz mint R:

$$\sum_{j,k} r(1, j, k) > R$$

Ezért az első sorban kell hagyni az R-nek megfelelő r-t, a többi összes elemet egy sorral lejjebb kell vinni a főátlóval párhuzamosan. Most ismét megvizsgáljuk az első sorban maradt r-t, azt kapjuk természetesen, hogy

$$\sum_{j,k} r(1, j, k) = R \qquad \text{(vagy kisebb)}$$

Ez az **A** mátrix első sorához tartozó létszámok összege.

Ha az előbbi módszer szerint tovább végezzük a programozást, és időegységenként beiktatunk egy létszámterhelés vizsgálatot, előfordulhat, hogy egy ponton vagy pontokon olyan időegységhez érkezünk, amelynél a már programba bevett és még be nem vett létszámokból (r_{ij}^k) nem tudjuk előállítani pontosan az R-t. $A\Sigma r$ nem lehet nagyobb R-nél, így fennáll az a helyzet, hogy a h-adik napon

$$\sum_{i \leq h,\, j \geq h,\, k} r < R$$

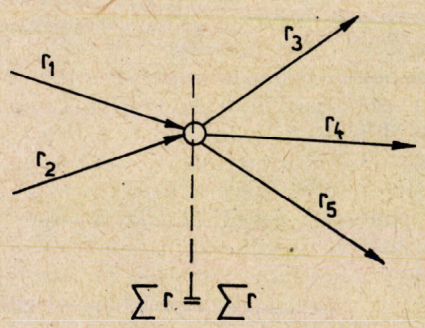
Ebből az adódik, hogy a program hosszabb ideig fog tartani, mint ideális elosztás esetben tartana, mivel adott esetben nem áll már rendelkezésünkre olyan kis létszámot igénylő tevékenység, amellyel a fent említett pontokban a Σr-t ki lehetne egészíteni R-re, így kihasználatlan kapacitás áll elő.

Az előzőekben ismertetett módszer szerint tehát nem a lehetséges legrövidebb ideig tartó programot kapjuk. Ezen a programon javítani kell. Ezt a javítást úgy végezhetjük el, hogy a lehetséges legrövidebb program kialakítását gátló elemet megvizsgáljuk abból a szempontból, hogy az előbbi kisebb elemek közül melyekkel lehet kicserélni. Amennyiben ilyen elem található, a program javítható úgy, hogy ezt a gátló elemet előbbre visszük és a javított helytől kezdve a programozást újra kezdjük.

Ezzel a módszerrel szélső esetben elérhető, hogy minden egyes időegység alatt R-nek megfelelő létszám van foglalkoztatva:

$$\Sigma r = R.$$

Ebben a hálóterveknél ismert logikai kapcsolat még nincs benne, hogy mégis összerendezhető a háló, az abból adódik, hogy a tevékenységek sorrendje részben eleve adott, kapcsolódásukat pedig úgy határozzuk meg, hogy az eseménybe befutó tevékenységek létszámösszege pontosan egyenlő legyen az eseményből kiinduló tevékenységek létszámszükségletével (1. ábra).



1. ábra. Hálótervek alap-kapcsolatai befejeződő tevékenységekre kiinduló tevékenységekre bármely eseménynél

Folyamatosan végzett nagyjavítás

Ennél a javítási módszernél az alábbi értékek adottak:

— A tevékenységek időtartamai (részlettervek kritikus útjainak hosszai).

— A javításhoz szükséges munkaerő.

Ezeken kívül adott az időegységenként rendelkezésre álló létszám, valamint — és ez különbözteti meg a nagyleállásos javítás programozásától — egy időkorlát, amely általában egy év. Ez idő alatt valamennyi berendezés nagyjavítását el kell

végezni. Az előbbi szisztéma szerint ez a rendszer zárt, ami azt jelenti, hogy biztosítani kell a rendelkezésre álló munkaidő és az elvégzendő munkák (tevékenységek) munkaidő-igényének egyensúlyát.

Kiinduló feltétel:

$$\sum_{i=1}^{n} r_i t_i = RT$$

Az egyenletben a jobb oldal adott, így teljesítése a bal oldal alakításával érhető el. Így az egyenlet felhívja a figyelmet arra, hogy egyik esetben a karbantartó létszám nincs leterhelve; másik esetben meg bizonyos munkákat az adott létszám mellett nem lehet elvégezni, így időben gondoskodni lehet külső munkaerő foglalkoztatásáról.

Ezek után a program ugyanazzal a módszerrel készülhet, mint azt a teljes leállás mellett végzett nagyjavításoknál tárgyaltuk.

A háló összeállításánál célszerű elektronikus számológépet használni, mert viszonylag egyszerű gépi módszer dolgozható ki az optimális (legalábbis lokálisan optimális) megoldás sztohasztikus megközelítésére.

Jelölések:

t egy tevékenység várható időértéke,
a egy tevékenység optimistán becsült időértéke,
b egy tevékenység pesszimistán becsült időértéke,
m egy tevékenység legnagyobb valószínűséggel becsült időértéke,
r egy tevékenység létszámszükséglete,
R a rendelkezésre álló létszám,
$\mathbf{A}$ az alkalmazott idő-idő mátrix,
i, j, k futóindexek,
n az $\mathbf{A}$ mátrix mérete,
K az r vektor dimenziója,
h összegezési korlát, az időegység futóindexe,
T a tárgyidőszak egy dolgozóra vonatkoztatott időalapja.

IRODALOM

[1] *Schreiter, D.—Stempell, D.:* Kritischer Weg und PERT. Verlag Die Wirtschaft (1965).
[2] PERT-CPM. Materials Management Institute, Boston USA (1962).
[3] Tájékoztató a hálódiagramok és elektronikus számítógépek alkalmazására (Ukrán Tudományos Akadémia, Kiev).
[4] Univac-Mitteilungen: Planung mit PERT und CPM. (Netzwerktechnik. Remington Rand GmbH. NR. 233.023 V 64).
[5] *Fügedi Tamás:* Bevezetés a hálótervezési ismeretekbe (Felsőoktatási Jegyzetellátó).
[6] *Fügedi Tamás:* Alkalmazott hálótervezés (Felsőoktatási Jegyzetellátó).
[7] A CPM és PERT tervezési rendszerek. A Központi Automatizálási Intézet (Drezda) kiadványa (Fordítás: Műszaki Fordító Iroda, 804/64).
[8] Hálós tervezés, programozás. KGM. Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézet. Budapest.
[9] *Papp Ottó:* Hálótervezési módszerek alkalmazása a műszaki fejlesztésben (Felsőoktatási Jegyzetellátó).

РЕЗЮМЕ

При планировании работ, необходимых для текущего ремонта, получается возможность создания особенного сетного плана, в котором можно логические связи частично заменить потребностью количества рабочей силы в отдельных операциях. Прежде чем создать сетевой план, однако, отдельные операции должны быть поставлены в систему, которую в химической промышленности — поскольку завод сам совершает ремонтные работы — характеризует определенное число трудящихся. При помощи специального матрикса, созданного для этой цели, можно достичь стохастической апроксимации оптимального плана, удовлетворительной эксплуатации числа рабочих, имеющегося для работ текущего ремонта, а также значительного сокращения потребности времени, необходимого для ремонта.

SUMMARY

In planning maintenance work it is possible to make a special net plan replacing the logical connections partly by the number of permanent staff necessary in individual operations. Before getting net plan ready, however, individual operations are to be systematized, the system itself being characterized by defined number of permanent staff, if the plant has to carry out maintenance labour itself. For this purpose stochastic approximation of optimum plan, advantageous utilization of maintenance staff available may be reached by means of a special matrix, and demand for maintenance duration may be restricted to a time as short as possible as well.

A Péti Nitrogénművek bővítése 1967-ben

KISGERGELY LAJOS*

A műtrágyaipar fejlesztési programja keretében 1962-ben elhatározott „Péti Nitrogénművek bővítés" munkái ez évben a leglényegesebb szakaszhoz érkeztek. A programban lefektetett fejlesztés, építési része ez évben jórészt befejeződik, s már az üzemek gépegységeit szerelő vállalatoké a munka hátralevő része. Terv szerint az új létesítmények belépése után a vállalat napi ammóniatermelése 540 tonnára, tehát a jelenleginek négyszeresére nő.

A volumennövekedés mellett legjelentősebb változás: új technológiai alapokra, földgázbázisra helyeztük át a műtrágyagyártást, melynek révén az ország legolcsóbban termelő műtrágyagyára lesz a Péti Nitrogénművek, ugyanakkor a volumennövekedés mellett a műtrágyák választékát is szélesítjük. A fentiekben röviden vázolt változásokat az alábbi új technológiák belépésével kívánjuk elérni:

Gázgyártás és tisztítás

Az új üzemben a földgázt 30 kp/cm² nyomáson *Topsoe* szerint két lépcsőben bontják. Az első lépcsőben

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\ H_2$$

endoterm reakció szerint vízgőzzel, és a másodikban

$$CH_4 + 1/2\ O_2 = CO + 2\ H_2$$

exoterm reakció szerint levegővel.

Ez a második lépcső szolgál egyben az ammóniához szükséges nitrogén bevitelére is.

A földgázt vízgőzzel keverik, 500°C-ra előmelegítik és bevezetik a nikkel katalizátorral töltött és kívülről fűtött csövekbe. A kilépő, 7% CH_4-tartalmú elbontott gázt levegővel keverik és katalitikusan oxidálják néhány tized százalék CH_4-tartalomig.

A gáz hőmérséklete az első lépcsőben 800°C, a másodikban 1100°C.

A berendezés alternatíve benzin bontására is alkalmas. Ebben az esetben a benzint előbb elpárologtatják, majd kéntartalmát katalitikusan kénhidrogénig redukálják és a ként adszorbeálják. A további folyamat a metán bontásával azonos.

A kilépő gáz mintegy 10% CO-tartalmát két lépésben konvertálják H_2-né és CO_2-dá. Az első lépcsőben klasszikus katalizátorral 360°C-on, a másodikban újtípusú katalizátorral 230—240°C-on. Ezzel elérik, hogy a kilépő gáz kb. 0,3% CO-t tartalmaz. A képződött CO_2-ot meleg kálium-karbonát oldattal mossák ki, az új Benfield-módszer szerint. A kilépő gáz 0,1% CO_2-ot tartalmaz.

A gáz végső finomtisztításaként a maradék CO-ot és CO_2-ot katalitikusan CH_4-ná alakítják. Az így megtisztított gáz mintegy 0,8% CH_4-t tartalmaz, s ezt a gázt vezetik az ammónia szintézisre.

Ammónia szintézis

Az ammónia szintézis Topsoe rendszerű, középnyomású konverteren kívülre helyezett gőztermeléssel. A gáz sűrítéséhez dugattyús kompresszort alkalmaznak, melynek három hengere a gáz sűrítésére, a negyedik a gáz cirkuláltatására szolgál.

Az ammónia szintézis konverterből kilépő gáz hőmérséklete 310°C. A hűtés első fokozatát gőzelőállítással kapcsolták össze, majd vizes és ammóniás hűtés következik. Az ammóniát e két lépésnek megfelelően két lépcsőben választják le. A második lépcső hőmérséklete elég nagy (16°C), mert az ammónia mintegy 50%-át cseppfolyós állapotban kell kinyerni, a karbamid gyártás céljára. A termelt gőz mennyisége kb. 1 tonna/tonna ammónia, nyomása 12 kp/cm².

A szintéziskörből lefújt gázokból az ammóniát vízzel mossák, és a vizes oldatból az ammóniát kimelegítéssel részben vízmentesen nyerik.

A napi 420 tonna ammónia előállítására szolgáló gázbontó és tisztító berendezés egy technológiai egységből áll. Ugyanez vonatkozik a szintéziskörre is. A berendezéseket két-két levegő- és gázkompresszor szolgálja ki.

Salétromsav üzem

A salétromsavat az új üzemben kombinált nyomással, SBA eljárás szerint állítják elő. Az ammóniát légköri nyomáson oxidálják NO-dá és a NO_2-ot nyomás alatt nyeletik el vízzel.

Az oxidációhoz felhasznált levegőt szűrik, ammóniával keverik és a gázelegyet 60—100°C-ra melegítik elő. Az ammóniát 4 db La Monte kazánnal egybeépített égetőelemben oxidálják, mintegy 800°C-os hőmérsékleten. Az elemekben egyenként három platinahálót helyeznek el, és a kazánok 24 att nyomású túlhevített gőzt termelnek. A kazánokból kilépő gázt hűtik, majd turbokompresszorral 3,5 ata nyomásra komprimálják. A kompresszor hajtására gőzturbinát és a véggázok expanziós energiáját hasznosító véggázturbinát alkalmaznak.

A komprimált gázokat az öt sorbakapcsolt toronyból álló abszorpciós berendezésbe vezetik, ahol végbemegy a NO oxidációja és abszorpciója.

A termelt sav töménysége 51—52%.

Karbamid-előállítás

A karbamidot teljes recirkulációs Stamicarbon módszerrel állítják elő 300 tonna/nap teljesítményű üzemben.

A szénsavmosásból származó CO_2-ot és a cseppfolyós NH_3-at 200 atmoszférával nyomatják be a reaktorba, ahol 190°C-os hőmérsékleten részben karbamiddá, részben karbamáttá alakul.

A karbamátot két lépcsőben 18 és 4 atmoszférán bontják meg, és részben cseppfolyós NH_3-ként, részben karbamát-oldatként viszik vissza a reaktorba.

Az $NH_3 : CO_2 = 4$ mólarány alkalmazásával egy átfutásra igen kedvező, több mint 60%-os CO_2-ra vonatkoztatott átalakulás érhető el.

A karbamátmentes karbamid oldatot két lépcsőben vákuumban 99,7%-ig bepárolják és az olvadékot szórótoronyban cseppentik.

A késztermék nitrogéntartalma 46 + 0,3% és maximum 0,9% biuretet tartalmaz. Szemcsenagysága 1—3 mm között van.

Kettős műtrágya előállítása

A 20—30% NP összetett műtrágyát a NEVIKI eljárása szerint nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozásával fogják előállítani.

A nyersfoszfátot salétromsavban oldják, majd az 50—60°C-os oldatot 5—9°C-ra hűtik. A hűtés közben a késztermék foszfát vegyületéhez felesleges kalciumot nitrátként az oldatból kristályosítják ki. A kalciumnitrát-tetrahidrát kristályokat centrifugával eltávolítják, megömlesztik, bepárolják és az ismert technológia szerint 15,5% N_2-tartalmú mészsalétrom műtrágyává dolgozzák fel.

A kristályok eltávolítása után kapott oldatot ammóniával semlegesítik, bepárolják, és az olvadékot szórótoronyban cseppentik. A késztermék 20%-os P_2O_5-tartalma 95—98%-ban ammónium-citrát oldható, a vízoldható hányada a kalciumeltávolítás mértékétől függően 20—30% között változik.

Az üzemek részletes technológiai ismertetését e cikk keretei nem teszik lehetővé. Ezek ismertetésére a Magyar Kémikusok Lapja hasábjain a közeljövőben visszatérünk.

* Péti Nitrogénművek

VILÁGHELYZET, VILÁGSZÍNVONAL

Polietilén

JELLEN SÁNDOR*

A műanyaggyártás területén a termeléssel kapcsolatos számok igen gyors emelkedése az elmúlt évek során megszokottá vált. A polietilén termelés azonban még az átlagos emelkedés trendjét is túlszárnyalta. Ennek magyarázatát elsősorban a polietilén rendkívül sokoldalú felhasználási lehetősége és kiváló tulajdonságai adják. A világszerte megmutatkozó kereslet a gyártó cégeket újabb és újabb kapacitások létrehozására ösztönzik, s az ezzel együtt járó műszaki fejlesztés még további alkalmazási területeket talál ezen műanyag számára is egyszersmind tökéletesíti a már meglevő — különböző célokra alkalmas — fajtákat.

A nagy termelésemelkedés ellenére a polietilén ára nem csökken olyan mértékben, mint ahogy azt várnánk. Ennek oka egyrészt a felvevő piac „telítetlensége", másrészt a fentebb említett állandó fajtatökéletesítés, amely szinte biztosítja ezt a „telítetlenséget".

Megkönnyíti a termelés növelését az etilén aránylag könnyű előállítása. Közismerten az etilént benzin, földgáz vagy olajgáz pirolizálásával, s ezt követő gázszétválasztással állítják elő iparilag.

Sok egyéb, az említettekhez hasonló olyan körülmény ismert, amelyek a polietilén gyártás nagymérvű növekedését kedvező tényezőként segítik elő.

Vizsgáljuk meg a termelési adatokat az egyes nagy polietilén gyártó államokban.

A polietilén termelés alakulása

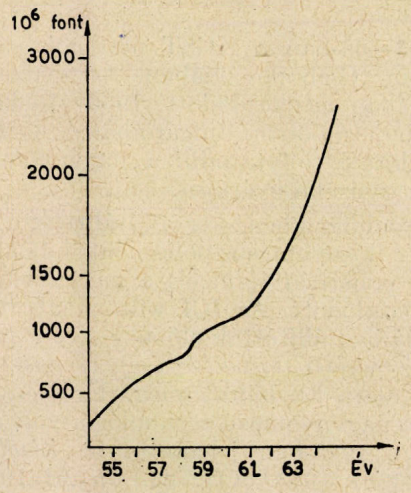
A polietilén termelés szinte hihetetlen fejlődését az 1. ábra jól érzékelteti. A görbe meredeksége kisebb ellaposodó szakaszok után a 60-as évektől igen erőteljes. A termelési adatokat az 1. táblázat tünteti fel. 1965-ben az egyes országokban a termelés a következőképpen növekedett:

Anglia
- nagynyomású polietilén 16%
- kisnyomású polietilén 21%

Egyesült Államok
- nagynyomású polietilén 20%
- kisnyomású polietilén 14%

NSZK
- nagynyomású polietilén 35%

Az öt nagy polietilén termelő országban az 1 főre eső polietilén termelés az utóbbi években a 2. táblázat szerint alakult. A különböző országokban termelt polietilén felhasználási terület szerinti megoszlását a 3. táblázat mutatja.



1. ábra. Az értékesített polietilén mennyiség növekedése az Egyesült Államokban

* Vegyipari Tröszt

A polietilén termelés alakulása néhány országban *1. táblázat*

Ország	Fajta	1963	1964	1965
		tonna		
Anglia	nagynyomású	167 900	199 500	214 000
	kisnyomású	19 000	23 000	25 000
Egyesült Államok	nagynyomású	789 000	945 000	1 000 000
	kisnyomású	232 000	274 000	355 000
Olaszország (felhasználás)	nagynyomású	..	..	149 000
	kisnyomású	..	80 000	15 000
NSZK	nagynyomású kisnyomású	165 310	225 764	275 000
Franciaország	nagynyomású kisnyomású	..	79 000	111 382

2. táblázat

Az 1 főre eső polietilén termelés néhány országban

Ország	1963			1964			1965		
	nagy-nyomású	kis-nyomású	összesen	nagy-nyomású	kis-nyomású	összesen	nagy-nyomású	kis-nyomású	összesen
Egyesült Államok	4,4	1,1	5,5	5,2	1,2	6,4	..	..	..
Anglia	2,9	0,3	3,2	3,4	0,4	3,8	3,6	0,4	4,0
NSZK	..	..	2,9	..	..	4,1	..	..	4,9
Olaszország	..	..	..	..	..	1,6	..	..	..
Franciaország	..	..	..	..	..	1,6	..	..	2,2

3. táblázat

A termelt polietilén megoszlása a felhasználás százalékában

Termék	Nagynyomású				Kisnyomású			
	Anglia		Egyesült Államok	Olaszország	Anglia		Egyesült Államok	Olaszország
	1963	1964	1964	1964	1964	1964	1964	1964
Film és lemez	38	42	35,7	45	2	3	4,2	2
Fröccsöntött termék	22,5	23	12,8	16	29	27	20	45
Huzal- és kábelburkolás	13	9	11,8	8	12,5	3	3,3	—
Vákuumformázás	11,5	11,5	1,9	17	39	48,5	46,6	40
Cső	5,5	5,0	3,3	1	5	3,5	7,5	—
Burkolás	5,5	5,0	9,5	5	—	—	4,2	—
Egyéb	4,0	4,0	25,0	8	3,5	3,0	14,2*	10
Elemi szál	—	—	—	—	9,0	12,0	—	3

* Exporttal együtt

1965—66-ban a KGST országok sorából az NDK-ban, Csehszlovákiában, Lengyelországban, Romániában megkezdődött, 1966—70 között pedig a Szovjetunióban, Bulgáriában és hazánkban is elkezdődött és folytatódik a nagynyomású polietilén nagyüzemi gyártása.

Az eddigiekben közölt táblázatok rovatai nagy- és kisnyomású polietilént különböztettek meg. A polietilén termelés a nagynyomású polimerrel kezdődött. Az ICI wiltoni laboratóriumában 1933-ban állították elő az első 6 g polietilént, de ipari méretű termelése csak a második világháború alatt kezdődött meg. Egészen az 50-es évekig a nagynyomású technológia volt az egyeduralkodó. 1953-ban jelentette be *Ziegler* (Belg. Pat. 533362 1953. XII. 23.), majd 1954-ben a Phillips Petr. Co (Australian Pat. ppn. 864/54 1954. VI. 8.) a kisnyomáson, ill. középnyomáson gyártható polietilénre vonatkozó szabadalmát.

Az eljárások megkülönböztetésére a magyar műszaki irodalomban a gyártásnál alkalmazott nyomás mértéke szolgál. Így az ICI-eljárás 1000—2000 atm nyomáson üzemelő eljárást nagynyomású, a Phillips 60—100 atm nyomást alkalmazó módszerét középnyomású, míg a Ziegler-technológiát, amely 1—10 atm nyomást alkalmaz, kisnyomású technológiának nevezzük.

A különböző nyomásokon előállított polietilén tulajdonságai eltérőek egymástól. A legszembetűnőbb különbség a fajsúlyban mutatkozik. Éppen emiatt a különböző nyomásviszonyok mellett gyártott polietilén jellemzésére a gyakorlatban legtöbbször nem a gyártásnál alkalmazott nyomás mértékét, hanem a fajsúlyt említik. Így a szakirodalom is a nagy sűrűségű (kis-, ill. középnyomáson előállított) és a kis sűrűségű (nagynyomáson előállított) polietilén meghatározást használja.

A két eljárás körül az 1. táblázat adatai szerint a nagynyomású technológia vezet termelt mennyiség tekintetében. Bizonyos felhasználási területeken a kisnyomású polietilén nem pótolható a nagynyomású technológiával gyártottal, ezért gyártása, ha jóval kisebb mértékben is, de elengedhetetlenül szükséges.

Az alábbiakban röviden ismertetjük az etilén polimerizációjának elvi alapját, illetve valamivel bővebben a technológiákat és a termékeket, tekintettel arra, hogy az etilén polimerizációja a műanyagelőállító technológiák között talán a legkevésbé közismert.

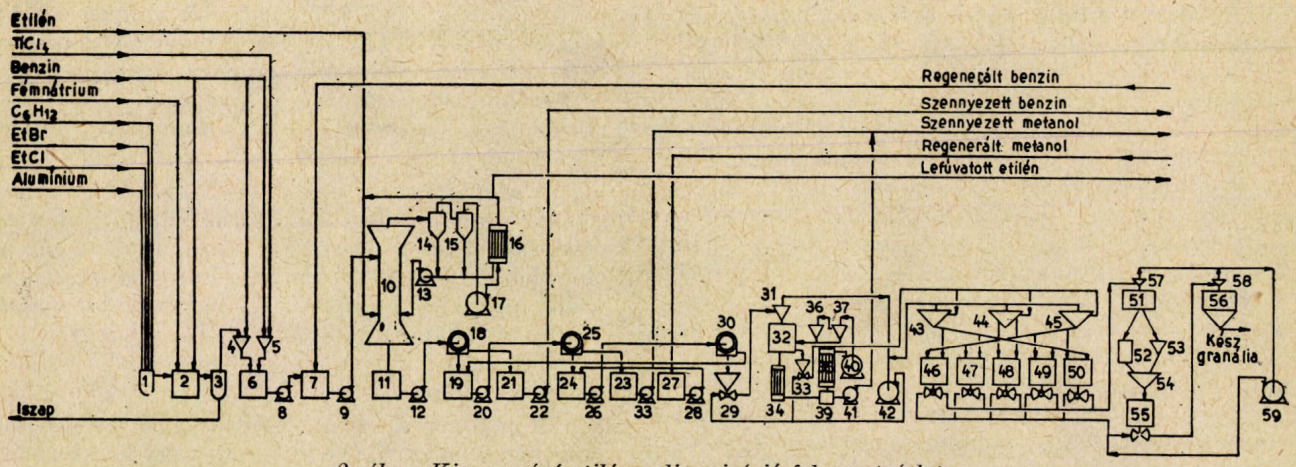
Az etilén polimerizációjának kémiája

Mint a vinilvegyületeknél általában, az etilén polimerizációjának is a kettőskötés felhasadása az alapja. Az etilén molekulák a kettőskötés felhasadásával összekapcsolódásra képessé válnak:

$$CH_2=CH_2+CH_2=CH_2+CH_2=CH_2+\ldots\rightarrow$$
$$\rightarrow\sim CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2\sim$$

Az etilén elég nehezen vihető a reakcióba, melynek oka az etilén kémiai tulajdonságaiban rejlik. Az etilén aktiválásának egyik módja a szabad gyökök hatása. Oxigén, még inkább peroxidok hatására megfelelő körülmények között szabad gyökök keletkeznek, melyek az etilén polimerizációját beindítják, és láncreakciószerűen növelik a láncokat.

$$(RCOO)_2\rightarrow 2R\cdot + 2\,CO_2$$
$$R\cdot + CH_2=CH_2\rightarrow R—CH_2—CH_2\cdot$$
$$R—CH_2—CH_2\cdot + (C_2H_4)_n\rightarrow$$
$$\rightarrow R—CH_2—CH_2—(C_2H_4)_n—$$



2. ábra. Kisnyomású etilén-polimerizáció folyamatvázlata

1 szeszkvihaloid reaktor; *2* nátriumos bontó; *3* szűrő; *4* alumínium-alkil „hígító"; *5* titán-tetraklorid „hígító"; *6* katalizátorkomplex reaktor; *7* katalizátorkomplex „hígító"; *8* 3—8%-os katalizátorkomplex oldatszivattyú; *9* 0,1—0,3%-os katalizátorkomplex oldatszivattyú; *10* polimerizációs reaktor; *11* polimer szuszpenzió gyűjtő; *12* polimer szuszpenzió szivattyú; *13* szuszpenzió visszaadagoló szivattyú; *14—15* szeparátor; *16* polimerizáció-körhűtője; *17* polimerizáció-kör keringető fúvója; *18—25—30* centrifugák; *19* szuszpenzió fogadó (I. bontó); *20—26* centrifuga tápszivattyú; *21* oldószer fogadó tartály; *22* oldószer szivattyú regenerálásra; *23* használt metanol gyűjtő; *24* szuszpenzió fogadó (II. bontó); *27* regenerált metanol fogadó; *28* regenerált metanol tápszivattyú; *29* nedves polimer gyűtő; *31* szárító fogadó bunker; *32* szárító; *33* használt metanol szivattyú regenerálásra; *34* szárító kalorifer; *35* száraz polimer gyűjtő; *36—37* ciklon; *38* szárító-kör hűtő; *39* cseppfogó; *40* szárítókör keringető ventillátor; *41* folyadékszivattyú, metanol regenerálásához; *42* polimer pneumatikus szállító ventillátor; *43—45* polimer fogadótartály; *46—50* keverős homogenizáló tartály; *51* fogadó siló; *52* pigment, adalék bekeverő; *53* polimer adagoló; *54* keverő; *55* granuláló; *56* kiadó tartály; *57—68* ciklon; *59* pneumatika; szállító fúvó

E reakció csak nagy etilén koncentráció mellett megy végbe. A reakció körülmények között (néhány ezer atm kb. 100°C) az etilén ugyan nincs folyadékfázisban, de a gáz koncentrációja olyan nagy, hogy állapota hasonló a folyadékéhoz.

Az etilén polimerizálásának másik elvi és gyakorlati lehetősége az ionos mechanizmusú polimerizáció. A katalizátor felületének hatására az etilén kettőskötése polarizálódik, és az így aktivált molekula a katalizátor alumínium-alkil komponensének alumíniumatomja és alkillánca közé épül be, majd a folyamat ismétlődik:

$$Al—R + C_2H_4 \rightarrow Al—C_2H_4—R$$
$$Al—C_2H_4—R + (C_2H_4)_n \rightarrow Al(C_2H_4)_{n+1}—R$$

Ebben az esetben az etilén koncentrációját a katalizátor felületének adszorpciója biztosítja. Ez egyúttal bizonyos rendezettséget is biztosít az etilén molekulák elrendeződésében, mely a polimer fizikai sajátságaiban, elsősorban a kristályosság mértékében és a fajsúlyban mutatkozik.

A fémoxidos, hordozós (középnyomású) polimerizációs eljárás is valószínűleg ionos mechanizmusú, viszonylag legkevésbé tisztázott.

Az alapvető eljárások leírása

Etilén polimerizációja kis nyomáson

Az eljárás első fázisaként az etilén polimerizációját biztosító katalizátort kell előállítani.

Általában alkil-alumínium és titán-tetraklorid egymásrahatásával képzett, az anionos polimerizációt elősegítő finom csapadékot használják katalizátorként.

A katalizátorkomponensek igen reakcióképes vegyületek, az alumínium-alkil pl. már kis mennyiségű víz vagy oxigén hatására robbanásszerűen reagál. Ezért kezelésük tömény formában igen veszélyes. Szénhidrogénben jól oldódnak, de a szénhidrogénnek igen tisztának kell lennie, különben a készült katalizátor inaktív lesz.

A 6—8 szénatomú szénhidrogénben oldott komponensek már viszonylag veszély nélkül elegyíthetők. A képzett katalizátor-szuszpenzió végső koncentrációja 0,1—0,3 súly%.

A katalizátor-szuszpenzióba etilént vezetve igen gyors polimerizáció következik be. Az eljárás minimálisan 99 tf% tisztaságú etilént igényel; ezen túlmenően egyes vegyületek megengedett maximális koncentrációja egész minimális. Így a szén-monoxid víz, oxigén, kénvegyületek, 3—15 ppm között limitáltak. A polimerizáció légköri vagy ennél kisebb nyomáson is végbemegy, gyakorlati okokból azonban 1—7 atm nyomáson 60—100°C-on hajtják végre.

A képződött — oldószerben szuszpendált — polimert centrifugákban választják el az oldószertől, majd ellenáramú, többlépcsős metanolos vagy vizes mosással szabadítják meg a visszamaradt katalizátornyomoktól.

A katalizátormentes — víz- vagy metanolnedves — polimert szárítás után a kívánt melt-index (értelmezését l. később) beállítása érdekében elegyí tik, majd színezik és granulálják.

A 2. ábra folyamatosan működő kisnyomású polimerizáló berendezés folyamatábráját tünteti fel. Az egyik katalizátorkomponens, a trietil-alumínium közbenső termékét, az alumínium-etil-szeszkvikloridot fémalumíniumból, etilkloridból oldószerben, etil-bromid katalizátor segítségével állítják elő az (*1*) reaktorban a következő reakció értelmében:

$$2Al + 3C_2H_5Cl \rightarrow Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$$

Az alumínium-etil-szeszkvikloridot fémnátriummal kezelik a nátriumos bontóban (*2*), és így trietil-alumíniumot kapnak;

$$Al_2(C_2H_5)_3Cl_3 + 3Na \rightarrow$$
$$\rightarrow Al(C_2H_5)_3 + 3NaCl + Al.$$

Az iszapként kiváló alumíniumot és konyhasót a (*3*) edényben választják el a trietil-alumínium-

tól. A titán-tetrakloridot és a trietil-alumíniumot megfelelő hígításban a (*6*) keverőedényben elegyítik, majd újabb hígítás után (*7*) a polimerizáló reaktorba (*10*) szivattyúzzák, ahol a polimerizáció lezajlik. Az etilén polimerizálásánál kg-onként mintegy 1000 kcal hő szabadul fel, ennek elvezetése nagy problémát jelent. A folyamatábra az ún. elpárologtatási megoldást ábrázolja, mely szerint a polimerizációs hőt az oldószer elpárologtatása útján távolítják el. A nagy sebességgel elpárologtatott oldószer polimert is ragad magával. Ennek leválasztása után (*14, 15*) keringető szivattyú (*17*) az oldószert egy hőcserélőn (*15*) hajtja keresztül, és ez után jut vissza a polimerizáló reaktorba. A leválasztott polimert külön szivattyú (*13*) juttatja vissza a reaktorba. A polimer szuszpenzió egy részét időnként a (*11*) szuszpenzió gyűjtőbe eresztik, majd a (*18*) centrifugán a benzintől elválasztják. A benzin innen regenerálásra kerül, a polimert pedig a (*21*) bontóedényben a mosási műveletből származó metanollal kezelik, és így a még aktív katalizátort elbontják. Újabb centrifugálás után (*25*) mosás következik friss metanollal (*24*), végül a polimert légszárazra centrifugálják (*30*).

A (*31—42*) pneumatikus szárító berendezésben a polimert megszárítják, és a felszabadult metanolt regenerálják.

A (*43—50*) berendezések a polimer homogenizálására, ill. a szükséges keverések elvégzésére szolgálnak.

Az (*51—54*) berendezésekben a polimert pigmentálják, ill. az adalékokat bekeverik. Végül az (*55*) granulálót elhagyó végterméket az (*56*) tartályból zsákolják.

Az üzem technológiai berendezései a metanolos vagy vizes bontás fázisáig 99,99 tf.%-os, majd a granulálás fázisáig 95—98 tf.%-os nitrogénatmoszférában üzemelnek.

Etilén polimerizációja nagy nyomáson

Mint már említettük, az eljárás gyökös katalitikus hatásra bekövetkező polimerizáción alapul.

Az eljárás során (3. ábra) az etilént többfokozatú kompresszor segítségével (*2*) a termelni kívánt polietilén minőségétől függően 1200—2200 atm nyomásra kell komprimálni. Ezen a nyomáson jut a reaktorba (*3*), ahol az egyidejűleg beadagolt katalizátorok hatására 14—18%-os konverzióval polimerizálódik. Ha a katalizátor szerves peroxid, olajos szuszpenzióként (*15*) kompresszor (*17*) segítségével juttatják a reaktorba. A reaktorból az etilén és olvadt polietilén elegy folyamatosan lép át a szeparátorba (*4*). Itt a nem reagált etilén nagy része a nyomás csökkentése mellett deszorbeálódik és hűtőkön, szeparátorokon átvezetve visszatér és elkeveredik a friss etilénben, a kompresszió megfelelő nyomásfokozatánál.

A szeparátorból a polimerolvadék további expanzió után újabb szeparátorba jut (*5*), ahol az etilén közel teljes egészében felszabadul. A gáz az előbbiekben leírtakhoz hasonló hűtés és szeparálás után a megfelelő kompressziós lépcső elé jut vissza. Az olvadt állapotú polimer vágófejen halad át (*6*), és lehűtve granulátum alakban hagyja el a polimerizáló berendezést.

A polimer a kívánt mólsúly beállítására homogenizálóba kerül (*8*), ahonnan vagy késztermékként távozik, vagy színezik. Itt van lehetőség minőségjavító adalékok bekeverésére is. A színezés az ún. mesterkeverékkel történik, amely festékpaszta, és extruder (*13*) segítségével homogenizálják a polimerrel.

Az eljárás katalizátorai általában szerves peroxidok paraffinolajos szuszpenziói. Egyes eljárások tiszta oxigént alkalmaznak. Igen nagy fontosságú a rendszer oxigénszintjének pontos betartása, mert az oxigéntartalom nemkívánatos emelkedése robbanásszerű dekomponálódáshoz vezethet.

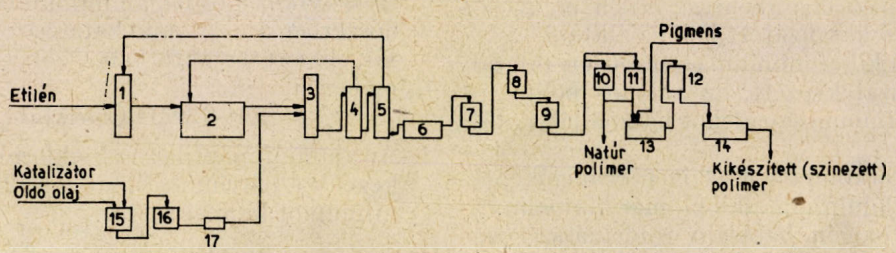
A nagy nyomású technológiákat az alkalmazott reaktor típusától függően „cső"-, ill. „autokláv"-reaktoros eljárásokra oszthatjuk. Az előbbinél a reaktor 100—300 m hosszú, általában spirál alakban meghajlított, 40—70 mm belső átmérőjű cső, míg a második esetben keverővel ellátott nyomásálló edény.

Középnyomású technológia

Az ún. középnyomású (Phillips-) technológia szilikagél hordozóra felvitt Cr^{VI}-katalizátorokat alkalmaz. A katalizátort általában stronciummal aktiválják.

A reakció alifás szénhidrogénes vivőközegben, kb. 100°C-on, mintegy 70 atm nyomáson megy végbe. A reaktorból kilépő termékről a szénhidrogént le kell desztillálni, majd a terméket további tisztítási eljárások után az egyéb eljárásokban leírtak szerint lehet tovább feldolgozni.

A katalizátort víz és oxigén erőteljesen mérgezi, azért a Ziegler-technológiánál írtak itt is érvényesek (N_2-atmoszféra, vízmentes körülmények stb.).



3. ábra. Nagynyomású etilén-polimerizáció folyamatvázlata

1 etilén fogadótartály; *2* kompresszió; *3* reaktor; *4* első expander; *5* második expander; *6* olvadék extruder; *7* nyers (natur) polimer tároló; *8* homogenizáló; *9* homogenizált polimer tároló; *10* natur polimer tároló; *12* mesterkeverék tároló; *13* mesterkeverék extruder; *14* kikészített polimer extruder; *15* katalizátor bekeverő; *16* katalizátor tartály; *17* nagynyomású szivattyú

A katalizátort H_2-nal regenerálják. Az eljárás kevésbé elterjedt, mint a Ziegler-rendszer, terméke hasonló, ezért a továbbiakban a két eljárást összevontan tárgyaljuk.

A technológiák összehasonlítása

A két különböző technológia összehasonlítása igen nehéz feladat, tekintettel arra, hogy a két eljárás merőben eltérő és bizonyos tulajdonságokban különböző terméket eredményez. Mindkét technológia komoly baleseti lehetőségeket rejt magában, az első a fém-alkil vegyületek pirogén tulajdonságai, a második a nagy nyomás következtében. A kisnyomású technológia valamivel kisebb minőségi követelményt támaszt az etilénnel szemben (99,0 tf%, a nagynyomású eljárásnál 99,85 tf%), azonban igen nagytisztaságú nitrogént igényel.

A kisnyomású technológia a technológus szemével nézve sokkal bonyolultabb, üzemvitele nehezebb, jóval több szabályozó kör összehangolása szükséges, mint a nagynyomású polietilént előállító technológiánál.

A nagynyomású eljárásnál az alkalmazott nagy nyomás miatt a berendezések nyomásállósága és a csőkötések megoldása jelent komoly nehézséget.

A kisnyomású polietilén előállítása során a polimer-szuszpenzió bontása, illetve katalizátormentesítése okozza a legnagyobb gondot, miután fémionok maradhatnak zárványként a polimerben, a villamos és egyéb tulajdonságokat nagymértékben lerontva.

Igen érdekes eredményekre vezet a két eljárás során felhasznált gyártási alap- és segédanyag, valamint energiamennyiségek összehasonlítása is (4. táblázat).

4. táblázat

Alap- és segédanyagfelhasználás polietilén gyártáshoz

Megnevezés	Felhasznált mennyiség	
	kis-nyomású	nagy-nyomású
	polietilén előállítása során	
Etilén, kg/t	1130	1050—1070
Ipari víz technológiai célokra, m^3/t	800— 900	300— 400
Villamosenergia, kWh/t	3500—4000	3000—3500
Gőz (különböző nyomásokon), t/t	20— 25	1,5—3
Nitrogén (99,98%-os), Nm^3/t	50—100	0
Nitrogén (95—98%-os), Nm^3/t	50—100	0
Műszerlevegő, Nm^3/t	500—700	150—250

A táblázat számai gazdaságossági szempontból a nagynyomású technológia előnyét bizonyítják.

A polietilén fontosabb tulajdonságai

A polimerizálás körülményeinek változtatásával az etilén tetszőleges mólsúlyú termékké polimerizálható. A molekulasúly növekedése szerint olaj, zsír, lágy vagy kemény viasz és végül szívós, hajlékony polimer állítható elő. Gyakorlatilag csak ezt az utolsó formát nevezik polietilénnek és csak ennek van jelentősége. Valamely adott polietilén tulajdonságai két fő tényezőtől függenek: az átlagos molekulasúlytól és a sűrűségtől. Mindkettő irányítható a polimerizációs folyamat alatt. A nagy nyomáson előállított polietilén sűrűsége 0,910—0,935 g/cm^3 közé, a kisnyomásúé 0,940—0,965 g/cm^3 közé esik.

Molekulaszerkezet

A polietilének lényegében hosszú láncmolekulák, amelyek egymáshoz kapcsolódó CH_2-egységekből állnak. Ezenkívül tartalmaznak kettős kötéseket és egyéb csoportokat is, ezek mennyisége azonban kisebb, mint a polimer 0,1%-a, és valószínű, hogy kevesebb, mint molekulánként egy kettős kötés. Az elágazások zöme 1—4 szénatom hosszúságú. Az elágazások a nagynyomású polietilénnél 25—100 láncbeli szénatomonként találhatók, a kisnyomásúnál pedig kb. 300 szénatomonként. Az elágazások sűrűségét a polimerizálás körülményei befolyásolják.

A polimerizálási viszonyok egyben megszabják a molekulák méretét is. A polietilén átlagos molekulasúlya 10 000 és 50 000 közé esik. Az átlagos számszerinti molekulasúly valamely próbadarab súlya, osztva a próbadarabban levő molekulák számával, vagyis egy molekula átlagos súlya.

A polietilén polimerizációja során — különböző hosszúságú láncok alakulnak ki. Ez okból a molekulasúlyt — mint a makromolekuláknál általában — csak mint átlagot lehet megadni.

A molekulasúlymeghatározó módszerek visszavezethetők súly szerinti vagy szám szerinti átlag molekulasúlymérésre. Ezért a különböző módon mért molekulasúlyok között egy nagyságrendnél nagyobb különbség is lehet.

Fentiek szerint a molekulasúly értelmezésénél mindig figyelembe kell vennünk a mérésnél alkalmazott módszert is, mert a számértékek önmagukban félrevezetők lehetnek.

Kristályosság

Az egyes molekulák szerkezeti felépítésében jelentkező hasonlóság lehetővé teszi a láncok egyes részeinek tömör ráccsá válását, amely rendezett vagy kristályos körzeteket krisztallitokat eredményez. Ezekben a krisztallitokban az elemi cella ortorombos, minden lánc konfigurációja sík cikkcakk, ahogy az az egyéb paraffinláncoknál is fellelhető. A láncok tengelye egymással párhuzamos. Az egymást követő szénatomok közötti távolság 1,53 Å, a szén-szén kötés közötti szög pedig 112°.

A krisztallitok összekapcsolódhatnak, hogy nagy, három dimenzióban rendezett csoportokat (szferulitokat) alkossanak. Ezek a szferulitok komoly mértékben módosítják a polietilén optikai tulajdonságait, mivel fényt szóró központokként hatnak. Ezenkívül bizonyos mértékben befolyásolják a fizikai tulajdonságokat is. Ha vékony polietilén lemezt polarizáló mikroszkópon figye-

5. táblázat

Az olvadék folyási index, az olvadék viszkozitás és az átlagos molekulasúlyszám közötti összefüggés

Megnevezés	Olvadékfolyási index						
	0,2	0,7	2,0	7,0	20,0	70,0	200,0
Olvadék viszkozitás, cP	300 000	100 000	30 000	10 000	3 000	1 000	300
Átlagos molekulasúlyszám	48 000	37 000	33 000	28 000	24 000	21 000	19 000

lünk, keresztezett nikolokkal, sötét kereszt alakú mintákként láthatjuk a szferulitokat. A polimer láncmolekulái összekuszálódnak a nagy lánchossz miatt, s ezért teljes kristályosodás nem jön létre és a kristályos körzetek között amorf területek vannak. Az amorf anyag hányadát még növelik az elágazások, amelyek nem illenek bele a kristályos szerkezetbe. Mivel a kisnyomású polietilén kevesebb elágazást tartalmaz, kristályossága nagyobb. Ezzel függ össze nagyobb sűrűsége is.

Az átlag minőségű polietilénnél a kristályosság foka szobahőmérsékleten 50—70% közé esik. 70°C-ig ez az arány nem sokat változik, e hőfok felett azonban rohamosan csökkenni kezd, és az olvadáspontnál a kristályok eltűnnek. Az olvadáspont feletti hőmérsékleten a polietilén amorf anyag, amely úgy viselkedik, mintha mind viszkózus, mind rugalmas is lenne. A polietilén olvadáspontja kb. 109—125°C között van. A nagyobb kristályossági fokú polimereké magasabb, mint a kevéssé kristályosoké.

Olvadék folyási index (melt index)

Valamilyen egyszerű vizsgálati módszerre van szükség, amely a különböző polietilén-fajták megkülönböztetésére alkalmas, és kapcsolatban áll mind a polietilén feldolgozhatóságával, mind mechanikai tulajdonságaival.

A vizsgálathoz a polietilén olvadék viszkozitása szolgál alapul. Ez már magában véve is mértéke a feldolgozhatóságnak, másrészt összefüggésben van a polimer molekulasúlyával (kb. 200°C hőmérsékleten az olvadék viszkozitásának logaritmusa — ahogy azt az olvadék folyási index meghatározó készüléken mérjük — arányos az átlagos számszerinti molekulasúly négyzetgyökével), amely viszont ismét kapcsolatban áll a szilárdsági tulajdonságokkal.

A viszkozitáson alapuló vizsgálóberendezés a polietilén olvadék folyási indexét határozza meg. A berendezés lényegileg extruder plasztométernek nevezhető, amelyben egy dugattyú saját súlyával nyomást fejt ki az előírt hőmérsékletű, olvadt polietilénre. Annak az anyagnak a súlya grammban, amely előírt nyílású szerszámmal 10 perc alatt extrudálható, adja meg a minta olvadék folyási indexét (MFI). Ebből tehát az következik, hogy a kis olvadék folyási index nagy olvadék viszkozitásnak felel meg, tehát egyben nagy molekulasúlynak is.

Az 5. táblázat az olvadék folyási index, az olvadék viszkozitás és az átlagos molekulasúlyszám közötti összefüggést adja meg kb. 0,92 g/cm³ sűrűségű poleitilénekre vonatkozóan.

A molekulasúlyt polietilén xilolos oldata ozmotikus nyomásának mérésével határozzák meg 85°C-on.

Ez az összefüggés függ a polimer fajsúlyától, általában a nagyobb sűrűségű polimerek molekulasúlyszáma kisebb, azonos olvadék folyási index mellett.

A polietilén néhány tulajdonsága — mint pl. a mechanikai tulajdonságai — változnak az olvadék folyási indexszel, más tulajdonságok viszont, mint a felületi keménység, rugalmassági modulus, főképpen a kristályosságtól vagy fajsúlytól függenek, a villamos, termikus és optikai tulajdonságok inkább a vegyi felépítéssel vannak kapcsolatban.

A 6. táblázatban ismertetjük a polietilén néhány jellemző tulajdonságát. Az adatok 0,92—0,935 g/cm³ sűrűségű polietilén fajtára vonatkoznak 20°C-ra, ill. a külön előírt hőfokon mérve.

6. táblázat

A polietilén néhány jellemző tulajdonsága

Megnevezés	Adat
Törésmutató	1,51
Teljesítménytényező (tg δ) ($1{,}6 \times 10^7$ Hz-en)	0,00005—0,0002
Dielektromos állandó (50 és 10^{10} Hz között) ...	2,28
Felületi ellenállás (75% rel. nedv. mellett)	4×10^{15} Ohm-nál nagyobb
Átütési szilárdság (50 Hz-en)	400 kV/cm
Hővezetőképesség	0,0034 Joule, cm/cm²·sec °C
Fajlagos hő	0,55 cal/g
Fajlagos hő (120—140°C-on)	0,70 cal/g
Lineáris tágulási együttható	$2{,}2 \times 10^{-4}$ cm/cm·°C
Szakítószilárdság	300—600 kp/cm² (erősen függ az olvadékfolyási indextől)

Polietiléngyártás hazánkban

Hazánk első 24 000 t/év kapacitású polietilén-gyára már épül. A nagynyomású berendezéseket angol cégek szállítják.

A gyár alkalmas lesz a világpiacon ma ismert összes típusú alappolimer előállítására, és 1970-től kielégíti a hazai igényeket. A gyártott polietilén felhasználási területek szerinti megoszlását most még korai lenne pontosan megadni. Annyi azonban bizonyos, hogy túlnyomó része a csomagolóanyag (zsák, fólia) és mezőgazdasági fóliagyártását szolgálja majd, a maradék rész pedig megoszlik a cső, kábelburkolás, fúvott, fröccsöntött termékek között.

A polietiléngyár létesítése fontos lépés a korszerű magyar műanyaggyártás megvalósításának útján, nem csak a kiváló tulajdonságú műanyag előállítása, miatt hanem azért is, mert ez a gyár műanyag szakemberképzésünk bázisa is lesz, és adottságai folytán lehetőséget nyújt újabb hőrelágyuló műanyagok (polipropilén), ill. értékes kopolimerek gyártásának kifejlesztésére.

IRODALOM

[1] Modern Plastics *42*. 10. 50. (1965).
[2] Modern Plastics *42*. 9. 84. (1965).
[3] Modern Plastics *42*. 1. 76. (1965).
[4] British Plastics *38*. 125. (1965).
[5] British Plastics *38*. 276. (1965).
[6] Modern Plastics *43*. 4. 50. (1966).
[7] *Raff Allison:* Polythene, Mc Graw Hill, New York (1957)
[8] *T. O. J. Kresser:* Polyethylene, Mc Graw Hill, New York (1957).
[9] *A. Renfrew, — P. Morgan:* Polythene Iliffe London (1957).

РЕЗЮМЕ

В работе дан путем сопоставления литературных данных краткий обзор об исключительно резком развитии производства полиэтилена. Автором описаны технологии получения полиэтилена при низком и высоком давлениях, области применения полученных при помощи различных методов продуктов, показатели качества продуктов, а также потребности в основных и вспомогательных материалах и в энергии. Сопоставлены капитальные затраты и производственные расходы связанные с различными технологиями.

SUMMARY

A brief survey is given by comparing literary data on the quick increase of polyethylene production. The low- and high-pressure technologies are described along with the fields of application of the products, criteria of quality and comsumption of basic and auxiliary materials and energy.

Costs of installation and of production are compared for the two technologies.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
számára
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

ALKALMAZOTT REOLÓGIA

Szerkesztők: VÁMOS ENDRE ÉS MÓZES GYULA

Makro- és mikrokristályos paraffinok reológiai tulajdonságai

MÓZES GYULA* — ZSIDA LÁSZLÓ* — FÉNYI GYULÁNÉ*

A makro- és mikrokristályos paraffinokkal szemben támasztott minőségi követelmények — alkalmazási területeik nagy száma miatt — változatosak. Kémiai hasznosításuktól eltekintve azonban csaknem minden esetben megköveteljük, hogy alkalmazásuk közben egyrészt adott mértékű ellenállást tanúsítsanak a külső mechanikai erőkkel szemben, másrészt szakadás vagy törés nélkül bizonyos mértékig deformálhatóak legyenek. A makro- és mikrokristályos paraffinok külső erőhatásokkal szemben tanúsított viselkedését, reológiai tulajdonságaik szabják meg. Így olyan kémiai és fizikai jellemzőkön kívül, mint pl. a kén-, olaj- és normál paraffintartalom, az olvadás- és dermedéspont, a 100°C-on mért kinematikus viszkozitás, a szín stb. fontosak a dermedéspontjuk alatti hőmérséklettartományban tanúsított reológiai jellemzőik is.

Ismeretes, hogy a paraffinok dermedéspontjuk alatti hőmérséklettartományban kristályos szerkezetű anyagok. Nyilvánvaló, hogy reológiai viselkedésük — azonos külső körülmények mellett — a rácsszerkezetük, a rácsot alkotó molekulák közötti erők, s az ezeket meghatározó kémiai összetétel függvénye. Ezért a makro- és mikrokristályos paraffinok reológiai tulajdonságainak ismerete nem csak alkalmazástechnikai szempontból fontos, hanem komoly segítséget jelent a szerkezetkutatásuk területén is.

Bogdanov, *Müller*, *Hathaway*, *Smith*, *Gray* és mások [1—10] kimutatták, hogy a *n*-alkánok és ezek elegyei dermedéspontjuk alatt a hőmérséklettől függően különböző kristályrendszerbe tartozó rácsszerkezettel rendelkeznek. Magasabb hőmérsékleten, a tűalakú, hexagonális rendszerű kristályforma, vagy az ún. α-módosulat, az átalakulási pont alatti hőmérséklettartományban pedig a lemezalakú, ortorombuszos rendszerű kristályforma, vagy az ún. β-módosulat jelenti a stabilis állapotot. *Smith* és *Gray* szerint a C_{18} és C_{26} közötti egyenes láncú alkánoknál az átalakulási pont alatt triklin rendszerű, a C_{26} és C_{36} közötti egyenes láncúaknál pedig monoklin rendszerű kristályforma alakul ki. A nem egyenes láncú alkánokra viszont az átalakulási pont alatti hőmérséklettartományban szintén az ortorombuszos rendszer a jellemző.

Ezek alapján várható, hogy ugyanaz a makro- vagy mikrokristályos paraffin a dermedéspontja alatti hőmérséklettartományban a kristályosodás körülményeitől, elsősorban a hűtési sebességtől, a pillanatnyi hőmérséklettől, a deformációs sebességtől, az erők nagyságától és az igénybevétel módjától függően, elasztikus, viszkoelasztikus, plasztikus és viszkoplasztikus rendszerként egyaránt viselkedhet, adott körülmények mellett csúszást is mutathat. Polikristályos anyagokról lévén szó, e deformációs magatartások között éles határok várhatóan nem állapíthatók meg. Pl. a vizsgált paraffinból készített próbatestre ható erőt — egyébként azonos körülmények mellett — fokozatosan növelve, adott terheléstől kezdve a jelenlevő kristályoknak csak egy része kezd plasztikusan folyni, ugyanakkor a kristályok döntő többsége még elasztikusan deformálódik. A terhelés további növekedésekor mind több kristály kerül fokozatosan a plasztikus folyás állapotába, végül a plasztikus deformáció teljessé válik, a rendszer elasztikus elemei eltűnnek.

Vizsgálati módszereink a reológiai tulajdonságok tanulmányozására

E szempontokat figyelembe véve, a tanulmányozott makro- és mikrokristályos paraffinok, valamint ezek elegyeinek tanulmányozására a következő sztatikus és dinamikus igénybevételt jelentő vizsgálati módszereket választottuk:

a) penetrációmérés,

b) húzószilárdság mérése,

c) nyomóigénybevétellel szembeni deformációs magatartás értékelése a viszkoelaszticitás mértékével és a nyomószilárdság meghatározásával,

d) ütve hajlítás mellett a töréshez szükséges ütőmunka mérése.

A vizsgálatokat —20 és +25°C közötti hőmérséklettartományban végeztük.

A penetrációméréseket MSZ szerinti tűs penetrométerrel, 100 p terhelés és 5 sec behatolási idő mellett hajtottuk végre.

A szakítószilárdsági vizsgálatokat hazai gyártmányú szakítógép segítségével 50, 150, 350 és 500 mm/min nyúlási sebességek mellett végeztük. Szakítószilárdság méréseink során az ún. konvencionális feszültség fogalmat alkalmaztuk, azaz a húzás hatására ébredő normál feszültséget a húzóerő és a próbatest eredeti keresztmetszetének hányadosaként határoztuk meg. A szakítószilárdságot a próbatest elszakadásához tartozó húzóerő és a próbatest eredeti keresztmetszetének hányadosaként kp/cm²-ben adjuk meg.

A nyomóigénybevétellel szemben támasztott reológiai tulajdonságokat a Höppler-féle konzisztométer alkalmazásával tanulmányoztuk. A vizs-

* Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Budapest—Veszprém

gált anyagokból készített 1 cm^2 keresztmetszetű, 10 mm magas próbatesteket, a Höppler-féle konzisztométerben 1 cm^2 keresztmetszetű nyomólapok között különböző nagyságú erőkkel terheltük. A terhelés alatt álló próbatestek deformációját az idő függvényében a Höppler-konzisztométer mérőórája és stopperóra segítségével állapítottuk meg. Adott mértékű deformációk elérése után a próbatesteket tehermentesítve, azok viszko-, ill. plasztoelasztikus visszaalakulását vizsgáltuk az idő függvényében. A vizsgálati eredmények értékelésére az 1. táblázatban foglalt fajlagos jellemzőket és függvénykapcsolatokat vezettük be. A táblázatban szereplő jelölések értelme a következő:

D a fajlagos deformáció a próbatest eredeti hosszára vonatkoztatva;
R a tehermentesítést követő fajlagos visszaalakulás a próbatest eredeti hosszára vonatkoztatva;
R' a tehermentesítést követő fajlagos visszaalakulás a próbatest deformált hosszára vonatkoztatva;
D_p a deformáció permanens része;
σ_N a nyomófeszültség, kp/cm^2;
t_D a deformációs idő, min;
t_R visszalakulási idő, min;
Θ a hőmérséklet, °C.

1. táblázat

Nyomódeformációs tulajdonságok értékelésére alkalmazott fajlagos jellemzők és függvénykapcsolatok

Fajlagos jellemzők:

$$D = \frac{l_0 - l}{l_0}$$

$$R = \frac{l_r - l}{l_0}$$

$$R' = \frac{l_r - l}{l_0 - l}$$

$$D_p = D - R$$

l_0 a próbatest eredeti hossza, mm
l a próbatest deformált hossza, mm
l_r a tehermentesítést követően, a részlegesen visszaalakult próbatest hossza, mm

Függvénykapcsolatok

$\sigma_N = f(D)$; t_D = konstans, Θ = konstans,
$R = \gamma(t_R)$; t_D = konstans, Θ = konstans, σ_N = kons.
$D_p = \psi(t_R)$; t_D = konstans, Θ = konstans, σ_N = konst.
$\sigma_N = F(R')$; t_D = konstans, Θ = konstans, t_R = konst.

Az ütőmunka alakulását Charpy-rendszerű lengőkalapácsos ütőberendezéssel tanulmányoztuk. A berendezés maximálisan 0,4 kpm munkabefektetésre volt alkalmas. Vizsgálati próbatestként 200 milliméter hosszú, 16 mm átmérőjű hengeres rudakat alkalmaztunk. A próbatest töréséhez szükséges fajlagos munkát a törésnek megfelelő lengőkalapács által kifejtett munka és a próbatest keresztmetszetének hányadosa adja.

A húzószilárdság, a nyomódeformációk és az ütőmunka vizsgálatokhoz szükséges vizsgálati próbatesteket sárgarézből készített, megfelelő méretű formatestek segítségével állítottuk elő. A vizsgálandó anyagokat dermedéspontjuknál 15°C-kal magasabb hőmérsékletre melegítve a formákba öntöttük, amelyeket 1 óra hosszat szobahőmérsékleten hagytuk állni. A formatestek méreteit a próbatestek kívánt méreteinél nagyobbaknak választottuk. Ezzel oldottuk meg a paraffinok kristályosodásánál fellépő erős kontrakció és üregek képződéséből eredő nehézséget. A próbatestek szabad felületén képződő üreges részek ugyanis éles késsel eltávolíthatók voltak, s a próbatestek állandó méreteit biztosítani tudtuk. Az így előkészített próbatesteket a formatestekből eltávolítva, azokat a mérések előtt minden esetben 2—2 óra hosszat temperáltuk a vizsgálati hőmérsékleten. Ezzel a minden esetben azonos előkészítő eljárással biztosítottuk az azonos termikus előéletet.

A penetráció méréseknél vizsgálati edényekként sárgarézből készült, mindkét végén nyitott, 25,4 cm átmérőjű és 31,8 cm magasságú hengereket alkalmaztunk. A hengerek belső felületén a megdermedt minta kicsúszásának megakadályozására néhány menet foglal helyet. A vizsgálandó anyagot glicerin-víz 1 : 1 arányú elegyével nedvesített üveglapra helyezett ilyen vizsgálati edényekbe öntöttük. A vizsgálatokat megelőző termikus előélet a fentiekben részletezettel azonos volt.

Vizsgálati anyagaink

Tanulmányaink tárgyát hazai előállítású, romaskinói eredetű 0,99 s% ASTM szerinti olajtartalmú kereskedelmi paraffin, 11,4 s% olajtartalmú ún. félparaffin, 36,4 s% olajtartalmú sárga petrolátum és egy román eredetű 13,4 s% olajtartamú cerezin képezték. Ezek főbb szokványos jellemzői a 2. táblázatban láthatók. A kereskedelmi

2. táblázat

Vizsgálati alapanyagok jellemzői

Vizsgáltok	Romaskinói eredetű			Román eredetű sárga cerezin
	félparaffin	kristálypraffin	sárga petrolátum	
Viszkozitás, cSt/100°C	3,02	3,07	9,78	8,33
Olajtartalom, s%	11,35	0,99	36,35	13,42
d_4^{80}	0,7728	0,7643	0,8307	0,8010
Rotációs dermedéspont, °C	48,7	51,7	59,0	69,2
Zsukov dermedéspont, °C	48,3	51,5	—	69,3
Cseppenéspont, °C	47,0	51,0	59,0	68,9
Penetráció, 0,1 mm				
0°C-on	17	8	80	19
15°C-on	24	11	110	26
25°C-on	40	17	188	34
35°C-on	—	117	—	46
40°C-on	—	—	—	60

paraffin és a félparaffin egyaránt könnyű paraffinos párlatból származnak. A kereskedelmi paraffin izzasztott és megfelelő mértékig finomított végtermék, a félparaffin ennek finomítatlan és izzasztásnak még alá nem vetett alapanyaga. A sárga petrolátum nehéz paraffinos párlatból származó, benzines paraffinmentesítéssel elválasztott ún. fekete petrolátum, a román származású cerezin pedig maradványolaj-petrolátum finomított terméke.

A vizsgálati anyagok ily módon való megválasztásával biztosítottuk, hogy a mikro- és makrokristályos paraffinok egyaránt képviselve legyenek.

Vizsgálatainkat kiterjesztettük a kereskedelmi és a félparaffin, továbbá a román sárga cerezin és a kereskedelmi paraffin különböző arányú

elegyére is, melyek előállítása 85°C-on, 30 perces keveréssel történt. Ezek segítségével tanulmányoztuk egyrészt az olajtartalomnak a makrokristályos paraffinok reológiai tulajdonságaira gyakorolt hatását, másrészt a makro- és mikrokristályos paraffinokból alkotott elegyek reológiai jellemzőit.

A következőkben eredményeink egy részéről számolunk be.

Reológiai méréseink eredményei

A keménység alakulása

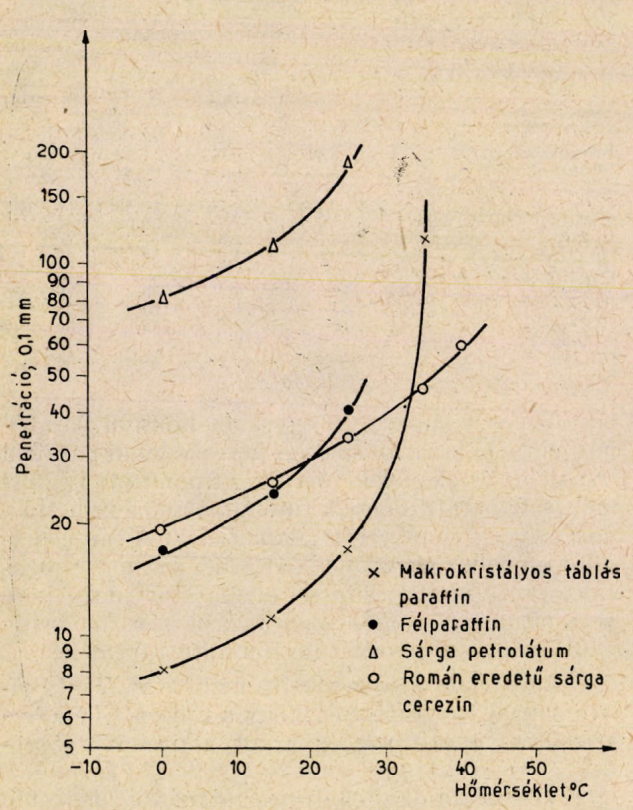
A paraffinok fontos jellemzője a keménységük és ennek hőmérsékletérzékenysége. Értékelésére egyik alkalmas módszer a penetráció mérése. Annak szemléltetésére, hogy a keménység a paraffinokat alkotó szénhidrogének jellegétől, valamint a hőmérséklettől függő kristályszerkezettől, s a krisztallitok között helyetfoglaló olajtartalomtól függően nagy eltéréseket mutat, erre az 1. ábrát mutatjuk be.

Látható, hogy a makrokristályos paraffinok a szobahőmérsékletnél kisebb hőmérséklettartományban jóval keményebbek, mint a mikrokristályosak, 20°C felett azonban, a hőmérséklet növekedtével az előbbieknél gyorsabban csökken a keménység, mint a mikrokristályos paraffinoknál. Bár a szóban forgó makrokristályos paraffin dermedéspontja 51°C, penetrációja 35°C-on már 117 1/10 mm, s ettől kezdve rohamosan nő. A félparaffint és a kereskedelmi paraffin penetráció—hőmérséklet görbéjét összehasonlítva, látható, hogy az olajtartalom növekedtével a keménység nagymértékben csökken. Ez egyéb ilyen irányú vizsgálatainkból is kitűnt. Érthetően, jelentős különbség mutatkozik a nehéz párlatból származó, nagy olajtartalmú, 59°C dermedéspontú sárga petrolátum és a maradványolajból származó, kisebb olajtartalmú, 69°C dermedéspontú román sárga cerezin között is.

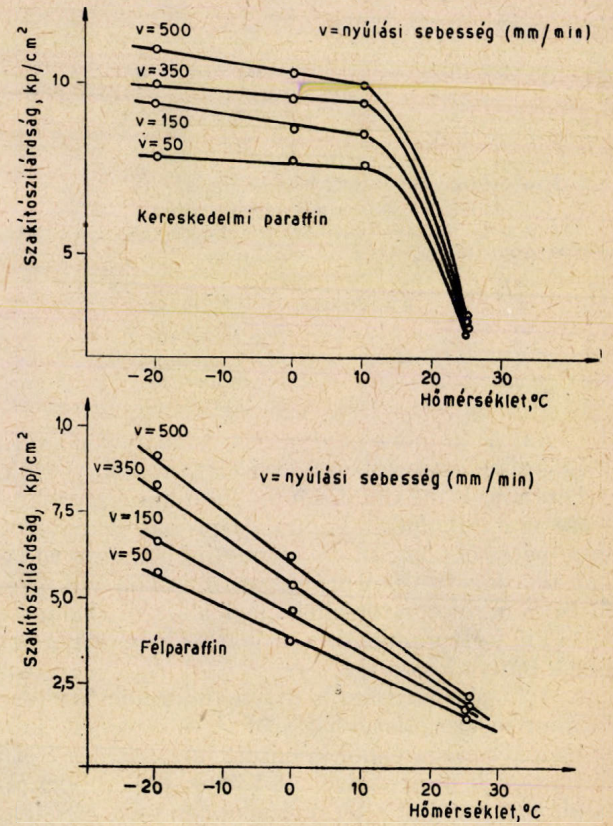
Megemlítjük, hogy eredményeik szerint, a makrokristályos kereskedelmi paraffinokat 25—50 százalék cerezinnel adalékolva, olyan termékek nyerhetők, melyek alacsonyabb, 0°C alatti hőmérséklettartományban a makrokristályos paraffinoknál jóval szívósabbak, keménységük kisebb mértékű.

A szakítószilárdság alakulása

A szakítószilárdságra vonatkozó eredményeink azt mutatták, hogy valamennyi makro- és mikrokristályos paraffinnál, továbbá ezek elegyeinél a —20 és +25°C közötti hőmérséklettartományban a szakítószilárdság a nyújtási sebesség növekedtével nő. A deformációs sebességnek e hatása a hőmérséklet növekedtével csökken. Ez nyilvánvalóan annak következménye, hogy a deformáció eredményeként a krisztallit-rendszer eredeti elrendeződése megváltozik, ami belső feszültségek létrejöttét, s így az anyag nagyobb potenciális energiatartalmú állapotát idézi elő. E folyamat mechanikai tulajdonságok szempontjából, mint „deformáció közbeni keményedés" jelenik meg. A belső feszültségek időben lejátszódó folyamatként relaxálnak. Ha tehát növekedik a deformációs sebesség, a feszültségrelaxáció részére mind kevesebb idő áll rendelkezésre, a keményedés mindjobban kifejezésre jut, a szakítószilárdság nő. A hőmérséklet növekedtével ez az effektus csökken, mi-



1. ábra. Makro- és mikrokristályos paraffinok penetráció változása a hőmérséklet függvényében



2. ábra. Kereskedelmi- és félparaffin szakítószilárdságának változása a hőmérséklet és a nyújtási sebesség függvényében

vel ilyenkor a feszültségrelaxáció meggyorsul, a krisztallit-rács elváltozásai és a belső feszültségek gyorsabban eltűnnek. Ezt szemléltetjük a 2. ábrában, ahol a kereskedelmi és az ún. félparaffinra vonatkozó összefüggések láthatók.

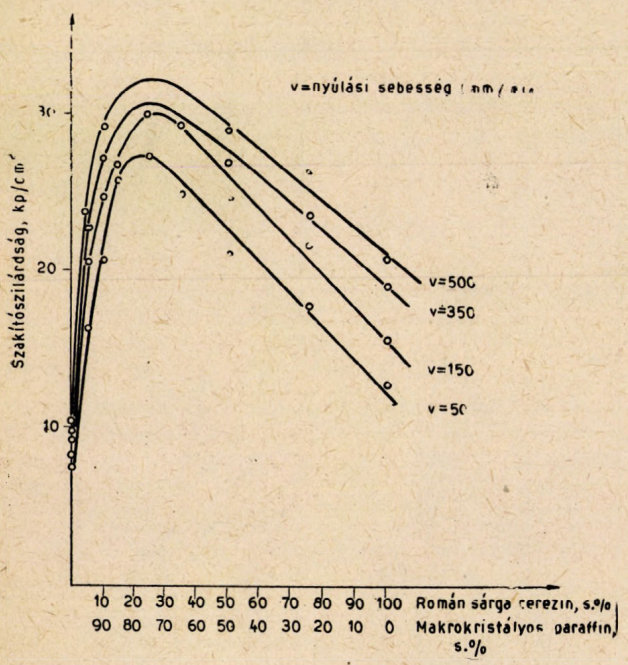
Az ábrából és az olajtartalom hatására vonatkozó egyéb eredményeinkből kitűnt, hogy az olajtartalom növekedtével, különösen az alacsony hőmérséklettartományban a szakítószilárdság kis mértékben csökken.

Ami a makro- és mikrokristályos paraffinok szakítószilárdságát illeti, a szóban forgó hőmérséklet- és deformációs sebesség tartományban a mikrokristályos paraffinok többszörösen nagyobb szakítószilárdsággal rendelkeznek. Ezt szemlélteti a 3. táblázat.

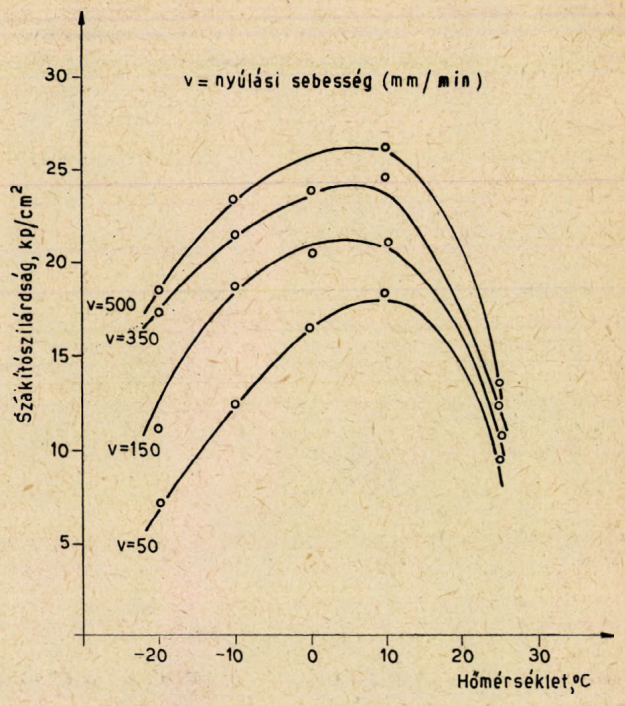
3. táblázat

A szakítószilárdság változása a hőmérséklettel és a nyúlási sebességgel

A vizsgált anyagok	V = nyúlási sebesség, mm/min	Szakítószilárdság, kp/cm² hőmérséklet, °C		
		—20	0	+25
Félparaffin	50	5,69	3,88	1,54
	150	6,75	4,63	1,73
	350	8,16	5,31	1,79
	500	9,10	6,18	1,83
Kristályparaffin	50	7,90	7,73	2,90
	150	9,4	8,65	3,02
	350	10,2	9,48	3,10
	500	11,1	10,50	3,24
Sárga petrolátum	50	8,16	4,50	2,03
	150	11,41	6,38	2,22
	350	14,10	7,85	2,53
	500	15,40	8,35	2,66
Román eredetű sárga cerezin	50	17,80	12,90	6,68
	150	23,20	15,70	8,48
	350	26,10	19,30	9,40
	500	28,80	20,60	10,10



3. ábra. Makro- és mikrokristályos paraffin-elegyek szakítószilárdságának változása az összetétel és a nyúlási sebesség függvényében 0°C hőmérsékleten



4. ábra. 5 s% román sárga cerezint tartalmazó kereskedelmi paraffin szakítószilárdságának változása a hőmérséklet és a nyúlási sebesség függvényében

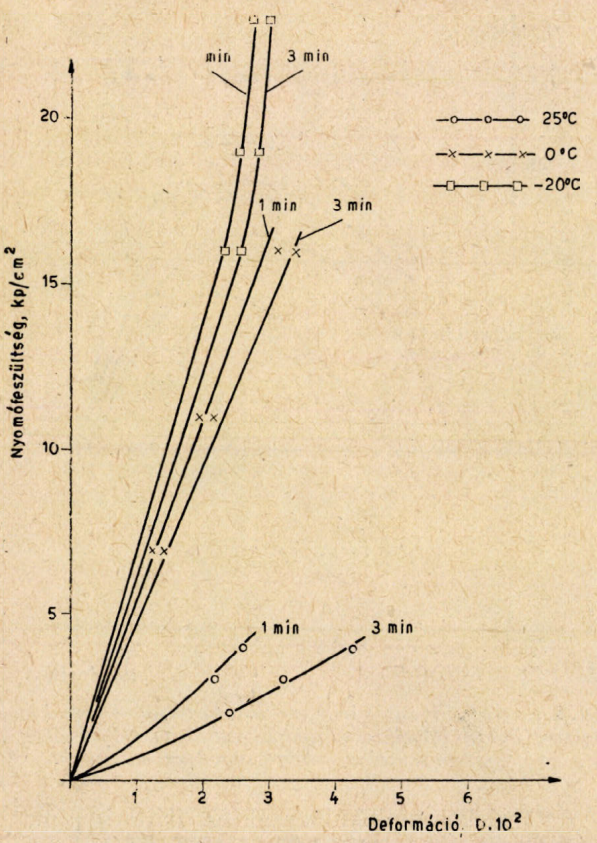
Érdekesen alakul a szakítószilárdság a makro- és mikrokristályos paraffinok elegyeinél. A makrokristályos kereskedelmi paraffinhoz növekvő mennyiségű mikrokristályos paraffint adagolva, azonos hőmérsékleten és azonos nyújtási sebesség mellett, a szakítószilárdság-összetétel függvény maximumot mutat. A 3. ábrában példaképpen a szóban forgó kereskedelmi paraffin és a román sárga cerezin elegyeire vonatkozó 0°C-os görbéket szemléltetjük.

Megemlítjük, hogy a maximumhely a hőmérséklet csökkenésével a mikrokristályos paraffin, jelen esetben a román sárga cerezin koncentrációja növekedésének irányába tolódik el.

A szakítószilárdság — mint a 2. ábrából is már kitűnt — a hőmérséklet függvénye. Vizsgálataink szerint a szakítószilárdság—hőmérséklet függvény szintén maximummal rendelkezik, a maximum helye elsősorban a kristályrendszer jellegének függvénye. Pl. amíg a 2. ábrában szereplő makrokristályos kereskedelmi és félparaffinnál a maximális szakítószilárdság —20°C körül, ill. alatta jelentkezik, a kereskedelmi paraffint 5 s% román cerezinnel adalékolva, a maximum helye +10°C-ra tolódik el, mint ez a 4. ábrából kitűnik, ahol ilyen elegy szakítószilárdsága látható a hőmérséklet és a nyújtási sebesség függvényében.

Nyomóigénybevétellel szembeni deformációs magatartás

A makro- és mikrokristályos paraffinokat a nyomószilárdságnál kisebb nyomóerőnek vetve alá, a szóban forgó —20 és +25°C közötti hőmérséklettartományban, az idő függvényében folyamatosan deformálódnak. Ezek az anyagok tehát — eltekintve az egészen kis terhelésektől és szélsőségesen nagy deformációs sebességektől — alacsony hőmér-



5. ábra. Kereskedelmi paraffin deformációja a nyomófeszültség, a deformációs idő és a hőmérséklet függvényében

sékleten sem viselkednek tiszta elasztikus rendszerként. Ezt bizonyítja az is, hogy adott mértékű deformáció után a próbatesteket tehermentesítve, azok visszaalakulása egyrészt részleges, másrészt szintén időben lejátszódó folyamat. Mindez azt jelenti, hogy a szóban forgó körülmények mellett a makro- és mikrokristályos paraffinok deformációja viszkoelasztikus jellegű, a deformáció permanens részét az irreverzibilis, folyásjellegű csúszás okozza.

A deformáció—idő és a visszaalakulás—idő függvény lefutása így a paraffin jellegén kívül függ a hőmérséklettől, valamint a terhelés, a deformáció és a deformációs sebesség mértékétől. Példaképpen az 5. és 6. ábrát mutatjuk be. Az 5. ábrában a makrokristályos kereskedelmi paraffin deformációja látható 1 és 3 perces deformációs idők mellett, a nyírófeszültség és a hőmérséklet függvényében. A 6. ábrában pedig ugyanezen termékre a 3 perc időtartalmú deformációt követő fajlagos visszaalakulást ábrázoltuk az alkalmazott nyírófeszültség és a hőmérséklet függvényében. Ezekből, valamint számos, itt nem közölt eredményeinkből a következőket állapítottuk meg:

a) A nyomással szembeni ellenállás és a tehermentesítést követő visszaalakulás minden paraffinféleségnél a hőmérséklet csökkenésével növekedik. E növekedés a —20 és +25°C közötti hőmérséklettartományban a makrokristályos paraffinoknál gyorsabb ütemű, mint a mikrokristályos termékeknél.

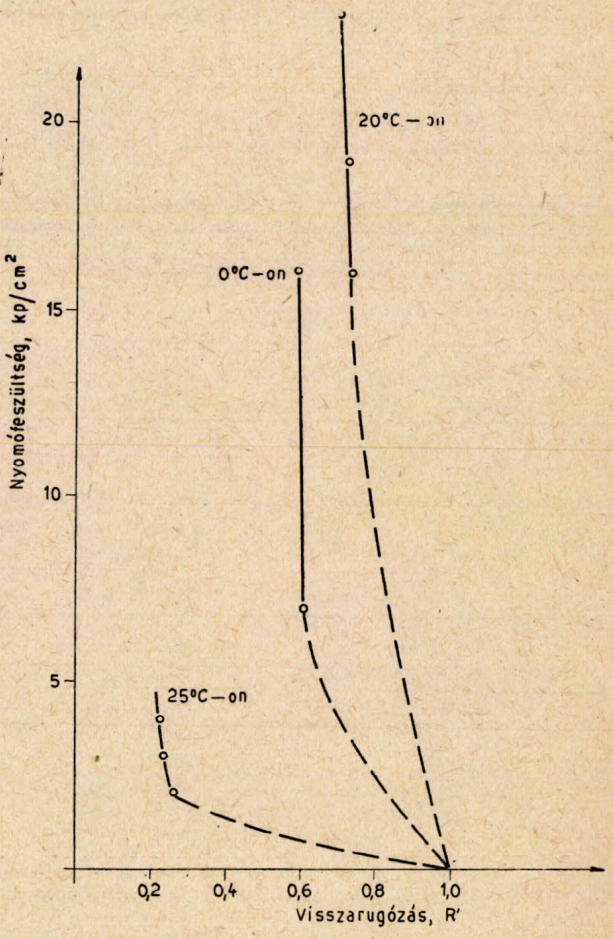
b) A tehermentesítést követő fajlagos visszaalakulás — egyébként azonos körülmények mellett — ha kis mértékben is, de csökken a terhelés növekedtével, jelezvén, hogy ilyenkor az elaszticitás határától fokozatosan távolodunk.

c) Az olajtartalom növekedtével a deformációval szembeni ellenállás, s főleg alacsonyabb hőmérsékleteken a fajlagos visszaalakulás is csökken.

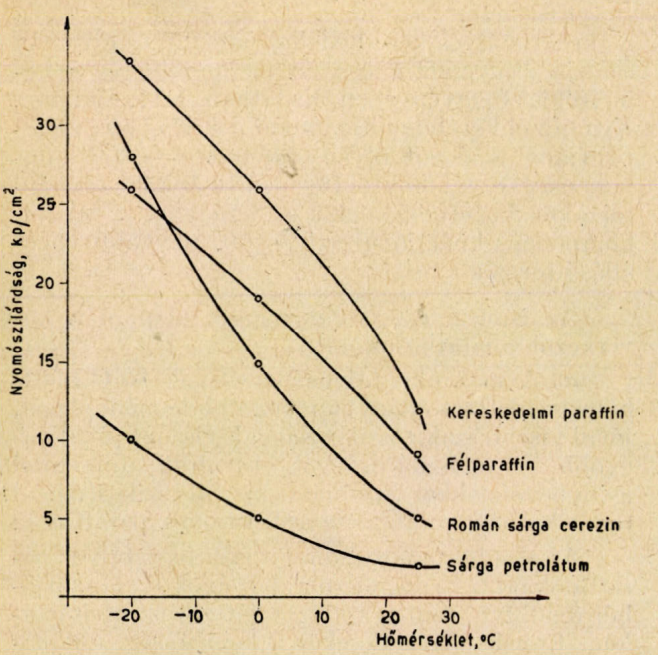
d) Egyébként azonos körülmények mellett, szobahőmérsékleten a kis olajtartalmú, makrokristályos kereskedelmi paraffin könnyebben deformálódik, mint a maradványolaj származású, mikrokristályos cerezin, viszont alacsonyabb, pl. —20°C hőmérsékleten már fordított a helyzet.

e) A makrokristályos paraffinokat 5—75 s% cerezinnel elegyítve, a kapott elegyeknél a fajlagos visszaalakulás — különösen alacsonyabb hőmérsékleten — nagyobb, mint a komponenseknél. A deformáció—terhelés—idő összefüggés viszont érdemben nem változik.

Tanulmányoztuk a nyomószilárdság alakulását is a paraffin minősége és a hőmérséklet függvényében. Nyomószilárdságként azt a minimális nyomófeszültséget vettük, amely mellett a próbatest 5 másodpercen belül olyan mértékű deformációt szenved, hogy széttöredezve teljesen szétesik. A 7. ábrából látható, hogy a szóban forgó hőmérséklettartományban a makrokristályos kereskedelmi paraffin jóval nagyobb nyomószilárdsággal rendelkezik, mint a mikrokristályos cerezin és petrolátum. Látható az is, hogy az olajtartalom növekedése a nyomószilárdság értékét csökkenti. Makro-

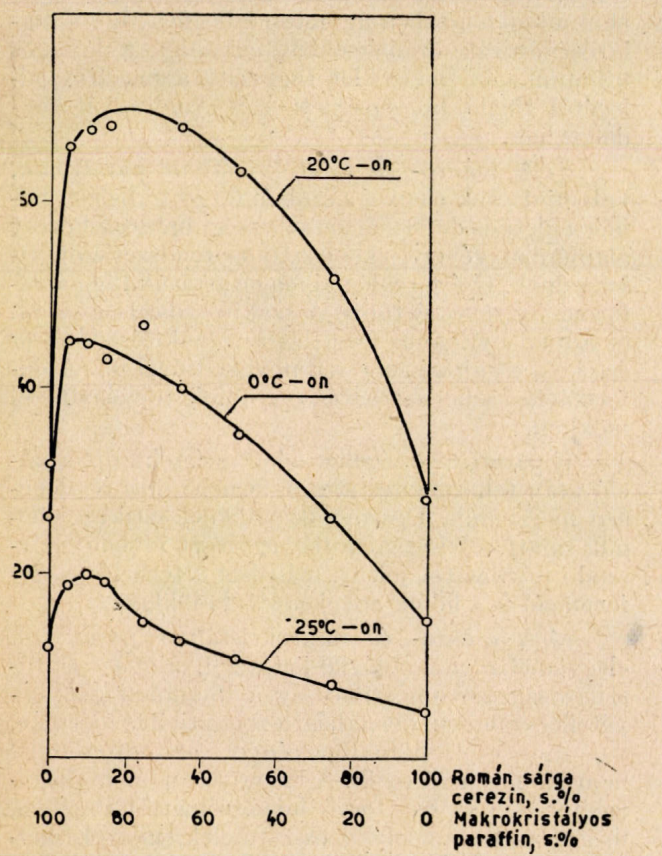


6. ábra. A kereskedelmi paraffin fajlagos visszarugózása a nyomófeszültség és a hőmérséklet függvényében (deformációs idő: 3 min)



7. ábra. Makro- és mikrokristályos paraffinok nyomószilárdságának változása a hőmérséklet függvényében

és mikrokristályos paraffinok elegyítésével, az elegy összetételének változtatásával tág határok között változtatható a nyomószilárdság. Ezt szemlélteti a 8. ábra, melyben a kereskedelmi paraffin és a román sárga cerezin különböző összetételű elegyeinek nyomószilárdságai láthatók —20, 0 és +25°C hőmérsékleten. A függvénygörbékben jelentkező maximumok arra engednek következtetni, hogy az ilyen elegyképzéssel a komponensekéhez viszonyítva új kristályrácsformák hozhatók létre.



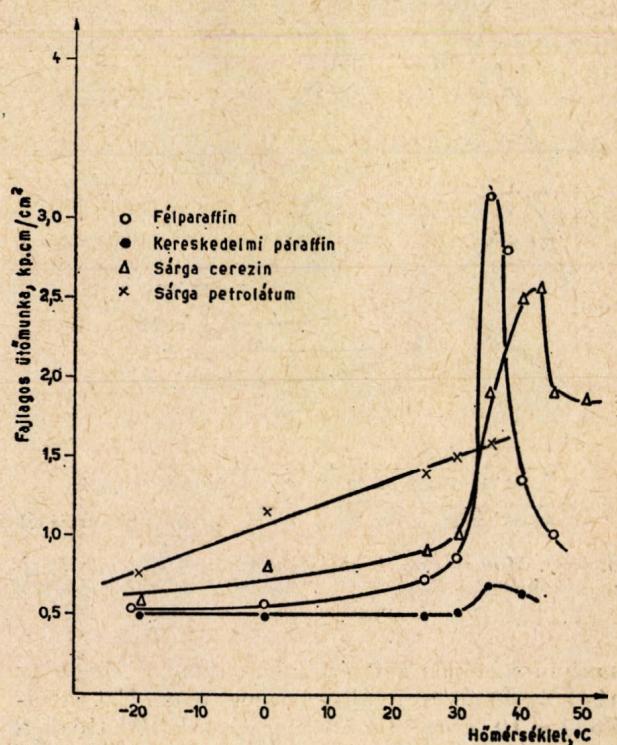
8. ábra. Makro- és mikrokristályos paraffinból készült különböző összetételű elegyek nyomószilárdságának változása az összetétel és a hőmérséklet függvényében

Reológiai viselkedés dinamikai igénybevételkor

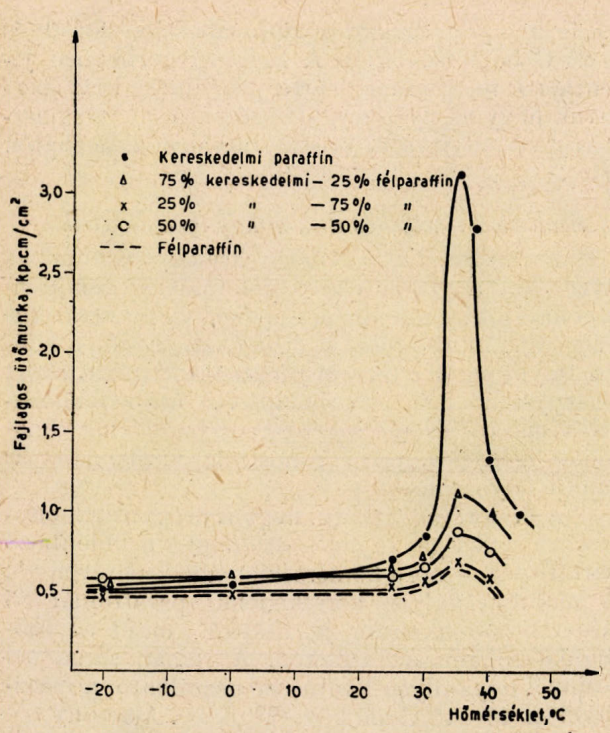
Ismeretes, hogy mind a kristályos, mind az üvegszerű anyagok eltérő deformációs tulajdonságokat mutatnak attól függően, hogy sztatikus vagy dinamikus erőhatás éri-e őket. Ezalól a polikristályos paraffinok sem jelentenek kivételt. Ezért Charpy-rendszerű lengőkalapácsos ütőberendezéssel a makro- és mikrokristályos paraffinok dinamikai igénybevételkor tanúsított viselkedését is tanulmányoztuk.

A 9. ábrából látható, hogy a próbatestek eltöréséhez szükséges fajlagos ütőmunka a különböző paraffinféleségnél a hőmérséklet emelkedéséven nő. A makrokristályos kereskedelmi paraffinnál 35 °C-on éles maximum jelentkezik, majd az ütőmunka rohamosan csökken. A román sárga cerezinnél ugyanilyen lefutás tapasztalható, a maximum itt 40—42°C-nál következik be. Alacsony hőmérsékleten tehát rideg tulajdonságú kristálymódosulatokkal állunk szemben, majd a hőfok növelésével adott hőmérséklet határig mind szívósabb krisztallitformák jönnek létre, e hőfoktól kezdve viszont nyilvánvalóan már a krisztallitok olvadási folyamata kezdődik el, s ezért csökken rohamosan az anyag dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállása.

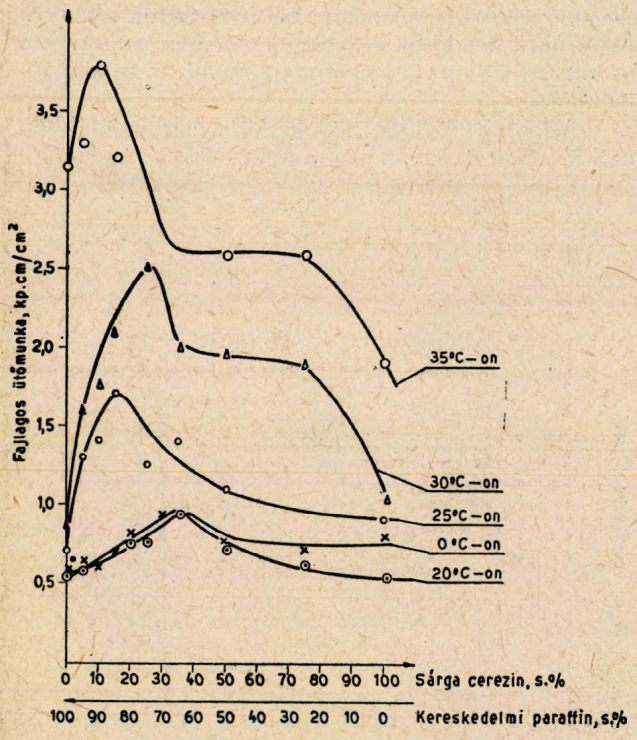
Az olajtartalom növekedése nagymértékben csökkenti a fajlagos ütőmunka—hőfok függvény



9. ábra. Töréshez szükséges fajlagos ütőmunka változása makro- és mikrokristályos paraffinoknál a hőmérséklet függvényében



10. ábra. Makrokristályos paraffinok fajlagos ütőmunka változása az olajtartalom és a hőmérséklet függvényében



11. ábra. Makro- és mikrokristályos paraffin-elegyek fajlagos ütőmunka változása az összetétel és a hőmérséklet függvényében

maximum helyén vett értékét, viszont a függvény más helyein érdemi változást nem okoz. Ezt szemlélteti a 10. ábra, ahol e függvények láthatóak a kereskedelmi paraffin és a félparaffin különböző arányú elegyeire, tehát különböző olajtartalmú makrokristályos paraffinra.

Érdekesen alakul a fajlagos ütőmunka a makrokristályos kereskedelmi paraffin és a román cerezin elegyeinél a cerezin mennyisége és a hőmérséklet függvényében. Ez látható a 11. ábrában. Kitűnik ebből, hogy dinamikai igénybevétel szempontjából is létezik olyan összetétel — e két komponensnél ez a hőfoktól függően 10 és 35% cerezintartalom között ingadozik —, amelynél az eredeti komponenseknél jóval szívósabb, nagyobb ellenállású termék nyerhető.

Az ismertetett eredményeink alapján a következők állapíthatók meg.

a) A makrokristályos paraffinok 30°C alatti hőmérséklettartományban nagyobb keménységgel, jóval kisebb szakítószilárdsággal, viszont jóval nagyobb nyomószilárdsággal, továbbá dinamikai igénybevételekkel szemben kisebb szilárdsággal rendelkeznek, mint a mikrokristályos paraffinok.

b) Mind a makro- mind a mikrokristályos paraffinoknál a reológiai tulajdonságok szempontjából rendkívül fontos szerepet játszik az olajtartalom. Ennek növekedésekor a keménység, különösen alacsonyabb hőmérséklettartományban a szakítószilárdság és a viszkoelaszticitásból származó tehermentesítést követő fajlagos visszaalakulás, a nyomóigénybevétellel szembeni ellenállás, a nyomószilárdság, továbbá a fajlagos ütőmunka-hőfok függvény maximális értéke egyaránt csökken.

c) Valamennyi paraffinféleség reológiai tulajdonságai nagymértékben függnek a hőmérséklettől. A különböző tulajdonságok hőfokfüggvényei nem minden esetben monoton jellegűek. Így a szakítószilárdság—hőmérséklet, ugyanígy a fajlagos ütőmunka—hőmérséklet függvény a paraffin jellegétől függő hőmérsékletnél maximummal rendelkeznek.

d) A makro- és mikrokristályos paraffinok, valamint ezek elegyei a szóban forgó terhelési, hőmérsékleti és deformációs sebességi határok között alapjánban véve viszkoelasztikus rendszerként viselkednek. Ezért reológiai magatartásuk függ a deformációs sebességtől is. A szakítószilárdságnál pl. ez abban nyilvánul meg, hogy a szakítószilárdság értéke a nyújtási sebesség növekedtével nő. A deformációs sebesség hatása a hőfok növekedtével csökken.

E paraffinféleségeket adott mértékű deformáció után tehermentesítve, deformációjuk részlegesen megszűnik. Ugyancsak viszkoelasztikus jellegük miatt, e visszaalakulás egyrészt időben lejátszódó folyamatot jelent, másrészt a terhelés, a deformáció és a hőfok növekedtével csökken.

e) A makro- és mikrokristályos paraffinok elegyeinek olyan reológiai jellemzői, mint a szakítószilárdság, a nyomószilárdság, a dinamikai igénybevétellel szembeni ellenállás, az elaszticitás mértéke, valamint ezek hőfokfüggvényei, az összetétellel nem monoton változik. A keverőkomponensek jellegétől és a szóban forgó hőmérséklettől függően, megválaszthatók olyan összetételek, melyek mellett a termékek egy vagy több reológiai jellemző szempontjából a komponensekhez viszonyítva előnyösebb minőségűek.

IRODALOM

[1] *Fontana, R. J.:* J. phys. Chem. *57.* 222 (1953).
[2] *Rhodes, F. H.—Mason, C.W.—Sutton, W.R.:* Ind. Engng. Chem. *19,* 935 (1927).
[3] *Katz, E.:* J. Instn. Petroleum Technologits *16,* 870 (1930).
[4] *Ivanovszky, L.—Wredden, J.H.:* Petroleum (London) *9,* 82 (1946).
[5] *Müller, A.:* Proc. Soc. (London) A *120,* 437 (1928) A *127,* 417 (1930), A *138,* 514 (1932).
[6] *Mazee, W.M.:* Recueil Trav. chim. Pays-Bas *67,* 197 (1948); Erdöl und Kohle *13,* 88 (1960).
[7] *Smith, A.E.:* J. chem, Physics *21,* 2229 (1953).
[8] *Gray, C.B.:* J. Inst. Petroleum *29,* 236 (1943).
[9] *Edwards R. T.:* Tappi *41,* 267 (1958); Petroleum (London) *20,* 45 (1959).
[10] *Nielsen, J. R.—Hathaway, C.E.:* J. molecular Spectroscopy *10,* 366 (1963).

РЕЗЮМЕ

Техническое применение макро- и микрокристаллических парафинов зависит в основном от их реологических свойств.

Макро- и микрокристаллические парафины перетерпивают постоянную деформацию уже гораздо ниже чем их температура размягчения. При определенных условиях парафины могут вести себя как пластическая система и при данных обстоятельствах можно осуществить перманентную деформацию исследуемого вещества без излома. Встречается и очень медленная, беспрерывная деформация, так называемое сползание. В температурной области ниже температуры размягчения обнаруживается, с вязкостным поведением паралелно, большая-меньшая эластичность. Размер определенных показателей зависит от величины и времени нагрузки, глубины деформации, скорости деформации и температуры.

В сообщении занимаются реологическими свойствами макро- и микрокристаллических парафинов с различным содержанием масла и также исследованием их смесей при температурах ниже чем температура размягчения. Для оценки применяются такие данные как на пример результаты измерений условного ударного испытания, пенетрации, сопротивления применяемого давления в зависимости от температуры.

SUMMARY

The technical application of paraffin waxes and microcrystalline waxes is based on their rheological properties.

The paraffin waxes and mikrocrystalline waxes may be deformed permanently at temperatures considerably below their melting point. Under certain definite conditions they may be brought into plastic state, in which their parmanent deformation may occur without fracture. They may show also an exceedingly slow continuous deformation, this is called creep. In the temperature range below their melting point, they show a lesser or greater elasticity along with their viscosity behaviour, both depending on the values of duration and magnitude of load, magnitude of strain, rate of deformation and on the temperature.

The work deals with rheological properties showr below the temperatures of melting point of paraffin waxes and microcrystalline waxes of different oil content as well of their mixtures. The estimate of these are results of measurment of compressive strength, tensile strength, resistence against compressive loading, Charpy strength-value and of penetration and occures on the basis of temperature function of these characteristics.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

ANALITIKAI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MÁZOR LÁSZLÓ

Kinetikai módszerek a szerves analitikában

LÉGRÁDI LÁSZLÓ*

A kinetikai módszereket ismertető összefoglaló munkák, így *Jacimirszkij* nemrégiben magyar fordításban megjelent könyve [1] is, szervetlen kémiai felhasználású kinetikai módszerekkel foglalkoznak. A kinetikai módszerek a szerves analitika területén, bár voltak régebbi próbálkozások, csak a legutóbbi időkben találtak gyakorlati alkalmazásra. Az alábbiakban, anélkül, hogy teljességre törekednénk, szeretnénk röviden rámutatni a kinetikai módszereknek a szerves analitika területén való alkalmazási lehetőségeire.

Elméleti alapok

Nincs átfogó elmélet, mely az összes alkalmazásnak alapjául szolgálhatna. Többféle módszer ismeretes, melynek mindegyike különböző megfontolásból indul ki és különböző speciális esetre alkalmazható. Ezek közül csak a legfontosabbakat ismertetjük, a többire csak utalunk.

Logaritmusos extrapolálási módszer [2]

A legnagyobb gyakorlati jelentőségű módszer. Két homológ, vagy izomer vegyület egymás melletti meghatározására alkalmas, első és másodrendű kinetika esetén. Valódi, vagy pszeudo elsőrendű reakciókra a sebességi egyenlet integrált formája:

$$kt = 2{,}303 \lg \frac{a}{a-x}$$

ahol a jelenti a kiindulási és x a t idő alatt reagált koncentrációt. A módszernél grafikus ábrázolást alkalmaznak, $\lg(a-x)$-et az ordinátára, t-t az abszcisszára veszik fel. A kapott görbe törési pontját zéró időre extrapolálva, a nyert metszési pont közvetlenül megadja a gyorsabban reagáló komponenst.

A másodrendű kinetikánál a sebességi egyenlet integrált alakja:

$$k = \frac{2{,}303}{t(b-a)} \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

ahol a és b a kiindulási koncentrációk és x a t idő alatt reagált anyagmennyiség. Ha két izomert reagáltatunk egy harmadik komponenssel, akkor két másodrendű reakció játszódik le egymás mellett. Ha t időt és $\lg(b-x)/(a-x)$-et grafikusan ábrázoljuk, akkor olyan egyenest kapunk, melynek egy törése van. A kevésbé meredek szakaszt zéró időre extrapolálva, megkapjuk a nagyobb sebességgel reagáló komponens koncentrációját. Ennél a módszernél a kiindulási koncentrációk nem lehetnek azonosak. Általában a reagenst alkalmazzák feleslegben.

A módszer általánosan alkalmazható pszeudo elsőrendű és másodrendű reakciókra abban az esetben, ha a két komponens reakciósebessége között kétszeresnél nagyobb különbség van. Nincs szükség a sebességi állandók ismeretére és tiszta anyagra összehasonlítás céljából. Nem kell szigorú feltételeket (pl. hőfok) betartani a reakció folyamán. Minden elemzés független. Emellett a módszer aránylag egyszerű, nem kell hosszadalmas számolást végezni. Hátránya, hogy 70% feletti gyorsabban reagáló komponens esetén nem alkalmazható, valamint az összes koncentrációt ismerni kell, vagy teljesen le kell játszani a reakciót. Hátrányt jelent még az is, hogy a két komponens közül csak a gyorsabban reagáló határozható meg.

Arányos egyenlőség módszere [3]

Egyszerű és komplex elsőrendű kinetikára alkalmazható. Ha A kiindulási anyagból C vegyület keletkezik elsőrendű folyamattal:

$$A \rightarrow nC,$$

akkor t időpontban az A és C koncentrációja a következő egyenletekkel fejezhető ki:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_a t} \qquad (1)$$

$$[C]_t = n[A]_0(1 - e^{-k_a t}) = K_{A,t}[A]_0 \qquad (2)$$

ahol $K_{A,t}$ arányossági tényező. A reakció folyamán valamilyen paramétert mérünk, pl. fényabszorpciót, elektromos vezetőképességet, polarográf diffúziós áramát stb., mely egyenesen arányos a kiindulási anyag koncentrációjával:

$$P_t = \gamma n(1 - e^{-k_a t})[A]_0 = K'_{A,t}[A]_0 \qquad (3)$$

ahol P_t a kísérletileg meghatározott paraméter, γ arányossági tényező és $k_a t$ sebességi állandó. Hasonló arányosságot írhatunk fel komplex elsőrendű kinetikára is. Ha most két kiindulási komponensünk van, A és B és közös C termék keletkezik, a keletkezett koncentráció t és t' időpontban a következő lesz:

$$[C]_t = K_{A,t}[A]_0 + K_{B,t}[B]_0 \qquad (4)$$

$$[C]_{t'} = K_{A,t'}[A]_0 + K_{B,t'}[B]_0 \qquad (5)$$

A gyakorlati elemzésnél első lépés a K_A és K_B numerikus értékeit meghatározni t és t' időpontban. Ez kiszámítható a (2) egyenlet alapján a reakcióegyenlet ismeretében a sebességi állandókból és az időből, vagy kísérletileg is meghatározható, ha t

* Nitrokémia Ipartelepek

és t' időpontban megmérjük a keletkezett koncentrációt ismert kiindulási anyagok esetén. Ezután az ismeretlen kiindulási anyagnál mérjük meg a keletkezett koncentrációt t és t' időpontban. Az arányossági tényezők ismeretében, a (4) és (5) egyenletek segítségével az ismeretlen kiindulási koncentrációk kiszámíthatók.

A módszer alkalmazható abban az esetben is, ha nem közös termék keletkezik és ezenkívül több, mint két komponens esetén is. Nincs szükség a sebességi állandók ismeretére és mindkét komponenst meg lehet határozni. Hátránya, hogy csak elsőrendű kinetikára dolgozták ki.

Egyéb módszerek

Az ismertetett két módszeren kívül még többféle megoldás ismeretes, melyek mindegyike általában abban tér el egymástól, hogy más és más speciális esetre alkalmazható. Így ismeretes módszer magasabb, kevert stöchiometriára másodrendű homokompetitív rendszerben [4], ezenkívül a párhuzamos reakciók módszere [5] kis mennyiségű izomer szennyezés meghatározására, az egyenlő koncentrációk módszere [6], a reakció-szakasz idő mérési módszer [7], a kombinált módszer [8] és a grafikus közelítés módszere [9].

Gyakorlati alkalmazások

A gyakorlati alkalmazások áttekintésénél célszerű katalitikus folyamatokra, egy-, két- és háromkomponensű rendszerekre és kis mennyiségű izomer szennyezések meghatározására osztani a rendelkezésre álló irodalmi adatokat.

Katalitikus folyamatok

Jelentősége nem olyan nagy, mint a szervetlen kinetikai módszereknél. Példaként megemlíthetjük a primer, szekunder és tercier alkoholok egymás melletti meghatározását fenil-izo-cianátos reakcióval Sn^{++} katalizátor jelenlétében [10]. Ide tartoznak ezenkívül az enzim-katalitikus folyamatok is.

Egykomponensű rendszerek

Egykomponensű rendszerre olyan esetben alkalmaznak kinetikai módszert, amikor egy szerves vegyület funkciós csoport alapján nem határozható meg az elégtelen reakciókészsége miatt. Így pl. az acetil-aceton keton reagenssel csak kismértékben reagál, viszont kiértékelhető eredményt kapunk, ha mérjük a vezetőképességváltozást ugyanezen reakció közben [11]. Kis mennyiségű anyag meghatározásánál esetenként nem kapunk kvantitatív reakciót. Ilyen pl. a kis mennyiségű *p*-nitro-acetofenon meghatározása fenil-hidrazinnal [12]. Kinetikai módszer nemcsak olyan egykomponensű rendszer esetén alkalmazható, amikor a reakció nem játszódik le kvantitatív, hanem mikor a folyamatot reakcióegyenlettel nem tudjuk felírni. Példa erre a formaldehid polimerizációs reakciója *m*-fenilén-diaminnal [13].

Kétkomponensű rendszerek

Két izomer, vagy homológ, ill. azonos funkciós csoportot tartalmazó vegyület egymás melletti elemzését megoldhatjuk abban az esetben, ha azok egy közös reagenssel különböző sebességgel reagálnak. A logaritmusos extrapolálási módszert felhasználhatjuk telítetlen vegyületek egymás melletti meghatározására hidrogénezés, vagy brómozási reakció alapján [14], a nitril- vagy savamid elegyek hidrolízises reakciójánál [15], az alkoholok acetilezésénél, a karbonil-vegyületek hidroxil-amino reakciójánál [16] és az aminovegyületek fenil-izo-cianátos reakciójánál [17]. Fenolokat és aromás aminokat határozhatunk meg diazóniumsóval való különböző kapcsolási sebesség alapján a párhuzamos reakciók módszerével [5, 18]. Olefin elegyeket határozhatunk meg benzoe-persavas reakcióval a grafikus közelítés módszerével [9].

Háromkomponensű rendszerek

A háromkomponensű rendszerek nem jelentenek elvileg újat a kétkomponensűhöz viszonyítva. Kétkomponensű rendszer egyszerűen alkalmazható háromkomponensűre, ha a harmadik komponens reakciósebessége elhanyagolhatóan kicsi. Az arányos egyenlőség módszere [3] három és ennél több komponensű rendszer elemzésére is alkalmazható. Ha három komponens közül kettőnek a reakciósebessége közel azonos, akkor az egy komponensnek vehető [18].

Izomerszennyezések kimutatása és meghatározása

Izomerszennyezések meghatározásánál kinetikai módszer azért szükséges, mert az alkalmazott reakcióval, nemcsak a kívánt vegyület reagál, hanem általában a másik komponens is, ill. a kis mennyiségű izomerszennyezés reakciója általában nem kvantitatív. Izomerszennyezések meghatározása más feladatot jelent az előzőekben ismertetett eljárásoknál. Itt 1% alatti szennyezést kell meghatározni, míg az előző módszereknél általában 10—20% feletti komponensek szerepelnek. Ez utóbbi esetben bármely reakciót alkalmazhatunk, feltéve, hogy a két komponens reakciósebessége között megfelelő különbség van. Izomerszennyezések kimutatásánál viszont külön feladat megfelelő kémiai reakciót találni, mellyel kis mennyiségű szennyezés kimutatható, ill. meghatározható:

Olyan kémiai folyamatot kell keresni, melynél a kis mennyiségű szennyezés reakciósebessége jóval nagyobb a másik komponens sebességénél. Pl. nagy különbség van a cianur-klorid és a diklór-alkil-amino-sz-triazin metanollal való reakciósebessége között, melynek alapján az előző termék kis mennyisége határozható meg az utóbbiban [19].

Kis mennyiségű izomerszennyezés kimutatható esetenként olyan reakcióval, melynél a szennyezés jelenlétében más termék keletkezik, mint nélküle. Pl. *p*-fenilén-diamin barna színnel oxidálódik, de *m*-fenilén-diamin jelenlétében kék színnel [20].

Előfordul, hogy adott kémiai folyamat más terméket eredményez az egyik izomernél, mint a

másiknál. Pl. a β-naftol nitrozálásánál piros színt, az α-naftolnál sárgát kapunk [21].

Izomervegyületek kimutathatók egymás mellett még oly módon, hogy különböző reakcióval sav-bázis indikátorokat készítünk belőlük, melyeknek színe függvénye annak, hogy az eredeti izomer milyen helyzetű és hány szubsztituenst tartalmazott. Így pl. különböző színű sav-bázis indikátort kapunk kétértékű fenol izomerekből diazotált szulfanilsavval való kapcsolás útján [22].

Az izomervegyületek kimutathatók még egymás mellett komplexképző reakcióval, melynél a komplex színe az egyes izomereknél más és más. Így pl. ha klór-fenol, vagy krezol-izomereket kapcsolunk diazotált *p*-nitro-anilinnel, a kapott termék Mg^{++}-mal komplexet ad, mely a *p*-izomer esetén kék, az *o*-izomernél piros színű [23].

A kinetikai módszerek alkalmazásának jelentősége a szerves analitikában

A kinetikai módszereket a szerves analitikában az alábbi esetekben alkalmazhatjuk:

a) Ha valamilyen reakció, melynek alapján a meghatározást végezni kell, nem játszódik le kvantitatív;

b) Ha olyan reakció alapján kell meghatároznunk valamely vegyületet, mely egyenlettel nem írható fel, pl. polimerizáció;

c) Ha azonos funkciós csoportot tartalmazó két, vagy több komponenst kell egymás mellett meghatározni.

d) Ha kis mennyiségű izomerszennyezést kell meghatározni olyan reakcióval, mely vagy nem teljes, vagy mellyel több komponens is reagál.

Az első két esetre nincs más kielégítő módszer, mint a kinetikai, az utolsóra a kromatográfia esetenként alkalmazható, de általában nagyobb hibával. A felsorolt harmadik pontnál a kinetikai módszer a gázkromatográfiával egyenrangú, esetenként azonban előnyösebb. Tehát a kinetikai módszer a szerves analitikában nemcsak, mint kiegészítő, hanem mint nélkülözhetetlen hiánypótló is szerepel.

IRODALOM

[1] *Jacimirszkij, K. B.:* A kémiai analízis kinetikus módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
[2] *Siggia, S.—Hanna, J. G.:* Anal. Chem., *33*, 896 (1961).
[3] *Garmon, R. G.—Reilley, C. N.:* Anal. Chem., *34*, 600 (1962).
[4] *Bond, B. D.—Scullion, H. J.—Conduit, C. P.:* Anal. Chem., *37*, 147 (1965).
[5] *Légrádi L.—Szabadka Ö.:* Magyar Kém. Folyóirat, *71*, 494 (1965).
[6] *Reilley, C. N.—Papa, L. J.:* Anal. Chem. *34*, 801 (1952).
[7] *Papa, L. J.—Patterson, I. H.—Mark, H. B.:* Anal. Chem., *35*, 1889 (1963).
[8] *Greinke, R. A.—Mark, H. B.:* Anal. Chem., *38*, 340 (1966).
[9] *Schmalz, E. O.—Geiseler, G.:* Z. anal. Chem. *188*, 241 (1962).
[10] *Willeboordse, F.—Critchfield, F. E.:* Anal. Chem., *36*, 2270 (1964).
[11] *Blaedel, W. J.—Petitjean, D. L.:* Anal. Chem., *30*, 1958 (1958).
[12] *Légrádi L.:* Z. anal. Chem., (megjelenés alatt).
[13] *Légrádi L.:* Magyar Kém. Folyóirat, *69*, 120 (1963); *70*, 267 (1964).
[14] *Siggia, S.—Hanna, J. G.—Serencha, N. M.:* Anal. Chem., *35*, 362 (1963).
[15] *Hanna, J. G.—Siggia, S.—Serencha, N. M.:* Anal. Chem., *36*, 227 (1964).
[16] *Siggia, S.:* Quantitative organic analysis via functional groups, third Edition, Wiley, New York, 1963, 661—680 old.
[17] *Hanna, J. G.—Siggia, S.:* Anal. Chem., *34*, 547 (1962).
[18] *Légrádi L.:* Magyar Kém. Folyóirat, *72*, 336 (1966).
[19] *Légrádi L.:* Magyar Kém. Folyóirat, *71*, 304 (1965).
[20] *Légrádi L.:* Magyar Kém. Folyóirat, *70*, 85 (1964): Acta Chim. Hung. *42*, 297 (1964).
[21] *Légrádi L.:* Magyar Kém. Folyóirat, *72*, 325 (1966).
[22] *Légrádi L.:* Mikrochim. Acta, *1965*, 865.
[23] *Légrádi L.:* Magyar Kém. Folyóirat, *72*, 324 (1966).

РЕЗЮМЕ

Автором показана возможность применения кинетических методов в органической аналитике. После изложения теоретических основ представлены примеры практического применения. Кинетические методы с успехом применяются в органической аналитике для анализа многокомпонентных смесей, содержащих одинаковые функциональные группы.

SUMMARY

The paper points out briefly the possibility of employing kinetic methods in organic analysis. After the review of theoretical grounds some practical applications are treated. Kinetic methods can advantageously be employed to the analysis of mixtures of compounds containing the same functional groups.

Elemi kén gyors térfogatos meghatározása

HOFFMANN ISTVÁNNÉ* — SZAMOSKÖZI ZOLTÁN* — FAZEKAS LAJOSNÉ*

Irodalmi áttekintés

Elemi kén vizsgálatával az irodalomban több szerző is foglalkozik. *Ingram és Tomson* [1] a ként nátrium-szulfidban oldja, majd a poliszulfidhoz acetont ad és a keletkezett kék, vagy kékeszöld színt kolorimetrálja. *Hart* [2] oldáshoz acetont használ, majd vízzel hígít, amikor a kén kolloidálisan leválik, 420 nm-en mérhető a zavaros oldat extinkciója. *Schirrmeister* [3] elemi kén kéntartalmát széndiszulfidos kioldással határozza meg, amely eljárás — elsősorban — tűzveszélyessége miatt sorozat vizsgálatra nem terjedt el.

Nagytisztaságú kén esetében *Fratkin és Andreva* [4] spektrográfiás vagy kémiai módszereket ajánl a szennyezők meghatározására.

A vonatkozó szabványirodalom különbséget tesz az ajánlott eljárásokban attól függően, hogy szennyezett, vagy nagytisztaságú kén vizsgálatára vonatkozik-e. Szennyezett kén esetén a salétromsav—bróm-hidrogénes oxidáció után ismételt sósavas szárazra párolással bárium-szulfát alakban történő súlyszerinti eljárást alkalmaznak. Az üzemi gyakorlatban ez az eljárás terjedt el mint klasszikusnak mondható kén meghatározási módszer, annak ellenére, hogy hosszadalmassága mellett igen sok hibaforrással jár és nagy gyakorlatot igényel. Feltehetően ez annak köszönhető, hogy üzemi körülmények között a kén oxidatív oldása a legegyszerűbb és legbiztonságosabb. Közvetett kén meghatározási módszer, vagyis csak a szennyezők vizsgálata természetes kéneknél nem szokásos az esetleges ismeretlen és nagyszámú szennyező miatt.

Tanulmányoztuk az irodalomban közölt térfogatos szulfát meghatározási eljárásokat. Ezek közül az alábbiakat érdemes kiemelni:

Püschhel, Lassner és Reiser [5] ólom-nitrátot vagy bárium-kloridot használ rodizonát és tetraoxi-kinon indikátor mellett. *Burg* [6] eritrozin, *Markova* [7] stilbnaftazol és eozin, *Ricci* [8] szintén eritrozin mellett határozza meg az alkáli-szulfátokat térfogatosan. *Archer* [9] ólom-nitrát oldatot használ, PAR, Cu-komplexonát—PAN, xilenol-orange, alizarin-szulfonát, ditizon indikátorok mellett, szerves oldószerekben, szulfát térfogatos mérésére. A fémkomplex indikátorok elterjedése előtti időkből is találhatunk elfogadható pontosságú térfogatos szulfát mérési módszereket. *Leval* [10] és *Mindalev* [11] 70 év különbséggel használ ólom-nitrátot kálium-jodid indikátor mellett szulfát vizsgálatára. Komplexometriás indirekt meghatározásokat alkalmaz *Gawalowski* [12], *Czerwinski* [13], *Biedermann* [14], *Bakács* és *Polgár* [15].

Az ismertetett eljárásokon kívül is még igen sok módszer van szulfát térfogatos mérésére.

* Kereskedelmi Minőségellenőrző Intézet

Kísérleti rész

Elemi kén gyors, az analitikában megkívánt, biztonságos oldatba vitelére vizsgálatokat végeztünk. Az alkoholos kálium-hidroxidot számos oldószer közül a legmegfelelőbbnek találtuk. Ekkor a kén kálium-szulfid alakban oldódik, majd hidrogénperoxiddal kálium-szulfáttá oxidálható.

A kálium-szulfát alakban oldatba vitt kén további kezelésére több lehetőség közül választhatunk. Bárium-szulfátos súly szerinti eljárással meghatározásokat végeztünk. Megállapítottuk, hogy bár lényegesen egyszerűsíti a klasszikus sorozat eljárást, hisz egy minta vizsgálati ideje a többnapos oxidáció és párlással szemben néhány órára rövidíthető, nem is említve az egészségre ártalmas nitrózus és sósav gőzök kiküszöbölését, mégsem felel meg céljainknak, mert nem sikerül elkerülnünk a szűrés, mosás, mérés és izzítás okozta hibákat.

A térfogatos eljárások alkalmazása látszott legegyszerűbbnek. A közvetett és közvetlen térfogatos meghatározások közül a közvetett komplexometriás eljárások nem jártak sikerrel, ezért közvetlen, egyszerűbb módszer kidolgozására törekedtünk. Módszerünk kidolgozása folyamán a közölt közvetlen eljárások egész sorát vizsgáltuk. Legkielégítőbb pontosságot 50%-os acetonos közegben, PAR, 4-/2-piridil-azo/-rezorcin-nátriumsó indikátor mellett, 5,7—5,9 pH-n, 40—50 °C-on, ólom-nitrát mérőoldattal értünk el.

Vizsgálataink során tapasztaltuk, hogy xilenol—orange vagy alizarin-szulfonát indikátorok használatakor a reakció lassú és a vártnál alacsonyabb értékeket kapunk. Ez a jelenség az ólom-indikátor komplexnek az ólom-szulfát csapadék felületén bekövetkező adszorpciójával magyarázható. PAR, indikátor alkalmazása esetén ez a jelenség nem tapasztalható.

Ismeretes, hogy a fém-indikátor komplexek stabilitása nagymértékben függ a vizsgálati közeg pH-jától. Méréseink során tapasztaltuk, hogy PAR indikátor mellett pH 5,7-nél ± 0,1%, pH 6-nál —1% és pH 5-nél +1% a meghatározás relatív hibája.

Fentiekből látható, hogy a vizsgálandó oldat pH-jának pontos beállítása rendkívül lényeges és az adott körülmények között szinte az egyetlen hibaforrás.

Ajánlatos a pH-t műszerrel ellenőrizni, tekintettel arra, hogy szerves oldószeres közegben a pH papír hibás értékeket mutathat, bár a kísérletileg megállapított hexametilén-tetramin mennyiség adagolásával a pH műszer nélkül is igen jól beállítható.

A zavaró ionok hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy az eljárást minden kation zavarja, amely PAR indikátorral az adott pH-n komplexet képez. Eltávolításuk az oldatból legegyszerűbben

kationcserélő oszlopokkal lehetséges. Az anionok közül kromát, molibdát, borát, foszfát és fluorid zavarja a mérést, mivel az adott pH-n nehezen oldható vegyületet képeznek ólommal. Kénben azonban a felsorolt anionok szinte egyáltalán nem fordulnak elő, ezért eltávolításukkal nem foglalkoztunk. Szerves oldószeres közegben végzett szulfátmérések esetén a nagy mennyiségű klorid illetve nitrát ion a komplex stabilitását az „idegen ion effektus" miatt csökkenti. Az általunk kidolgozott rendszerben tanulmányoztuk a klorid és nitrát ionok határkoncentrációinak hatását. Megállapítottuk, hogy 50 mg klorid/50 ml oldat, ill. 500 mg nitrát/50 ml oldat nem zavarja a meghatározást.

Összehasonlító vizsgálati eredményeinket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Elemi kén minták vizsgálati eredményei térfogatos, ill. bárium-szulfátos súly szerinti módszerrel

Minta jelzése	Kéntartalom, %		Hiba a súly szerinti érték százalékában
	térfogatos	súly szerinti	
1.	97,97	98,10	—0,13
2.	98,48	98,30	+0,18
3.	98,93	98,94	—0,01
4.	99,12	98,97	+0,15
5.	96,13	95,99	+0,14
6.	98,14	97,89	+0,25

A vizsgálat módja

Szükséges kémszerek

10%-os etilalkoholos kálium-hidroxid oldat (készítése Ph. Hg. V. szerint),
0,1 *m* ólom-nitrát oldat,
0,1%-os vizes PAR indikátor-oldat,
3%-os hidrogén-peroxid oldat,
10%-os salétromsav oldat,
10%-os hexametilén-tetramin oldat,
aceton p. a.

A vizsgálat kivitelezése

1 g finomra porított vizsgálati mintát 100 ml-es főzőpohárba ±0,1 mg pontossággal bemérünk, 50 ml 10%-os alkoholos kálium-hidroxid oldatban vízfürdőn enyhe melegítéssel oldjuk. Az oldás 5—6 perc alatt végbemegy. Oldódás után desztillált vízzel 250 ml-es mérőlombikba mossuk. Lehűtjük, jelig töltjük és összerázzuk. A homogén oldatból 10 ml-t 250 ml-es Erlenmeyer-lombikba vagy főzőpohárba pipettázunk. 5 ml 3%-os hidrogén-peroxiddal oxidáljuk. Néhányszor összerázzuk, majd egy éjjelen át állni hagyjuk. A színtelen oldathoz 35 ml 10%-os hexametilén-tetramin oldatot adunk, 10 ml desztillált vízzel 60 ml-re egészítjük ki. 60 ml aceton hozzáadása után 40—50°C-ra melegítjük, amikor a gyengén zavaros oldat kitisztul. 10%-os salétromsavval 5,7-re állítjuk be az oldat pH-ját. 2 csepp indikátor oldat hozzáadása után állandó keverés közben (mágneses keverő) 0,02 ml-es beosztású bürettából 0,1 *m* ólom-nitrát oldattal titrálunk 40—50°C-on, amíg az indikátor színe további mérőoldat hozzáadására nem változik. Az indikátor sárgából élénk rózsaszínbe csap át: 1 ml 0,1 *m* ólom-nitrát oldat 3,206 mg ként mér.

Az 0,1 *m* ólom-nitrát mérőoldat hatóértékét a vizsgálandó anyaggal azonos módon előkészített analitikai tisztaságú kénre, vagy 0,1 *m* nátrium-szulfát oldatra állítjuk be. Ez utóbbi szulfáttartalmát bárium-szulfátos súly szerinti módszerrel ellenőrizzük.

IRODALOM

[1] *Ingram, G.—Tomson, B. A.:* Analyst *85*, 766 (1960).
[2] *Hart, M. G. R.:* Analyst *86*, 472—475 (1961).
[3] *Schirrmeister, K.:* Ztsch. für Anal. Chem. *196*, 328—331 (1963).
[4] *Fratkin, Z. G.—Andreva, I. J.:* Zavodskaja Lab. 1370—1371 (1960).
[5] *Püschel, R., Lassner, E., Reiser, P. L.:* Ztsch. für Anal. Chem. *166*, 401—406 (1959).
[6] *Burg, M. V.:* Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. *11*, 28 (1939).
[7] *Markova, W. L.:* Ukrain. Chim. Z. *23*, 89 (1957).
[8] *Ricci, J. E.:* Ind. Engng. Chem. anal. Edit. *8*, 130 (1936).
[9] *Archer, E. E.:* Analyst, *82*, 208 (1957).
[10] *Leval, R.:* J. prakt. Chem. *60*, 384 (1853).
[11] *Mindalew:* Ztsch. für Anal. Chem. *75*, 392 (1928).
[12] *Gawalloski:* Ztsch. für Anal. Chem. *27*, 152 (1888).
[13] *Czerwinski:* Ztsch. für Anal. Chem. *63*, 464 (1923).
[14] *Biedermann, G.—Schwarzenbach, G.:* Chimia (Zürich) *3*, 56 (1948).
[15] *Bakács—Polgár:* Magyar Kémiai Folyóirat *61*, 48 (1955).

РЕЗЮМЕ

Авторами разработан скоростный объемный метод для определения содержания серы в элементарной сере. Элементарная сера растворяется спиртовым раствором KOH в виде K_2S, затем окисляется с помощью H_2O_2 в K_2SO_4. Полученное соединение титруется в 50%-ном ацетоновом растворе в присутствии индикатора ПАР, обеспечивающего резкий переход в эквивалентной точке при pH-5,7 титрованным раствором 1 м $Pb/NO_3/_2$ при температуре 40—50°C. В случае точного установления pH раствора метод можно применять при относительной погрешности ±0,5%.

SUMMARY

A new, rapid volumetric method was worked out for determining sulphur content of raw sulphur. Raw sulphur is dissolved in alcoholic KOH in the form of K_2S and oxidized with H_2O_2 to K_2SO_4 and measured in a 50% acetonic medium at 40—50°C at pH 5,7 with 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ solution, using PAR as indicator.

The error of the method is ±0,5 rel. % if the pH is adjusted correctly.

Automatikus exponáló fényrekesz spektrográfhoz

SÁMSONI ZOLTÁN* — BÁCSKAY GYÖRGY* — CSUKA IMRE*

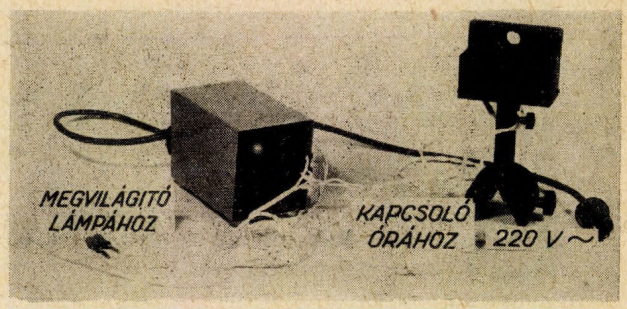
A spektrográfok rése előtt a portól való megóvás érdekében alkalmazzák az ún. réssapkát, amely a rajta levő geometriai jelzések által egyúttal a készülék optikai tengely-középpontját is jelzi. Ezenkívül alkalmaznak még egy fényelzáró szerkezetet is, melyet az újabb készülékeknél a spektrográfok résfejébe szerelnek be, vagy — általánosabban — a rés elé állított lovason kap helyet egy fényképzár. Ennek segítségével történhet a lemez megvilágítási idejének szabályozása.

A színképelemző laboratóriumok gyakorlott munkatársai előtt sem ismeretlen azonban az olyan kellemetlen eset, amikor a felvételt lezárt fényrekeszre, vagy réssapkára exponálják, esetleg a nyitott rés előtt végzik a vetítő lámpával az elektródok beállítását. Nem szükséges különösebben hangsúlyozni, hogy az ilyen esetek milyen kínos helyzetet idézhetnek elő, különösen akkor, ha a felvétel valamilyen okból nem ismételhető meg (nincs több vizsgálati anyag).

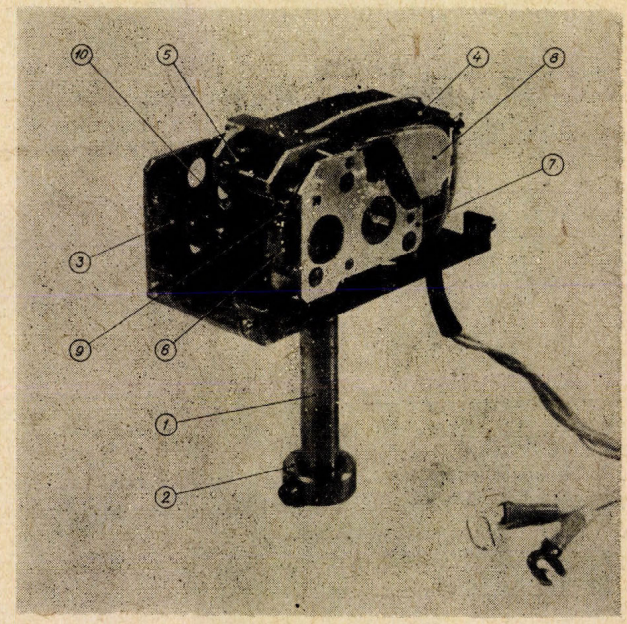
Az ilyen kellemetlen esetek kiküszöbölését célozza az alábbiakban ismertetett automatikus exponáló fényrekesz. A bemutatott automatikus fényrekesz biztosítja, hogy a kapcsolóórával vezérelt fényrekesz az expozíció időtartamára automatikusan kinyíljék, a beállított idő leteltével pedig ugyancsak önműködően lezárjon. A tápegységet úgy építettük fel, hogy a fényrekesz lezárásával egyidejűleg bekapcsolja az elektródok beállításához szükséges hátsó megvilágító lámpát, majd a felvétel indulásának pillanatában a fényrekesz nyitásával a lámpát automatikusan kikapcsolja.

Az 1. ábrán bemutatott automata fényrekesz lovasra van szerelve és a spektrográf optikai sínjén a kívánt helyre állítható. A 2. ábrán mutatjuk be a védőborítás nélküli szerkezetet. A 3. ábrán látható az exponáló, fényrekeszt működtető tápegység villamos kapcsolási rajza. A 2. ábrán bemutatott auto-

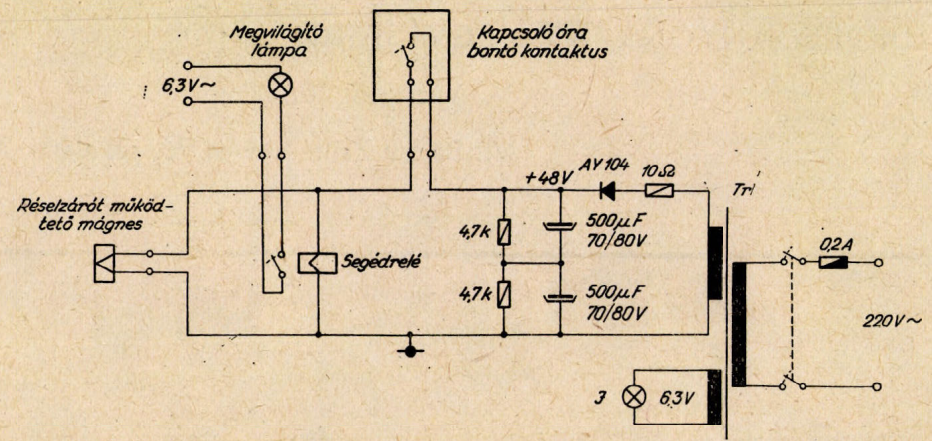
* MTA Atommag Kutató Intézet, Debrecen.



1. ábra. Az automatikus exponáló fényrekesz és a tápegység képe



2. ábra. Az automatikus exponáló fényrekesz szerkezeti képe



3. ábra. Az automatikus exponáló fényrekeszt működtető villamos tápegység kapcsolási rajza

mata fényrekesz az *1* oszlop *2* rögzíthető ütközőgyűrűjének segítségével a szükséges magasságra állítható be. A *3* vázra van felépítve a *4* egyenáramú mágnes, amely az ív-(szikra-)áramkör kapcsolóórájának áramkörébe van iktatva. A készülék bekapcsolásakor a mágnes behúz és a fogasléccként kiképzett vasmag elfordítja az *5* fogaskereket, amely a vele egy tengelyen levő *6* fogasív, továbbá a *7* szerelőlap mögötti kettős fogaskerék áttétel segítségével 90°-kal felfelé elforgatja a *8* fényelzáró nyelvet és így az ív felől érkező fénysugarak útját lezárja. A 3. kapcsolási rajzon látható segédrelé ezzel egyidejűleg az elektródok beállításához szükséges hátsó megvilágító lámpát bekapcsolja. Az expozició indításának, vagyis az ív- (szikra-) áramkör begyújtásának pillanatában a kapcsolóóra megszakítja az exponálórésrekesz mágnesének áramkörét és így a *9* rugó alaphelyzetébe forgatja vissza a *6* fogasívet, amely a *8* fényelzáró nyelvet 90°-al visszafordítja az alaphelyzetébe, miáltal a fény útja szabaddá válik. Ezzel egyidejűleg a már említett segédrelé a megvilágító lámpa áramkörét megszakítja és ezáltal az expozíció közben a megvilágító fény nem kerülhet a lemezre. A fogasléccel szemben elhelyezkedő *10* ütközőcsap a pontos beállítást szolgálja. Az *5* fogaskerék kb. 15°-os elfordulását a kétszeri 1:3 áttétel növeli 90°-os elfordulássá. A kapcsolóóra által vezérelt ív-(szikra-) áramkör megszakításával egyidejűleg a *4* elektromágnes áramköre újból zár és a már ismertetett módon a fényrekesz ismét lezárja a fény útját, és vele egyidőben bekapcsolja a hátsó megvilágító lámpát.

A bemutatott automatikus exponáló fényrekesz bármely, használatban levő spektrográfnál alkalmazható. A készüléket és a működtető villamos tápegységet Intézetünkben terveztük és Intézetünk műhelye készítette. Kívánságra a szerzők műhelyrajzot tudnak küldeni.

РЕЗЮМЕ

Автором описан затвор, открывающийся и закрывающийся автоматически, и таким образом не позволяющий ошибочную выдержку. При включении дуги (искры) одновременно включаются часы регулирования затвора, затвор открывает путь света к щели, а потом при разъединении цепи закрывается. Одновременно с закрыванием затвора реле блока питания включает заднюю лампу освещения, необходимую для установления электродов и в начальный момент экспозиции открыванием затвора лампа автоматически выключается.

SUMMARY

An automatically exposing and shutting diaphragm, preventing erroneous exposition is described. The device, controlled by the timing switch of the arc (spark) circuit, automatically opens the path of light to the inlet slit at the time of starting the arc (spark) discharge, and shuts it simultaneously with breaking the exciting circuit. The auxiliary relay of the power supply lights on simultaneously with closing the light diaphragm the back lamp necessary for the adjustment of the electrodes, and at the beginning of the exposure it switches off the lamp automatically by opening the light diaphragm.

LAPUNK PÉLDÁNYONKÉNT MEGVÁSÁROLHATÓ

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

hírlapboltokban

Színképelemző laboratóriumi segédeszközök

SÁMSONI ZOLTÁN*

Grafit-elektród formázó készülék

Olyan színképelemző laboratóriumokban, ahol nem vezető anyagok vizsgálatával foglalkoznak, a különleges megoldásoktól eltekintve általában háromféle lehetőség kínálkozik a minták gerjesztésére. Az egyik lehetőség az, hogy a minta porát színképileg kellő tisztaságú szénporral összekeverve (esetleg cellonlakkal összeragasztva) a szükséges formára (henger, pasztilla stb.) történő sajtolással alakítjuk ki az elektródot. A másik lehetőség az, hogy a pormintákat különleges formájú szén vagy grafit elektród furatába helyezve ugyancsak speciális alakú ellen-elektróddal szemben gerjesztjük. A harmadik megoldás szerint a vizsgálati mintát oldatba visszük és valamilyen típusú oldatos színképelemzési technikát alkalmazunk. A két utóbbi esetben legtöbbször házilag kell kialakítani a gyári színképtiszta szén-, ill. grafit rudakból a célnak legjobban megfelelő formájú elektródokat. (Egyes cégek az általuk megadott formatípusok szerint kész elektródokat is forgalomba hoznak, de ezek egyrészt drágábbak, másrészt nem minden esetben szerezhető be a kívánt típus, ezért hazai viszonylatban a legáltalánosabb a grafitelektródok házi megmunkálása.)

Azokban a laboratóriumokban, ahol ilyen vizsgálatok folynak, rendszerint nagyobb mennyiségben szükségesek a kívánt formájú elektródok házi előállítása. Erre a célra megfelelő kisméretű ún. órás-esztergapadot, vagy ehhez hasonló egyszerűbb készülékeket alkalmaznak. Ilyen készülékeket néhány szerző már ismertetett [1—4]. De bizonyosan jóval több van használatban, amelyekről azonban nem közöltek leírást.

Ismeretes az, hogy a gerjesztés és ezen keresztül az egész analízis pontossága és reprodukálhatósága szempontjából milyen jelentősége van a jól megválasztott elektród alaknak és az egy vizsgálati sorozaton belüli teljes méretazonosságnak. A grafit-elektródoknak ilyen értelmű kialakítása esztergapadon nem jelent nehézséget, de a precíz méretttartás igénye fokozott figyelmet és kellő gyakorlattal rendelkező személyt igényel, nem szólva arról, hogy nem áll rendelkezésre minden laboratóriumban esztergapad.

Az általunk készített és itt bemutatott elektródformázó készülék kezelését teljesen gyakorlatlan személy percek alatt elsajátíthatja, gondot nem okoz a mérettartás kérdése, mert a formavágó kés csak egyformára vághatja az elektródot, további előnye végül a megmunkálási idő csökkentése. (Egy elektród megmunkálási ideje 15—20 sec.) A berendezéshez készített vágókések segítségével — különleges esetektől eltekintve — a gyakorlatban szóbajöhető valamennyi elektród-forma kialakítható.

* MTA Atommag Kutató Intézet, Debrecen

A készülék tulajdonképpen 3 részből áll:

1. meghajtó motor, a hozzá csatlakozó flexibilis tengellyel (amely utóbbi nem feltétlenül szükséges tartozék);

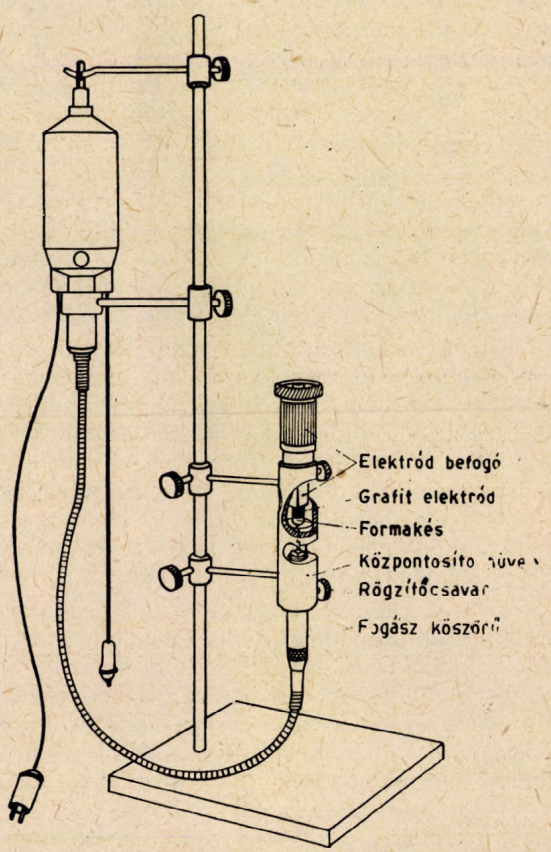
2. vezető hüvely a bele illeszkedő cserélhető vágókéssel;

3. a vezető hüvelybe pontosan illeszkedő elektród befogó patron.

Az 1. ábrán bemutatjuk a készüléket összeszerelt állapotban, működés közben. A 2. ábra az alkalmazott vágókéseket mutatja be, a hozzájuk tartozó elektródokkal együtt.

A szükséges hosszméretre vágott (kb. 20—25 mm) elektródot beleillesztjük a befogó patronba, és a végén levő randalírozott csavarral meghúzva rögzítjük. A motor (flexibilis) tengelyvég csatlakozóját beleillesztjük a vezetőhüvelybe, majd a csatlakozó nyílásába illesztjük a kívánt elektródkést, és rögzítjük benne. A készülék most használatra készen áll. Az elektródot tartalmazó befogópatront ütközésig süllyesztjük a befogóhüvelybe, mire a forgó kés a kívánt formát pillanatokon belül kialakítja.

Az elektródformázó készüléket elektródvágó sablon egészíti ki (3. ábra), melybe egyszerre 5



1. ábra. Grafitelektród-formázó készülék vázlatrajza

db 300 mm hosszúságú elektród helyezhető. A 20 mm-ként létesített bevágásokon egy fémlombfűrész segítségével gyorsan és egyszerűen készíthető egyidejűleg nagyobb mennyiségű teljesen azonos hosszúságú nyers elektród.

Háttérsugárzást korrigáló számlálóléc

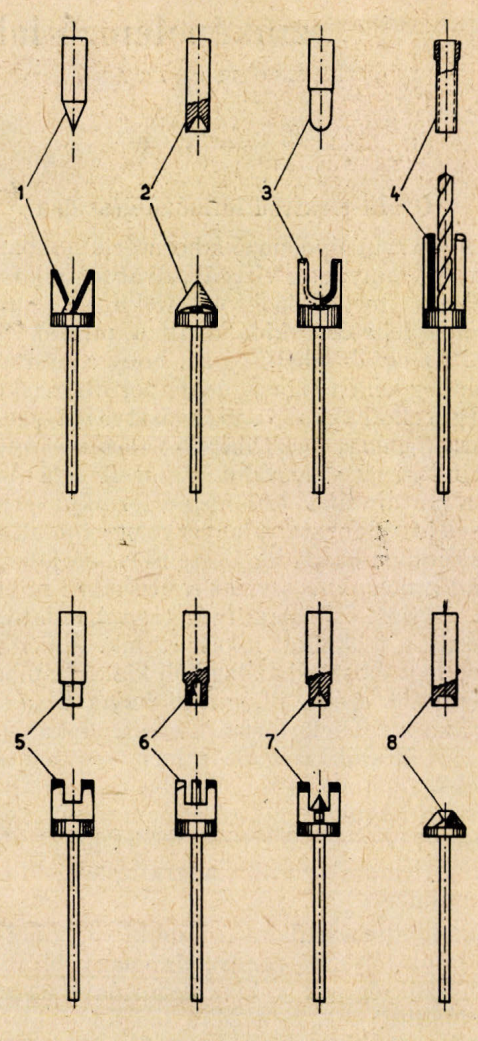
Jól ismert körülmény a színképelemzési gyakorlatban, hogy a fényképező lemezen megjelenő színkép vonalak feketedése tulajdonképpen két, lényegileg egymástól független fényintenzitás hatásából addicionálódik: 1. a tényleges vonalintenzitás + 2. a háttér-sugárzás intenzitása. Ez utóbbi folyamatos háttérsugárzást az izzó fém vagy szénrészecskék okozzák és különböző fogásokkal némileg csökkenthető, de teljesen kiküszöbölni nem lehet. Könnyű belátni, hogy a háttérsugárzásnak ezért annál nagyobb a vonalfeketedésre gyakorolt hatása, minél kisebb a vonal valódi intenzitása. Ennek értelmében a háttérsugárzás hatásának figyelembevétele — mindenekelőtt nyomelemzéseknél — elsőrendű feltétele a pontos és megbízható mennyiségi színképelemzésnek.

A háttérsugárzás okozta feketedési érték (S_h) nem vonható le közvetlenül a mért vonalfeketedési értékből (S_{h+v}), mert egyfelől nem additív mennyiségek — (a fényintenzitás additív, tehát a logaritmusa nem) — másfelől a fotométeren mért értékek a feketedési görbe különböző szakaszaira esnek, továbbá figyelembe kell venni az emulziónak az adott hullámhosszhoz tartozó gamma-értékét is. A háttérsugárzás korrekciójának teljes levezetése *Seith—Ruthardt* könyvében [5] található, e helyen csak lerövidített vázlatát ismertetjük. Első lépésként a mért vonal és a közvetlen mellette mért háttérfeketedés értékeit transzformálni kell, pl. P- vagy l-transzformációval (P_h, ill. l_h és P_{h+v} és l_{h+v}). A gamma-értékkel történő osztás útján nyert megfelelő Y-értékeket kivonjuk egymásból: (Y_{h+v}—Y_h), majd az ehhez az értékhez tartozó Gauss-féle különbségi logaritmus értékét [D= =log x—log (x—1)] kiszámítjuk, ill. kikeressük egy Seidel-féle táblázatban. A kapott D korrekciós értéket levonva az Y_{h+v} értékéből megkapjuk a háttérsugárzás befolyásától mentes Y_v értéket.

Ennek a hosszadalmas számolásnak és más színképelemzési kiértékelő műveleteknek megkönnyítésére is többen készítettek egyszerűbb és bonyolultabb számolópadokat [6—15], melyek közül némelyiknek segítségével nemcsak a háttérsugárzás korrekciója, hanem gyakorlatilag a teljes kiértékelés is elvégezhető. *Török Tibor* elektromos analóg elven működő „Spektrátor"-ja pedig automatizált teljes kiértékelést tesz lehetővé [16].

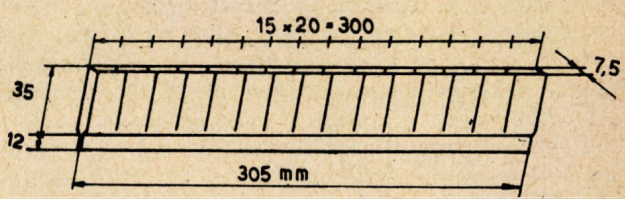
Tekintettel arra, hogy egyenlőre még nem áll rendelkezésre minden színképelemző laboratóriumban ilyen korszerű berendezés, másfelől az előbb említett számolópadok sem terjedtek el széles körben, ezért mi egy rendkívül egyszerű és könnyen elkészíthető számolólécet készítettünk a háttérsugárzás korrekciójának gyors meghatározásához.

A 4. ábrán bemutatott számolóléc lényegileg 3 pontos méretezésű számskálából áll, amelyek közül az alsó, lineáris osztású számskála, a transz-

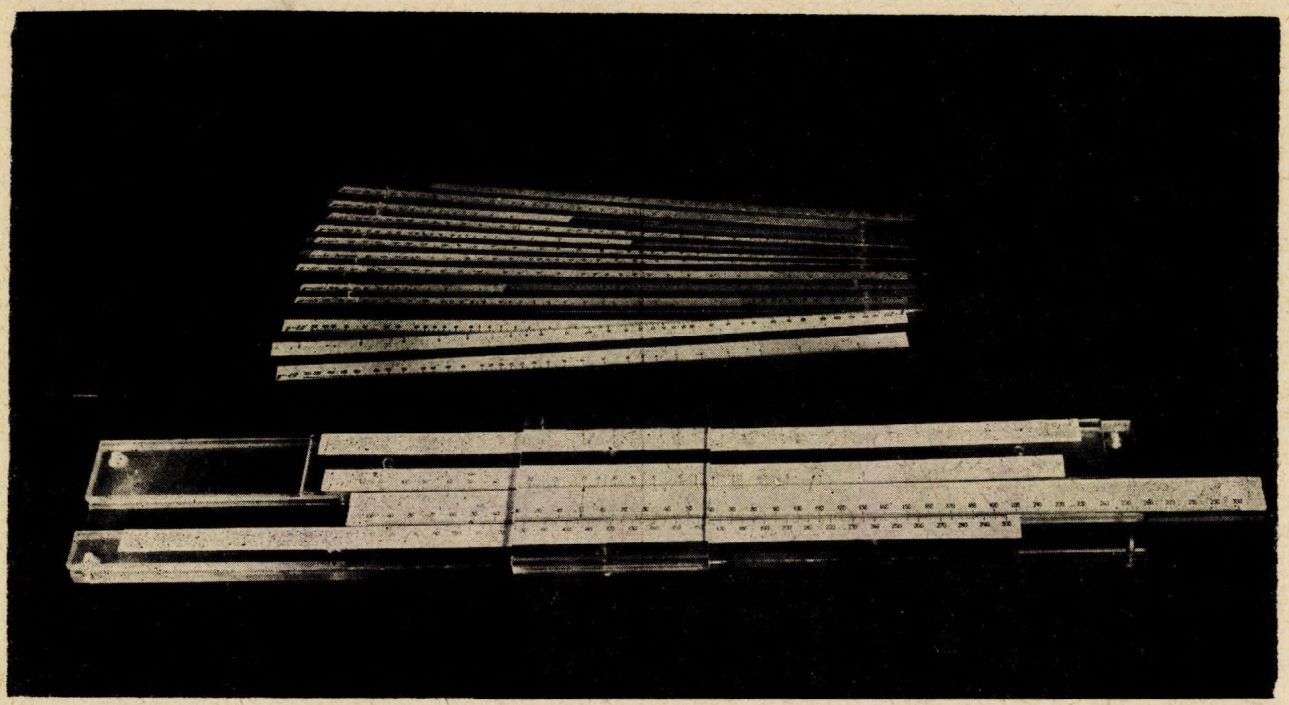


2. ábra. Különböző típusú grafitelektród vágókések és az általuk kialakított elektródformák

formált vonalfeketedés értékek (Y_{h+v}) felvételére szolgál, —100-tól +300-ig, a középső, az előbbivel párhuzamosan elmozdítható ugyancsak lineáris osztású számskála, a transzformált háttérfeketedés (Y_h értékek felvételéhez, végül a felső, precíz illesztésű, cserélhető skála tünteti fel a „D" korrekciós értékeket. Ez utóbbi γ=0,5-től γ=3,0 értékhatárok között 0,1 γ-értékenként cserélhető a mindenkori megfelelő γ-érték szerint. A lécet hajszálvonalas tolóka egészíti ki. A korrekciós értékeket mi P-transzformáció alapján dolgoztuk ki, de természetesen semmi akadálya nincs másféle, pl. l-transzformációval nyert értékek korrekciójához alkalmas számskálák hasonló elv alapján történő elkészítésének. A számolólécet plexiből készítet-



3. ábra. Nyers grafitelektród-daraboló sablon rajza



4. ábra. Háttérsugárzást korrigáló számolóléc és a betétskálalécek fényképe

tük, a középső csúszóléc anyaga pedig textolit (a berágódások elkerülésére). A fototechnikai úton kialakított pontos számskálákat pedig kellő gondossággal ragasztottuk fel a lécekre. A számolóléc hossza 500 mm, teljes szélessége 70 mm. A cserélhető betétlécek hossza 380 mm.

A korrekciós léccel a következő, rendkívül egyszerű módon lehet számolni:

1. mindenek előtt a mérni kívánt vonal hullámhosszának megfelelő gradáció értéket határozzuk meg $\gamma = 0{,}1$ pontossággal. A talált γ-nak megfelelő felső lécet beleillesztjük a helyére.

2. Az alsó számskálára felvesszük a mért vonalfeketedés P transzformált értékét (Y_{h+v}).

3. A vonal közvetlenü közelében mért háttérfeketedés P transzformált értékét (Y_h) felvisszük a középső elmozdítható skálára és ezt pontosan fedésbe hozzuk az alsó számskálán már beállított értékkel.

4. A középső skálán található nyíl megmutatja a felső skálán a D korrekciós értéket, amelyet az Y_{h+v} számértékéből levonunk. Az így kapott adat $Y_v =$ a háttérsugárzás befolyásától mentes vonal log I értéke.

A háttérsugárzás korrekciójának végrehajtása az ismertetett számolóléc segítségével minimális gyakorlattal 10—12 sec-ot vesz igénybe.

A D korrekciós értékek leolvasási pontossága természetesen a γ növekedésével a kisebb ($Y_{h+v} - Y_h$) értékek felé haladva csökken, de a táblázatokkal összehadonlítva soha nem tapasztaltunk $D = 100$ esetében $\pm 2\%$-nál $D = 100$—200 között pedig $\pm 5\%$-nál nagyobb eltéréseket.

IRODALOM

[1] *Myers, A. T.:* Anal. Chem., *23*, 209 (1951).
[2] *Simonsen, S. H.:* Anal. Chem., *24*, 1233 (1952).
[3] *Scott—Fraser:* Spectrochim. Acta, *5*, 422 (1953).
[4] *Macher, F.:* Magy. Fiz. Folyóirat, *4*, 559 (1956).
[5] *Seith—Ruthardt:* Chemische Spektralanalyse. Springer Verlag Berlin—Göttingen—Heidelberg 1958. 73 old.
[6] *Owens, J. S.:* Metals and Alloys, *9*, 15 (1938).
[7] *Kaiser, H.:* Spectrochim. Acta, *4*, 351 (1951).
[8] *Kaiser, H.:* Coll. Intern. Spectrogr. Strassbourg, 1950. 183.
[9] *Masi, O.:* Spectrochim. Acta, *4*, 429 (1952).
[10] *Oplinger, G.:* Anal. Chem., *24*, 807 (1952).
[10] *Oplinger, G.:* Ana. Chem., *24*, 807 (1952).
[11] *Dewey, R. D.:* Applied Spectroscopy, *7*, 87 (1953).
[12] *Kenzie—Palm:* Australian J. Appl. Sci., *6*, 38 (1955).
[13] *Anderson, J. W.:* Appl. Spectroscopy, *10*, 195 (1956).
[14] *Török T.:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *8*, 373 (1956).
[15] *H. Scheller:* Einführung in die Angewandte Spectrochemische Analyse. VEB Verlag Technik Berlin 1958. 133. old.
[16] *Török T.:* Magyar Kémiai Folyóirat, *65*, 482 (1959).

РЕЗЮМЕ

В первой части автором описан простой прибор, при помощи которого быстро и точно могут быть изготовлены более часто использованные электроды. Даются режущие ножи для восьми различных электродов, также шаблон для выреза сырого электрода.

Во второй части автором описана весьма простая счётная линейка для корректирования основного излучения, которая может быть изготовлена в домашних условиях. Линейка внешне очень похожа на логарифмическую линейку и состоит из трёх числовых шкал. Одна из двух линейных шкал фиксирована (для снятия $У_{0+п}$), другая подвижная (для снятия $У_0$). Величины коррекции (D) нанесены на третью шкалу, которая в соответствии с градацией измеряемой линии состоит из 26-и частей от гаммы=0,5—3,0 по шагам 0,1. Эта серия точно припасована и легко меняемая. Быстрое и удобное нахождение результата облегчается подвижкой с точной нарезкой.

SUMMARY

In the first part a simple device is described, by means of which the electrode forms most commonly used in practice can be formed quickly and with a high precision. There are shown turning tools forming eight different electrode forms as well as a cutting tool for raw electrodes.

In the second part a simple, easy-to-make slide rule for the correction of background radiation of spectral lines is described. The slide rule is in his outward appearence similar to the logarithmic slide rules commonly used and consists of three scales. Two scales are linear, one being fixed (Y_{b+1}) and the second is slideable (to mark the Y_b values). The third scale supplying the correction values (D) consists of 26 easily interchangeable, precisely fitted scales corresponding ot the gradation values of the measured line, in steps of $\gamma = 0.1$ between $\gamma = 0.5$—3,0. Easy and quick reading is facilitated by a hairline cursor.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTI-
KUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

EGYESÜLETI HÍREK

A II. Oszcillometriás Szimpóziumot Egyesületünk Alkalmazott Fizikai Kémiai Szakosztálya a Szlovák Kémikus Társasággal együtt augusztus 3—5. között Veszprémben rendezte. A Szimpózium témája az oszcillometria elméleti kérdései közül elsősorban a mérőcellák kérdésének vizsgálata és az oszcillometria gyakorlati alkalmazása volt. A Szimpóziumon résztvevő angol, csehszlovák, japán, olasz, NSZK és NDK-beli, továbbá hazai összesen 50 szakember, igen élénken vitatta meg a felvetett problémákat és hasznosan segítették az oszcillometria területén dolgozókat szakmai munkájuk végzésében.

A III. Dunántúli Analitikai Konferenciát augusztus 10—12. között Szombathelyen rendezték Egyesületünk Dunántúli csoportjai. A Konferencia megnyitásának ünnepélyességét emelte a Dunántúli Analitikai Díj elsőízben történt kiadása, melyet *Dr. Upor Endrének*, pécsi csoportunk titkárának ítéltek oda, az analitika területén elért kiváló munkásságáért. Ezt követően a plenáris előadások hangzottak el: *Szepesváry Pál* tud. oszt. vez. (MÁFKI) egy anyag kémiai összetételének megállapítására, különböző analitikai eljárásokkal kapott eredmények közös sajátságainak matematikai vizsgálatát mutatta be. *Kováts Zoltán* (VVE) a ma már igen nagy számú kémiai szakfolyóiratban megjelent közlemények témák szerinti gyors felkutatásáról, az egyes közlemények beszerzési lehetőségéről adott áttekintést, majd elemezte a hazai irodalomkeresés gyakorlatát és vázolta a fejlődési lehetőségeket. *Kacskovics Miklós* (Megyei Minőségvizsgáló Int. Pécs) a tejipari szakirodalom osztályozó módszerét ismertette, amely más szakterületek irodalmi összeállítására is alkalmas példaként szolgálhat.

Az összefoglaló előadások elhangzása után a részeredményeket tárgyaló 52 előadás következett, két szekcióban. Témakör szerinti csoportosításban számoltak be az előadók a szerves és szervetlen kémiai analitikai, gázkromatográfiás, polarográfiás, fotometriás, potenciometriás és egyéb műszeres analitikai, továbbá növényvédőszer, — toxikológiai és gyógyszeranalitika területén végzett munkájukról.

A Konferenciával egyidejűleg műszerkiállítást rendeztek, melyen hazai gyártmányú műszereket és laboratóriumi eszközöket mutattak be.

Az 1967. évi Vegyészkonferenciát augusztus 24—26. között Pécsett rendezte Egyesületünk. A Konferencia tematikája felölelte a szerves kémia egész területét az alábbi tagozódás szerint: szerves kémia, szerves kémiai technológia, petrolkémia és makromolekuláris kémia. A szerves kémiai szekció tovább tagozódott és szerkezetkutatásról, reakciómechanizmusok vizsgálatáról, természetes anyagok kémiájáról több mint 40 előadás hangzott el. Az előadások sokrétűségét mutatta, hogy 15 kutató intézet, egyetemi tanszék és gyártó üzem kutatói számoltak be legújabb eredményeikről. A humán ACTH szintéziséről elhangzott előadás elméleti intézetek és ipari üzem kutatóinak eredményes kooperációját példázta. Az előadások zöme alapkutatások részeredményeit ismertette, reakciók mechanizmusát vizsgálta, újabb gyógyszerek előállítását célzó, újonnan előállított vegyületek szintézisét mutatta be. Több előadás foglalkozott természetes anyagok térszerkezetének vizsgálatával, a térszerkezeti kutatások legújabb, műszeres módszereivel.

A szerveskémiai technológiai szekcióban kutató intézeti és ipari szakemberek ismertették az alkalmazott kémia területén elért eredményeiket: katalizátorok vizsgálatát, gyártási technológiák tökéletesítését, új szintézisek kidolgozását.

A petrolkémiai tárgykörű előadások viszonylag nagy száma bizonyította, hogy a fejlett vegyiparral rendelkező országokhoz hasonlóan a vegyipari alapanyagok egy részének az előállítása nálunk is mindjobban kőolaj és földgáz bázisra épül. Ebben a témakörben elhangzott előadások zöme a szénhidrogének hőbontásával foglalkozott. Több előadás egyes katalitikus eljárások mechanizmusát, hatékonyabb katalizátorok előállítását tárgyalta. Egy előadásban olyan, többkomponensű rendszerek oxidációjára vonatkozó matematikai leíró egyenleteket ismertettek, melyek segítségével reaktorok méretezhetők.

A Konferencia makromolekuláris szekciójában alapkutatások eredményeit bemutató előadások mellett, nagy súllyal szerepeltek a már hazailag gyártott műanyagok minőségének javítására, gazdaságosabb előállítására vonatkozó kutatások ismertetése, továbbá belföldi szintetikus szálak fényálló színezhetőségére irányuló kísérleti beszámolók. A kiépülőben levő hazai petrolkémiai ipar melléktermékeinek új műanyagok előállítását célzó hasznosítására vonatkozóan is érdekes előadásokat hallottunk.

A Konferencia résztvevői az elhangzott előadások alapján részletes tájékoztatást kaptak a hazánkban folyó szerveskémiai kutató munkákról.

Hegyaljai Kiss Géza

KÖNYVISMERTETÉS

Dr. Lengyel Tamás—Jász Árpád: **Izotóplaboratóriumi zsebkönyv.** (Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1966; 567 old.)

A hazai atommag-tudományok örvendetes gyarapodását jelképezi ez a kiadvány, melyet szinte már csak némileg túlzott szerénységgel nevezhetünk „zsebkönyv"-nek: külalakra, terjedelemre és lényeges mondanivalóinak gazdagságára nézve talán inkább a „kézikönyv" elnevezés illetné meg. Nem is csoda, hiszen mindjárt a „Bevezetés"ben azt olvassuk, hogy a szerzők „... az általánosságra és teljességre való törekvés igényével..." határozták el a könyv megírását; a könyv lapozgatásakor pedig csakhamar meggyőződhetünk arról, hogy együtt van itt — okszerű és áttekinthető rendszerezésben — mindaz a lényegbevágó ismeret-anyag és adathalmaz, melyre a szokványos radioaktív izotóplaboratóriumok dolgozóinak a mindennapi munkájukban szükségük van.

Jóllehet az ilyen jellegű — túlnyomórészben táblázatos összeállításokat és grafikonokat tartalmazó — írásműveknél az ismeret-közlés logikai sorrendje a legtöbbször lényegtelennek tűnik, mégis egy s más vonatkozásban jellemző lehet az írásmű *tagolódása* is arra a módszerre, ahogyan a szerzők az olvasó szakmai tájékozódását előmozdítani igyekeznek. *Lengyel Tamás* és *Jász Árpád* műve a következőképpen tagolódik hat fejezetre.

Az *első fejezet* az izotópos számításokban leginkább szükséges matematikai táblázatokat és fizikai adatokat, valamint kémiai jellemzőket tartalmazza, a második fejezetben pedig az ez idő szerint ismeretes nuklidok fontosabb adatai vannak – jóláttekinthető módon – összeállítva. (Hiányoltuk azonban ebben az összeállításban a stabilis nuklidok pontos atomsúlyértékeit, melyekre ugyancsak szükség van, főleg a magenergetikai számításokban.) A kémiai elemek karakterisztikus röntgensugár-energiaértékeinek táblázata következik ezután, majd pedig a radioaktív nuklidok csoportosítása a sugárzási energia és bomlási félidő értékek szerint. „Radioaktív izotópok keletkezése és bomlása" címet viseli a *harmadik fejezet*. Ennek jórésze elméleti magyarázatokból, illetve az izotóp-termelés szempontjából jelentős atommag-reakciókinetikai számítások menetének illusztrálásából áll, rövid utalással a radioaktív bomlási módokra és a radioaktív bomlásnál jelentkező sugárzásfajtákra és lehetséges magreakció-típusokra. Logikusan csatlakoznak e fejtegetésekhez a 26—29. táblázatok, melyek a fontosabb magreakciók hatáskeresztmetszet-értékeit foglalják össze, a célnuklidok rendszámának és tömegszámának sorrendjében. Ugyancsak szükségszerűek a *negyedik fejezetben* található elméleti magyarázatok és fogalmi rávilágítások is, amelyek az atommagsugárzások méréséből származó adatok értékelésének módjára utalnak. Az *ötödik fejezet*ben a sugárdozimetria és a sugárzás elleni védelem gyakorlatában szükséges alapfogalmakkal és számítási módokkal ismerkedik az olvasó, míg a „Függelék" című fejezet magreakciókinetikai számítási példákat és a műhöz csatolt (színes) precíziós nomogramm különféle alkalmazásaihoz szükséges magyarázatokat tartalmazza.

Az írásmű ilyetén felépítése messzemenően a szintetikus didaktikai elv előtérbe helyezésére utal, ami egyebek közt annyit is jelent, hogy a szerzők feltételeznek bizonyos atomelméleti ismereteket, és azt is magától értetődőnek veszik, hogy ezeknek az elemi atomelméleti ismereteknek birtokában az olvasó jórészben saját maga lesz képes kialakítani a magfolyamatokkal kapcsolatos szemléletét. Úgy véljük, hogy a hazai atommagkutatások jelenlegi állapotában lényegileg már egyetérthetünk a szerzőknek ilyen értelmű álláspontjával. Mindamellett úgy érezzük, hogy a mű egyes részeinek (pl. az egyébként igen nagy gonddal összeállított harmadik fejezet egyik-másik részletének) olvasása, illetve az olvasott anyag megértéséhez szükséges elvi láncolatok önálló kifejtése az olvasók egy részénél bizonyos nehézségeket támaszthat. Azzal sem tudunk (didaktikai szempontból) egyetérteni, hogy némely, nem egész általánosságban ismert fogalmat a szerzők csak úgy „futtában" bevetnek és a szöveg távolabb következő passzusaiban magyaráznak meg. Íme néhány kiragadott példa. A 373. oldalon említik a rezonanciahatást, de csak a következő oldalon magyarázzák meg. A 338. oldalon (141. képletben) alkalmazzák az y_F szimbólumot, ami az olvasót zavarja: e szimbólum ugyancsak később nyer magyarázatot. Az abszorpciós hatáskeresztmetszet értékeit (termikus neutronokra vonatkozóan) már a 8. táblázat (az első fejezetben) tartalmazza, de a fogalom kifejtésére csak a harmadik fejezetben kerül sor, és nem utalnak arra sem, hogy a definíció később következik. (Egyébként zavarja az olvasót az is, hogy a mikroszkopikus hatáskeresztmetszetet a szerzők ugyanazzal a szimbólummal jelölik, mint — jóval alább — a mérések standard szórását.)

Nagyon értékesnek tartjuk a negyedik fejezetet; kár, hogy nincs *mindegyik* nomogramhoz útbaigazító, konkrét, gyakorlati példa. Ugyancsak igen értékes a 14. táblázat is, ám azért nem ártott volna megjegyezni, hogy a táblázat korántsem teljes. Hadd érzékeltessük egyetlen példával ez utóbbi észrevételünk jogosultságát.

A 0,6—0,7 MeV energia-tartományban az alábbi nuklidoknak is van jól kimutatható γ-sugárösszetevője, amely nuklidok pedig nincsenek feltüntetve a táblázatnak ebben a részletében: ^{51}Ti; ^{42}Sc, ^{61}Cu, ^{151}Pm; ^{91}Sr; ^{43}K, ^{72}Ge; ^{72}As, ^{76}As, ^{182}W; ^{126}J, ^{131}J, ^{135}Xe; ^{74}As, ^{103}Ru, ^{203}Pb; ^{127}Te; ^{98}Te, ^{137}Cs, ^{192}Ir. Hasonló hiányosságokat sorolhatnánk fel a többi γ-energiatartományokra vonatkozóan is. Mindjárt hozzá kell azonban tennünk, hogy a leglényegesebb energiaértékekhez tartozó nuklidok valóban megtalálhatók a táblázatban; a hiánytalan rendszerezéshez pedig (a γ-energiaértékek vonatkozásában) ma már külön monográfiák szükségesek.

Egészben véve a szerzők sikeresen oldották meg a maguk elé tűzött feladatot, és gondosan szerkesztett könyvük minden bizonnyal jó szolgálatot tesz majd a hazai atommagkutatások előbbrevitelében.

Imre Lajos

Dr. Lengyel Béla—Dr. Csákvári Béla: **Általános és szervetlen kémiai praktikum II.** Tankönyvkiadó Budapest 1967.

A könyv első kiadása 1961-ben jelent meg ugyancsak a Tankönyvkiadó gondozásában. Az új kiadás a lehetőségekhez mérten lényegesen kibővített formában, szép kivitelben jelent meg. A bővítés mértékét mutatják a könyv számszerű adatai is. A könyv terjedelme az első kiadáshoz képest 95 oldallal, 70 új ábrával és 15 új táblázattal bővült. Ezen túlmenően a szerzők részben átdolgozták az első kiadást, részben kibővítették, illetve új fejezeteket állítottak be. A bővítés során olyan metodikák kerültek ismertetésre, mint a félmikró- és mikropreparatív-módszerek, ioncserélők alkalmazása. Az utóbbi évtizedben jelentős preparatív munkamódszerré vált gázkromatográfia és molekuláris szűrők használatát, külön fejezetben ismertetik a szerzők. Lényegesen bővítették az új műanyagok alkalmazási lehetőségeinek leírását, valamint új fejezetben ismertetik a termisztorok alkalmazását.

A részletes rész — a fémorganikus vegyületek teljesen átdolgozott fejezetén kívül — több mint 50 újabb preparátum előállításával, leírásával bővült.

A fémorganikus vegyületek egyre növekvő jelentősége miatt külön, alaposan részletezett fejezetben kerültek tárgyalásra. Mintegy 30 preparátum előállítását ismertetik a szerzők, kiegészítve a vegyületek tulajdonságaival, valamint elméleti vonatkozásaival is.

A Praktikum II. célkitűzése kettős. Egyrészt segítséget nyújt a felső éves egyetemi hallgatóknak a szervetlen és preparatív kémia magasabbszintű elsajátításában, másrészt jól tudják alkalmazni olyan szakemberek, akik

az élet különböző területein kerülnek szervetlen kémiai preparatív problémák elé.

Különösen hasznos a könyv „Általános rész"-e. Ez a rész hiányt pótol a magyar szakirodalomban, mert nem volt olyan korszerű mű, amely rendszeresen összefoglalta volna magasabb szinten a szervetlen kémiai munkához nélkülözhetetlen alapismereteket, szerkezeti anyagokat, berendezéseket és azok használatát. E részben külön fejezetekben kerülnek tárgyalásra: a laboratóriumi munkában használatos szerkezeti anyagok, alacsony hőmérséklet előállítása, magas hőmérséklet előállítása, hőmérsékletmérés és hőszabályozás, vákuumtechnika, munka nyomás alatt, az anyagok tisztítása, gázok, oldószerek, elektrolízis alkalmazása preparatív célokra, valamint a félmikro és mikropreparatív munkamódszerek.

A „Részletes rész" — a szerzők által is kipróbált — preparátumok előállítását és azok legfontosabb fizikai tulajdonságait tartalmazza. A nagyszámú, különböző típusú preparátum leírásán túlmenően, ami önmagában is egy praktikum célja, az is vezérelte a szerzőket, hogy az egyetemi előadások egyre kevesebb tárgy ismeret-anyaga mellett, jó segédeszköz álljon az egyetemi hallgatók rendelkezésére.

Összefoglalva: a Praktikum II., a Praktikum I. folytatásaként magasabb szinten korszerűen tárgyalja a szervetlen preparatív kémia általános és speciális problémáit. A könyvet hasznosan tudják alkalmazni mind az ipari, mind a kutatással foglalkozók, valamint nagy segítséget nyújt az egyetemi oktatásban is.

Liptay György

MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

A francia olajipar helyzete

A francia olajipar jelenlegi helyzetének és jövőjének tanulmányozása különös érdeklődésre tarthat számot, miután Franciaország rendelkezik a kapitalista államok közül a legjobban szervezett és a legnagyobb állami tulajdonban levő olajiparral, mely országon kívüli befektetéseivel uralja és szabályozza az egész Frankövezet olajiparát, sőt hatása azon túl is mindjobban érvényesül.

A francia olajipar hátterét kétségkívül a Szahara olajmezői alkotják, bár Franciaország 1965. évi ásványolaj ellátása igen sok forrásból táplálkozott. Az 1965. évben Franciaországban feldolgozott nyersolaj származását az alábbi táblázat mutatja:

Anyaország	2,9 millió t	
Szahara	17,5 millió t	
Gabon	1,0 millió t	
Francia Kongó	0,1 millió t	
Frank övezet	21,5 millió t	21,5 millió t
Irak	6,6 millió t	
Kuwait	8,9 millió t	
Szaud Arábia	1,9 millió t	
Egyéb Közép-Kelet	12,7 millió t	
Közép-Kelet	30,1 millió t	30,1 millió t
Dél-Amerika	2,6 millió t	
Nigéria	0,6 millió t	
Szovjetunió	0,8 millió t	
Líbia	5,7 millió t	
Egyéb	9,7 millió t	9,7 millió t
Feldolgozott ásványolaj összesen		61,3 millió t

Az import növekedése szükségessé tette a francia tartályhajópark felújítását is. Ez 1964. év végén 1,8, 1965. év végén 3,4 millió bruttó regiszter t volt, míg építés alatt áll 10 egység összesen 1,3 millió t vízkiszorítással.

Az üzemben levő 18 olajfinomító 1965-ben több, mint 61 millió t nyersolajat dolgozott fel, 15,2 %-kal többet, mint 1964. évben. 1966. év folyamán részben új finomítók létesítésével, részben a meglevők bővítésével és rekonstrukciójával a feldolgozó kapacitást 70 millió t-ra növelik. Az 1965 decemberében üzemben levő 18 finomító közül 5 finomító 1962 után épült, ezek együttes kapacitása 26 millió t ásványolaj.

Az olajipar jelentőségét mutatja az alábbi táblázat, ahol millió t kőszénegyenértékben tüntettük fel a franciaországi primér energiahordozó fogyasztás mértékét (az 1970-es év adatai becsült értékek)

	1960	1965	1970
Szén	70	68	64
Vízienergia	17	18	21
Ásványolaj	32	63	86
Földgáz	5	9	15
Atomenergia	—	—	4
Összesen	124	158	190

Mint a táblázatból látható, 1970-re az ásványolaj lesz a legnagyobb jelentőségű energiahordozó Franciaországban, egymaga a teljes energiaigény 45 %-át képviselve.

Az olajipar fentiek szerinti fejlesztése hatalmas beruházási összeget emészt fel. A negyedik népgazdasági terv időszakában — 1960—1965 közt — 7,4 milliárd új F-ot ruháztak be az olajiparba (beleértve a petrolkémiai és földgázipart is) az ötödik, 1966—1970 közti tervidőszakra mintegy 10 milliárd F-ot terveznek beruházni. A finomítóiparba az előző tervidőszak alatt beruházott értékkel azonos tőkét kívánnak befektetni — amiből a feldolgozó kapacitás 90—100 millió t-ra növelhető — így a többlet 2,6 milliárd F a tárolás, elosztás és szállítás fejlesztésére jut, elsősorban a tartályhajópark és az olajtávvezeték rendszer bővítésére. Petróleum *29* 188 (1966)

Putnoky János

Aromás szénhidrogének termelése az Egyesült Államokban

Az Egyesült Államokban az 1965. és 1964. évben az alábbi mennyiségben állítottak elő aromás szénhidrogéneket ásványolajból (ezer t-ban):

	1965.	1964.
Benzol	2316	2007
Toluol	1707	1513
Xilolok	1404	1330
Stirol	1072	959
Ciklohexan	678	510
Fenol	438	396
Naftalin	131	117

Erdől und Kohle *19* 772 (1966)

Különleges olajfinomító épül Kuwaitban

Különleges technológiával üzemelő olajfinomító építését kezdte meg az állami olajipari vállalat. Az évi 4,75 millió t ásványolaj feldolgozására képes finomító teljes energiaszükségletét eddig lefáklyázott földgázzal fedezik. A desztilláción kívül 1,2 millió t nehézolaj-hidrogénező berendezés, 0,7 millió t-nás Dieselolaj-kéntelenítő és 0,75 millió t kapacitású, nagy oktánszámú benzint előállító plattforming üzem épül. A két előbbi üzem hidrogénszükségletét, a plattforming üzem által előállított mellett, vízgőzös földgázbontó üzem szolgáltatja. Az egész olajfinomító összesen napi kb. 6 millió m^3 földgázt fogyaszt. Az üzem beruházási költsége kereken 100 millió $ és 1967. év közepén indul.
Erdől und Kohle *19* 861 (1966).

Putnoky János

Földgáz tárolás mélyhűtött állapotban

A délkelet angliai Canvey Island-en van az Algériából érkező mélyhűtött, cseppfolyós földgáz fogadóállomása. A földgázt itt ez ideig föld feletti állóhengeres tartályokban, cseppfolyós állapotban tárolják. A tartályok tárolókapacitása összesen 22 000 t.

Most négy újabb tároló építését kezdték meg, melyek földalatti tartályok lesznek, egyenként 21 000 t tárolókapacitással. A tárolókat az ismert amerikai eljárás szerint építik, amely szerint az állóhengeres tartály palástját hűtőszondákkal mélyhűtik, majd az így megfagyasztott hengerpalástón belüli földet kiemelik. A hengeres üreget ezután gáztömör, hőszigetelt fedéllel látják el, majd —160°C-os cseppfolyós földgázzal megtöltik. A hideg folyadék hatására a talajban levő talajvíz megfagy és ez alkotja a tulajdonképpeni földalatti tartály folyadék- és gáztömör alaplapját és oldalpalástját.

A 4 db tároló egyenként 1 millió fontba kerül, méretük: 40 m mély és ugyancsak 40 m az átmérőjük. Az első kettő 1967. év őszére elkészül és lehetővé teszi a jelenleginél nagyobb mennyiségű cseppfolyós földgáz importját.

Petróleum *29* 110 (1966)

Putnoky János

A Lapkiadó Vállalat hirdetéseket vesz fel az alábbi díjszabás szerint:

Egész oldalas hirdetés ára . . . . . 1440,— Ft
Féloldalas hirdetés ára . . . . . 720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára . . . . . 360,— „

HIRDESSEN

A MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

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

A befizetéseket az MNB 46 csekkszámlára kérjük

A IX. Szilikátipari Konferencia előkészítése

A Szilikátipari Tudományos Egyesület f. évi november hó 21—25. között rendezi meg a IX. Szilikátipari Konferenciát. A Konferencia kétévenként kerül megrendezésre és ismerteti az újabb kutatási eredményeket, tapasztalatokat, a bevezetett új eljárásokat neves bel- és külföldi szakemberek tolmácsolásában. A most megrendezésre kerülő Konferencián 75 előadás ad számot az iparág fejlődésének új eredményeiről. Ezekhez kapcsolódnak 5 perces korreferátumok, amelyeket az előadások elnökénél előzetesen kell bejelenteni.

Jelentkezni a Konferenciára a Szilikátipari Tudományos Egyesület Titkárságánál, Technika Háza (Budapest V., Szabadság tér 17.) alatt lehet. Részvételi díj nem egyesületi tagoknak 200,— Ft. Ezen összeg befizetésére csekket küld a jelentkezés beérkezte után az Egyesület.

Jelentkezési határidő: 1967. október hó 20.

Kémiai vonatkozású témakörök és az azokban bejelentett előadások a következők:

Dr. Korach Mór: Az alagutkemencék egy hőtechnikai effektusáról

N. A. Toropov (Szovjetunió): A szilikátos rendszerek kutatásának alapjai

Dr. Talabér József: CaO molekulák diffúziója ásványi anyagokban

A témához kapcsolódó előadások:

Butt—Timasev—Kausanszkij (Szovjetunió): Trikalciumszilikát szilárd oldatai és hatásuk a hidratációs aktivitásra

Dr. Pampuch Roman (Lengyelország): A szemcsenagyság hatása rétegszerkezetű szilikátok és hidroxidok hőokozta bomlási mechanizmusára

Bojkova A. I. (Szovjetunió): Trikalcium-szilikát szilárd oldatainak rendezett és rendezetlen szerkezete

Rumjancev—Kozlov: CdO és CuO adalék szerepe a cementklinker képződésére és tulajdonságaira (Szovjetunió)

Dr. Ristic M. M.—Dr. Delic D.—Gasic M.—Boskovic S. (Jugoszlávia): Krisztobalit kovagélből való képződésének kinetikája

November 22.

Dr. R. W. Nurse: Szilárd anyagok felületi energiája, adhéziója és kohéziója (Anglia)

A témához kapcsolódó előadások

Dr. Adonyi—Gyarmathy—Dr. Kilián—Dr. Székely: Trikalciumaluminát és trikalciumaluminátgipsz keverék hidratációs folyamatának termogravimetrikus vizsgálata

Taylor, J. E. (Anglia): Néhány kalciumszilikát képződéshője

Dr. Schrader Richard—Kneschke Götz (DDR): Magnéziumoxid mechanikus aktíválása a szinterelésnél

November 24.

C-SZEKCIÓ (ÜVEG)

Téma: **Kismennyiségű alkotók hatása az üvegek tulajdonságaira**

Dr. Lőcsei: Mikroeutektikumok hatása üvegek transzformációs folyamatainak alakulására

Korelova (Szovjetunió): P_2O_5 adalékok hatása litiumszilikát üvegek kristályosodási képességére és a kristályosítás útján előállított termékek szerkezetére és mechanikai tulajdonságaira

Dubrova Sz. K.—Snüpikov A. D. (Szovjetunió): Kismennyiségű lantánoxid hatása NaZr-szilikát üvegek tulajdonságaira

Mazurin O. V.—Dgebuadze T. P.—Roskova G. P.—Totes A. S. (Szovjetunió): Al_2O_3 hatása kis alkáli-tartalmú $R_2O—B_2O_3—SiO_2$ üvegek elektromos tulajdonságaira és viszkozitására

Williamson J.—Rogers P. S. (Anglia): Nukleáció és kristályosodás vasoxidot tartalmazó üvegekben

Marinov M.—Radenkova-Janeva M.: Metastabilis szételegyedés a $LiO_2 . SiO_2—LiO_2 . Al_2O_3—4SiO_2$ rendszerben

Dr. Blankenburg H. J. (NDK): Kvarchomok szinterelése és olvasztása és kismérvű szennyeződések befolyása e folyamatra

Gutzow—Toschew—Marinov—Popov (Bulgária): Modellüvegben nemesfémek segítségével megindított kristályosodási folyamatban a kristály-csíraképződés és a kristálynövekedés mechanizmusa

Wilwerger: Kismennyiségű alkotók hatása az üvegek transzformációs tartományára

E-SZEKCIÓ (FINOMKERÁMIA)

Téma: **Adalékanyagok és szennyezések hatása az elektronika kerámiai anyagaira**

Dr. Schwarz F. (NDK): Ba-Porcelán

Momcilovic—Cerovic—Kiss: A iO—ZnO—Fe_2O_3 rendszer szinterelési folyamatának és reakciótermékeinek egyes jellemzői (Jugoszlávia)

Zombori Etelka: Ni—Mn spinellek termikus tulajdonságainak vizsgálata

Schwarzbach J. (CSSR): Két elemmel heterovalens módon helyettesített félvezető kerámiai báriumtitanát

Szimeonov K.—Dimitrov J. (Bulgária): Félvezető bárium-titanát-kerámia előállítása

Gesemann, H. J. (NDK): A különböző alapanyagok és szennyeződéseik befolyása az ólom-titanátcirkonát-kerámiák tulajdonságaira

Pataki Emil: A kerámiai dielektrikumok dielektromos állandója hőmérséklet-együtthatójának módosítása adalékanyagokkal, illetve az alapanyagok szennyezéseivel

F-SZEKCIÓ (FINOMKERÁMIA)

Téma: **Granulometriai szerepe a finomkerámiai iparban (különös tekintettel a porcelánra)**

Dr. Winogradow L.—Kleinrok D.—Karp M. (Lengyelország): Nagy alumíniumoxidtartalmú porcelánok tulajdonságaira az alumíniumoxid zúzásfinomsági fok módosítása által gyakorolt hatás

Hovorka O.—Procházka, S. (CSSR): Kis zsugorodású, nagy alumínium-oxid tartalmú kerámiai anyagok

Radkova (Bulgária): A porceláncserép mikro-szövetszerkezete és tulajdonságai: fehérsége és áttetszősége közötti összefüggés vizsgálata

Kiss Lajos: Finomkerámiai nyersanyagok dúsítása, azok ásványtani, fizikai és fizikai-kémiai vizsgálata

Henzek L.—Vlachovsky O. (CSSR): Földpát helyettesítése a porcelánmasszában vulkánikus üveggel

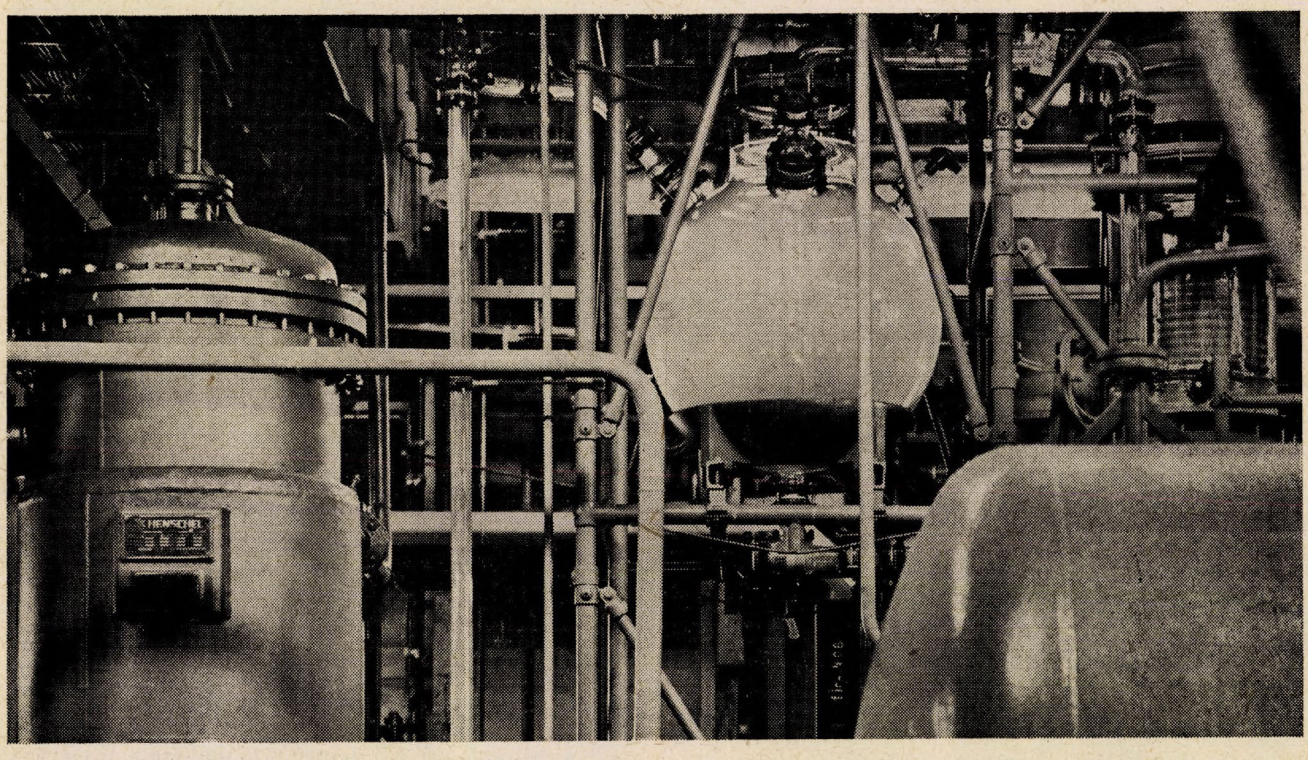
Fátor J. (CSSR): Az α-timföld és a kvarc szemszerkezetének hatása a nagyfeszültségű porcelán tulajdonságaira

Dr. Winogradow L.—Kuros T.—Kordek M. (Lengyelország): A nyersanyag granulálásának hatása a porcelán tulajdonságaira

Kacsalova L.: A porcelánmasszák optimális szemcseösszetételének meghatározásáról

Ludas Mihály: A kvarc, ill. alumíniumoxid szemcsefinomságának és szemcseméreteloszlásának szerepe a műszaki porcelán mechanikai szilárdságára

Komplett vegyipari berendezések a Henschel-cégtől



A Rajnai Acélművek érdekeltségei vegyipari és műanyagfeldolgozó gépeik tervezését és szállítását a mi vállalatunknál összpontosítják.

Henschel tervezi és szállítja a berendezéseket a vegyipar részére, főleg olyan berendezéseket, amelyekkel vegyi alapanyagokat, többek között növényvédő- és rovarirtószereket, polibutadiénokat állítanak elő, továbbá szintétikus műszálak és viszkóz előállítására és feldolgozására szolgáló gépeket és berendezéseket.

Használja fel saját előnyére az egyik legjelentősebb nyugatnémet nagyvállalat, a Rajnai Acélművek, nagy teljesítményeit.

Gyártási programunk: egyedi gépek és berendezések a műanyagipar és vegyipar részére, teherautók, mozdonyok, Diesel-motorok, gőzkazánok, szerszámgépek, alkatrészek, nehézgépek, reaktoralkatrészek, tengelyek és meghajtások.

Részletes tájékoztatást nyújt:

Rheinstahl Henschel AG, 35 Kassel, Postfach 786

HENSCHEL **Rheinstahl Henschel AG**

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

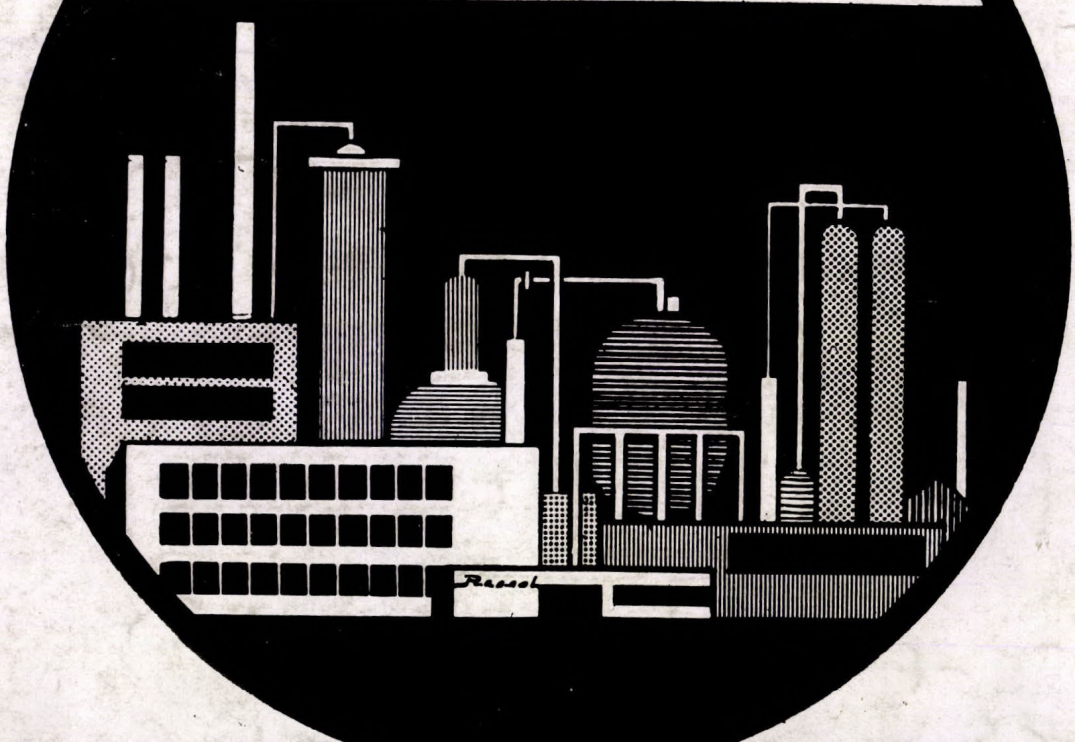
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

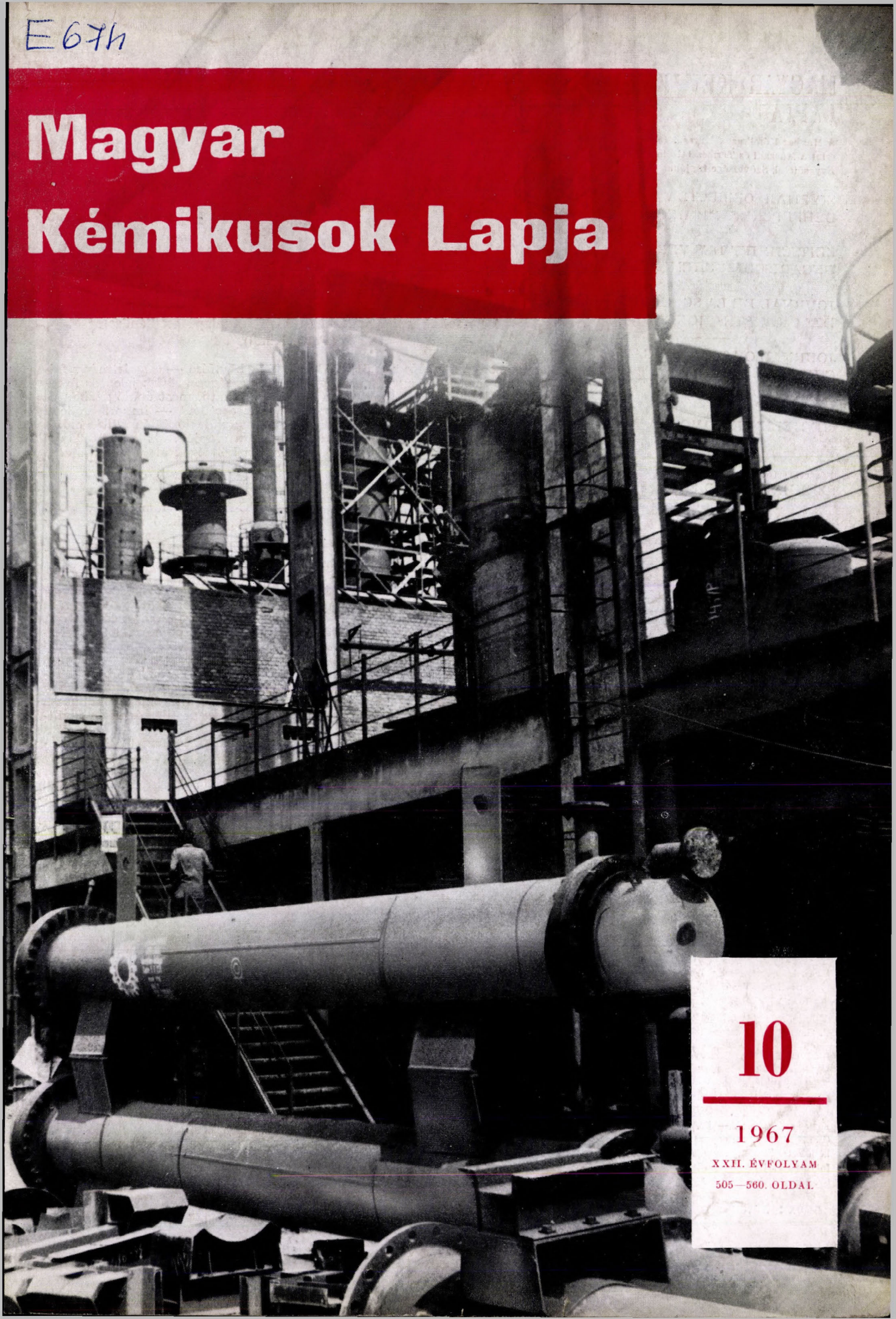
„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E 67h

Magyar Kémikusok Lapja



10

1967

XXII. ÉVFOLYAM

505—560. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest, V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest, VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
közületi: 61 066, vagy átutalás a MNB 08 folyószámlájára
67. 10. - 5308 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25.541

XXII. ÉVFOLYAM 10. SZÁM 1967. OKTÓBER



Címképünk:

A Borsodi Vegyi Kombinát épülő földgázalapú acetilénüzeme
(Fotó: Kindl)

A Borsodi Vegyi Kombinát PVC-gyárának bővítése — a gyártmány fejlesztése mellett — együtt jár a gyártás gazdaságosságának jelentős fokozásával is. Ezt a célt szolgálja a címlapon látható, most épülő gázbontóüzem, amely a PVC egyik alapanyagát, az acetilént — import eredetű karbid helyett — hazai földgázból, parciális oxidáció útján állítja elő, a MONTECATINI-FAUSER olasz szabadalom alapján. Ez a technológiai eljárás előnyöket biztosít, mind a termelési költségek alakulása, mind a bontott gáz továbbfelhasználása szempontjából.
Az új üzemben alkalmazandó MONTECATINI-féle parciális oxidációs eljárás lényege a következő:
Az oxigén, ill. földgáz, szűrés, 600—620°C-ra való előmelegítés, majd újabb szűrés után a reaktorba kerül, ahol lángreakció során mintegy 7—8 tf.% acetilént tartalmazó bontott gáz keletkezik, amelynek nyomása 3,5 ata, hőmérséklete 125—130°C. A bontott gázban levő korom és kátrányjellegű anyagok, ill. naftalin kimosását gázolajjal végzik.
Hőértékesítés után a gázt 25 ata-ra komprimálják és ezen a nyomáson távolítják el a CO_2-ot és a magasabb acetilénhomológokat (diacetilén, vinilacetilén) ammóniával, ill. metanollal. A bontott gázból 25 ata nyomáson és —35— (—40°C) hőmérsékleten metanollal abszorbeálják az acetilént. A metanolban oldott acetilént nyomáscsökkentéssel és hőmérséklet-növeléssel szabadítják fel. Az így felszabadult acetilén aktívszenes szűrőkön áthaladva 99,5%-os tisztaságú, amely megfelel a PVC-gyártás kívánalmainak.
A metanolos abszorpciónál visszamaradó ún. „PO-véggáz" utóbontás révén ammónia-, ill. metanolszintézisre egyaránt hasznosítható.
Az üzem felépítése olyan lesz, hogy kisebb átalakításokkal alkalmassá tehető ún. vegyes eljárásra is, azaz benzinpirolízises acetilén és etilén együttes előállítására.
Jelentős előnye az eljárásnak, hogy a reakció során keletkezett 125—130°C-os vízgőzzel telített bontott gáz hőtartalma fedezi az egész acetilénkinyerés hideg- és melegenergia szükségletét.
Az üzem tervezett kapacitása 50 t/nap acetilén és 400 000 Nm^3/nap, továbbfeldolgozásra alkalmas „PO-véggáz".
A termelt acetilénmennyiség nemcsak a 30 000 t/év kapacitású PVC üzem igényeit elégíti ki, hanem a dissousgáz-töltő üzem eddigi karbidalapú acetilénszükségletét is.
Az üzem generáltervezője a csehszlovák CHEMOPROJEKT, a gépi berendezések nagy részét szintén Csehszlovákiából szállítják, de rajtuk kívül még több, mint 20 külföldi cég vesz részt az üzem berendezéseinek gyártásában, szállításában.
Hazánkban ez lesz az első ilyen technológiai eljárással működő földgázbontó üzem, amelynek sikeres üzembehelyezése nemcsak a Borsodi Vegyi Kombinát eredményeit fogja növelni, hanem jelentős eseménye lesz hazai földgázkincsünk kémiai hasznosításának is.

Jelen korróziós célszámunk szerkesztéséhez *Bácskai Gyula* (Nehézvegyipari Kutató Intézet) nyújtott értékes segítséget.

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS SZOLGÁLAT 1883

TARTALOM

Bácskai Gyula—Sárvári László: Radioaktív izotópok felhasználása a korróziós vizsgálatokban .. 505
Lichtenbergné Bajza Edit—Katona Emil: Alumínium és ötvözetei korrózióállóságának vizsgálata különböző vegyipari üzemekben .. 508
Csokán Pál: Keménykrómozott öntöttvas és AlSi-ötvözetek bevonatának korrózióállósága .. 514
Kovács József: Vegyipari atmoszférán alkalmazott festékbevonatok tanulságai .. 520
Kiss Béla: Műanyagok feszültségkorrózió .. 524
Krivián Lajos: A katódos védelem elvi alapjairól .. 530
Bácskai Gyula: Vegyipari atmoszféra szennyeződése és hatása a szerkezeti anyagok korróziójára .. 534
Selyem János—Bene Tibor: Alkalmazható-e az anódos védelem a vegyiparban? .. 540
Poczók Imre: Korróziós vizsgálatok ammóniával szennyezett víz—gőzrendszerekben .. 545
Pfliegel Tódor: Technológiai kísérletek tervezése és értékelése a matematikai szóráselemzés segítségével, II. .. 551

СОДЕРЖАНИЕ

Д. Бачкаи—Л. Шарвари : Применение радиоактивных изотопов в коррозионных испытаниях ... 505
Э. Лихтенбергер-Байза—Э. Катона : Исследование коррозиестойкости алюминия и его сплавов на различных химических заводах ... 508
П. Чокан : Коррозиестойкость покрытий закаленного хромированием чугуна и сплавов AlSi ... 514
Й. Ковач : Опыты по применению красочных покрытий в условиях химической промышленности ... 520
Б. Киш : Коррозия пластмасс под напряжением ... 524
Л. Кривиян : О принципиальных основах катодной защиты ... 530
Д. Бачкаи : Загрязнение атмосферы химической промышленности и его влияние на коррозию конструкционных материалов ... 534
Я. Шейем—Т. Бене : Можно-ли применять анодную защиту в химической промышленности? ... 540
И. Поцок : Исследования коррозии в водяно-паровых системах, загрязненных аммиаком ... 545
Т. Пфлигель : Расчет и оценка технологических испытаний с помощью математического анализа вариаций, часть II. ... 551

CONTENTS

G. Bácskai—L. Sárvári: Application of Radioactive Isotopes to Corrosion Studies 505
E. Lichtenberger—Bajza—E. Katona: Investigation of the Corrosion Resistance of Aluminium and its Alloys in Various Chemical Plants ... 508
P. Csokán: Corrosion Resistance of Hard-chromium Coatings on Cast Iron and AlSi-alloys ... 514
J. Kovács: Some Experiences in Connection with Paint Coatings Used in the Atmosphere of Chemical Plants ... 520
B. Kiss: Stress Corrosion of Plastic Materials ... 524
L. Krivián: Contribution to the Fundamental Principles of Cathodic Protection 530
Gy. Bácskai: Contaminations of the Atmosphere in Chemical Plants and their Effect on the Corrosion of Service Parts ... 534
J. Selyem—T. Bene: Is Anodic Protection Applicable in Chemical Industry? 540
I. Poczók: Corrosion Tests in Ammonia-contaminated Water-steam Systems 545
T. Pfliegel: Planning and Evaluation of Technological Experiments by the Mathematical Analysis of Variance. II. ... 551

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakra hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

1. Lapunk tartalmi célkitűzése a következő:

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 egyes ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő cikkek megjelentetése. Alkalmazott fizikai kémiai és vegyipari műveletekkel összefüggő szakterületen rendszeres tájékoztatást ad a lap az elért hazai eredményekről.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalójukat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket 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.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

3. Kérjük, hogy a közleményen a közlendő sorrendben adják meg a szerző és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) Az első kéziratoldal alján a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és társszerzők munkahelye.

4. A közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven kérjük a kézirathoz mellékelni. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendő a szerző(k) családneve és keresztneve, utána kettőspont. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen.

5. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját adatok összegyűjtését mikor zárták le. Tudományos eredményt ismertető közleményen fel kell tüntetni a beküldés időpontját.

6. Kérjük, hogy a Szerkesztőségünknek megküldött közlemények nyomdakészek legyenek. A kézirat nyomdakészségének fontosabb követelményei a következők:

a) A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratoldalnak csak az egyik oldalára szabad írni.

b) A fontosabb írásjelek egységesítése céljából felhívjuk szíves figyelmüket arra, hogy a %-jel előtt nincs szóköz, pl. 179%.

c) Nem szabad a kézirat javítását a nyomdai levonatok korrektúrájával összetéveszteni, aminek megfelelően a kéziratot nem a margón megismételt jelzésekkel javítjuk, hanem a hibás részét áthúzzuk és a helyes szót fölé gépeljük, vagy fölé írjuk.

d) Az ábrákat és táblázatokat sorszámmal kell ellátni. A táblázatokra és az ábrákra való hivatkozást a szövegben fel kell tüntetni. Kérjük, hogy a kéziraton tüntessék fel az ábrák vagy táblázatok helyét.

e) 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 s 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.

7. Mértékegységek jelölése:

A mértékegységek használatánál és jelölésüknél a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete az irányadó.

Az alábbiakban csak a leggyakoribb és a legtöbbször hibásan írt mértékegységek szabványos jelölését soroljuk fel.

Időmennyiségek: óra: h; perc: min; másodperc: s vagy sec (nem ó, p, mp).

Tömegmennyiségek: kilogrammtömeg: kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomólsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erőkilogramm (kilopond): kg; nyomás: mm v. o.; torr (nem mm Hg o.); at; ata; att; lóerő: LE; kilowatt: kW; kilowattóra: kWh.

Hőmennyiségek: kalória: cal; kilokalória: kcal.

Villamos és mágnes mennyiségek: henry: H (nem Hy); hertz, kiloherzt, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kiírjuk a nevét.

8. A Szerkesztőségnek beadott kéziratot kérjük, hogy az alábbi kéziratrészek szerint csoportosítsák:

a) Szövegrész.

b) Táblázatok.

c) Ábrák. Kérjük, hogy fényképek közlését lehetőleg mellőzzék, legcélszerűbbek az egyszerű vonalas ábrák.

d) Ábracímek és ábraaláírások. Kérjük, hogy külön lapon készítsék el.

e) Irodalomjegyzék. Az irodalomjegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait a következő sorrendben:

A szerző családneve és keresztneve, vagy annak kezdőbetűje. A keresztnév kezdőbetűje után pontot teszünk; ha nem magyar a szerző, a keresztnév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén a keresztnév közlése elmarad és a családneveket nagykötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és keresztnév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv esetén a mű címét eredeti címen kell megadni, utána esetleg zárójelben magyarul. Folyóiratcímeknél a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyett, utána pont következik.

Ezt követi a megjelenés helye (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot teszünk). 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).

Az irodalomra a szövegben szögletes zárójelbe tett sorszámmal kell hivatkozni.

9. A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében).

10. Kérjük, hogy képletek, rajzok más szerzőktől való átvétele esetén pontosan hivatkozzanak az átvétel helyére.

11. Kéziratokat a Szerkesztőség nem ad vissza és nem őriz meg.

12. A közleményekről készült hasáblevonatok korrektúráját a Kiadó korrektúrája mellett, a szerzők is elvégzik. Kérjük, szíveskedjenek a levonatokat gondosan átnézni és az esetleges hibákat kijavítva a hasábokat postafordultával megküldeni a Szerkesztőség címére. A korrektúra javítása során a nyomdai hibákat kék, a szerzői hibákat piros ceruával kérjük megjelölni. A nyomdaipari szabvány szerint az ettől eltérő jelölés esetén a nyomda az egész korrektúra költségét a szerzők terhére számítja fel. Tekintve, hogy a Szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat, azok kézhezvételétől számított 2 napon belül nem kapja vissza a Szerkesztőség, úgy tekinti, hogy a kefelevonatban javítani való nem volt és a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. Kérjük a szerzőket, hogy a hasáblevonatok javítása során mellőzzék az átszövegezést, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent és ezek költségeit kénytelenek leszünk a szerzőkre hárítani.

Kérjük, hogy a megküldött ábralevonatokat ragasszák a hasáb margójára a betördelési helyhez.

14. Különlenyomatokat maximálisan száz példányban tudunk készíteni, darabonként 1 Ft-os áron. Kérjük, hogy a korrektúra visszaküldésénél közöljék, hány darab különlenyomatot igényelnek.

E67h

Melléklet a Magyar Kémikusok Lapja XXII. évfolyam 10. számához

Gőzvezetékek keresztmetszetének meghatározása

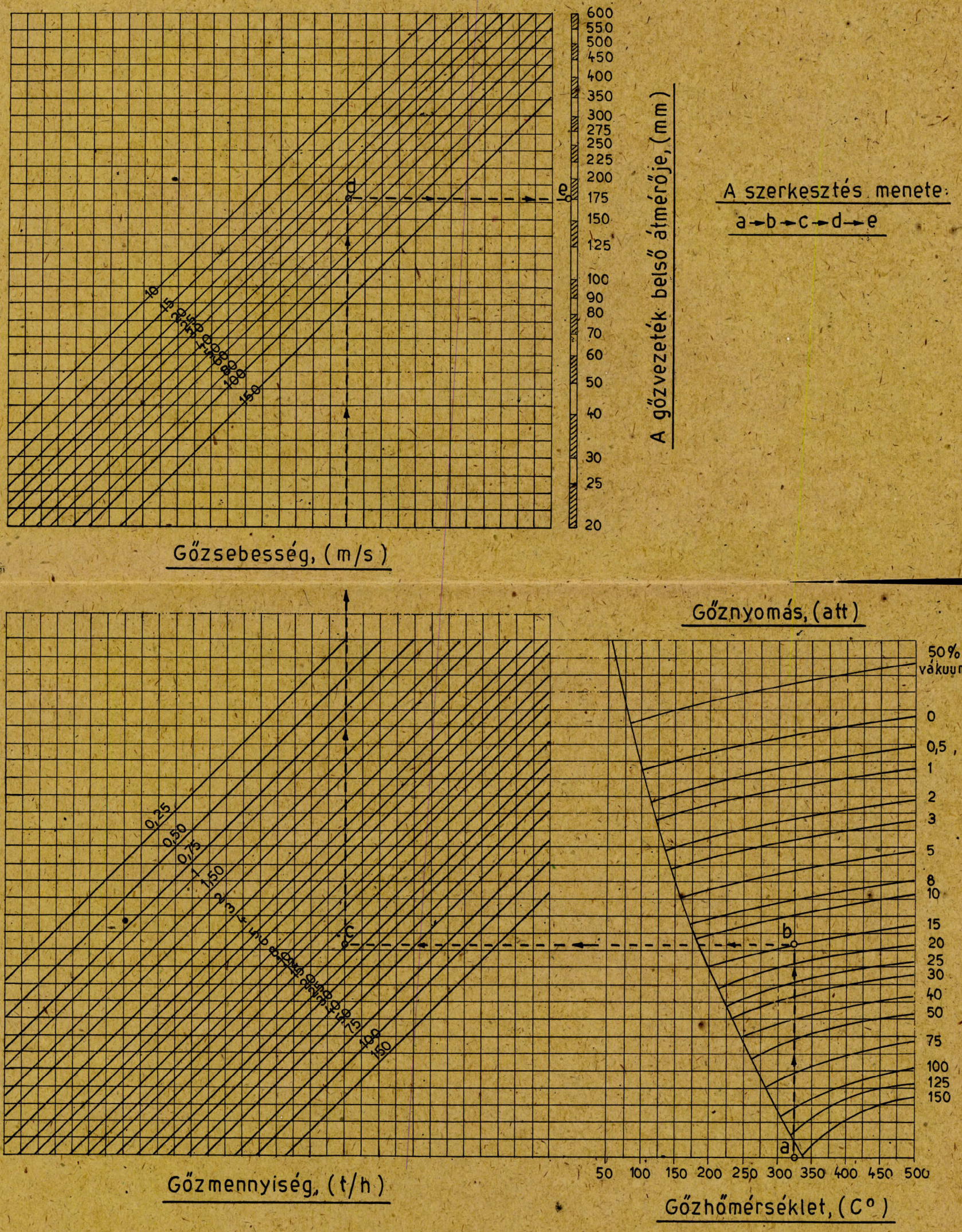
A G—031 számú nomogram segítségével meghatározható a gőzvezetékek szükséges belső átmérője adott üzemviszonyok mellett. A nomogram használatához a következő adatok ismerete szükséges: a szállítandó gőz hőmérséklete és nyomása, óránkénti mennyisége; végül a kívánt szállítási sebesség.

A hőmérsékleti skálán megkeressük a gőz hőmérsékletének megfelelő pontot. Innen emelt merőlegessel metsszük a gőznyomás görbéjét (telített gőz esetén a telítés határgörbéjét). A metszéspontból vízszintesen továbbmegyünk az óránkénti mennyiség egyeneséig, majd ismét függőlegesen a kívánt szállítási sebesség vonaláig. Ebből metszéspontból a csőátmérők skálájára merőlegest vetítve, leolvashatjuk a szükséges belső átmérőt.

Példa: 352°C hőmérsékletű, 15 att nyomású gőz szállítandó csővezetéken, 40 m/sec. sebességgel. A gőzmennyiség: 20 t/h. Mekkora a csővezeték szükséges belső átmérője?

Megoldás: A hőmérsékleti skálán a 325°C pontjából kiindulva, a fentiekben leírt szerkesztést elvégezve a szükséges belső átmérő: d = 175 mm.

Magyar Kémikusok Lapja.	Gőzvezetékek keresztmetszetének meghatározása.	G-031.



1967.	Átszerkesztette: Mátéffy Géza.	

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Bácskai Gyula—Sárvári László: **Radioaktív izotópok felhasználása a korróziós vizsgálatokban**

A közlemény a radioaktív izotópok néhány alkalmazási lehetőségét, így a felületelőkészítés, a különböző felületkezelési eljárások és a korróziós-vizsgálatok esetén kapott eredményeket ismerteti. A radioaktív izotópok segítségével számtalan korróziós probléma megoldása válik lehetővé, amelyek egyéb módszerekkel nem vagy csak igen körülményesen lennének megoldhatók.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 505. (1967)] 621.039.8 : 620.198

Lichtenbergerné Bajza Edit—Katona Emil: **Alumínium és ötvözetei korrózióállóságának vizsgálata különböző vegyipari üzemekben**

A szerzők vizsgálták több hazai vegyipari üzemben 99,5% Al, AlMg3, AlZnMgTi, AlMgSi hegesztett anyagok korrózióellenállását kezeletlen, MBV- és Alodineeljárással védett, ill. Resistan és Katepox lakkal bevont mintákon. A légkör agresszivitásától függően a korrózió mértéke a kezeletlen és kémiailag védett anyagoknál változott. A többrétegű festékrendszerrel védett alumínium lemezek általában igen jó korrózióellenállást mutattak, még agresszív viszonyok között is.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 508. (1967)] 669.715.018.8 : 620.198.4

Csokán P.: **Keménykrómozott öntöttvas és AlSi-ötvözetek bevonatának korrózióállósága**

A vegyipari gépgyártásban újabban keménykrómozott öntöttvasból vagy AlSi-ötvözetekből (pl. szilumin) is készítenek működő alkatrészeket. Ezeknél a krombevonat nemcsak a felület kopásállóvá tételét szolgálja, de az adott vegyianyaggal szemben korrózióállósággal is rendelkeznie kell.

A króm elektrokémiai tulajdonságai az előállítási technológia paramétereitől is függenek. Az összefüggések figyelembevételével keménykrómozott öntöttvas- és szilumin-próbatestekkel Kesternich-féle módszer szerint, valamint makro- és mikroszkópos vizsgálatok útján korróziós tanulmányokat végeztünk. Megállapítottuk, hogy a korrózió megjelenési formája a közeg koncentrációjától és pH-értékétől függően eltérő. Kedvező feltételek között előállítható olyan keménykrómbevonat, amely a lúgos vagy savas kémhatású vegyianyagokkal szemben ellenálló. Az eredmények szerint atmoszférikus igénybevétellel szemben 30 μm, agresszív közegekkel szemben pedig 50 μm vastag keménykrómréteg mutat olyan ellenállóképességet, amely 10 μm Ni + 1 μm fényeskróm bevonatával egyenértékű.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 514. (1967)] 620.197.64 : 669.268.7

Kovács József: **Vegyipari atmoszférán alkalmazott festékbevonatok tanulságai**

A vegyipar rohamos fejlődésével lépést kell tartani a berendezéseink korszerű védelmének. A korróziós folyamatok csökkentésének alapvető feltétele, hogy a támadó közeget és annak agresszivitását ismerjük. A szerző kísérletei alapot kívánnak szolgáltatni vegyipari atmoszférán alkalmazott festékbevonat-rendszerek alkalmazásáról. A festékbevonat-rendszerek alkalmasságát vizsgálva megállapítható a bevonatok élettartama, amely a vállalat gazdaságos gazdálkodásával függ össze.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 520. (1967)] 620.198.4 : 667.637.23'13

Kiss Béla: **Műanyagok feszültségkorróziója**

A feszültségkorrózió szakirodalmának feldolgozása azt mutatja, hogy a feszültségkorrózió fogalma és mechanizmusa nem tisztázott. Meg kell különböztetni a feszültségi töréseket és a feszültségkorróziót. A feszültségkorróziós vizsgálatok — akár az ASTM ajánlásról, akár más, a gyakorlati követelmények szerint módosított vizsgálati módszerről van szó — nem általánosíthatók és nem fejezik ki egy műanyagtermék feszültségkorróziós viselkedését. A szakirodalmi adatok rendszerezése és a szerző saját vizsgálati tapasztalatai alapján kísérletet tesz a feszültségkorrózió mechanizmusának leírására. Feszültségkorrózió abban az esetben lép fel, ha az anyagban levő belső feszültségeken kívül valamilyen külső hatás is jelentkezik. A feszültségkorróziót előidéző külső hatások a hőhatás, a szolvatáció és nagy nedvesítő képességű folyadékok hatása. A folyamatok sematikus értelmezése lehetőséget ad arra, hogy a felhasználási körülményeknek megfelelő speciális vizsgálatokra és az egyes műanyagok feszültségkorróziós viselkedésének meghatározására módszereket dolgozzanak ki.

[Magy Kém. Lapja *22*, 524. (1967)] 678.5.019.42

Krivián Lajos: **A katódos védelem elvi alapjairól**

A közlemény foglalkozik a katódos védelem alapfogalmaival, a védettség kritériumaival. Bemutatja néhány gyakorlatilag fontos fém Pourbaix diagramját. Elemzi a Pourbaix diagramokból a katódos védelemre vonatkozó elvi alapokat. Összefüggést keres a védőpotenciál küszöbértéke és a védőáram sűrűsége között. Megállapítja, hogy a katódos védelem tárgyalásához használt távvezeték modell nem alkalmazható a védőáram sűrűségének kiszámításához.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 530. (1967)] 620.197.5

Bácskai Gyula: **Vegyipari atmoszféra szennyeződése és hatása a szerkezeti anyagok korróziójára**

Vegyipari és egyéb berendezések szabadba való telepítése fokozott mértékű korróziós problémát jelent. A védelem megszervezéséhez szükség van az atmoszferikus korrózió folyamatainak mélyebb ismeretére. A korrózió megindulásához szükséges, hogy a nedvesség, csapadék, kapillár-, adszorpciós vagy kémiai kondenzáció folytán fémfelületre jusson. Növelik a korróziót az atmoszféra gáz, valamint szilárd szennyezései is. Behatóan tanulmányozni kell az atmoszferikus korróziót, mint vékony elektrolitrétegben lejátszódó elektrokémiai folyamatokat.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 534. (1967)] 620.193.2 : 66.05

Selyem János—Bene Tibor: **Alkalmazható-e az anódos védelem a vegyiparban?**

A közlemény a címben feltett kérdésre a külföldi példák alapján határozott igennel válaszol. Összefoglalja az új korrózióvédelmi eljárás elméleti alapjait, ismerteti a kritikus passziválási áram és a passziválási potenciál, a passzivitási terület fogalmát és jelentőségét, kitér a passzív réteg tulajdonságaira. Az anódos védelem alkalmazásánál fontos szempontok felsorolása után a berendezés és egyéb technikai kérdések ismertetése következik. Befejezésül az ipari alkalmazásra és a módszer gazdaságosságára vonatkozó adatokat közli.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 540. (1967)] 620.197.5 : 621.3.035.224

Poczók Imre: **Korróziós vizsgálatok ammóniával szenynyezett víz—gőzrendszerekben**

A közlemény első része egy kazántelep és fűtőhálózat ammóniával szennyezett víz—gőzrendszerében végzett vizsgálatok eredményeit tartalmazza, ahol elsősorban egy gőzturbina kondenzátor rézötvözetből készült hűtőcsövein, a felületi kondenzfilmben vizsgálták az ammónia töményedését. Ezt követően laboratóriumban vizsgálták Sr63 és SrK70 típusú rézötvözetek korrózióját különböző ammónia- és oxigéntartalmú sótalan vízben és az üzem víz—gőzrendszerében megengedhető szennyezők mennyiségére vonatkozó következtetéseket vontak le.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 545. (1967)] 620.193.461.711:620.193.52:621.1 669.35+621.175.845:620.193

Pfliegel Tódor: **Technológiai kísérletek tervezése és értékelése a matematikai szóráselemzés segítségével. II.**

A matematikai szóráselemzés alkalmazásáról szóló közleményünk I. részének (MKL *22*, 449. (1967) folytatásaként néhány egyszerű hatásvizsgáló és optimalizálási kísérlet tervezését és értékelését mutatja be a szerző a témával most ismerkedők részére.

Magy Kém. Lapja *22*, 551. (1967)] 62.001.4 : 65.01 : 519.241.6 (04) 66.011 : 65.011/.012 : 311.15

A

MŰSZAKI ÉLET

márciustól újabb kedvezményt nyújt előfizetőinek: minden szám mellékletet tartalmaz, amelyben az

Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság

keretében kidolgozott komplex fejlesztési elgondolásokat (koncepciókat) ismerteti

A

MŰSZAKI ÉLET

melléklete, a

MŰSZAKI FEJLESZTÉS

nagy segítséget nyújt a szakemberek számára, hogy megismerjék az egyes termelési ágazatokban várható fejlődést, a legkorszerűbb technikai-tudományos irányzatokat és ezek gazdasági összefüggéseit.

Ezt a mellékletet díjmentesen bocsátják a Műszaki Élet előfizetőinek rendelkezésére,

s továbbra is megmarad a kedvezményes előfizetési díj: félévre mindössze 26,—, egész évre 52,— Ft.

Egyéni előfizetéseket felvesz Budapesten minden kerületi kézbesítő postahivatal, vidéken minden postahivatal, valamint a levélkézbesítők. Közületek továbbra is a Posta Központi Hírlap Iroda 61,066 sz. csekkszámlájára, vagy MNB 8 egyszámlájára utalhatják át előfizetéseiket.

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 10. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1863

Radioaktív izotópok felhasználása a korróziós vizsgálatokban

BÁCSKAI GYULA* — SÁRVÁRI LÁSZLÓ*

A radioaktív izotópok felhasználása korróziós vizsgálatok céljaira számtalan olyan kérdés megválaszolását tette lehetővé, amelyek korábban, más vizsgálati módszerekkel nem, vagy csak igen körülményesen voltak megoldhatók [1—3]. A korróziós folyamatok a szilárd fázis felületén indulnak meg és játszódnak le s a védekezési eljárások túlnyomó többsége is a felületen lejátszódó fizikai és kémiai folyamatokkal áll összefüggésben.

A radioaktív izotópok felhasználása nemcsak igen kis anyagmennyiségek pontos meghatározását tette lehetővé, hanem lehetőséget nyújt a vizsgálni kívánt anyag idő- és térbeli eloszlásának meghatározására is.

A korróziós vizsgálatok céljaira alkalmas radioaktív izotópok kiválasztásának szempontjait a vizsgált folyamat, vagy jelenség határozza meg. A kiválasztás alapvető szempontjai: az alkalmas felezési idő és a jó detektálhatóság. Az optimális felezési idő 10 és 200 nap között változik, míg detektálhatóság szempontjából elsősorban a kemény béta és gamma sugárzók jönnek számításba.

A radioaktív izotópok mennyiségi meghatározása — a kibocsátott sugárzás fajtájától függően — GM csővel, vagy szcintillációs detektorral történik. Az eloszlás tanulmányozására két lehetőség van. A durvább eloszlás vizsgálatánál a felületet — a vizsgálni kívánt terület kivételével —, a sugárzás fajtájától és energiájától függő alkalmas abszorbenssel leárnyékolják, majd impulzusszámláló berendezéssel mérik a kérdéses felületen levő anyag aktivitását. A finom részletek tanulmányozására csak az ún. autoradiográfiás módszer használható. Ennél a módszernél a detektálást az e célra előállított fotóemulziók segítségével végzik.

A vizsgálatok céljaira — a kívánt eloszlási finomságtól függően — különböző tulajdonságú emulziók állnak rendelkezésre. A durvább eloszlás meghatározására a legtöbb röntgenfilm alkalmas. Az ilyen típusú filmeknél az emulzió aránylag vastag és így az expoziciós idő lerövidül. Hátrányuk, hogy a képek utólag optikai úton nem nagyíthatók. A finomabb részletek tanulmányozására, ami utólagos optikai nagyítással érhető el, az ún. stripping filmeket használják. Az ilyen típusú emulziók révén már néhány mikronos feloldóképesség is elérhető. Hátrányuk, hogy hosszú expoziciós időt igényelnek és kezelésük aránylag körülményes.

A következőkben, a teljesség igénye nélkül, olyan alkalmazási területeket kívánunk bemutatni, amelyek szemléltetően bizonyítják a radioizotópos vizsgálati módszer előnyét más módszerekkel szemben.

A felületelőkészítés ellenőrzése

A korróziós vizsgálatok során a különböző mintaanyagok tisztítása és zsírtalanítása elsőrendű fontossággal bír. Ezért szükségessé vált egy olyan módszer kidolgozása, amelynek segítségével a felület tisztaságának ellenőrzése hatékonyabbá tehető.

Mivel a radioaktiv izotópok segítségével igen kis anyagmennyiségek is pontosan meghatározhatók, a zsírtalanítás eredményességének ellenőrzésére alkalmasnak látszó [4] ^{14}C-vel jelzett sztearinsav származékok segítségével összehasonlították a radioaktív és a gravimetriás módszer érzékenységét. Az előbbi segítségével 2×10^{-9} g/cm^2 értéket észleltek, szemben a gravimetriás módszerrel kimutatható 5×10^{-5} g/cm^2 értékkel.

A módszer kivitelezésének technikája a következő: a vizsgálni kívánt mintaanyagot vízfelületet borító ^{14}C-vel jelzett sztearinsav filmen vezették keresztül, amikor is a minta felületén monomolekuláris réteg keletkezik. Többszöri hasonló kezelés után keletkezett film már alkalmas a vizsgálatra.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

Fenti vizsgálat a különböző zsírtalanítási eljárások összehasonlítása mellett lehetőséget ad a felület különböző jellegű részeinek kimutatására is. Pl. ha a felület oxidos részeket tartalmaz, az a sztearinsavval sztearát képződése mellett kémiai reakcióba lép és ez a sztearát egyszeri zsírtalanító kezeléssel már nem távolítható el. Hasonlóan az előbbiekhez durvább felületek esetében is többszöri kezelésre van szükség.

Felületkezelési eljárások vizsgálata

A fémfelületen kialakított különböző nemfémes bevonatok korrózió elleni védelemre való felhasználása már régóta ismert és alkalmazott módszer. A radioizotópok alkalmazása lehetővé tette az ilyen típusú bevonatok kialakulási folyamatának részletes tanulmányozását.

A vizsgálati módszer azon alapul, hogy a tanulmányozott kezelőfürdőhöz a vizsgálni kívánt komponens egy kis részletét radioaktiv izotóp formájában adják hozzá, majd a szükséges kezelés elvégzése után az aktivitás mértékéből és megjelenésének helyéből következtetnek a folyamatban játszott szerepére.

Foszfátozási vizsgálatok

A nemfémes, korrózió ellen védő bevonatok közül legjobban a foszfátozási eljárások terjedtek el. Ezzel az eljárással a fém felületén oldhatatlan szekunder és tercier cink-, vagy mangán-foszfátból álló réteget alakítanak ki vas és más fémek felületén.

Az optimális kezelési időt határozta meg *Lapatuhin* és *Ovcsinnikov* [5] vas, cink, alumínium és magnézium, valamint ezek ötvözeteinek felületén. A felvett aktivitás-idő görbékből egyértelműen megállapítható, hogy a felületen kialakuló réteg kezdeti gyors növekedés után a továbbiakban az idővel arányosan nő tovább a maximumig. A kezelési időt tovább növelve megindul a már kialakult réteg oldódása. Ez az oldódási folyamat más módszerekkel ilyen korai stádiumban nem állapítható meg.

Más szerzők [6] a foszfátozást megelőző felületkezelés hatékonyságát vizsgálták abból a célból, hogy a keletkező foszfátréteg korróziós ellenállóképessége milyen mértékben változik a felület előkezelésével. Összehasonlították az ilyen célra használatos anyagokat és a leghatásosabbnak a diammónium-hidrofoszfát-nátrium-nitrit kombinációt találták. Kevésbé megfelelő a nátrium-bikromát — foszforsav elegye, míg a foszforsavas előkezelés hatása volt a legjelentéktelenebb.

A kezelőfürdőben jelenlevő vas szerepének tisztázására *S. Eisler* és *J. Chamberlain* [8] végeztek vizsgálatokat. Kérdéses volt ugyanis, hogy a kezelőfürdőben jelenlevő vas résztvesz-e a réteg képzésében, vagy csak katalizálja azt. E célból nyomjelzőként ^{59}Fe-t alkalmaztak és a kezelés utáni aktivitásmérésekből a vasnak a rétegbe történő beépülését tapasztalták. Ezt követően a foszfátréteget kémiai úton eltávolították a felületről, amelynek eredményeként aktivitás már nem volt mérhető. Ez a vizsgálat igazolta a vas beépülését a rétegbe. A beépülés mértékét az aktivitásból számolták és azt kapták, hogy a rétegnek csak kb. 35%-a foszfát, túlnyomó részét a gamma vas alkotja. Más szerzők is hasonló eredményre jutottak hasonló jellegű vizsgálataik alapján [8].

A foszfátozást követő krómsavas utókezelés körülményeinek tisztázását ^{51}Cr segítségével vizsgálták [9]. A vizsgálatok eredményei szerint a leghatásosabb utókezelést a 2,2 g/l CrO_3 vagy 1,2 g/l CrO_3+1,2 g/l H_3PO_4 összetételű oldatok biztosítják. Ennél több krómsavat tartalmazó utókezelő fürdők használata esetén a foszfátréteg elválik az alapfémtől. Ezen túlmenően megállapították, hogy az ily módon utókezelt felületről forróvizes mosással a krómsavnak csak 8—10%-a távolítható el, a többi rész igen erősen, feltehetőleg kémiailag kötődik a felületen.

Kromátozási vizsgálatok

A kromátok korróziógátló mechanizmusának magyarázatára két elmélet áll szemben egymással. Az egyik elmélet szerint [10] oxidáció révén a kromát láthatatlan felületi filmet hoz létre, amely vas és krómoxidokból áll. A másik elmélet szerint [11] adszorbeált védőréteg alakul ki a felületen, amely már elegendő a korróziós folyamat gátlására. A két elmélet érvényességének megítéléséhez döntő jelentőségű, hogy a legnagyobb pontossággal tudjuk meghatározni a felületen rögzített anyagmennyiséget.

Brasher, *Kingsbury* és *Mercer* [12] lágyacélon végzett vizsgálatokat a króm megkötődésének tanulmányozására. Kimutatták, hogy a felületen megkötődött kromát mennyisége logaritmikusan növekszik a bemerítés időtartamával, továbbá a krómmegkötődés annál kisebb, minél vékonyabb a felületi oxidfilm. A bemerítés pillanatában egy kromátréteg válik le nagy sebességgel a levegőn kialakult oxidfilmre, majd ez a primer film logaritmikus törvény szerint továbbnövekszik keverék oxidfilm képződése mellett.

Ezzel szemben *Hackerman* és *Powers* [13] az adszorpciós hipotézist bizonyították. Első kísérleteiket elektrolitikus krómmal végezték. Mérték a felületen megkötődött aktivitást az idő függvényében. A mért értékeket ábrázolva a klasszikus adszorpciós izotermákhoz hasonló görbéket kaptak. Az adszorpció révén megkötött anyagmennyiség kb. 1 monorétegnek felelt meg.

Acél esetében végzett hasonló jellegű vizsgálataik során [14] meghatározták a passziváláshoz szükséges kromátkoncentrációt. Azt találták, hogy 10^{-3} mól koncentrációjú oldat passziválja az acélt, míg 10^{-4} mólos oldat esetén a passziválódás nem következik be. A felületen megkötött kromát passziváló hatását ez esetben is az adszorbeált réteggel magyarázzák.

Alumínium felületén kromátozással kialakított védőrétegek kialakulási körülményeinek tisztázására [15] is a radioizotópos módszert használták fel. Az összehasonlított kezelőfürdők közül legjobbnak a kromát-fluorid típusúak bizonyultak, majd a savas karakterű fürdők (mint pl. az Alodin) következtek. Legnehezebben a lúgos fürdőkben

alakult ki (MBV, EW és Pylumin) megfelelő minőségű réteg. A szerző vizsgálatai alapján kemiszorbeált védőréteg jelenlétét tételezi fel.

Szelektív kémiai reakción alapuló korróziós vizsgálat

A korróziós vizsgálatok során nem minden esetben áll rendelkezésünkre olyan radioaktív izotóp, amelynek segítségével a folyamat nyomon követhető. Ezért *Thomson* és *Murphy* [17] olyan vizsgálati módszert dolgoztak ki, amelynél a vizsgálni kívánt felület egyik komponensét szelektív kémiai reakció során radioaktív gázzal reagáltatják és a reakció eredményeként létrejövő radioaktív vegyület mennyiségét és eloszlását autoradiografikus úton meghatározzák.

A módszer alkalmazásával egyrészt az alumíniumon levő TiO_2 film szemmel nem látható folytonossági hiányait vizsgálták, az alumínium és a radioaktív SO_2 közötti reakció felhasználásával, másrészt hasonló technikával vizsgálták rozsdamentes acélon levő krómbevonat hibahelyeinek elhelyezkedését, felhasználva azt a tényt, hogy az SO_2 nem támadja meg a krómot. A kidolgozott módszer előnye az egyéb nyomjelző technikával szemben abban rejlik (ha találunk egy olyan alkalmas gázt, amely szelektív kémiai reakcióra alkalmas), hogy

1. a minta kezelésének csak utolsó fázisában kerül a radioaktív anyag alkalmazásra,

2. mivel a reakció vékony felületi rétegre korlátozódik, a felhasználásra kerülő aktivitás mennyisége minimálisra csökkenthető.

Roncsolásmentes anyagvizsgálatok

A korróziós vizsgálatoknál igen nagy jelentősége van a radioaktív izotópokkal végzett roncsolásmentes anyagvizsgálati módszereknek. Korábban ugyanis a különböző termelő berendezések korróziós állapotának és falvastagságának meghatározását csak azok működésének leállítása után igen körülményesen tudták elvégezni.

Ilyen jellegű vizsgálatok céljaira két alapvető módszert dolgoztak ki. A defektoszkópiai vizsgálatok során a berendezés vagy csővezeték megfelelő pontjait kemény gamma sugarakkal világítják át az egyik oldalról és a túlsó oldalon levő fotoemulzión megjelenő képből következtetnek a berendezés vagy cső korróziós állapotára. Az ilyen jellegű felhasználási lehetőségeknek [18, 19] határt szab a berendezés átmérője (kb. 1,5 m külső átmérőig használható), mivel nagyobb átmérő esetén a fotoanyagot nem éri elegendő sugárzás és így nem kapnak megfelelő minőségű képet. A másik eljárás a mérendő berendezés átmérőjétől függően a gamma sugarak abszorpcióján vagy reflexióján alapul [20]. A módszer előnye, a nagyobb átmérők esetén is végrehajtható mérések mellett a mérések gyorsasága, így azonos idő alatt nagyobb számú mérés végezhető el.

Az abszorpciós mérőberendezés kisebb átmérőjű csövek esetén kerül alkalmazásra. A módszer azon alapul, hogy a sugárabszorpció azonos külső átmérő mellett a cső falvastagságától függően növekszik. Azt, hogy különböző külső átmérők esetén is ugyanolyan mértékű sugárabszorpció lépjen fel, úgy érjük el, hogy a sugárforrást és a mérőfejet a csőhöz képest tangenciálisan helyezzük el [21]. Ekkor a sugárforrásból kiinduló sugárzás a mérendő csövön olyan húr mentén halad át, amely adott külső átmérők esetén ugyanolyan nagyságú, így azonos mértékű abszorpciót okoz.

Nagyobb átmérők esetén a sugárforrás által kibocsátott gamma sugárzás reflexiója használható fel vastagságmérésre. Ilyenkor a sugárforrás alkalmas kiképzése és elhelyezése révén elérhető, hogy csak a reflektált sugárzás kerüljön a mérőfejbe, amelynek nagysága arányos a mérendő anyag vastagságával.

IRODALOM

[1] *Erwall, L. G.:* Jernkont. Ann. *143*, 646 (1959).
[2] *Krotov, J.:* Uszpehi Himii *27*, 643 (1958).
[3] *Leymonie, C.:* Les traceurs radioactifs en metallurgie phisique (Paris, 1960).
[4] *Hensley, J. W.:* Iron Age *170*, 151 (1952).
[5] *Lapatuhin, V. Sz.—Ovcsinnikov, V. V.:* Zsurn. Prikl. Him. *34*, 6, 1231 (1961).
[6] *Boyd, T.—Golan, M.—Markovic, L.:* Corrosion *10*, 285 (1954).
[7] *Eisler, S.—Chamberlain, J.:* Met. Finish. *50*, 60, (1952).
[8] *Eisler, S. L.—Doss, J.:* Met. Finish. *52*, 60 (1954).
[9] *Eisler, S. L.—Doss, J.:* Met. Finish. *51*, 58 (1953).
[10] *Hoar, T. P.—Evans, U. R.:* J. Chem. Soc. 2476. (1932).
[11] *Uhlig, H. H.:* Metal Interfaces, American Society for Metals (Clevland, 1951).
[12] *Brasher, D. M.—Kingsbury, A. H.—Mercer, A. D.:* Nature *180*, 27 (1957).
[13] *Hackermann, N.—Powers, R. A.:* J. Phys. Chem. *57*, 139 (1953).
[14] *Hackermann, N.—Powers, R. A.:* J. Electrochem. Soc. *100*, 314 (1958).
[15] *Orsós S.:* Záróközlemény, NEVIKI, Veszprém, 1966.
[17] *Thompson, B. A.—Murphy, C. B.:* Appl. Rad. and Isotopes *5*, 37 (1959).
[18] *Brennan, P. J.:* Chem. Engng. *69*, 10, 140 (1962).
[19] *Wyganovsky, W.:* Mat. Prot. *1*, 9, 18 (1962).
[20] *Krivián L.:* Magy. Kém. Lapja *21*, 456 (1966).
[21] *Cabaret, J.:* L'Industrie du Petrole *31*, 53 (1964).

РЕЗЮМЕ

В работе описаны некоторые возможности применения радиоактивных изотопов, т.е. — результаты, полученные при подготовке поверхностей при различных процессах обработки поверхностей, а также и при коррозионных испытаниях. С помощью радиоактивных изотопов можно будет решить многочисленные коррозионные проблемы, недоступные, или же только весьма трудно доступные иными методами.

SUMMARY

Some applications of radioactive isotopes are given along with results obtained in the study of the methods of surface pretreatment and treatment, and of corrosion. Several problems in connection with corrosion, which can be solved with difficulty, if at all, by other methods, are easy to solve by means of radioactive isotopes.

Az alumínium és ötvözetei korrózióállóságának vizsgálata különböző vegyipari üzemekben

LICHTENBERGNÉ, BAJZA EDIT* — KATONA EMIL**

Az alumínium és ötvözeteinek korróziója

A korrózió megjelenési formái

Az alumínium és ötvözetei levegőn igen gyorsan oxidálódnak és a fémen jól tapadó, átlátszó, vékony alumínium-oxidréteg keletkezik. Ez a passzív réteg száraz levegőn néhány perc alatt 10 Å vastagságú lesz, nedvesség és magasabb hőmérséklet jelenlétében 2000 Å-t is elér. Az alumíniumnak a különböző agresszív közegekkel szembeni ellenállása attól függ, hogy milyen ennek az elsődlegesen keletkezett természetes oxidrétegnek az ellenállóképessége a közeg hatásával szemben, valamint a réteg oldódásakor vagy megsérülésekor van-e lehetőség újraképződésére.

A fém felületén kialakult passzív réteg Al_2O_3, vagy $Al_2O_3 \cdot H_2O$ összetételű. Amfoter jellegű, vagyis mind a savak, mind a lúgok kémiailag oldják. A legtöbb semleges oldattal szemben ellenálló.

Az alumínium korrózióját tisztasága, az ötvözők és szennyezők mennyisége, ezen túlmenően a felület állapota, a fém belső feszültsége, szövetszerkezete befolyásolja [1].

1. táblázat

Hazailag gyártott néhány alumíniumanyag ötvözőinek és főbb szennyezőinek névleges mennyisége

Anyag	Fe	Si	Mn	Zn	Mg	Cu	Ti
	%						
99,5% Al	0,25	0,15	—	—	—	—	—
AlMgSi	0,5	1,0	0,8	0,1	0,8	0,1	—
AlMg3	0,4	0,5	0,4	0,1	3,0	0,1	—
AlMg4	0,4	0,3	0,5	0,1	4,0	0,1	—
AlZnMgTi	0,5	0,3	0,5	3,5	2,5	0,1	0,2
AlCuMg	0,5	0,5	0,6	0,3	1,2	4,2	—

A cikkben ismertetett, hazai gyártású alumíniumanyagok névleges összetételét az 1. táblázat tartalmazza. Az alumínium korróziójának megjelenési formái az alábbi főbb csoportokba sorolhatók:

— egyenletes korrózió;
— lyukkorrózió;
— kristályközi korrózió;
— réteges korrózió.

*Egyenletes korrózió*nál a korrózió mértékét súlyváltozással határozzák meg. A 2. táblázat adatai ismertetik a korrózió mértékének a súlyváltozással és falvastagság-változással való összefüggését [2].

Az alumínium egyenletes korróziója elsősorban savas és lúgos közegekben következik be, amelyekben a felületi védőréteg oldódik és a korrózió állandóan előrehalad.

2. táblázat

Az alumínium korrózióellenállásának fokozatai egyenletes korrózió esetén

Súlycsökkenés, g/m²/nap	Vastagságcsökkenés, mm/év	Ellenállóképesség
0,0—0,1	0,0—0,013	teljesen ellenálló
0,1—1,0	0,013—0,13	ellenálló
1,0—10,0	0,13—1,33	kevéssé ellenálló
10,0—100,0	1,33—13,30	alig ellenálló
100,0—több	13,30 —→	nem ellenálló

Lyukkorrózió keletkezhet, ha az alumínium felületében az alumíniumnál nemesebb fém szennyeződés van, vagy a fém salakos, oxidos. Ilyenkor az egyenletesen összefüggő természetes oxidréteg kialakulása nem következhet be és a két különböző potenciálú fém, vagy fémes vegyület egyidejű jelenléte alkalmat ad a lyukkorrózió létrejöttére.

Lyukkorróziót okozhat az is, ha a levegő az alumíniumhoz különböző mértékben jut hozzá. Így pl. tárolótartályokban azokon a helyeken, ahol a levegő az alumíniumhoz szabadon hozzájuthat, katódos helyek képződnek, míg pl. a tartály azon részén, ahol a bennlevő folyadék miatt a levegő csak kisebb mennyiségben van jelen, a fém anódosan viselkedik és helyi feloldódás következhet be.

A *kristályközi korrózió* csak a heterogén kristályszerkezetű alumíniumanyagokban következhet be. A kristályközi korrózióhoz szükséges, hogy az anyag szerkezetén belül (pl. kristályhatár — szilárd oldat között) jelentős potenciálkülönbség legyen. Az 1. ábra jellegzetes kristályközi korróziót mutat.

A kristályhatáron felgyülemlett kiválások lehetnek a szilárd oldatnál nemesebbek, pl. AlCuMg ötvözetnél, vagy kevésbé nemesek, pl. AlMg, AlZnMg ötvözetnél. Ettől függően a korróziós folyamatban vagy a kristályhatár, vagy maga a kristály oldódik. A kristályközi korrózió igen veszélyes, mivel az anyag szilárdsági tulajdonságait rontja.

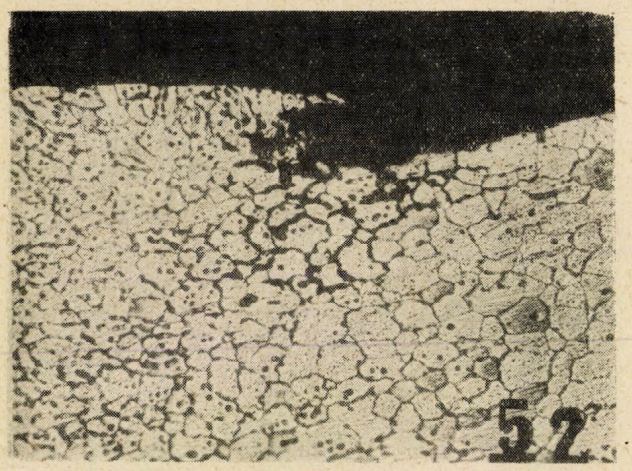
A korrózió mértékét szilárdsági és nyúláscsökkenéssel mérik.

Az AlMg típusú ötvözeteknél csak akkor lép fel kristályközi korróziós veszély, ha a kristályhatárok mentén jelentős mennyiségű magnézium-aluminid kiválás jelentkezik, mely összefüggő réteget képez. Ha a kiválások egymástól elszigeteltek, kevésbé veszélyes korrózió lép fel [3].

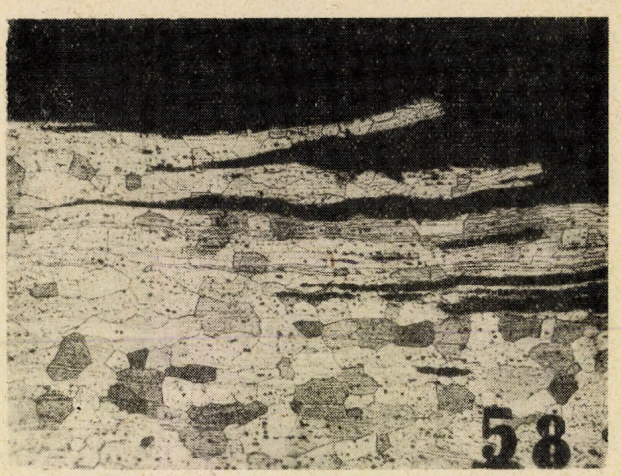
Az AlCuMg típusú ötvözeteknél a kristályhatárokon réz-aluminid kiválások keletkeznek. A korróziós folyamat során az elektronegatívabb szilárd oldat oldódik.

A *réteges korrózióra* elsősorban az AlZnMg típusú ötvözetek hajlamosak, de tapasztalható az

* Fémipari Kutató Intézet
** Nehézvegyipari Kutató Intézet



1. ábra. Alumíniumötvözet kristályközi korróziója (150×)



2. ábra. AlZnMgTi ötvözet réteges korróziója (150×)

AlCuMg ötvözetnél is. A korrózió nem a kristályhatárok mentén halad előre, hanem a kristályokat metszi, azaz transzkrisztallin jellegű (2. ábra).

Bollenrath és *Bungardt* [4] szerint a réteges korrózionak az az oka, hogy az öntött tuskók szövetszerkezetében biner és terner vegyületek keletkeznek, amelyek a szilárd oldatnál elektronegatívabbak. Meleg- és hidegalakítás során a kiválások a megmunkálás irányában helyezkednek el. A támadó közeg hatására a felületen megindul a korrózió, és egyre mélyebbre hatol a felülettel párhuzamos rétegek irányában. A korróziótermékek térfogata nagyobb, mint az a fémmennyiség, amelyből keletkeznek, ezért feszítő hatással lépnek fel és így a lemez felhólyagosodását, réteges felválását okozzák.

A hőkezelés hatása a korrózióállóságra

A hőkezelés következtében az alumínium belső szerkezete megváltozik, ennek következtében a hőkezelés igen jelentősen befolyásolja az anyag szilárdsági tulajdonságait, de ezzel együtt a korrózióellenállást is.

A hőkezelés hatása a korrózióellenállás szempontjából legerősebben az ötvözeteknél jelentkezik. Az ötvözetek lehetnek egyfázisúak (homogének), vagy többfázisúak (heterogének).

Korrózióállóság szempontjából legkedvezőbb a homogén szövetszerkezet, általában mérsékelten veszélyes a nemesített (diszperz kiválásos) szerkezet és legkedvezőtlenebb a heterogén állapot (szemcsehatármenti háló- vagy önálló, durva krisztallitok).

Az AlMg ötvözetekben egyensúlyi viszonyok között Al_3Mg_2 vegyület válik ki, mely fázisnál az AlMg szilárd oldat nemesebb, így megfelelő közegben a vegyületfázis kioldódik. Ha a vegyület nem összefüggő, hanem finom globulitok formájában van jelen, a folyamat a felületen levő részecskék kioldódása után megáll. Olyankor azonban, amikor az AlMg ötvözeteket mérsékelt hőmérsékleten, kb. 300°C-on huzamosabb időn át lágyítják, a vegyületfázis a szemcsehatárok mentén összefüggő hálót képez. Ekkor a korróziós közegben a folyamat a szemcsehatárok mentén terjed; az így kezelt AlMg ötvözetek kristályközi korrózióra hajlamosak. A magasabb hőmérsékletről vízben hűtött AlMg ötvözetek szerkezete homogén, így azok korrózióellenállása igen jó.

A nemesíthető AlCuMg ötvözetekben a kiváló vegyületfázis $CuAl_2$. Ez az alapszerkezetnél nemesebb, így korróziós közeg hatására nem a vegyületfázis oldódik, hanem az alapanyag. Ilymódon a folyamat akkor is továbbterjed, ha a vegyület nem képez összefüggő, szemcsehatármenti fázist, vagy durvább, önálló krisztallitokat. A magasabb hőmérsékleten homogenizált, majd vízben hűtött és szobahőmérsékleten öregített AlCuMg ötvözetekben nincs szemcsehatármenti diszperz kiválás, így ilyen hőkezelés után az ötvözet nem agresszív közegekben mérsékelten korrózióálló. Mesterséges, mérsékelt hőmérsékleten végzett öregítés után (T = = 80—120°C-on) a vegyületfázis koagulálása és megjelenése a szemcsehatárok mentén, a kristályközi korrózióra való hajlamot igen erősen megnöveli. Kedvezőtlen hatású az is, ha az oldó hőkezelést követő vízhűtést nem közvetlenül a kemencéből való kivétel után végzik.

Hasonló okok miatt és hasonló módon befolyásolja a hőkezelés a réteges korrózióra hajlamos AlZnMgCu, AlZnMg és AlCuMg ötvözeteket.

A 99,5%-os kohóalumínium korrózióellenállása 450—500°C hőmérsékleten végzett lágyítás és aránylag gyors, levegőn végzett hűtés után a legkedvezőbb. Az alacsonyabb hőmérsékleten végzett tartós hőkezelés elősegíti a szennyezéseknek a szemcsehatárok mentén bekövetkező kiválását, így a korrózióellenállást rontja.

A szoliduszhoz közeleső hőmérsékleten végzett lágyítás minden anyag korrózióellenállását rontja, részben az anyag belső oxidációja, részben a szemcsehatármenti többalkotós, eutektikus fázisok megolvadása miatt.

Az alumínium és ötvözeteinek korróziója hazai vegyipari üzemekben

Az alumínium vegyipari alkalmazási lehetőségének vizsgálatára a Vegyiműveket Tervező Vállalat megbízására először 1964-ben indított a Fémipari Kutató Intézet nagyobb arányú természetes korróziós kitéti vizsgálatokat. A vizsgálat célja an-

nak megállapítása volt, hogy ammónium-nitrát és szuperfoszfát műtrágyát gyártó üzemek építéséhez használható-e az alumínium szerkezeti anyagként. A vizsgálatokat 99,5% Al, AlMg4 és AlZnMgTi hegesztett próbatestekkel végezték. A lemezek részben felületvédelem nélkül, részben egyrétegű lakkozással kerültek vizsgálatra [5].

A vizsgálati helyek az alábbiak voltak:

1. Tiszai Vegyi Kombinát: műtrágyaraktár,
2. Budapesti Vegyiművek: műtrágyaraktár és szabadtér,
3. Ipari Robbanóanyaggyár: műtrágyaraktár és szabadtér,
4. Péti Nitrogénművek: műtrágyaraktár és szabadtér,
5. Tiszamenti Vegyiművek: műtrágyaraktár és szabadtér.

Az 1966. évben befejeződött kísérletek alapján a vizsgált alumínium anyagok alakalmazási lehetőségei az előbbi üzemekben az alábbiak:

Alkalmazható a kohóalumínium védelem nélkül tetőfedés és egyéb burkoló anyagként a Tiszai Vegyi Kombinát, a Budapesti Vegyiművek, az Ipari Robbanóanyaggyár, a Péti Nitrogénművek, valamint a Tiszamenti Vegyiművek területén ott, ahol közvetlen agresszív vegyianyagok gőzei nem érik az alumíniumot.

Az AlMg4, és AlZnMgTi ötvözet védelem nélkül egyik üzemben sem alkalmazható. A kritikus helyeket (pl. AlZnMgTi anyagnál hegesztési varratok) felületvédelemmel kell ellátni. A felületvédelem céljára többrétegű festékrendszert kell a felületre felvinni.

1966. évben a Nehézvegyipari Kutató Intézet, a Fémipari Kutató Intézet és az Alumínium Alkalmazástechnikai Központ együttesen széleskörű kísérletsorozatot indítottak el annak tisztázására, hogy különböző hatóközegű vegyipari üzemekben a különböző típusú és felületkezelésű alumínium anyagok milyen korrózióellenállást mutatnak.

A 3. táblázat ismerteti a kísérleti tervet. Ennek összeállításánál tekintetbe vettük a főbb szerkezeti, illetve burkolóanyagként számításba jöhető alumínium anyagokat.

Tekintettel arra, hogy az 1964—66. évi vegyipari kísérletek szerint bizonyos ötvözeteknél feltétlenül szükséges a felületvédelem alkalmazása, így a kísérleteket kiterjesztettük két különböző festékrendszer védőhatásának a megállapítására is.

Vizsgálatra kerültek hegesztett 99,5% Al, AlMg3, AlMgSi és AlZnMgTi alumínium anyagok. A lemezeket védelem nélkül, kétféle kémiai védőeljárással (MBV és Alodine) védve, valamint saválló (Resistan) és lúgálló (Katepox) festékrendszerrel védve vizsgáltuk.

A kitéti kísérletek 6 hónapos igénybevétel utáni megfigyeléseinek eredményeit összegezve — a támadó közegek szerint csoportosítva megállapításainkat —, az alábbiakat rögzíthetjük:

Füstgáz, korom, krezol és kénessav hatása (Dorogi Szénfeldolgozó Vállalat). Valamennyi lemez csaknem változatlan. Kisebbmértékű foltosodás tapasztalható.

Erős kén-dioxid, kén-trioxid és kén-hidrogén hatás. (Tiszamenti Vegyiművek, A-kénsav üzem, Humboldt-kemence teteje).

A kezeletlen felületeken enyhe bemaródás látható. A kémiai védőeljárás az anyag korrózióellenállását nem növelte, sőt amint a 3. és 4. ábra összehasonlításából látható, csökkentette. A 3. ábrán

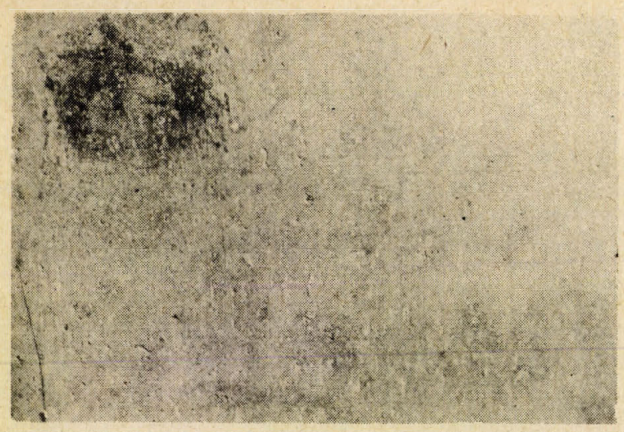
3. táblázat

Al- és Al-ötvözetek korrózióellenállásának vizsgálata

Vizsgálat helye	Vizsgálandó közeg hatása	Vizsgált szerkezeti anyag minőségi jelzése	Előkezelés (kikészítés) jelzése
Dorogi Szénfeldolgozó V.	Füstgáz, korom, kénessav hatás	*K, M, S, H*	*a, b, c, d*
Tiszamenti Vegyiművek	Erős SO_2, SO_3 és H_2S hatás kénsavgyár legagresszívebb helyén	*K, M, S, H*	*a, b, c, d*
Tiszamenti Vegyiművek	Erős fluorhidrogén hatás a műtrágyagyár legagresszívebb helyén	*K, M, S, H*	*a, b, c, d*
Tiszamenti Vegyiművek	Viszonylag tiszta kénsavgyári légkör hatása (távol az agresszív üzemektől)	*K, M, S, H*	*a, b, c, d*
Egyesült Vegyiművek	Sósav, klórszulfonsav, ammónia együttes hatása	*K, M, S, H*	*a, b, c, d, e*
Chinoin Gyógyszergyár	Sósav, benzol és különböző szerves anyagok együttes hatása	*K, M, S, H*	*a, b, c, d, e*
Hungária Műanyagfeldolgozó V. hideg-vulkanizáló üzeme	Cl_2 és SO_2 együttes hatása	*K, M, S, H*	*a, b, c , d*

Jelmagyarázat

K 99,5%-os kohóalumínium,
M AlMg3 ötvözet
S AlMgSi ötvözet
H AlZn3,5Mg2,5Ti ötvözet
a natúr, előkezelés nélkül,
b MBV-eljárással kezelt
c Alodine-eljárással kezelt (krómsav-foszforsavas kezelés)
d saválló festékrendszerrel bevont, egy réteg Wash primer + 3 réteg Resistan,
e lúgálló festékrendszerrel bevont, 1 réteg Wash primer + 2 réteg Katepox fekete,



3. ábra. Kezeletlen AlMgSi ötvözet felülete (4×)



4. ábra. MBV-eljárással védett AlMgSi ötvözet felülete (4×)

kezeletlen, védelem nélküli AlMgSi ötvözet felületét mutatjuk be. A felületen enyhe bemaródások keletkeztek. A 4. ábrán MBV eljárással védett AlMgSi lemez látható. Igen erőteljes lyukkorrózió következett be. A Resistannal védett lemezek változatlanok.

Erős hidrogén-fluorid és szuperfoszfát szállópor hatás (Tiszamenti Vegyiművek, szuperfoszfát tároló). A kezeletlen felületen kisebb-nagyobb korróziós támadás észlelhető, a szerkezeti anyag típusától függően. A festett lemezeken 5—30%-os hólyagosodás látható. A hólyag alatt a korrózió megindult. Az 5. ábrán Resistan lakkal bevont AlMg3 ötvözet felülete látható.

Viszonylag tiszta kénsavgyári légkör hatása (Tiszamenti Vegyiművek igazgatósági épületének teteje). Valamennyi vizsgált alumíniumfajta teljesen ép.

Sósav, klórszulfonsav, ammónia együttes hatása (Egyesült Vegyiművek, porító üzemépület-tető). A védelem nélküli és kémiai védőeljárásokkal kezelt lemezeken korróziós támadás látható. A kémiai felületelőkezelések védőhatása nem érvényesült. A 6. ábrán kezeletlen 99,5% Al látható. A felületen sok apró lyuk keletkezett. A 7. ábrán kezeletlen AlZnMgTi ötvözet varrata látható, a varrat mellett erős réteges korróziót, a varratban kezdődő kristályközi korróziót észleltünk.

Az AlMg3 és AlMgSi anyagokon erős felületi bemaródás jött létre. A Resistan és Katepox lakkal bevont lemezek 6 hónap után is változatlanok, csak kisebb mattulás következett be.

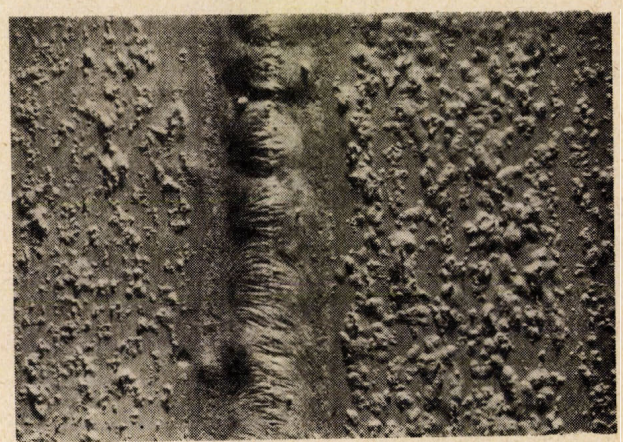
Gyógyszerüzemi légkör; sósav, benzol és különböző szerves anyagok hatása (Chinoin Gyógyszergyár B_1 vitamin üzem épület-tető). A kezeletlen kohóalumínium felületén enyhe bemaródások láthatók (8. ábra), a kezeletlen AlZnMgTi ötvözet középerős réteges korróziót mutatott (9. ábra). Az AlMg3 ötvözet felületén a kohóalumínium felületén tapasztalt korrózióval azonos mértékű bemaródások je-



5. ábra. Resistan lakkal bevont AlMg3 ötvözet felülete (4×)



6. ábra. Kezeletlen 99,5% Al felülete (4×)

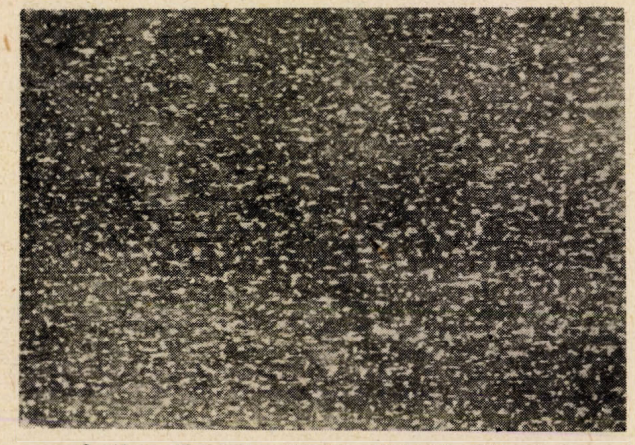


7. ábra. Kezeletlen AlZnMgTi ötvözet varrata (4×)

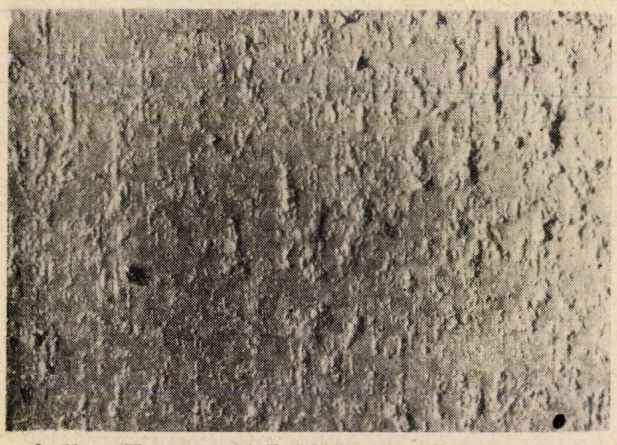
lentkeztek (10. ábra). A kezeletlen AlMgSi ötvözeten középerős korróziós foltok és helyenként bemaródások keletkeztek (11. ábra).

A festékréteggel védett lemezek 6 hónapos vizsgálat után is épek voltak.

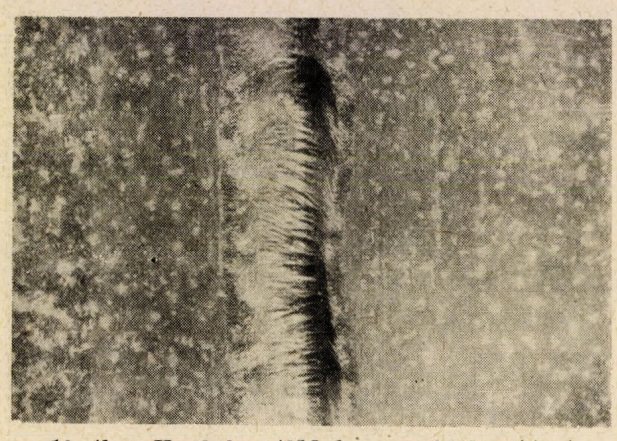
Klór és kén-dioxid együttes hatása (Hungária Műanyagfeldolgozó Vállalat hidegvulkanizáló üzeme). Valamennyi alumínium anyagon már 2 hónapos igénybevétel után erőteljes, az egész felületre kiterjedő lyukkorróziót találtunk. A kémiai felületkezelések általában védelmet nem biztosítottak, kivéve az Alodine-eljárást, mely a kohóalumínium adott légterében való ellenállását kissé növelte. A



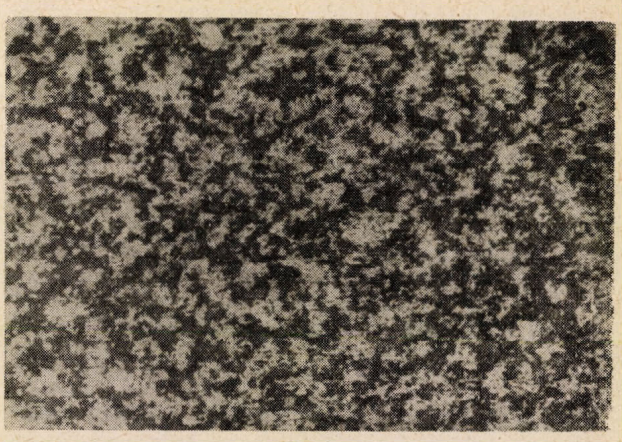
8. ábra. Kezeletlen 99,5% Al felülete (4×)



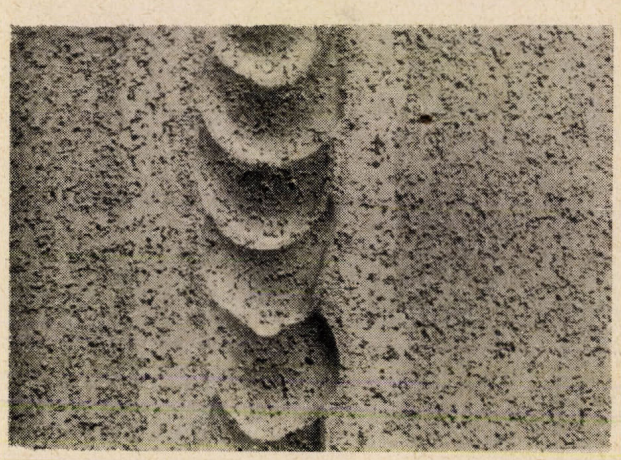
9. ábra. Kezeletlen AlZnMgTi ötvözet felülete (4×)



10. ábra. Kezeletlen AlMg3 ötvözet felülete (4×)



11. ábra. Kezeletlen AlMgSi ötvözet felülete (4×)



12. ábra. MBV-eljárással védett AlMg3 ötvözet felülete (4×)

korróziós támadás ebben a közegben minden ötvözetnél erős szivacsos bemaródás formájában jelentkezett. A 12. ábra mutatja az MBV- kémiai oxidációs eljárással védett AlMg3 ötvözet felületét 6 hónapos korróziós igénybevétel után. A Resistan lakkal bevont lemezek 6 hónap után is teljesen változatlanok voltak.

Az ismertetett vegyipari üzemekben folyó természetes kitéti vizsgálatainkat 3 év időtartamra terveztük. Kétségtelen azonban, hogy már az eddigi eredmények alapján is számos érdekes megállapítás tehető. A kezeletlen alumínium anyagok általában a legtöbb vegyipari üzemben erősen korrodáltak. A kémiai eljárások nem növelték az anyag korrózióellenállását. A Katepox, illetve Resistan lakkal védett felületek a szuperfoszfát raktárt kivéve jó korrózióellenállást biztosítottak, még a korrózióérzékeny ötvözeteknek is.

IRODALOM

[1] Aluminium Taschenbuch. 12. kiadás. Aluminium Verlag Düsseldorf (1963). 158. old.
[2] Das chemische Verhalten von Aluminium. Aluminiumzentrale e. V. Düsseldorf (1955).
[3] *Altenpohl, D.:* Aluminium und Aluminiumlegierungen. Springer Verlag (1965). 880 old.
[4] *Bollenrath F.—Bungardt, Z.:* Z. für Metallkunde *34* 160 (1942).
[5] *Lichtenberger E.:* Alumínium és ötvözeteinek vizsgálata vegyipari atmoszférában. Fémipari Kutató Intézeti zárójelentés. 1965.

РЕЗЮМЕ

На нескольких химических заводах авторы исследовали коррозиестойкость сваренных материалов: 99,5% Al, AlZnMgTi, AlMgSi, AlMg3 на образцах без поверхностной обработки, защищенных способом MBV и Alodine, а также покрытых лаком Катерох и Resistan. В зависимости от агрессивности атмосферы величина коррозии необработанных и химически защищенных материалов менялась. Алюминиевые образцы с многослойным лакокрасочным покрытием показали очень хорошую коррозиестойкость и в агрессивных условиях.

SUMMARY

The corrosion resistance of 99,5% Al, $AlMg_3$ AlZnMgTi and AlMgSi welded materials has been studied in several chemical plants in Hungary with untreated samples and with those protected according to the MBV and Alodine procedure, and with those coated with Resistan and Katepox laquers. The extent of corrosion of untreated and chemically protected samples was found to vary according to the agressivity of the atmosphere. Aluminium plates protected with multilayer paint system have shown high corrosion resistance even under agressive conditions.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

Keménykrómozott öntöttvas és AlSi-ötvözetek bevonatának korrózióállósága

CSOKÁN PÁL*

Bevezetés

Ismeretes, hogy az elektrolitkróm több tekintetben kiváló fizikai-mechanikai tulajdonságai különleges helyet biztosítanak a galvanikus keménykrómozásnak olyan fémalkatrészek gyártástechnológiájában, amelyektől az igénybevételi körülmények kemény és kopásálló felületet követelnek meg. Az alkalmazás szempontjából sok esetben külön előnynek számíthatók a króm nedvességtaszító és — csiszolt állapotban — igen jó siklási tulajdonságai is.

A keménykrómbevonatok fizikai-mechanikai sajátságainak az előállítás paramétereitől való függését, az igénybevétel során tanúsított magatartását, továbbá a keménykrómbevonat és az alapfém szilárdsági szempontból egymásra gyakorolt hatását sokan vizsgálták, s idevonatkozóan bőséges irodalom áll rendelkezésre.

A keménykrómozott fémalkatrészeket azonban az utóbbi időkben mindinkább elterjedten használják olyan gép- és berendezés-alkatrészek gyártásánál, amelyek működésekor a krómbevonatot nemcsak fizikai-mechanikai, esetleg termikus hatások érik, hanem gáz, folyékony vagy szilárd halmazállapotú vegyianyagok kémiai, ill. korróziós hatása is igénybe veszi. Ilyen példákkal gyakran lehet találkozni a szervetlen vegyipari, továbbá papír-, lakkfesték-, gyógyszer-, és kőolajipari berendezés egyes részei, továbbá a műanyag alapanyagokat gyártó és műanyagfeldolgozó ipari gépalkatrészek esetében.

Az említett példákból is kitűnik, hogy milyen sokféle vegyianyag agresszív hatásával kell számolni. A kérdés fontosságát azonban az idevágó irodalomban található adatok gyér volta nem mutatja kellően, s ami közlemény a keménykrómbevonatok korrózióállóságával kapcsolatban meg is jelent, az csaknem kizárólag a keménykrómbevonatú *acéltárgyak* vizsgálatára vonatkozik. Jó összefoglalást nyújt az ilyen vizsgálatok eredményeiről *Morisset* alapvető műve [1].

Az új alkalmazási területek felsorolásánál azonban komoly figyelemre kell méltatnunk azt a tényt, hogy számos vegyipari gépalkatrész szerkezeti anyaga öntöttvas, vagy újabban alumíniumötvözet, elsősorban AlSi-öntvény. Ezen fémrészek felületét is védeni kell a fizikai-mechanikai igénybevétellel, s nem utolsó sorban a kérdéses vegyianyag agresszív hatásával szemben, tehát az ilyen alkatrészek gyártástechnológiájában is helyt kap a galvanikus keménykrómozás. A vegyiparban ezzel kapcsolatban felmerült kívánságnak megfelelően megvizsgáltuk a keménykrómbevonatú öntöttvas- és AlSi-ötvözetből készült gyártmányok korrózióállósági tulajdonságait. A vizsgálati eredmények közelebbi ismertetése előtt röviden áttekintjük a krómbevonatok korróziós viselkedésére vonatkozó alapismereteinket.

* Fémipari Kutató Intézet, Budapest

A króm elektrokémiai tulajdonságai

Mint általában az ipari fémeknél, úgy a króm esetében is alárendelt jelentőségű a tisztán kémiai jellegű, pl. száraz gázok, vagy magas hőmérsékletű páramentes atmoszféra által előidézett korrózió. Döntő szerepet a króm elhasználódásában az agresszív nedves gázok, folyékony vagy szilárd elektrolitok, esetleg olvadékok hatására bekövetkező elektrokémiai folyamatok játszanak.

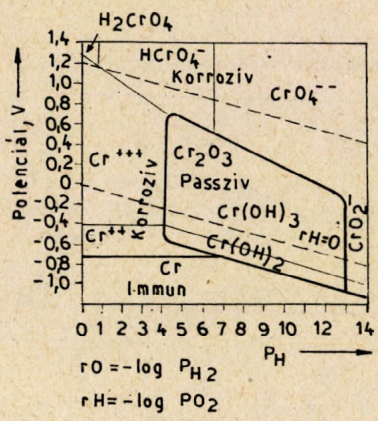
A króm a fémek elektrokémiai feszültség-sorozatában a horgany és a vas között helyezkedik el:

$$Zn/Zn^{++} \quad E_0 = -0{,}764\ V$$
$$Cr/Cr^{+++} \quad E_0 = -0{,}71\ V$$
$$Fe/Fe^{++} \quad E_0 = -0{,}44\ V$$

A negatív potenciálnak megfelelően a króm kifejezetten nem-nemes fémnek minősül. A valóságban azonban közönséges atmoszférikus körülmények között 2—3 molekularétegnyi, Cr_2O_3 összetételű, kémiailag passzív oxidfilm képződik a felületen [2], s a rendkívül gyors és erőteljes passzíválódás folytán gyakorlatban a króm +0,3 V körüli potenciált, s ebből eredően a rézéhez hasonló nemesfém karaktert mutat [3].

A króm elektrokémiai-korrozív tulajdonságait számos szerző vizsgálta [2—26], ezek eredményeinek részletezése helyett azonban csak a *Pourbaix*-diagram néhány jellegzetességét foglaljuk össze, amelyek a krómnak a közeg pH-értéke és a potenciál függvényében bekövetkező aktivitásváltozásairól adnak tájékoztatást [27].

Az 1. ábrán egyszerűsített formában bemutatott *Pourbaix*-diagramon is könnyen felismerhető



1. ábra. A króm potenciálértékének változása a pH-függvényében Pourbaix szerint

hogy a króm az agresszív közeg pH-értékétől függően korrozív, passzív vagy immun természetet mutat. Savas közegekkel szemben, amelyekben az elektródpotenciál a kb. —0,75 V-ot nem lépi túl, a króm ellenállóanak mutatkozik. Lúgos közegekben az ellenállóképesség határa fokozatosan a még negatívabb potenciálértékek felé tolódik. Magasabb potenciálértékeknél, a króm fémrácsából elektronok lépnek ki, és pedig előbb $Cr \rightarrow Cr^{++} + e$, majd $Cr^{++} \leftarrow Cr^{+++} + e$ kifejezésnek megfelelően. Az elektronvesztés következtében erősen savas közegben vízben oldható fémionok keletkeznek, s ennek megfelelően komoly mértékű korrózió lép fel. A kb. 4,5 pH-értéken felüli közegben passzív film képződik a krómfelületen. Ennek összetételét a semleges pontig Cr_2O_3 képlettel, lúgos közegekben azonban a $Cr(OH)_3$ képlettel szokás kifejezni [27]. A passzív állapot felső határa — a pH-értéktől függően — +0,7...—0,1 V potenciálnál fut. Ezen a potenciálfokozaton túlmenő értékek esetén a króm mind savas, mind lúgos közegben erősen korrozív, s a körülményektől függően disszociálatlan kromát-, monovalens bikromát-, vagy bivalens kromát-ionok, az erősen lúgos közegekben pedig kromit-ionok képződnek.

Ha a keménykrómrétegben diszkontinuitások, mint pl. idegen anyagból zárványok, pórusok, repedések, kristály- vagy szövetszerkezeti deformációk vannak jelen, vagy ha a korrodáló közeg összetétel vagy hőmérséklet szempontjából inhomogén, akkor a krómrétegekben különböző típusú korróziós elváltozások léphetnek fel.

Franck szerint a passzív állapot kialakulásához több energia szükséges, mint ennek fenntartásához [5]. Minthogy a passzivitás állapota termodinamikailag nem eléggé stabilis, ezért a külső feltételek (pH-érték, koncentráció, hőmérséklet) megváltozásakor a króm könnyen aktív állapotba megy át, s irreverzibilis korróziós folyamatok indulnak meg. A különböző mértékű aktiválódás következtében a krómréteg szerkezeti heterogenitásától függően helyi galvánelemek alakulnak ki, s ezek működése által megszabott módon és helyen lyukkorrózió vagy nagyobb felületrészekre kiterjedő elmaródás lép fel.

A krómbevonatok korróziós tulajdonságait befolyásoló szerkezeti és technológiai tényezők

Ismeretes, hogy az elektrolitkróm — az előállítás körülményeitől függően — vagy köbös tércentrált, ún. α-króm, vagy szoros illeszkedésű hexagonális, ún. β-króm, rácsrendszerrel kristályosodik [9—10]. Az irodalomban nincs teljes egyetértés arra nézve, hogy milyen körülmények között melyik módosulat képződik. Általánosabb az a felfogás, hogy magas hőmérsékletű krómsavoldatból alacsony áramsűrűséggel, vagy alacsony hőmérsékleten nagy áramsűrűséggel hexagonális króm, egyéb szokásos kísérleti feltételek között inkább a köbös tércentrált rácsú króm válik le. Az üzemi gyakorlatban létesített krómbevonatok többnyire a két módosulat keverékéből épülnek fel.

Figyelembe kell venni azt is, hogy az elektrolitkróm a hidrogénabszorpció következtében több-kevesebb krómhidridet (CrH, egyesek szerint CrH_2) tartalmaz, s ez, az esetleg ugyancsak előforduló, rendkívül finom diszperzitású króm-oxiddal (Cr_2O_3) együtt, a króm kristályrácsát annyira fellazítja, hogy a feszültséggyűjtő helyeken a korróziós reakcióképesség jelentősen megnövekedhet.

Minthogy a szokásos feltételek mellett létesített, és zömmel α-krómból felépült krómrétegek hajlamosabbak korrózióra, több szerző úgy véli, hogy a β-króm nagyobb korrózióállósága a szoros illeszkedésű rácsszerkezetével is kapcsolatba hozható [12—14].

A leváló krómréteg szerkezetét, ill. korrózióállóságát befolyásoló technológiai paraméterek szerepét vizsgálva *Dettner* megállapította, hogy minden áramsűrűség-tartományban elhatárolható egy olyan hőmérsékleti szakasz, amelyen — mint üzemi hőmérsékleten — leválasztott krómbevonatok korrózióállósága meglepően gyenge [15]. Vizsgálatai szerint pl. a savas közegekkel szemben igen korrózióérzékenyek azok a krómbevonatok, amelyeket 80 A/dm² áramsűrűséggel 53°C hőmérsékletű, vagy 50 A/dm² áramsűrűséggel 49°C, illetve 20 A/dm² áramsűrűséggel 45°C hőmérsékletű krómozófürdőben választottak le.

Dettner eredményei alapján tehát arra a következtetésre juthatunk, hogy a leginkább ellenálló krómbevonat előállításához a forró krómfürdőben lehetőleg alacsony áramsűrűséggel való fémleválasztási technológiát kellene előnyben részesíteni. Ezzel szemben közismert tény, hogy a technikai követelmények (keménység, kopásállóság) és a gazdaságossági igények (jó áramkihasználás, rövid expozíciós idő) szempontjából inkább a mérsékelten meleg ($50^+ \pm 2$°C) fürdőben, közepesen magas (általában 50 A/dm²) áramsűrűséggel való keménykrómozás biztosítja a legkedvezőbb eredményeket. A tendenciák ezen ellentétét figyelembe véve tehát a mechanikai és korrózióállósági követelmények egyidejű fennforgása esetén az igénybevételi körülményeknek megfelelően, kompromisszumos módon kell kiválasztani a kérdéses munkadarab keménykrómozásánál követendő technológiai paramétereket.

A korrózió megjelenési formái a keménykrómozott öntöttvas- és szilumin-alkatrészeken

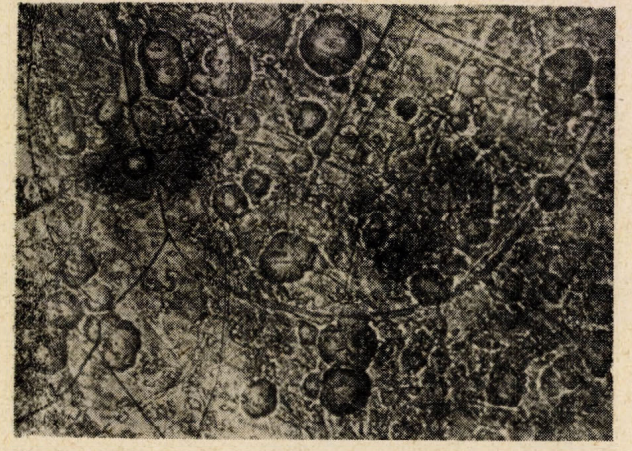
A korábbi tapasztalatok szerint az öntöttvasfajták közvetlen keménykrómozása meglehetősen körülményes feladat. Az öntöttvas ferrit-szövetelemei jobban megkötik a leváló krómréteget mint a cementit, a krómleválás és a rétegtapadás szempontjából azonban legkedvezőtlenebbek a foszfideutektikumfázisok és a grafitszigetek felületre kiérő helyei. Kísérleteink szerint a szövetszerkezeti adottságokból származó nehézségek a keménykrómozási technológia műveleteinek helyes alkalmazásával leküzdhetők. Így pl. a következő típustechnológia javasolható öntöttvasfélék keménykrómozására: finomcsiszolás mechanikai úton, elektrolitos zsírtalanítás, hideg majd meleg vízben öblítés, anódos dekapírozás 5—8%-os krómsavol-

datban 20—120 másodpercig 6 V cellafeszültséggel, majd közbenső öblítés nélkül áthelyezve a munkadarabot a krómozókádba, célszerűen az ún. önszabályozó-típusú fürdőben keménykrómozás, az előzetesen megállapított technológiai paraméterek alkalmazásával. Krómozás után hideg majd meleg vizes öblítés, közömbösítés 1%-os szódaoldatban, ismételt öblítés, s végül meleg levegőáramban szárítás. A nagy szilíciumtartalmú öntöttvasféléket anódos dekapírozás előtt 2—5%-os HF-oldatban, a nagy széntartalmú vasfajtákat pedig 1:1 hígítású HNO_3-oldatban célszerű előpácolni. Minthogy az öntöttvas krómozásnál különösen sok hidrogént abszorbeál, ezért az alapfém és bevonat ridegedésének elkerülésére tanácsos keménykrómozás után a munkadarabot olajfürdőben, vagy védőgáz-atmoszférás kályhában 180—200°C-on, 1/2—2 órás hőkezelés alá vetni.

A leírt módon keménykrómozott öntöttvas próbatesteket *Kesternich* féle módszerrel vízgőzt kéndioxid és szén-dioxid gázt tartalmazó atmoszférában, tehát erősen savas közegben, váltakozó hőmérsékleten vizsgáltuk. A korróziós elváltozásokat makro- és mikroszkópos úton vizsgáltuk.

A kísérletek igazolták a keménykrómozott acélok vonatkozásában *Hackermann* által már korábban is felismert jelenséget [26], nevezetesen azt, hogy szabad szemmel is látható korróziós elváltozás csak bizonyos inkubációs idő eltelte után, általában 4—5 óra múlva, hirtelen lép fel, ettől az időponttól azonban rendkívül gyorsan terjed ki a korrózió. A 2, 4, 8 és 24 óra múlva, majd egy hétig naponta végzett értékelő vizsgálatok szerint a primer gócokban megjelent korrózió gyors kifejlődése a módszer agresszív körülményei között 2—3 nap alatt a krómbevonat teljes használhatatlanságát idézi elő.

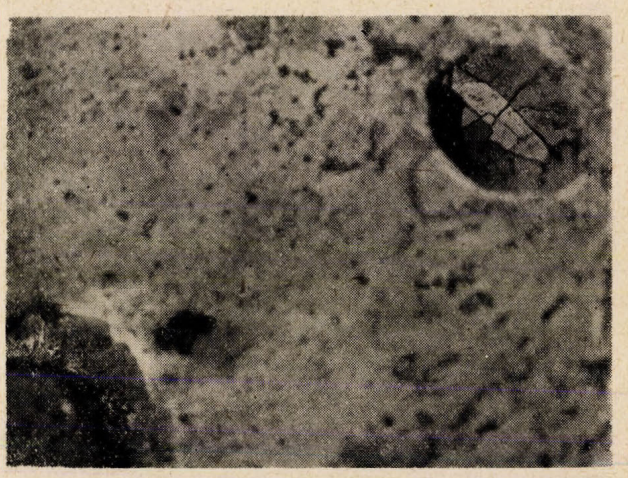
A korrózió háromféle, egymástól eléggé eltérő formában jelentkezik. Az alapfém szövetszerkezeti inhomogenitása a krómrétegben is bizonyos egyenetlenségeket idéz elő, s ezek következtében a heterofázisok által jellemzett pontokban, a közeg pH-változásaitól függően különböző potenciálok léphetnek fel. A krómréteg felületén tehát egy polielektród-rendszer alakul ki, s ennek különböző pontjaiban — a *Pourbaix*-diagramon is értelmezett



2. ábra. Korróziós termékek megjelenése az öntöttvas krómrétegének mikrorepedési környezetében (50 ×)



3. ábra. Az öntöttvas krómrétege helyenként teljesen feloldódott a felület anódpontjain (50 ×)



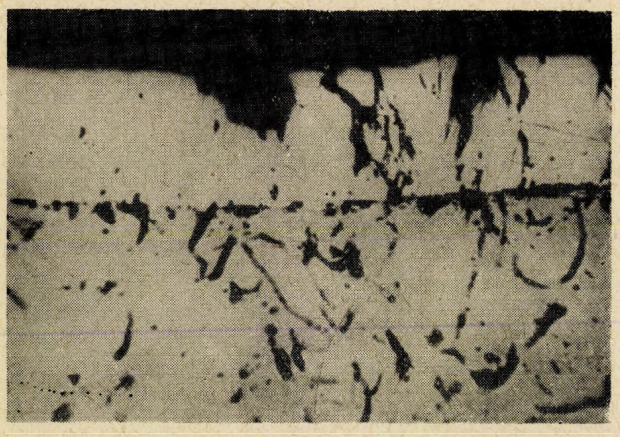
4. ábra. A krómréteg felrepedezett és kitöredezett hólyagképződés következtében (50 ×)

összefüggések szerint — eltérő természetű korróziós folyamatok játszódnak le.

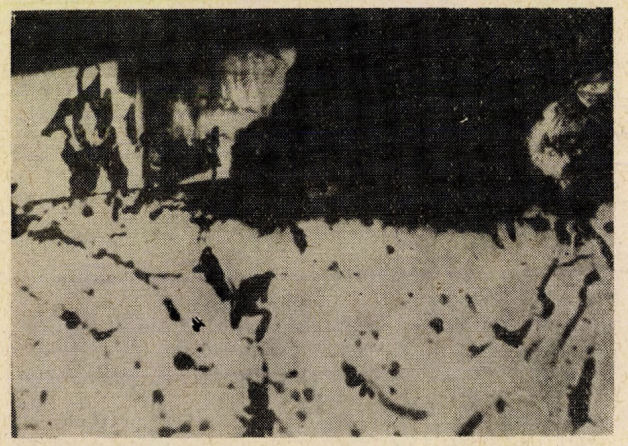
Először a krómréteg repedéshálózatán, ill. ennek környezetében világosbarna, kristályos megjelenésű korrózióstermék képződik, ami nyilvánvalóan Fe^{3+}-vegyülettel azonosítható (2. ábra). Ezt követő ciklusokban néhány helyen lyukkorrózió, később erős bemaródások lépnek fel, s ezeken a helyeken élénkzöld színű viszkózus cseppekben, majd kristályos szilárd formában Cr^{3+}-vegyületre jellemző természetű korrózióstermék halmozódik fel. A korrózió további előrehaladása során a krómbevonat szabálytalan foltokban egészen eltűnik az alapfém felületéről (3. ábra).

A hajszálrepedésekben keletkező, ill. a lyukkorrózió és elmaródás formájában jelentkező korróziós támadási formán kívül harmadik típusként a hólyagképződéssel járó roncsolódást észlelhetjük. A 4. ábra jobb felső sarkában jól látható egy hólyagszerű feltüremkedés, melyen a rideg krómréteg már felrepedezett. A kép bal alsó sarkában egy olyan hólyag — vörösbarna vasoxiddal borított — alapja figyelhető meg, amelyről a kitüremkedett króm már le is szakadozott.

Az 5. ábra keresztmetszeti csiszolatról készült mikrofelvételt mutat. Jól meg lehet figyelni ezen a



5. ábra. Korróziós bemaródások a krómrétegen keresztül az öntöttvas alapirányában (200 ×)



6. ábra. A krómréteg oldódás és kitöredezés következtében roncsolódott (200 ×)

képen a krómrétegen is áttörő korróziót, s a fémkróm oldódására való, kezdeti stádiumban levő lyukkorróziós bemaródásokat. Az alapfém felületére érő grafitlamellákat a króm általában jól fedi, a grafitdúsulási helyek azonban szemmel láthatóan egybe esnek a korróziós gócokkal. A felhólyagosodott helyről vett keresztmetszeti csiszolat mikrószkópi képén (6. ábra) a krómréteg látható törete inkább arra mutat, hogy itt nem oldódás, hanem kitöredezés távolította el a krómbevonatot. A sérült bevonat alatt szabaddá vált az alapfém erősen megmart felületi része.

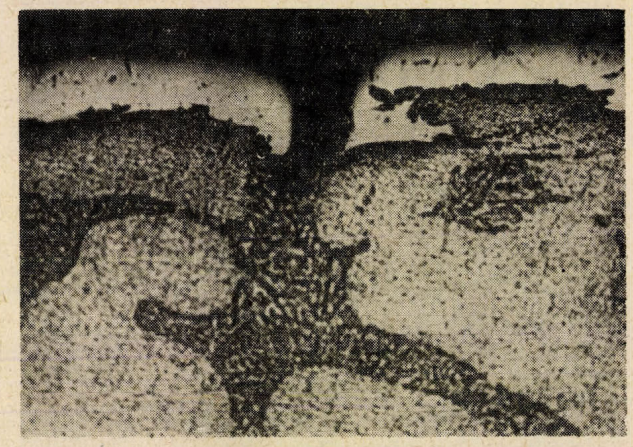
A felsoroltakból nyilván következtethetünk arra, hogy a krómréteg lokális adottságai szerint a felületen anódos és katódos folyamatok egyidejűleg lejátszódnak, s a mikrokörnyezettől függően a helyi-galvánelemben a vas vagy a króm képviseli az oldódó elektródot. A hólyagszerű feltüremkedések minden bizonnyal a réteg mikropórusai környezetében léptek fel, amikor is a katódként viselkedő krómon korróziós áram következtében hidrogén fejlődött, s a króm/vas határfázisban felszaporodó gáz a bevonat felhólyagosodását idézte elő.

A *Kesternich* vizsgálatokon kívül összehasonlítás céljából különböző savas és lúgos közegekben is végeztünk próbákat. A fellépő korróziós elváltozások e kísérletek esetében is azonosíthatók a fent leírt jelenségekkel. A kísérleti eredmények összegező értékelése arra mutat, hogy a *Dettner* féle acélvizsgálati eredmények a keménykrómozott öntöttvasfajtákra is vonatkoztathatók, vagyis: a keménykrómozott öntöttvasak a savas vagy haloidtartalmú közegekkel szemben a *Pourbaix*-diagramon körülhatárolt pH-tartományokban korródálódnak, lúgos és közömbös közegekkel szemben azonban gyakorlatilag elfogadható korrózióállóságot mutatnak.

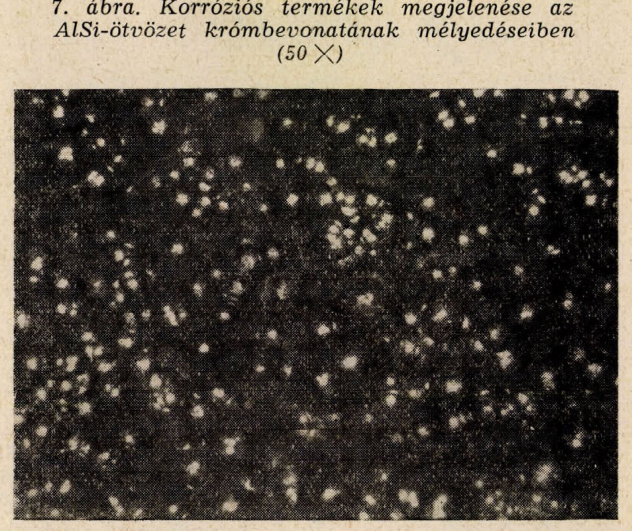
Meglepő jó eredményekhez jutottunk a keménykrómozott szilumin-(AlSi-) öntvények korróziós vizsgálatánál.

A szilumin keménykrómozását a már korábban kidolgozott módszerünkkel végeztük [28], a technológiai részletek ismertetése helyett a vonatkozó közleményünkre hivatkozunk. A keménykrómozott AlSi-öntvényminták korróziós vizsgálatát az előzőekhez hasonló körülmények között *Kesternich*-kamrában, valamint különféle savas, közömbös és lúgos korróziós közegekbe mártás útján végeztük.

A *Kesternich*-vizsgálatok során megállapítottuk, hogy lényeges korróziós elváltozás hosszabb idő alatt sem lépett fel a mintadarabokon. A 7 napos ismétlődő ciklusokból álló teljes vizsgálat alatt csupán a réteg gömbsüvegszerűen kiemelkedő



7. ábra. Korróziós termékek megjelenése az AlSi-ötvözet krómbevonatának mélyedéseiben (50 ×)



8. ábra. Passziválódás következtében a krómréteg az AlSi-alapfémig hatoló pórusnál sem korrodálódott (200 ×)

krómszemcsei között keletkezett igen csekély mennyiségű, fehérszínű laza korróziós termék (7. ábra). A 8. ábra keresztmetszeti csiszolatban olyan rész mikroszkópi képét mutatja, ahol a szilumin felületre kihatoló eutektikum-fázisa fölött pórus maradt vissza a keménykrómozáskor. A krómréteg — amely az alapfém felületi „szálkáit" is kifogástalanul körülnőtte — a beékelődött idegen zárványok jelenlétén kívül elváltozást nem mutat. Sem a rétegben, sem a pórus belsejében nem észlelhető korrózió számottevő mértékben. A jelenség valószínűleg azzal értelmezhető, hogy az erősen elektronegatív alumíniumötvözet mellett a króm stabilisan passzív állapotban maradt, ugyanakkor az alapfém gyenge anódos oldódása, s a némi korrózióstermék képződése rövid idő alatt elhanyagolhatóvá vált.

A különböző pH-értékű közegekben végzett mártó-kísérletek azt tanúsították, hogy a lúgos és haloidvegyületeket tartalmazó agresszív folyadékokkal szemben a krómbevonatú szilumin kevésbé ellenálló, savas vegyületekkel szemben azonban az ellenállóképesség feltétlen figyelmet érdemel.

Végkövetkeztetések

Végső vélemény kialakításához ismételten számba vettük az irodalomban leírt adatokat, s értékeltük saját kísérleteink tapasztalatait. A mérlegelések eredményeit a következőkben összegezhetjük:

1. Az öntöttvas és AlSi-ötvözetek keménykrómbevonatának korrózióállóságát nagy mértékben befolyásolják az alapfém felületi tulajdonságai (kristály- és szövetszerkezet homogenitása, felületi simaság és tisztaság), a leváló krómréteg kristály- és szemcseszerkezete, a réteg vastagsága, tapadóképessége, pórusossága és repedezettsége, a kristályrácsba beépült idegen fémek, illetve a rétegbe ékelődött idegen záródmányok minősége, mennyisége és eloszlása, valamint a krómréteg esetleges utólagos megmunkálásának módja és mértéke.

2. Mind az öntöttvas, mind az AlSi-ötvözetek keménykrómozhatók úgy, hogy az előállított krómbevonatok fizikai-mechanikai és korrózióállósági tulajdonságai a gyakorlatban felmerülő követelményeknek — esetleg bizonyos kompromisszumok árán — megfelelnek. A krómréteg tulajdonságai az alapfém minőségén kívül nagy mértékben függenek a krómozási technológia paramétereitől, ezek körültekintő kiválasztásával olyan kemény krómbevonatú öntöttvas- vagy szilumin-alkatrészek készíthetők, amelyeket meghatározott típusú vegyipari gépberendezések gyártásához fel lehet használni.

3. A korróziós vizsgálatok észleletei alapján megállapítható, hogy a keménykrómozott öntöttvas inkább a lúgos és közömbös kémhatású közegekkel, a keménykrómozott AlSi-ötvözetek pedig inkább a savas kémhatású közegekkel szemben rendelkeznek számottevő korróziós ellenállóképességgel. Halogéneket nagyobb mennyiségben tartalmazó oldatok vagy olvadék hatásával szemben mind a keménykrómozott öntöttvas, mind a szilumin korrózióérzékenynek bizonyult.

4. Az irodalmi adatokkal, elsősorban *Morisset* megállapításával [1] egyetértően az a nézetük, hogy korszerű krómozási technológia alkalmazása esetén az atmoszférikus igénybevétellel szemben 30 μm, agresszív közegekkel szemben pedig 50 μm vastag keménykrómbevonat biztosít olyan korrózióállóságot, amely a 10 μm Ni+1 μm fényes-Cr bevonatrendszerével egyenértékű. Ez utóbbi — hagyományos — bevonatrendszer galvántechnikai előállításának költségei kisebbek ugyan, de a keménykrómbevonatokéhoz viszonyítva csekély keménysége és kopásállósága miatt a bevezetésben felsorolt vegyipari ágazatokban gépalkatrészek bevonására nem javasolható.

IRODALOM

[1] *Morriset, P.:* Chromage dur et decoratif, (Kemény- és dekoratív krómozás), Páris, Centre d'Inf. Chrome Dur, 1961.

[2] *Heumann, Th.:* Internat. Kolloquium über die Passivität der Metalle, előadás, Heiligenstadt (Darmstadt, 1957. és Z. Elektrochem. *62*, 6 (1958).

[3] *Schikorr, G.:* Metalloberfl. *1*, 245 (1947).

[4] *Kolotürkin, Y. M.:* Internat. Kolloquium über die Passivität der Metalle, előadás, Heiligenstadt (Darmstadt, 1957).

[5] *Franck, U. F.:* Werkst. u. Korr. *9*, 504 (1958).

[6] *Masing, G., Heumann, Th.* és *Jesper, H.:* Arch. Eisenhüttenwes. *25*, 169 (1954).

[7] *Olivier, R.:* Passiviteit van Ijzer en Ijzer-Croom Legeringen, Thesis, Universität Leiden, 1955.

[8] *Bonhoeffer, K. F.* és *Beinert, H.:* Z. Elektrochem. *47*, 536 (1941).

[9] *Lohrmann, O.:* Bericht 165. Lilienthal Ges. *13*, (1958).

[10] *Sasakin, K.* és *Sekito, S.:* Trans. Electrochem. Soc. *59*, 437 (1951).

[11] *Knödler, A.:* Metalloberfl. *17*, 161 (1963).

[12] *Fischer, J.:* Die chemische Technik *15*, 248 (1942).

[13] *Morisset, P.:* Rev. Métaux et Corrosion *24*, 248 (1949).

[14] *Gürtler, W.:* Metalloberfl. *3*, 33 (1949).

[15] *Dettner, H. W.:* Metalloberfl. *4*, 537 (1950) és Metalloberfl. *16*, 322 (1962).

[16] *Eilender, W., Arend, H.* és *Schmidtmann, E.:* Metalloberfl. *2*, 49 (1948).

[17] *Berchtold, J. A.:* Galv. Techn. *52*, 359 (1961).

[18] *Snavely, C. A.:* Trans. Electrochem. Soc. *92*, 537 (1947).

[19] *Müller, E.:* Z. phys. Chem. A. *181*, 89 (1938), és Arch. Metallkunde *16*, 41 (1949).

[20] *Ryan, M.* és *Heinrich, H.:* Trans. Electrochem. Soc. *85*, 427 (1940).

[21] *Jacquet, P.* és *Weill, A. H.:* Chrome Dur, Fasc. 1949. p. 4.

[22] *Silman, H.:* Metal Ind. (London) *78*, 327 (1951).

[23] *Dow, R.* és *Stareck, J.:* Plating. Vol. 1953. Sept. p. 987.

[24] *Ricks, H.:* Plating, Vol. 1952. Sept. p. 1028.

[25] *Robert, R.* és *Shutt, W.:* Trans. Faraday Soc., Vol. 1958. p. 1455.

[26] *Hackermann, W.* és *Marshall, D. J.:* J. Electrochem. Soc. *89*, 193 (1946).

[27] *Pourbaix, M. J. N.:* Thermodynamics dilut. aqueous solutions, (Híg vizes oldatok termodinamikája.) London, Edition E. Arnold, 1949.

[28] *Csokán P.:* Fémipari Kutató Intézet Közl. *3*, 212 (1959), és Metalloberfl. *13*, 81 és 113. (1959).

SUMMARY

Recently in the production of chemical equipments cast iron and AlSi-alloys (e. g. AlSi 12) with hard-chromium coatings are also used for different service parts. The hard-chromium coating renders the surface of these parts not only wear-resistant, but it has to show corrosion resistance towards the given chemical substance too.

The electrochemical properties of chromium are also dependent on the technological parameters of the production. Corrosion studies according to *Kesternich's* method have been made with hard-chromium coated cast iron and AlSi-specimens, further macroscopic and microscopic examinations were carried out. It could be established that the character of the corrosion varies markedly with the concentration of the corrosive medium and its pH-value. In favourable circumstances such hard-chromium coatings can be produced, which resist chemical substances of acidic and basic nature alike.

According to the results obtained, in atmospheric exposure a hard-chromium deposit of 30 μm thickness, towards aggressive media a deposit of 50 μm thickness shows a corrosion resistance equivalent to that of a 10 μm Ni + 1 μm bright-chromium coating.

РЕЗЮМЕ

В химическом машиностроении уже изготовляются рабочие детали из закаленного хромированием чугуна и сплавов AlSi (напр. силумин). Хромирование служит не только для обеспечения из- носостойкости поверхности, но оно должно обеспечить и коррозиестойкость против определенных реагентов.

Электрохимические свойства хрома зависят также и от параметров технологии производства. Учитывая зависимости проводились коррозионные опыты по методу Кестерниха (Kesternich), а также макроскопические и микроскопические исследования образцов закаленного хромированием чугуна и силуминов. Установлено, что вид коррозии различается в зависимости от концентрации среды и величины pH. При благоприятных условиях можно получить такое закаленное хромированием покрытие, которое устойчиво против щелочных и кислотных реагентов. Согласно полученным результатам закаленное хромированием покрытие толщиной 30 мкм является стойким против атмосферных влияний, а толщиной 50 мкм — против агрессивных сред, что равняется покрытию из 10 мкм никеля + 1 мкм блестящего хрома.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTI-
KUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)



Vegyipari atmoszférán alkalmazott festékbevonatok tanulságai

KOVÁCS JÓZSEF*

A vegyipari berendezések számának állandó növekedése, a berendezések élettartamának emelése szükségessé teszi a fokozott korrózióvédelmet. Vegyipari berendezéseink védelmét a legtöbb esetben festéssel oldjuk meg. A korrózió sebességét a légkör szennyezettsége határozza meg, tehát az alkalmazott festékekkel szemben követelmény, hogy az atmoszféra támadó hatásának ellenálljanak [1].

A berendezéseket a különbözőképpen szennyezett légkör, különösen a savas gázok, a szabadban levő berendezéseket ezen kívül a nap sugarai, a levegő páratartalma, a csapadék is erősen károsítja [2]. A korrózióvédelem helyreállítása a meghibásodott festett felületeknél nehéz és költséges eljárás, ezért a berendezések festését a fennálló korróziós viszonyok messzemenő figyelembevételével kell elvégezni. Így a berendezéseink élettartama megnövekszik, míg helytelen felületvédelem esetén a régi festékbevonatokat el kell távolítani a felületről, majd a fémfelületet fényesíteni kell, végül újra kell festeni a helyesen megválasztott festékkel. A festék ára, a felhordás munkabére, nem beszélve a termelés kiesés értékéről, nagyon megdrágítja a felületvédelmet [3].

A felsorolt tényezők hatásának vizsgálatára széleskörű kísérleteket kezdtünk, hogy a jelenleg hazailag gyártott festékekkel készült festékbevonatok vegyipari légkörön milyen hatásokat bírnak s milyen élettartam növekedésre lehet számítani ennek folytán a felületvédelmi munkák tervezésénél.

A vegyipari üzemek légkörének agresszivitása legnagyobb a Budapesti Vegyiműveknél (0,26 mm/év) az Ipari Robbanóanyaggyárnál (0,16 mm/év), a Péti Nitrogénműnél (0,10 mm/év) ezért kitételi állomásainkat az említett helyeken állítottuk fel. A veszprémi kitételi állomást, ahol a korrózió mértéke 0,05 mm/év összehasonlító vizsgálatok elvégzésére szántuk [4]. A szabadtéri kitételi állomásainkon eltérő a légkör szennyezettsége, így a Budapesti Vegyiműveknél klorál-klóros, az Ipari Robbanóanyaggyár peremartoni telepén kénsavas, a péti állomáson nitrogén-dioxidos, a veszprémi állomáson átlagos városi atmoszféra található.

A festékbevonat rendszerek vizsgálatához alapként hengerelt szalagacélt használtunk [5]. Az 1×100×200 mm lemezek csiszolás és zsírtalanítás után kerültek további felhasználásra. A bevonatrendszerek kialakításánál a festékekre vonatkozó előírásokat pontosan betartottuk. A festékrétegek számát a festékanyag tulajdonságainak figyelembevételével úgy változtattuk, hogy a bevonatrendszerek rétegvastagsága lehetőleg 100—150 mikron legyen.

A bevonatrendszerek megválasztásánál döntő szempont a kémiai ellenállóképesség volt. Vizsgálatainknál a hazai előállítású régi és új nagyellenállású festékanyagokat próbáltunk ki. A kiválasztásnál a Lakk- és Festékipari Vállalat szakvéleményét is kikértük.

A vizsgált bevonatrendszerek jelölését és a rétegek felépítését az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Bevonatrendszerek felépítése

Bevonat jele	A réteg felépítése
31.	3 réteg fémhorgannyal pigmentált korrózió védőfesték (klórkaucsuk alapú)
32.	3 réteg fémhorgannyal pigmentált korrózió védőfesték (vinilgyanta alapú)
33.	3 réteg fémhorgannyal pigmentált korrózió védőfesték (10 rész vinilgyanta, 1 rész rezisztán B)
34.	2 réteg katepox
35.	2 réteg katepox ezüst
36.	1 réteg katepox ezüst
37.	1 réteg Wash-primer 1 réteg katepox ezüst
38.	1 réteg Wash-primer 1 réteg Tixolin 1 réteg durol alap 1 réteg durol fedő
39.	2 réteg Rapid mínium 1 réteg durol alap 1 réteg durol fedő
40.	2 réteg stabil mínium 1 réteg durol alap 1 réteg durol fedő
41.	1 réteg Wash-primer 1 réteg Tixolin 1 réteg szintetikus matt 1 réteg szintetikus fényes
42.	2 réteg rapid mínium 1 réteg szintetikus matt 1 réteg szintetikus fényes
43.	2 réteg stabil mínium 1 réteg szintetikus matt 1 réteg szintetikus fényes
44.	1 réteg Wash-primer 1 réteg Tixolin 1 réteg hídzöld alap 1 réteg hídzöld fedő
45.	2 réteg rapid mínium 1 réteg hídzöld alap 1 réteg hídzöld fedő
46.	2 réteg stabil mínium 1 réteg hídzöld alap 1 réteg hídzöld fedő

* Nehézvegyipari Kutató Intézet

Bevonat jele	A réteg felépítése
47.	2 réteg reaktív alapozó 3 réteg rezisztán
48.	2 réteg Wash-primer 3 réteg rezisztán
49.	2 réteg reaktív alapozó 3 réteg Epamin
50.	2 réteg Wash-primer 3 réteg Epamin
51.	1 réteg Klorotex mínium I. 1 réteg Klorotex mínium II. 4 réteg Klorotex I.
52.	1 réteg Klorotex mínium I. 1 réteg Klorotex mínium II. 2 réteg Klorotex I.
53.	4 réteg Hypalon
54.	10 réteg Hypalon
55.	3 réteg Elaszkor 42.

A festékanyagokat kivétel nélkül ecseteléssel vittük a felületre. A festékbevonattal ellátott acélpróbatesteket a kijelölt helyeken szabadtérben rögzített szabványos kitételi állványokra helyeztük el. A kitételi sorozat 25 bevonatrendszerből állt. A bevonatrendszerekből 5—5 sorozatot a kitételi helyekre helyeztünk el, 1—1 mintalemezt pedig etalonként őriztünk meg. További 1—1 sorozatot a tapadás (négyzet hálós) és a rugalmasság (Erichsen) vizsgálatok elvégzésére használtunk fel [6]. A kihelyezett bevonatrendszerek átlagvastagságát a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

Bevonatrendszerek átlagvastagsága

Bevonat-rendszer száma	A bevonatrendszerek átlagvastagása, μ			
	V	N	K	C
31.	97	100	95	105
32.	110	100	100	110
33.	97	85	80	97
34.	120	130	125	120
35.	107	90	95	100
36.	52	55	45	55
37.	117	115	105	120
38.	110	115	110	105
39.	110	105	110	105
40.	155	155	155	150
41.	145	137	135	140
42.	140	135	130	135
43.	188	175	180	195
44.	160	170	160	165
45.	170	162	160	165
46.	230	255	235	225
47.	145	148	150	150
48.	145	145	140	145
49.	145	142	137	137
50.	145	142	155	147
51.	135	140	131	139
52.	79	70	75	75
53.	105	102	90	100
54.	108	102	98	100
55.	—	—	—	—

Jelmagyarázat:
V = Veszprémi kitételi állomás
N = péti kitételi állomás (központi műhely tetején)
K = peremartoni kitételi állomás (kénsav üzem területén)
C = Budapesti Vegyiművek kitételi állomás (klorál üzem területén)

Kihelyezés előtt megvizsgáltuk a bevonatrendszerek tapadását és nyúlását. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

A bevonatrendszerek kihelyezés előtti tapadásának és nyúlásának értékelése

Bevonatrendszer száma	Vizsgálati eredmény átlagértéke	
	tapadás, %	nyúlás, mm
31.	25	1,34
32.	0	1,95
33.	100	3,65
34.	100	10,05
35.	100	7,00
36.	100	9,90
37.	100	9,75
38.	100	6,50
39.	62	5,40
40.	54	5,10
41.	90	0,62
42.	80	0,64
43.	25	0,65
44.	100	1,85
45.	100	2,32
46.	70	1,48
47.	100	6,48
48.	100	5,05
49.	100	4,05
50.	100	3,82
51.	78	8,15
52.	31	0,85
53.	100	10,70
54.	100	11,42
55.	100	35,10

4. táblázat

Bevonatrendszerek kétéves értékelése

Bevonat száma	Kitételi állomásokon bekövetkezett változás*			
	V	N	K	C
31.	5	7	6	1
32.	6	7	7	1
33.	3	3	7	1
34.	5	6	7	6
35.	5	6	9	5
36.	3	2	8	1
37.	6	8	9	6
38.	8	6	8	1
39.	8	5	4	5
40.	7	6	4	5
41.	7	7	—	5
42.	7	7	7	5
43.	7	9	8	5
44.	9	9	8	1
45.	9	9	8	1
46.	9	9	6	1
47.	7	3	6	8
48.	5	8	7	7
49.	4	8	7	5
50.	9	9	7	7
51.	5	7	5	7
52.	5	—	4	3
53.	9	9	8	8
54.	9	9	8	8
55.	8	7	5	1

* A jelmagyarázatot l. a 2. táblázatnál.

A kísérleti idő két év volt. A bevonatrendszerek állapotában bekövetkezett változások értékelését a kísérlet kezdetét követő 3, 6, 12, és 24 hónap elteltével szemrevételezéssel (vizuálisan), valamint tapadás és nyúlás (Erichsen) vizsgálatokkal értékeltük. A 24 hónap kísérleti idő eltelte után egyes kísérleti helyeken a bevonatrendszerekben korróziós változás nem következett be. Ezeket csak vizuálisan értékeltük, mert visszahelyezésük után folytatjuk korróziós vizsgálatukat.

A kitételi állomásokon elhelyezett bevonatrendszereknél bekövetkezett korróziós változásokat a 4. táblázat tartalmazza. Meg kell jegyezni, hogy a 24 hónapos vizsgálati időt a Budapesti Vegyiműveknél kihelyezett bevonatrendszerek nem bírták ki, ezért a táblázatban a 12 hónapos értékelés eredményei szerepelnek. A bekövetkezett változásokat 10—1 számmal jelöltük, amely számok jelentése a következő:

Pontszám	Bekövetkezett változások
10	Látható változás nincs. Jelentékeny fényvesztés
9	A bevonat színének megváltozása. Jelentős fényvesztés
8	Teljes fényvesztés. Enyhe krétásodás
7	Apró hólyagok képződése. A bevonat széleinél filmleválás. Jelentős krétásodás
6	A film teljes kifakulása, felületi hajszálrepedések. Apró hólyagok keletkezése az egész felületen. Nagy hólyagok egyes helyeken. Filmréteg-lepattogzás. Erős krétásodás. Sötét foltok a film alatt
5	Nagy repedések. A film 10%-ának lepergése, 5% rozsdalerakódás
4	Nagy repedések. A film 25%-ának lepergése. A felvitel 10%-át elborító rozsda
3	A film 50%-ának lepattogzása. A felület 25%-át rozsda borítja
2	A felület 50%-át rozsda borítja
1	A felület 75%-át elborító korrózió. A bevonat teljes tönkremenetele

24, illetve 12 hónap kitételi vizsgálati idő után a bevonatrendszereken mértük a tapadást és a rugalmasságot, amit az etalonsorozattal hasonlítottunk össze. Az eredményeket az 5. táblázatban foglaltuk össze.

A kétéves vizsgálati eredmények igazolták a korábban mért korróziós hatásokat. A Budapesti Vegyiművek klorálklór atmoszférája olyan agresszív, hogy az alkalmazott bevonatrendszerek a 2

5. táblázat

A vegyipari atmoszférára kihelyezett bevonatok tapadásának és nyúlásának értékelése

Bevonat jele	Bekövetkezett változások									
	E		V		N		K		C	
	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm	%	mm
31.	10	1,05	46	0,50	vissza		8	0,40	értékelhetetlen	
32.	0	0,95	vissza		vissza		0	0,35	értékelhetetlen	
33.	100	3,05	0	0,40	0	0,30	100	8,00	értékelhetetlen	
34.	88	9,00	vissza		vissza		100	6,50	értékelhetetlen	
35.	100	6,45	értékelhetetlen		vissza		értékelhetetlen		100	4,80
36.	100	5,36	értékelhetetlen		100	2,50	100	1,50	értékelhetetlen	
37.	100	5,48	értékelhetetlen		vissza		értékelhetetlen		100	2,30
38.	100	5,42	vissza		25	1,10	0	0,85	értékelhettelen	
39.	0	5,00	vissza		vissza		f 0		0	0,40
							a 20	0,75		
40.	0	0,55	vissza		vissza		f 0		f 0	
							a 15	0,55	a 15	0,35
41.	f 4				vissza		értékelhetetlen		f 93	
	a 100	0,50	vissza						a 100	5,50
42.	6	0,50	vissza		vissza		20	0,60	f 28	
									a 95	1,60
43.	4	0,30	4	0,30	vissza		0	0,35	9	1,30
44.	f 0	0,70	vissza		vissza		vissza		értékelhetetlen	
45.	a 0	0,40	vissza		vissza		vissza		értékelhetetlen	
46.	0	0,50	vissza		vissza		f 0		értékelhetetlen	
							a 5	0,40		
47.	f 30				f 11				f 22	
	a 100	6,00	vissza		a 100	0,75	vissza		1 100	1,50
48.	0	3,90	vissza		vissza		értékelhetetlen		18	1,85
49.	3	3,90	vissza		vissza		vissza		23	0,38
50.	7	3,50	vissza		vissza		20	1,10	7	1,42
51.	0	0,75	70	1,45	vissza		—	—	10	0,60
52.	7	0,40	33	0,60	értékelhetetlen		25	1,00	értékelhetetlen	
53.	100	9,25	—	—	értékelhetetlen		25	1,00	értékelhetetlen	
54.	100	11,25	—	—	értékelhetetlen		100	9,23	értékelhetetlen	
55.	0	33,40	0	11,55	0	12,50	0	20,70	értékelhetetlen	

Jelölések:
f = fedő
a = alap
vissza = a bevonat állapotában változás nem történt és a kitételi állomásokra helyezzük vissza
értékelhetetlen = a bevonatrendszerben bekövetkezett változások miatt az értékelést elvégezni nem tudtuk
e = etalon
A V, N, K, C megjelölés megegyezik a 2. táblázatnál leírtakkal.

éves vizsgálati időt nem bírták ki. A Budapesti Vegyiműveknél a szerkezeti anyagok helyes megválasztásával, a legalkalmasabb bevonatrendszerek számának növelésével és az éves karbantartások gondos végzésével lehet a korróziós behatásokat csökkenteni. Az 1 éves vizsgálati idő alatt a 47., 53., 54. számú bevonatrendszer ellenállóképessége volt a legjobb, a többi bevonatrendszer nem tudta hatékonyan biztosítani a védelmet.

A kénsavas atmoszférára (Ipari Robbanóanyaggyár) kihelyezett bevonatrendszerek közül a 35., 36., 37., 43., 44., 45., 53., és 54. jelű rendszerek a támadó hatásokkal szemben tökéletes védelmet tudnak nyújtani, a többi bevonatok tönkre mennek.

A nitrogén-dioxidos atmoszférába (Péti Nitrogénművek) kihelyezett bevonatrendszerek közül a 43., 44., 45., 46., 48., 50., 53., 54. jelűek a támadó közeg ellen jó védelmet nyújtanak, a többi bevonat rendszer csak többé kevésbé ellenálló.

A veszprémi kitételi állomás erős városi atmoszférának felel meg. A 38., 39., 44., 45., 46., 50., 53., 54. és 55. jelű bevonatok jó védelmet nyújtanak, a többi bevonat a követelményeknek nem felel meg.

IRODALOM

[1] *Rosenfeld, I. L.:* Fémek atmoszferikus korróziója. Moszkva, Izd. Ahad. Nauk. SzSzR. 1960.
[2] *Dr. Bácskai Gy.:* Fémek atmoszferikus korróziója. Tankönyvkiadó, Budapest 1966.
[3] *Häckl—Bálint—Deméndy—Stráner:* Korszerű felületvédelmi eljárások kötelező ipari alkalmazása. OMFB jelentés. Budapest 1965.
[4] *Kemény Gy.:* Festékrendszerek és szerkezeti anyagok vizsgálata üzemi légkörön. NEVIKI jelentés. Veszprém 1963.
[5] *Deméndy M.:* Felületvédelem festéssel. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1965.
[6] *Kolhase, H.:* Feingerätetechnik IV. 176—183. 1960.

РЕЗЮМЕ

Современная защита оборудований должна соответствовать быстрому развитию химической промышленности. Основным условием сокращения коррозионных процессов является знание действующей среды и ее агрессивности. Опыты автора желают дать основание для применения систем красочных покрытий, используемых в химикопромышленной среде. Испытуя пригодность систем красочных покрытий можно установить срок службы покрытий, находящийся в связи с экономичностью хозяйства предприятия.

SUMMARY

The modern anti-corrosion protection must keep level with the rapid development of chemical industry. Corrosion can be reduced only if the nature of the medium and its agressivity is known. The experiments described in the paper are intended to give some information on the application of paint coat systems under the conditions occuring in chemical plants. The duration of life of paint coat systems which is in connection with the economical operation of the plant can also be determined.



Műanyagok feszültségkorróziója

KISS BÉLA*

A feszültségkorrózió értelmezése a szakirodalomban

Richards [1], [2] volt az első, aki 1945-ben, illetve 1946-ban beszámolt arról, hogy egyes poláros folyadékok, sőt néha azok gőzei is a kisebb molekulasúlyú polietilén-típusok határozott ridegedését idézik elő. Ez a jelenség meglepő volt, mert hiszen a *Richards* által vizsgált folyadékokból a poli-etilén kisebb mennyiségeket adszorbeálni volt képes. A jelenség vizsgálata azért volt meglepő, mert régebbi tapasztalatok szerint abban az esetben, ha az ismert műanyagok valamilyen oldószerből kisebb mennyiségeket adszorbeáltak, akkor az oldószer szolvatáló képességétől függően, kisebb-nagyobb mértékű duzzadás következett be és a műanyag rugalmassági modulusza csökkent, ugyanakkor rugalmas nyúlása növekedett. Máig sem világos, hogy ezt a jelenséget miért nem hozták kapcsolatba azzal az egyébként ismert ténnyel, hogy a PVC-nél kis mennyiségű lágyító hozzáadásával ugyancsak látszólagos ridegedés lépett fel. Az egyetlen valószínű magyarázat erre az, hogy ebben az időben (1945—1946) sem a feldolgozó berendezések, sem a PVC stabilizálása nem volt még olyan mértékű, hogy valóban mai értelemben vett lágyítómentes kemény PVC-t fel tudtak volna dolgozni. Ennek következtében a feldolgozás során degradálódott és egyébként is széles molekulasúly-spektrummal rendelkező PVC lágyítómentes állapotban sem mutatta azt a rugalmasságot, amelyhez képest a kis mennyiségű lágyító hozzáadása kézzelfogható ridegedést hozott volna létre. Később azután a feldolgozás és a PVC stabilizálásának fejlődése révén — és nem utolsó sorban a PVC-előállítási módszerek finomítása következtében — biztosítani lehetett azt, hogy kemény PVC termékek előállításához nem volt szükség a néhány százaléknyi lágyító hozzákeverésére (amely a feldolgozási hőmérsékletet és az olvadékviszkozitást csökkentette). Ennek következtében a gyakorlat számára érdektelenné vált a PVC-nek kevés lágyító hatására bekövetkező látszólagos ridegedése.

Ugyanakkor a polietilén felhasználási területeinek bővülése során egyre nagyobb mértékben jelentkezett ez a ridegedés mint probléma és így érthető, hogy azóta is a szakirodalomban polietilénen végzett vizsgálatokról számolnak be. Miután a polietilénnek ez a látszólagos ridegedése az egyébként igen nagy ütésállóságú anyagon rendkívül szembetűnő volt és a felhasználás során gyakran tényleges repedezésekhez vezetett, a jelenség megjelölésére a „feszültségi repedezés" vagy „feszültségi törés" szakkifejezéseket használták általánosságban („Spannungsrissbildung" a német szakirodalomban, „Stress cracking" az angol irodalomban). Még az 1958 szeptemberében kiadott ASTM szabvány ajánlás [ASTM Standards on plastics (szept. 1958. 1049. o.)] is ezt a kifejezést tartalmazza. A „feszültségkorrózió" megjelölést csak későbbi szakirodalmi közleményekben találjuk meg [3., 4].

A korábbi munkákban a jelenséget egyértelműen, mint a közeg hatására bekövetkező anyagridegedést eléggé egyoldalúan a polietilénfajták vizsgálatára és minősítésére használják. Ez a kezdeti fejlődés determinálta tulajdonképpen a jelenséggel kapcsolatos szemléletet is és magyarázza azt, hogy a feszültségkorrózió lényegéhez és mechanizmusához a tárgykörben végzett nagyszámú kutató munka és megjelent publikáció ellenére sem jutottak el. Mindazok a jelenségek, amelyeket a feszültségkorrózió értelmezése során munkámban használtam, valamilyen formában a szakirodalomban már leírtak, csak az összefüggések és végkövetkeztetések hiányoztak.

Hopkins, Baker és *Howard* [5] 1950-ben állapították meg először, hogy a feszültségi repedezések keletkezésénél a feszültségek többirányúsága szerepet játszik. *Carey* [6], *majd Ellis* és *Cummings* [7] megerősítették azokat a tapasztalatokat, hogy a poli-etilén rideg törése felületaktív anyagok jelenlétében biaxiális feszültségek fellépésekor tapasztalható. *Carey* [6] vizsgálatai mutattak először rá arra, hogy poliaxiális feszültségek hatására a feszültségi repedezések gyorsabban előhívhatók. Ugyancsak *Carey* volt, aki először megállapította, hogy a feszültségi repedezésre való hajlam a molekulasúly függvénye. Vizsgálatainál 18 ezertől 29 ezerig terjedő molekulasúlyú polietilén fajtákat vizsgált és megállapította, hogy a molekulasúly növekedésével növekszik a feszültségi repedezésekkel szembeni ellenálló képesség.

De Coste, Malm és *Wallder* [8] polietilén szigetelésű telefonkábelek vizsgálatánál 22, 24, 27 és 29 ezer molekulasúlyú polietilén féleségeket vizsgáltak. Ennek során először állítottak fel különböző közegekre vonatkozóan feszültségi repedezések szempontjából minősítő sorozatot. Megállapításaik szerint az anyagokat két csoportba, mégpedig aktív és inaktív közegek csoportjába sorolták. Vizsgálataik eredményeképpen az alábbi vegyületek szerepeltek aktív közegekként: alifás és aromás folyékony szénhidrogének, alkoholok, szerves savak, észtertípusú lágyítók, növényi és állati olajok, ásványolajok, fémszappanok, szulfatált és szulfonált alkoholok, alkanolaminok, poli-glikoléterek, nátrium- és kálium-hidroxid és folyékony szilikonok. Inaktív közegekként víz, többértékű alkoholok, cukor, hidrolizált protein, egyes aszfaltféleségek, paraffin, savanyú és semleges szervetlen sók szerepeltek vizsgálataik eredményeképpen. A *De Coste* és társai vizsgálataiban aktív közegnek feltüntetett anyagok közül mai ismereteink közül többen nem okoznak feszültségkorróziót polietilénben. Ennek nyilván az az oka, hogy az általuk vizs-

* Nehézipari Minisztérium

gált polietilén fajtákban a molekulasúlyeloszlás nagyobb szórást mutatott és viszonylag nagy mennyiségben tartalmaztak kis molekulasúlyú, könnyen kioldható részeket. Ismeretes ugyanis, hogy alifás és aromás szénhidrogének, valamint ásványolajok polietilénben nem okoznak szükségképpen feszültségkorróziót. Ennek a látszólagos ellentmondásnak a magyarázata a feszültségkorrózió mechanizmusának javasolt értelmezése szerint kézenfekvő.

A feszültségi repedezések tématerületének későbbi vizsgálatai során a kutatók célkitűzése elsősorban az volt, hogy tökéletesítsék a feszültségkorróziós vizsgálati metodikát. A vizsgálati módszereket lényegében 3 főcsoportba sorolhatjuk. A szerzők egy része feszültség-nyúlási vizsgálatokat javasol, mások közelítően konstans nyúlás, ismét mások közelítően konstans feszültség mellett javasolják a vizsgálatok elvégzését. A vizsgálatok során a legkülönbözőbb próbatest megoldásokat javasolták, a biaxiális és poliaxiális feszültségek előidézésének legkülönbözőbb módszereit és végül a vizsgálatok különböző hőmérsékleteken való elvégzését. Ezekről a szakirodalomjegyzék 9—15 sorszámai alatt felsorolt szerzők, illetve irodalmi hivatkozások tanúskodnak. 1957-ben állapították meg először azt, hogy a feszültségkorróziós viselkedés, illetve a feszültségi repedezések megjelenése a vizsgálatok termikus lefolyásától erősen függ [16], ugyanakkor, majd a következő években ismételten [17] állapították meg először azt, hogy a feszültségi repedezéseknél korábban feltételezett ridegedés tulajdonképpen nem az aktív közeg hatására következik be, hanem a feszültség következménye.

Heiss és *Lanza* voltak azok, akik [17] vizsgálataik alapján a feszültségi repedezések keletkezésének törvényeit 3 csoportra osztották. Az első csoportba sorolták az anyagot körülvevő közegek által előhívott feszültségi repedezéseket, a második csoportba a hő hatására bekövetkező feszültségi repedezéseket és a harmadik csoportba az oxidációra visszavezethető feszültségi repedezéseket. *Hopkins* és *Baker* [18] később kimutatták, hogy *Heiss* és *Lanza* [17] vizsgálataiban hő hatására bekövetkező feszültségi repedezések nem annyira a hő hatására, hanem a körülvevő közegek és oxidáció együttes hatásának tulajdoníthatók.

A későbbiek során azonban *Hopkins* és *Baker* [18] folytatva vizsgálataikat, megállapították, hogy tisztán hő hatására is bekövetkeznek feszültségi repedezések, amelyeket az anyagot körülvevő közegek — beleértve az oxidációs hatást — befolyásolnak. Megállapították továbbá, hogy a hő hatására bekövetkező feszültségi repedezések mértéke a molekulasúly növekedésével és a kristályosság csökkenésével csökken.

A 60-as években kezdik a szakirodalomban a feszültségi repedezések jelenségét a feszültségkorrózió elnevezéssel megjelölni [13]. A jelenség vizsgálata újabb területekre terjed ki. Míg a feszültségkorróziós vizsgálatok régebbi időben elsősorban a polietilénszigetelésű kábelek megfelelő anyagmegválasztására irányultak, addig a különböző típusú polietilénfajták felhasználási körének szélesedésével más céloknál is fontossá váltak. A fúvással előállított üreges testek csomagoló eszközként való elterjedése ismét a gyakorlati felhasználás egyik központi kérdésévé tette a felhasznált anyagok korróziós viselkedését. Miután a fúvás során bekövetkező alakváltozás jelentős része az elsőrendű átalakítási hőmérséklet, illetve a krisztallitok olvadáspontja alatti hőmérsékleten történik és a szűk palackszáj és a palack legnagyobb keresztmetszete között igen nagy különbség lép fel, fúvott üreges testekben nagy számban lelhető fel poliaxiális feszültség. Ezek a feszültségek zömmel a palack nyakrészénél és fenekénél koncentrálódnak. Abban az esetben, ha a palackban tárolt folyadéknak feszültségkorróziót előidéző hatása van az anyagra, repedezések következnek be és a csomagoló eszköz használhatatlanná válik. A jelenség vizsgálatára akkor kezdtek nagyobb súlyt fektetni, amikor a nagyobb fajsúlyú, tehát keményebb polietilénfajták megjelentek a piacon és folyékony mosószerek és más folyékony vegyszerek csomagolására kezdték felhasználni. Az előállítási technológián kívül a tárolt folyadékok egyszerű hidrosztatikus nyomása, vagy a külső hőmérséklet változása (lehűléskor behúzódás, felmelegedéskor kipúposodás) további feszültségeket hoznak létre. *Doll* és *Plajer* [13] részletesen foglalkoztak polietilén üreges testek feszültségkorróziós viselkedésével. Vizsgálataik során *Gaube* [19] eredményeire támaszkodtak, amely a korábbi ezirányú munkák pontosítása révén kiemelte azokat az anyagokat, amelyek körülvevő közegként a feszültségkorróziót nagymértékben befolyásolják. *Gaube* szerint ezek az anyagok szénhidrogének, alkoholok, észtertípusú lágyítók, növényi és állati olajok, ásványolajok, fémszappanok, zsíralkohol-szulfonátok, alkil-aril-szulfonátok, poliglikol éterek és folyékony szilikonok. Már *Doll* és *Plajer* vizsgálatai idején ismert volt az, hogy ezek az anyagok a polietilént kémiailag nem befolyásolják és egyesek közülük nem is duzzasztják. Megállapították, hogy a feszültségkorrózió meggyorsítása a felületi nedvesítő képességgel függ össze.

Doll és *Plajer* [13] vizsgálatai megerősítették a régebbi felismeréseket, hogy ti. a molekulasúly növekedésével a feszültségkorróziós hajlam csökken. Vizsgálataik azt mutatták, hogy 2—4 közötti folyásindex tartományban az addig csak kismértékben változó feszültségkorrózióállóság nagymértékben kezd el változni és azok a polietilénfajták, amelyek folyásindexe 2 alatt van, meredeken növekvő ellenálló képességgel rendelkeznek. Megállapították továbbá, hogy ugyanolyan folyásindexű, tehát hasonló nagyságrendű polietilénfajtákat összehasonlítva a 0,96 fajsúlyú polietilén ellenálló képessége lényegesen kisebb, mint a 0,95 fajsúlyúé, ami tehát ismét arra mutat, hogy a krisztallinitás növekedésével nő a feszültségkorróziós hajlam.

Már ennél a tématerületnél megállapították a kutatók, hogy a „Bell-telephone-test" vizsgálati módszer alapján kapott értékek csak korlátozottan használhatók fel és csak kezdeti irányértékekként vehetők figyelembe. Vizsgálataikat ezért olyan próbadarabokon folytatták, amelyeket a palackokból különböző helyeken és különböző irányokban

vágtak. Megállapították, hogy abban az esetben, ha a palack falából a magasság irányában vágták ki a próbadarabokat, lényegesen hamarabb következett be repedezés, mintha a palack kerülete mentén vágták ki a próbacsíkokat, vagy ha ugyanabból az anyagból próbalemezeket sajtoltak. Ezek a gyorsított vizsgálatok arra a végkövetkeztetésre vezettek, hogy a feszültségkorrózió iránytól függő jelenség és azokban az irányokban nagyobb, amelyekbe a réteges orientáció fő irányai mutatnak.

Doll és *Plajer* megállapították azt is, hogy a gyakorlati felhasználás szempontjából a „Bell-telephone-test" nem ad egyértelmű választ a feszültség-korróziós viselkedésre, azt csak tartós gyakorlati próbákkal lehet egyértelműen ellenőrizni. A gyakorlati próbákat a legkülönbözőbb olyan vegyszerekkel végezték, amelyekről a gyors vizsgálati módszerekkel nagy aktivitást állapítottak meg. Elsősorban olyan palackformákat választottak, amelyek belső feszültségek szempontjából kedvezőtlenek voltak és részben szobahőmérsékleten tárolták a folyadékokat két évig, részben pedig 60°C-on 1 hónapig. A palackokat elég nagy molekulasúlyú kisnyomású polietilénből (Hostalen G. F. 5250) készítették. Az elvégzett vizsgálatsorozat a gyakorlat szempontjából nagyon hasznos volt, mert a legkülönbözőbb vegyi anyagok csomagolására vonatkozóan megbízható tapasztalatokat szereztek. A feszültségkorrózió mechanizmusára vonatkozóan azonban ez a vizsgálatsorozat sem ad választ.

Elbers és *Fischer* [20] feladatul tűzték ki, hogy egyszerű és megbízható módszert dolgoznak ki a feszültségkorrózió vizsgálatára, abból a célból, hogy előre megállapítható legyen, hogy a megfelelő felhasználási célra milyen anyagot kelljen kiválasztani. Vizsgálataik során a klasszikusnak tekintett „Bell-telephone-test" reprodukálhatóságát vették kritika alá. Megállapították, hogy különböző helyeken végzett feszültségkorróziós vizsgálatok értékeit nem volt lehetséges egymással összehasonlítani. Ennek okát az alábbiakban látták:

a) A kísérleti idő alatt sem a feszültség, sem a nyújtott állapot nem maradt konstans, hanem csökken, illetve növekszik.

b) A vizsgált anyag merevségétől függően a hajlított sugár különböző, ezáltal változik az anyagban fellépő feszültség.

c) A hornyolás kivitelezése és ennek következtében mélysége nem azonos. Ezeknek a hibáknak az elkerülése céljából olyan vizsgálati módszert alkalmaztak, amelynél a szakító vizsgálatokhoz használt piskóta alakú próbatestet a definiált felületaktív folyadékban felfüggesztve, állandó hőmérséklet mellett nyújtó feszültség hatásának tették ki.

A nyújtó feszültség növekedésével, egy bizonyos értéknél a feszültségre merőlegesen repedések jelentek meg. Azokat a feszültségeket, amelyeknél a repedezések megjelentek, kritikus feszültségeknek nevezték el. Megállapították azonban, hogy éppen úgy, mint más deformáló igénybevétellel járó vizsgálatoknál, itt is jelentős különbség van a rövid idejű és a tartós vizsgálati módszerek eredményei között. Abban az esetben, ha műszaki célra szolgáló tárgyak feszültségkorrózió-állóságát akarták vizsgálni, a tartós vizsgálati módszert alkalmazták. A különböző hőmérsékleteken mért tartós szilárdsági, illetve tartós feszültségkorróziós vizsgálatok azt mutatták, hogy a logaritmikus léptékben ábrázolt vizsgálati eredmények 500 óra után mutattak olyan alakulást, amelynek alapján már többé-kevésbé megbízható módon extrapolált értékekhez is lehetett jutni. A vizsgálatok azt is mutatták, hogy a tartós feszültségkorróziós vizsgálatoknál hosszabb idő eltelte után a folyadék felületi feszültségében mutatkozó különbségek sokkal kevésbé éreztetik hatásukat. Vizsgálataikból továbbiakban arra a következtetésre is jutottak, hogy a különböző poli-etilén fajtákat fajsúlykülönbségeik szerint csoportokba célszerű osztani és az egyes csoportokban kapott eredmények egymással nem vethetők össze. Azt állapították meg továbbá, hogy a molekulasúly befolyása csak a rövid ideig tartó feszültségkorróziós vizsgálatoknál gyakorol befolyást a feszültségkorrózió-állóságra.

Tartós vizsgálatoknál azt találták, hogy a polietilén fajták fajsúlya, amely az anyag kristályosságával függ össze az elsőrendű szerepű, a molekulasúly különbségei lényegesen kevésbé érvényesülnek. A gyakorlat számára továbbá azt a következtetést vonták le, hogy fröccsöntött termékekben a fröccsöntési technológia következtében létrejövő belső feszültségek annál kevésbé okoznak feszültségkorróziót, mennél kisebb fajsúlyú anyagból dolgoztak. Ennek magyarázatát abban keresték, hogy a kisebb merevségű anyagban a fröccsöntési zsugorodás következtében kevésbé lépnek fel befagyott feszültségek, ill. ha ilyen feszültségek létrejönnek, azok az anyagban magában leépülnek. A vizsgálati eredményekből levont konzekvenciák alig tudják leplezni szerzőknek azt a szándékát, hogy a kisfajsúlyú polietilén előnyeit hangsúlyozzák tartós feszültségkorrózió-állóság szempontjából.

Annak ellenére, hogy az eddig tárgyalt szakirodalmi adatok szerint a vizsgálatok során felmerültek mindazok a jelenségek, amelyek a feszültségkorrózió mechanizmusának értelmezéséhez szükségesek, ezeket a következtetéseket nem vonták le. Ennek azután az volt a következménye, hogy a vizsgálati eredményekben mutatkozó látszólagos ellentmondásokat a vizsgálati módszerek különböző variációival kísérelték meg feloldani. Gyakori azonban az az állásfoglalás is, hogy a változatlanul egyedüli szabványosított módszer, a „Bell-telephone-test", amely 1958 szeptember óta az ASTM szabványajánlás, vizsgálati eredményeit fogadják el az anyagok feszültségkorróziós minősítése szempontjából. Így például a polipropilén ipari megjelenése óta a gyári műszaki ismertetőkben és természetesen az arra alapozott szakirodalmi közlésekben is úgy tüntetik fel a polipropilént, mint amely anyag feszültségkorrózióra nem hajlamos. Ezek a megállapítások kizárólag abból adódnak, hogy a „Bell-telephone test" módszerével feszültségkorróziós repedések polipropilénben nem hívhatók elő. A gyakorlatban azonban polipropilénnél is tapasztalható olyan tönkremenetel, amely közelebbi vizsgálat alapján határozottan feszültségkorrózióra vezethető vissza.

A feszültségkorróziós vizsgálatok értékelése

Saját tapasztalataim a legkülönbözőbb felhasználási területeken azt mutatják, hogy sem a „Bell-telephone test", sem más, a feszültségkorrózió vizsgálatára ajánlott módszer értékelhetősége nem terjeszthető ki más területre, illetve más anyagra, mint amellyel kapcsolatban a vizsgálati módszert kidolgozták. Ennek a megállapításnak az a következménye, hogy fel kell tennünk a kérdést, milyen irányban célszerű a kutató munkát folytatni. Az egyik lehetőség az, hogy olyan vizsgálati metodikát kellene kidolgozni, amely függetlenül az anyagtól és a felhasználási körülményektől, összehasonlító és reprodukálható eredményeket ad, tehát a feszültségkorrózióra való hajlamot egyértelmű anyagparaméterként tudja meghatározni. Miután az eddig e téren végzett igen nagyszámú vizsgálat alapján annyi megállapítható volt, hogy egy ilyen egzakt vizsgálati módszer kidolgozása legalábbis igen nagy nehézségekbe ütközik, ha egyáltalán lehetséges, kézenfekvő volna a másik lehetőség, mégpedig az, hogy anyagfajtától és felhasználási területtől függően specifikus vizsgálati módszereket alkalmazzunk a feszültségkorrózió mértékének megállapítására és tudomásul vesszük, hogy ezek a specifikus vizsgálati módszerekkel kapott eredmények egymással nem vethetők össze.

A szakirodalom tanúsága szerint a kutatók és különböző gyári laboratóriumok a másik lehetőség irányába haladtak. Ez természetesen érthető is, mert konkrét felhasználási célra gyártott anyagaik alkalmasságát így tudták leggyorsabban és legmegbízhatóbban megállapítani. Ez a módszer azonban azzal a kétségtelen hátránnyal jár, hogy minden újabb felhasználási területen, illetve újabb anyag alkalmazása esetén ki kell dolgozni a specifikus vizsgálati módszert és a gyakorlati felhasználási tapasztalatok közötti korrelációt kell megállapítani. Előbbiekben rámutattam arra, hogy ez a módszer azzal a hátránnyal is jár, hogy kellő tapasztalatok hiányában a vizsgálati módszerek eredményeit specifikus jellegük ellenére egzakt anyagparaméterekként kezelik, ami azután a gyakorlatban bosszulhatja meg magát.

Feltétlenül célszerűnek látszik tehát olyan vizsgálati módszer, vagy módszerek kidolgozása, amelyek az eddigieknél nagyobb mértékben vezetnek egzakt anyagparaméterekhez és a feszültségkorróziós viselkedésre megbízhatóbb mérőszámokat adnak. Olyan célkitűzés, hogy minden körülmények között és minden anyagra egyaránt egzaktnak tekinthető vizsgálati módszert dolgozzunk ki, az anyagok és folyamatok sokrétűsége következtében kevés sikerrel kecsegtet. Ilyen irányú törekvések a fémek feszültségkorrózió ja területén sem jártak mindezideig sikerrel, pedig a fémek fizikáját és korrózióját régebb óta és nagyobb mélységig ismerjük.

Mielőtt azonban egy ilyen eddigieknél általánosabban használható vizsgálati módszer kidolgozását tűznénk ki célul, tisztáznunk kell a feszültségkorrózió lefolyásának mechanizmusát. A legkülönbözőbb anyagokon és a legkülönbözőbb körülmények között eddig végzett vizsgálatok és a gyakorlati felhasználás során szerzett tapasztalatok elegendő alapot nyújtanak ahhoz, hogy a feszültségkorrózió mechanizmusát értelmezzük. A szakirodalomban található adatok és saját vizsgálati és gyakorlati tapasztalataim alapján elemeire kívántam bontani azokat a folyamatokat, amelyek végülis feszültségkorróziós tönkremenetelhez vezetnek, ezeket az alapfolyamatokat modellmegfontolásokon végigvezetve, az eredményekből elvi következtetések vonhatók le.

Feszültségi törések és a feszültségi korrózió közötti különbség

A műanyagok molekulaszerkezetére a fonalmolekulák maximális rendezetlensége a jellemző. Ennek oka az, hogy ennek az elrendeződésnek van termodinamikailag a legnagyobb valószínűsége, tehát az anyag ezen állapotának van maximális entrópiája. Minden deformáció, amely az anyagra hat, a deformáció irányába kisebb-nagyobbmértékű rendeződést okoz. Ennek következtében az entrópia csökken. A maximális entrópiájú állapot elérésére való törekvés a műanyagban mechanikai energiával jellemezhető feszültségeket okoz. Ugyanilyen jellegű feszültségek keletkeznek akkor is, ha a műanyagokat plasztikus állapotban való alakításuk után úgy hűtünk le, hogy az alakadás során szükségszerűen fellépő molekula orientációknak nincs idejük kiegyenlítődni, tehát a maximálisan rendezetlen állapot nem tud bekövetkezni. Utóbbi esetben befagyasztott feszültségről szokás beszélni. A befagyasztott feszültségek és a felhasználás közben az igénybevételt jelentő deformáló erő okozta feszültségek között alapvető hatásukat illetően nincs különbség. A gyakorlatban ilyen különbségeket mégis találunk, amelynek a következő okai vannak: a felhasználás közben deformáló erőhatások legnagyobb részben nem állandóan egyforma nagyságban hatnak, a befagyasztott feszültségek állandó azonos igénybevételt jelentenek. A felhasználások legnagyobb részében ugyanakkor a deformáló erők iránya jól meghatározható és mono-, bi-, vagy legfeljebb oligoaxiális. A befagyasztott feszültségek ugyanakkor a legtöbb esetben poliaxiálisak. E gyakorlati különbségek okozzák azt, hogy — mint azt a későbbiekben kimutatom — a befagyasztott feszültségek sokkal érzékenyebbek feszültségkorrózióra, mint a deformációs feszültségek.

Az anyagok szilárdsági paramétereit az anyag összetétele és szerkezete határozza meg. Ha azonban az anyagban feszültségek vannak, akkor azokkal az anyag szilárdsági paramétereinek többkevesebb hányadában egyensúlyt kell tartania. További, a felhasználás során bekövetkező igénybevételek elviselésére tehát az anyag szilárdságának csak az a része marad, ami a feszültségekkel való egyensúly tartása után fennmarad. Ez az oka annak, hogy feszültséget tartalmazó műanyagtermékek szilárdsági tulajdonságai látszólag csökkennek. Elsősorban az ütő-hajlító szilárdság az, amelynek változása szembetűnő. Ezért tapasztalhatjuk a feszültséget tartalmazó műanyagtermékek látszó-

lagos ridegedését, törékenyebbé válását. Az is előfordulhat természetesen, hogy az anyagban levő feszültségek nagysága közel azonos az anyag szilárdságával. Ilyen esetekben az igénybevétel csekély változása már repedéshez vagy töréshez vezet. Ebben az esetben beszélünk feszültségi törésről, illetve repedésről.

A feszültségkorrózió azonban a feszültségi töréstől alapvetően különbözik. Feszültségkorrózióokozta repedés, illetve törés olyan esetekben is bekövetkezhet, amikor az anyagban levő feszültségek mértéke lényegesen alatta marad az anyag szilárdságának. A tapasztalatok szerint három olyan külső hatás van, amelyek a feszültségkorróziót előidézik. Az első a hőhatás, a második a szolvatáció, a harmadik pedig a nagy nedvesítő képességű folyadék hatása.

Hőhatás okozta feszültségkorrózió

Ha egy műanyag hőmérsékletét emeljük, akkor a molekulák mozgékonysága megnő és a belső súrlódás csökken. Ebben az esetben megvan a lehetőség arra, hogy a maximális rendezetlenség állapota újra beálljon. A maximális rendezetlenségű állapot azonban az anyag minimális térfogatát is jelenti, tehát a feszültségek feloldódása térfogatkontrakcióval jár. Ha egy feszültséges műanyagterméket lassan melegítünk fel, akkor a feszültségek feloldódásának akadálya nincsen, de a bekövetkező térfogatkontrakció a termék vetemedéséhez vezet. Más a helyzet akkor, ha a felmelegítés egyenetlen, vagy gyakran ismétlődő melegítés-hűtés ciklusoknak tesszük ki a feszültséges műanyagterméket. Ilyen esetekben ugyanis az anyag egy része még nem tudja követni az anyag másrészében meginduló feszültségfeloldódási folyamatot. Ennek feszültségi csúcsok létrejötte a következménye, amely csúcsokkal az anyag szilárdsága már nem tud egyensúlyt tartani és a repedezések bekövetkeznek. A gyakorlatban ezzel a jelenséggel a polisztirolból nem megfelelő technológiával fröccsöntött poharaknál és tányéroknál találkozhatunk, amelyek többszöri melegvízben való mosogatás után felületükön elhomályosodnak, ami felületi mikrorepedések következménye, majd hajszálrepedések jelennek meg, végül a termék darabokra törik.

Oldószer hatására bekövetkező feszültségkorrózió

Olyan oldószerek, amelyek az illető műanyagra vonatkoztatott szolvatációs képességgel rendelkeznek, a műanyagot duzzasztják. A duzzasztás sematizált mechanizmusa a következő: az oldószer molekulák behatolnak az óriásmolekulák közé, a molekulák közötti másodlagos kapcsoló erőket saját molekuláihoz való kapcsoló erőkkel helyettesítik és ezáltal lényegében ugyancsak az óriásmolekulák mozgékonyságát növelik meg. Ugyanakkor azonban a behatoló oldószermolekulák el is távolítják egymástól a szomszédos óriásmolekula-részeket és így az anyag duzzad. Mind a molekulák nagyobb mozgékonysága, mind pedig a duzzadás olyan folyamatok, amelyek a feszültségkorrózióval ellentétes jellegűek. A nagyobb mozgékonyságú molekulák könnyebben be tudnak állni a maximális rendezetlenség állapotába, a duzzadás pedig ellensúlyozza a feszültségek feloldódása következtében létrejövő térfogatkontrakciót. A műanyagtermék viselkedése oldószer behatására éppen ezért az egyes részfolyamatok nagyságától és sebességétől függ. Ha az oldószer szolvatáló képessége nagy és a diffúzió sebessége ugyancsak nagy, akkor sem feszültségkorrózió, sem a térfogat-kontrakció okozta vetemedés nem következik be. Más kérdés, hogy ilyen mértékű duzzadás az anyag mechanikai tulajdonságait oly mértékben rontja, hogy esetleg eredeti felhasználási célra már nem alkalmas. Az is bekövetkezhet azonkívül, hogy az oldószer elpárolgása után a térfogat-kontrakció mégis repedezésekhez vagy vetemedésekhez vezet.

Abban az esetben, ha az oldószer szolvatáló képesége és a diffúzió sebesség közepes, feszültségkorrózió nem következik be, mert a nagyobb mozgékonyságú molekulák rendezetlen állapotukat fel tudják venni, de a duzzadás mértéke már nem tudja ellensúlyozni a feszültségek kiegyenlítése révén bekövetkező térfogatkontrakciót és így a termék deformálódik, megvetemedik. Olyan esetekben azonban, amikor a műanyagtermék alakváltozásában gátolva van (pl. jól tapadó műanyagbevonatról van szó), akkor közepes szolvatáló képességű oldószerek hatására is bekövetkezik a feszültségkorrózió. A jellegzetes feszültségkorróziós jelenség olyan oldószerek hatására következik be, amelyek szolvatáló képessége kicsi és az oldószer diffúzió sebessége is kicsi. Ilyen esetekben ugyanis a szolvatáció okozta szerkezeti változások az anyag felületén játszódnak le, amelynek következtében a szerkezeti inhomogenitás még növekszik és ezzel a járulékos feszültséggel az anyag szilárdsága már nem tud egyensúlyt tartani.

Feszültségkorrózió felületaktív anyagok hatására

A feszültségkorrózió eddig tárgyalt változatai az óriásmolekulájú anyagok szerkezeti fizikájának ismerete alapján viszonylag könnyen értelmezhetők voltak. Nehezebb a helyzet a felületaktív anyagok esetében, pedig a klasszikus feszültségkorróziós jelenségek és a szabványosított feszültség-korróziós vizsgálatok egyaránt felületaktív anyagok hatásával kapcsolatosak, illetve azt alkalmazzák. Az óriásmolekulájú anyagok szerkezeti fizikájának és a fellépő folyamatok jellegének tanulmányozása alapján e jelenség mechanizmusára az alábbi sémamagyarázatot dolgoztam ki.

Az óriásmolekulájú anyagok maximálisan rendezetlen molekulaszerkezetéből egyértelműen következik, hogy egyes molekula-szegmensek sokkal nagyobb távolságra esnek a szomszédos molekula-szegmensektől, mint mások. Ezeken a részeken természetesen a molekulák között fellépő másodlagos kapcsoló erők lényegesen kisebbek, mint másutt, mert hiszen a másodlagos kapcsoló erőkre is érvényes a vonzó erőkre ismert összefüggés, amely szerint az összetartó erő a távolság négyzetével fordítva arányos. Természetes az is, hogy ezen gyenge

helyek statisztikus eloszlásuk következtében az anyag felületén is megjelennek. A felületen jelenlevő gyenge helyeket molekuláris vagy látens repedéseknek is felfoghatjuk. Amennyiben az anyagban levő feszültségek ezekre a látens repedésekre merőlegesen hatnak — és poliaxiális feszültségek esetében ennek a valószínűsége mindig megvan — akkor a gyenge helyek egy részénél a rendkívül lecsökkent kapcsoló erők a feszültség mértékével már nem tudnak egyensúlyt tartani. A feszültségek természetszerűleg ezekre a gyenge pontokra koncentrálódnak és így feszültségi csúcsok jönnek létre. Mindennek az a következménye, hogy a molekulaszegmensek közötti távolság még növekszik, a molekuláris repedés kezd kinyílni. Ez a kinyílás elegendő ahhoz, hogy felületaktív anyagokat tartalmazó folyadékok, amelyek nedvesítő képessége nagy, kis molekuláikkal a molekuláris résbe kapillárhatás folytán behatoljanak. Ennek viszont az a következménye, hogy a behatolás mélységéig a másodlagos kapcsoló erőket teljesen feloldják és így a feszültségi csúcs a molekuláris repedés belseje felé tolódik el. Így a folyamat megismétlődik, a felületaktív anyagot tartalmazó folyadék mintegy ék hatol be az anyagba és repeszti azt széjjel. A jelenség egyébként analóg a kristályokon régóta tapasztalt és első értelmezője után Rehbinder effektusnak nevezett jelenséggel.

Összefoglaló következtetések

Az előző fejtegetések alapján egyértelműen megállapítható, hogy a feszültségkorrózió jelensége nem szűkíthető le a nagy nedvesítő képességű folyadékok által okozott repedésekre. Egyértelmű az is, hogy a „Bell-telephone test", valamint az ezt módosító vizsgálati módszerek kizárólag azokra az anyagokra és körülményekre vonatkoztathatók, amelyekre kidolgozták. A feszültségkorrózió jelensége nem azonos a feszültség-okozta repedésekkel és törésekkel, amely az anyag kifáradásának egyik jellegzetes fajtája. A feszültségkorrózió létrejöttéhez a primer okot szolgáltató feszültségen kívül a feszültségkorróziót előhívó külső hatásra is szükség van. A külső hatás háromféle lehet: hőhatás, szolvatáció és felületaktív anyagok hatása. A folyamatok sematikus értelmezése lehetőséget ad arra, hogy a felhasználási körülményeknek megfelelő specifikus vizsgálatokat dolgozzunk ki egyes műanyagok feszültségkorrózióval szembeni ellenálló képességének meghatározására.

IRODALOM

[1] *Richards, R. B.:* British Plastics *17* 146. (1945).
[2] *Richards, R. B.:* Transaction of the Faraday Society *42* 10, 20, (1946).
[3] *Doll, H.—Plajer, O.:* Die neue Verpackung *13* 920 (1960).
[4] *Doll, H.—Plajer, O.:* Kunststoffe *51* 358. (1961).
[5] *Hopkins, I. L.—Baker, W. O.—Howard, J. B.:* Journal of Applied Physics *21* 206. (1950).
[6] *Carey, R. H.:* ASTM Bulletin Nr. 167 56. (1950).
[7] *Ellis, W. C.—Cummings, J. D.:* ASTM Bulletin Nr. 178. 47. (1951).
[8] *De Coste, J. B.—Malm, F. S.—Wallder, V. T.:* Industrial and Engineering Chemistry *43* 117 (1951).
[9] *Pinsky, J.—Nielson, A. R.—Parliman, J. H.:* Modern Packaging *20*. 145. (1954).
[10] *Bockhoff, F. J.—Neumann, J. A.:* SPE Journal *10* No. 517 (1954).
[11] *Mc. Tigue, F. H.:* Technology *5* 35. (1959).
[12] *Schulz, G.—Mahnert, K.:* Kunststoffe *45* 410 (1955)
[13] *Grams, E.—Gaube, E.:* Angewandte Chemie *67* 548 (1955).
[14] *Jones, R. V.—Bocke, P. J.:* Industrial and Engineering Chemistry *48* 1155 (1956).
[15] *Hittmair, P.—Mark, H. F.—Ullman, R.:* Journal of Polymer Sciences *33* 505 (1958).
[16] *Carey, R. H.—Snyder, J. A.—Vakos, H. C.:* Wire and Wire Products 32 998 (1957).
[17] *Heiss, J. H., Lanza, V. L.:* Wire and Wire Products *33* 1182 (1958).
[18] *Hopkins, I. L.—Baker, W. O.:* Kunststoffe *49* 621 (1959).
[19] *Gaube, E.:* Kunststoffe *49* 446 (1959).
[20] *Elbers, F.—Fischer, F.:* Kunststoffe *50* 485 (1960).

РЕЗЮМЕ

Обзор литературы по коррозии под напряжением показывает, что понятие и механизм коррозии под напряжением еще далеко не выяснены. Необходимо различать разрывы под напряжением от коррозии под напряжением. Испытания по коррозии под напряжением — идет речь либо о рекомендации ASTM, либо о другом, измененном по практическим требованиям методе испытания — не поддаются обобщению и не выражают поведение некоторого пластмассового продукта при коррозии под напряжением. На основе систематизации литературных данных и собственных экспериментальных опытов автора сделана по пытка описывать механизм коррозии под напряжением Коррозиа под напрапсением возникает в случае, если помимо существующих в материале внутренних напряжений появляется и некоторое наружное действие. Такими наружными эффектами, вызывающими коррозию под напряжением, являются тепловой эффект, сольватации н действие жидкостей с высокой способностью смачивания. Схематическое толкование процессов дает возможность разработки методов для выполнения специальных испытаний, соответствующих условиям применения, а также для определения поведения отдельных пластмасс при коррозии под напряжением.

SUMMARY

On surveying the literature on stress corrosion one can see that the concept and mechanism of stress corrosion has not yet been fully elucidated. Distinction must be made between stress failure and stress corrosion. Stress corrosion studies — might they be made according to the ASTM or other proposals modified according to practical requirements — may not be generalized, and do not reflect truly the strain corrosion behaviour of products made of plastic materials. On the basis of the systematization of literary data and the author's experience attempt has been made to describe the mechanism of stress corrosion. Stress corrosion occurs in cases when there is also an external effect besides internal strain. External effects causing stress corrosion may be heating, solvation and the influence of liquids of hing wetting power. The schematic interpretation of the processes enables special experiments under conditions existing during use, and also the elaboration of methods for studying the stress corrosion properties of plastic materials.

A katódos védelem elvi alapjairól

KRIVIÁN LAJOS*

A katódos védelem fogalma

Az egyenáramú villamos vontatás elterjedésével a kóboráramok egyre gyakrabban okoztak korróziós kárt a talajba fektetett csővezetékeken. A korróziós károk okainak vizsgálatakor rájöttek arra, hogy azok megszüntethetők, ha a kóboráram-korrózionak kitett szerkezetet villamosan összekapcsolják a kóboráramot okozó áramforrás negatív pólusával. E módszer ellenőrzésénél tapasztalták, hogy így nemcsak a kóboráram-korróziós károk szüntethetők meg, hanem a talajkorróziós károk is. Egyenáramú áramforrás negatív pólusát a védendő szerkezethez, pozitív pólusát pedig pusztulásra ítélt fémszerkezethez kapcsolva a katódként kapcsolt szerkezet korrodálódását sikerült megszüntetni. Az új korrózióvédelmi eljárás egyszerűnek látszó mechanizmusa miatt méltán keltett érdeklődést.

A katódos védelemnek két kiviteli formáját dolgozták ki:

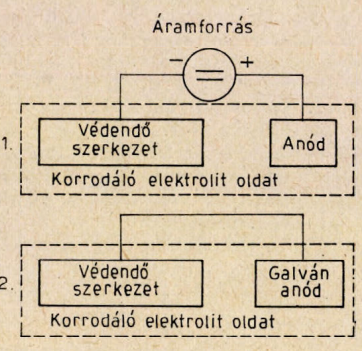
1. Külső áramforrású katódos védelem. Az áramforrás rendszerint hálózatról táplált egyenirányító. Egyes esetekben a védelemhez szükséges áramot szél- vagy robbanómotorral hajtott generátor esetleg termoelem szolgáltatja. Az anódot acélból vagy grafitból készítik. Az anódot oldódásának és átmeneti ellenállásának csökkentése végett kokszba vagy bentonitba ágyazzák.

2. Belső áramforrású katódos védelem. Az áramforrás a védendő szerkezetből és az anódból kialakított galvánelem. Az anódot a védendő szerkezet anyagánál elektronegatívabb fémből, rendszerint magnéziumból vagy horganyból készítik. Az anódot (galvánanódot) átmeneti ellenállásának csökkentése és oldódásának egyenletessé tétele végett ágyazó masszába helyezik.

Az 1. ábrán a két kiviteli forma elvi vázlata látható.

Századunk harmincas éveiben a talajkorróziós károk megszüntetésére a kizárólag kísérleti alapokon nyugvó új korrózióvédelmi eljárást rövid időn belül széleskörűen alkalmazták.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém



1. ábra. A katódos védelem elvi vázlata
1 külső áramforrású katódos védelem; 2 belső áramforrású (galvánanódos) katódos védelem

A katódos védettség kritériuma

Több kutató a katódosan védett szerkezet felületén átlépő áramsűrűség nagyságával kívánta megadni a védettség feltételét [1]. A kísérleti eredmények egy részét az 1. táblázat tartalmazza [2]. A sok munkával összeállított táblázatok összehasonlítása azt mutatja, hogy a védettséghez szükséges áramsűrűség csak nagyságrendileg adható meg.

1. táblázat
Acélszerkezetek katódos védettségének eléréséhez szükséges áramsűrűség

A korrodáló közeg	A védőáram sűrűsége, mA/m²
Baktériummentes neutrális talaj vagy víz	4—15
Jól szellőzött neutrális talaj vagy víz ...	20—30
Száraz, jól szellőzött talaj vagy beton ...	5—15
Mozgó édesvíz	50—60
Nedves, erősen agresszív talaj	25—60
Mozgó tengervíz	90—250
Meleg víz	50—150

A vizsgálatok során világossá vált, hogy a katódos védettség feltétele a szerkezet potenciáljának valamilyen nagyságához kapcsolható. A katódos védettség kritériumának kétféle megfogalmazása vált általánosan elfogadottá [3]:

a) talajjal érintkező acélszerkezet katódosan védetté válik, ha potenciálját legalább 300 mV-tal csökkentjük;

b) talajjal érintkező acélszerkezet katódosan védett, ha telített réz-szulfát elektróddal mért potenciálja —850 mV-nál kisebb.

A katódos védettség kritériumának mindkét megfogalmazását laboratóriumi kísérletek és a katódos védőberendezések üzemeltetési tapasztalatai igazolták.

Talajjal érintkező ólomszerkezetek katódos védettségének feltétele a fenti mintára a következőképpen fogalmazható meg [4]:

a) talajjal érintkező ólomszerkezet katódosan védetté válik, ha potenciálját legalább 100 mV-tal csökkentjük;

b) talajjal érintkező ólomszerkezet katódosan védett, ha telített réz-szulfát elektróddal mért potenciálja —700 mV-nál kisebb.

A további vizsgálatok rámutattak arra, hogy a katódos védettség kritériuma csak általában igaz, szélsőséges esetekben módosításra szorul. Szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó talajjal érintkező acélszerkezet csak akkor tekinthető katódosan védettnek, ha potenciálja telített réz-szulfát elektróddal mérve —950 mV-nál kisebb. Ha ólomszerkezet potenciálját —850 mV-nál kisebbre csökkentjük a katódosan fellépő lúgosodás következtében a szerkezet korrodálódik.

A katódos védelemmel foglalkozó szakemberek sokáig nem tudták megadni a katódos védettség kritériumának szabatos magyarázatát.

A fémek Pourbaix-diagramjai

Ha egy fém ionjainak mérhető koncentrációját nem tartalmazó elektrolitoldattal érintkezik a felületén lejátszódó reakcióktól és rétegképződéstől függően oldódik, vagy passzív, esetleg immunis állapotba kerül. A lejátszódó reakciók általában irreverzibilisek.

Ha felírjuk a lehetséges reakciók egyensúlyi állapotára vonatkozó termodinamikai összefüggéseket és az összefüggésekből a fém potenciálját a pH függvényeként ábrázoljuk, a fém Pourbaix-diagramját kapjuk. A fémek és metalloidok Pourbaix diagramját Me—H_2O-rendszerre állították össze. Vizes oldattal érintkező fémre a Pourbaix-diagramja akkor érvényes, ha az oldatban nincsenek olyan anyagok, amelyek a fémmel oldható komplexeket, vagy oldhatatlan sókat képeznek.

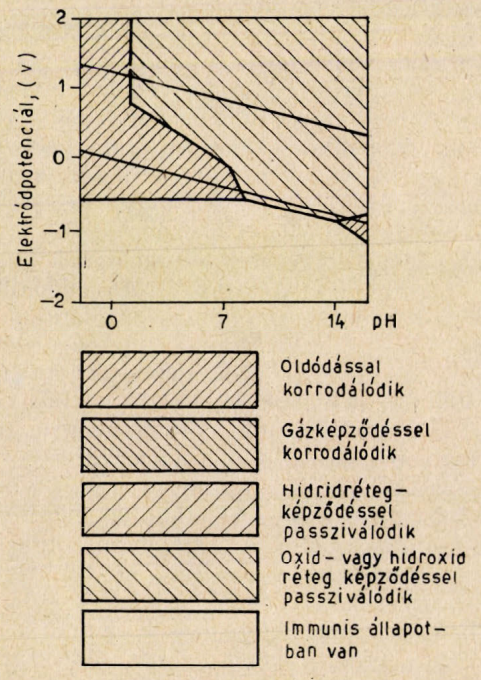
A 2. ábrán, a vas Pourbaix-diagramján a vastagon kihúzott vonalak az egyensúlyi állapotok elektródpotenciál értékeit ábrázolják. Az elektródpotenciál értékét a Pourbaix diagramokon normál hidrogén elektródra vonatkoztatott értékekben adják meg. A vastagon kihúzott vonalak két oldalának megfelelő elektródpotenciál-pH értékeknél különböző típusú kémiai folyamatok játszódnak le. A vastagon kihúzott vonalak mentén a szóbanforgó kémiai reakciók sebessége zérus.

Az elektródpotenciál-pH tartományt a vastagon kihúzott vonalak olyan részekre bontják, amelyeken belül egy meghatározott típusú kémiai reakció játszódik le. Az egyes területekhez tartozó kémiai folyamatok típusát vonalkázással különböztetik meg. A 2. ábrajelölés magyarázatában feltüntetett ötféle folyamat a fém korróziója szempontjából 3 esetet jelent:

1. a sűrűn vonalkázott területekhez tartozó elektródpotenciál-pH értékeknél a fém korrodálódik;

2. a ritkán vonalkázott területekhez tartozó elektródpotenciál-pH értékeknél a fémen passzivitást biztosító védőréteg képződik;

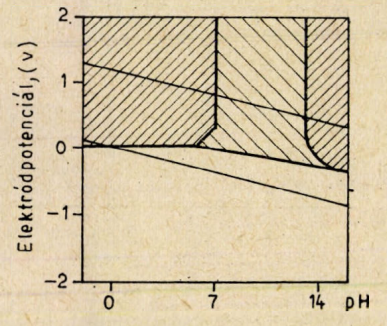
3. a vonalkázatlan területekhez tartozó elektródpotenciál-pH értékeknél a fém a nemesfémekéhez hasonló immunitást mutat.



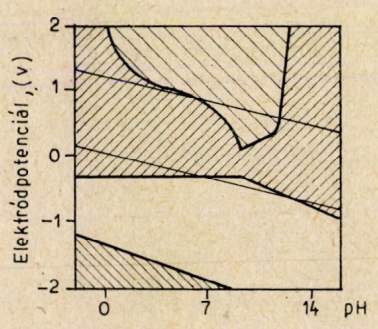
2. ábra. A vas Pourbaix-diagramja

A Pourbaix-diagramok és a katódos védelem

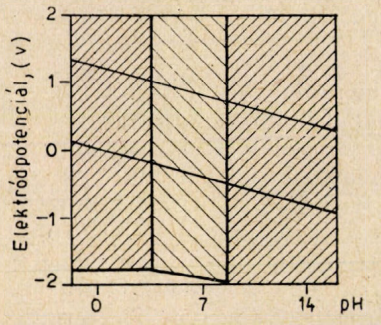
Ha a szerkezet felületén áramot hajtunk át potenciálja megváltozik, polarizálódik. A katódos védelem elektromos árammal létrehozott katódos — a szerkezet potenciálját csökkentő — polarizációval biztosítja a szerkezet korrózióvédelmét. A katódos védelem megvalósítása a Pourbaix-diagramon a fém állapotát jelölő pontnak az immunitási tartomány belsejéig való elmozdítását jelenti. Elvileg minden olyan fém védhető katódos polarizációval, amelynek van immunitási tartománya. A gyakorlat szempontjából fontos fémek Pourbaix-



3. ábra. A réz Pourbaix-diagramja



4. ábra. Az ólom Pourbaix-diagramja



5. ábra. Az alumínium Pourbaix-diagramja

diagramjai a 2., 3., 4. és 5. ábrán láthatók. Egyes fémek vizes oldattal érintkezve katódos polarizáció nélkül is az immunitás tartományában lehetnek; ilyen fém pl. Au, Ir, Pt, Rh, Ru, Pd, Ag, Os.

Az elektródpotenciálnak azt az értékét, amelynél a fém az immunitás tartományába kerül a védőpotenciál küszöbértékének nevezzük. A katódos védettség csak úgy biztosítható, ha a védett szerkezet potenciálja felületének minden pontjában állandóan kisebb a védőpotenciál küszöbértékénél. Néhány fém védőpotenciáljának a Pourbaix-diagramok szerkesztéséhez felhasznált egyenletek alapján számított küszöbértéke a 2. táblázatban látható [5]. A gyakorlatban a szerkezetek potenciálját nem normál hidrogén elektróddal, hanem egyéb referens elektróddal mérik. A használatos referens elektródok potenciálját a 3. táblázat tartalmazza. Valamely fém valamely referens elektródra vonatkoztatott védőpotenciáljának küszöbértékét úgy kapjuk, ha a védőpotenciál normál hidrogén elektródra vonatkoztatott küszöbértékéből a referens elektród potenciálját kivonjuk.

2. táblázat

A védőpotenciál számított küszöbértékei

A fém neve	A védőpotenciál küszöbértéke mV-ban normál hidrogénelektródra vonatkoztatva, ha a pH		
	0	7	14
Ezüst	+440	+440	+320*
Réz	+40	+40*	—380*
Ólom	—310	—310	—740
Vas	—620	—620	—940
Ón	—310	—520*	—1100
Cink	—950	—950	—1380

A*-gal jelzett értékeknél katódos védelemre nincs szükség, mert a védőpotenciál küszöbértékénél nagyobb potenciálon a fémet passziváló védőréteg borítja.

3. táblázat

A másodfajú referens elektródok elektródpotenciálja

Az elektród neve	25°C-on, normál hidrogén-elektróddal mért elektród-potenciál, mV
0,1 *n* kalomel	333
Telített réz-szulfát	300
1 *n* kalomel	280
Telített kalomel	242
Telített ezüst-klorid	222
Telített ólom-klorid	126

A diagramok közepén két párhuzamos balra dűlő vonallal határolt terület a víz stabilitási tartománya. A felső vonal az oxigén- az alsó vonal a hidrogén-elektród egyensúlyi potenciálját ábrázolja a pH függvényében. A hidrogén elektródpotenciálját ábrázoló egyenes alatti területekhez tartozó elektródpotenciál-pH értékeknél a vizes oldattal érintkező fém szerkezeten hidrogén kiválás lép fel. A hidrogén kiválás növeli a szerkezet felületén a lúgosságot.

Ha a fém védőpotenciáljának küszöbértéke kisebb mint a hidrogénelektród egyensúlyi potenciálja, a fém katódos védettsége csak hidrogénkiválással, azaz a pH növelésével biztosítható. Alumínium katódos védelme (l. az 5. ábrát) csak savas karakterű közegekben valósítható meg, mert a védőpotenciál eléréséhez szükséges nagy áramsűrűség jelentős pH változást okoz [6].

A gyakorlatban általában ötvözetből készült szerkezetet kell megvédeni bonyolult összetételű elektrolitoldat korrozív hatásától. Ilyen feltételek mellett a Pourbaix-diagramok megszerkesztése nehézségekbe ütközik, a védőpotenciál küszöbértékét csak kísérlettel lehet megállapítani. Meglepő, hogy a talajjal érintkező acélszerkezet védőpotenciáljának küszöbértéke a talaj nedvességtartalmának bonyolult összetétele ellenére jól egyezik a vas Pourbaix-diagramjából leolvasható védőpotenciál küszöbértékével.

A katódos védettség eléréséhez szükséges áramsűrűség

Az 1. táblázatban közölt áramsűrűségek a fentiek alapján azokat az áramsűrűségeket jelentik, amellyel acélszerkezetek olyan mértékű polarizációja érhető el, hogy potenciáljuk a védőpotenciál küszöbértékénél kisebb legyen. Amint a táblázatból látható a szükséges áramsűrűség számos, a táblázatban közölt és a táblázatban nem közölt mennyiség függvénye. A szükséges áramsűrűség nagyságát a szerkezet polarizálhatósága (egységnyi áramsűrűség hatására bekövetkező polarizációs potenciálváltozása) szabja meg. A polarizálhatóság függ a korrodáló közeg összetételének minőségétől, koncentrációjától, oxigéntartalmától, hőmérsékletétől, a szerkezeten képződő rétegek tömörségétől stb. A védettség biztosításához szükséges áram sűrűsége tehát csak kísérleti alapon határozható meg.

Az 1. táblázatban közölt tapasztalati adatok tájékoztatásul szolgálnak.

A szerkezet védettsége potenciáljának mérése alapján állapítható meg. A potenciálmérés fontosságának felismerése a katódos védelem elvi alapjainak téves magyarázatához vezetett. Több szerző a katódos védelemhez szükséges áram kiszámításához a katódos védelem lényegétől idegen modellt használt [7, 8]. Feltételezték, hogy a katódosan védendő csőtávvezeték modellezhető olyan homogén közegbe ágyazott vezetékkel, amelynek hosszegységnyi szakaszára vonatkoztatott ellenállása és védőbevonatának vezetőképessége állandó. A felírt differenciálegyenleteknek pedig azt a megoldását keresték, amelynél a védőbevonaton 300 mV-nál nagyobb feszültségesés lép fel. A védőbevonaton fellépő bármilyen potenciálesés nem biztosíthat katódos védettséget, sőt ha a szerkezet potenciálját helyesen akarjuk mérni, a védőbevonatban fellépő feszültségesést arra alkalmas mérőmódszerrel ki kell küszöbölni. A védőbevonaton áthajtott áram természetesen valamilyen mértékben polarizálja a szerkezetet, de az így elért polarizációs feszültség és a fenti feltételezések alapján számított védőáram erőssége között nincs matematikailag követhető kapcsolat.

IRODALOM

[1] *Baeckmann, W.:* Gas und Wasserfach. *101*, 942 (1960).

[2] *Meade, R.:* Corrosion Prevention Part M of Maintenance and Operation of Public Works and Utilities. Washington, Office of the Chief of the Civil Engineers. 1956.

[3] *Sudrabin—Ringer:* Corrosion. *13*, 81 (1957).

[4] *Compton, K.:* Corrosion. *12*, 37 (1956).

[5] *Pourbaix, M.:* Corrosion Prevention Controll. *7*, 43 (1960).

[6] *Schwerdtfeger, W.:* Materials Protection. *3*, 14 (1964).

[7] *Morgan, J. H.:* Cathodic Protection Leonard Hill (Books) Limited, London, 1959.

[8] *Pritula, V. A.:* Elektricseszkaja zascsita ot korrozii podzemnüh metallocseszkih szooruzsenij. GOSZ-ENERGOIZDAT, Moszkva—Leningrád, 1958.

РЕЗЮМЕ

Автор занимается в работе основными понятиями катодной защиты и критериями защищенности. Он показывает Пурбе-диаграммы некоторых практически важных металлов. На основе этих диаграмм он делает выводы относительно принципиальных основ катодной защиты. Автором найдена связь между предельной величиной защитного потенциала и плотностью защитного тока; им установлено, что принятая для обсуждения катодной защиты модель воздушной линии не применима для вычисления плотности защитного тока.

SUMMARY

The fundamental conceptions in connection with cathodic protection and the criteria of satisfactory protection are treated. Pourbaix diagrams are given for some metals of practical importance. The fundamental principles of cathodic protection are interpreted on the basis of the Pourbaix diagrams. Attempt is made to find a relationship between the thershold value of the protective potential and the density of protective current. It is established that the transmission line model used in the treating of cathodic protection can not be used to calculate the density of protective current.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

Vegyipari atmoszféra szennyeződése és hatása a szerkezeti anyagok korróziójára

BÁCSKAI GYULA*

Vegyiparunk nagymértékű fejlődése közismert valamint ismeretes az is, hogy az új létesítményeknél, főleg a zárt falak, tetőszerkezetek nélküli szabadba telepítést alkalmazzák. Egyes iparágakban így például az olajfeldolgozásnál már régen ezt a szempontot követték, hiszen a berendezések, gépek elhelyezése a szabad atmoszférán kisebb beruházási költséget igényel, mintha zárófalakkal, tetővel vennék körül őket. Ez a szempont indokolja a vegyipar más ágazatainak eljárását is és ma már egyre több üzemi berendezés üzemel a szabad atmoszférán. Ugyanakkor nem hagyható figyelmen kívül, hogy ez az elhelyezési mód — egyéb problémák mellett — fokozott korrózió elleni védelmet igényel.

A szabadba telepített berendezések számára korróziós szempontból nem annyira az atmoszféra, mint annak különböző szennyezései jelentik a veszélyt, melyek fokozott jelenlétével a vegyiparban számolnunk kell.

Az erősebb korróziós támadás gondosabb korrózióvédelmet kíván. Azok a festékek, bevonatok, melyek zárt helyiségben, tetők alatt kielégítő védelmet nyújtottak, itt felmondják a szolgálatot és javításuk, valamint rövidebb ideig tartó védőhatásuk többletköltséget, termelési kiesést stb. jelent.

A védelem minőségének javítását csak a támadás folyamatának megismerésével érhetjük el és ez — jóllehet a kutatás és kísérlet állandóan folyik — az atmoszferikus korrózió esetében korántsem teljes.

Az atmoszferikus korróziót befolyásoló tényezők

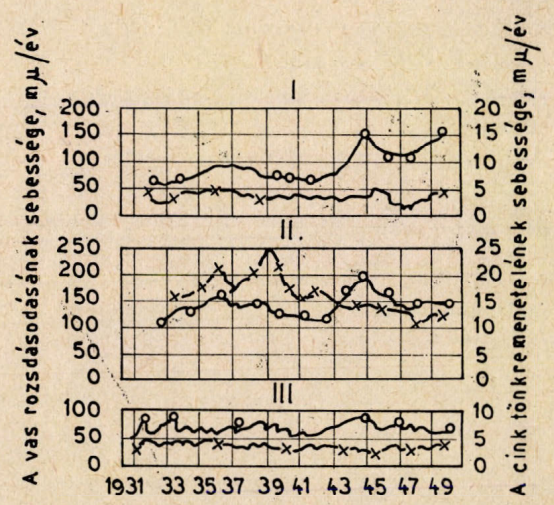
Gyakorlati példák igazolják, hogy a fémek atmoszférán mutatott korróziósebességét elsősorban az atmoszféra szennyezései befolyásolják [1]. Ezek a szennyezések minőségben és mennyiségben eltérőek a különböző földrajzi helyeken (hegyvidék, tengerpart stb.) és természetesen hatással van rájuk az egyes területek jellege (mezőgazdasági, ipari, vegyipari, városi stb.). A korróziósebességre gyakorolt hatásukat jól mutatja az 1. ábra, amely a vas és cink korróziósebességének változását ábrázolja tengeri, ipari és mezőgazdasági atmoszférán.

Az atmoszferikus korróziót befolyásoló tényezőket részleteiben az alábbi csoportosításban vizsgáljuk [2]:

1. a fémfelületre jutó nedvesség,
2. a levegőben levő gázalakú szennyezések,
3. a levegőben levő szilárd szennyezések.

Végül említést teszünk a napfény hatásáról is, amelynek szerepe jelenleg a legkevésbé tisztázott.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém



1. ábra. A vas és cink korróziós sebességének időbeli változása [7]
O=vas, X=cink, I.=tengeri levegő, II.=ipari levegő, III.=mezőgazdasági terület levegője

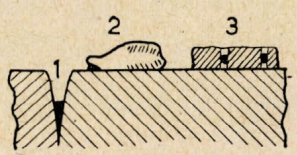
A nedvesség szerepe

A fém felületén kialakuló mikroelemek működéséhez nedvességre van szükség. Kérdés, hogyan jut az atmoszférából nedvesség a fém felületére?

Ha a nedvesség kisebb vagy nagyobb cseppek alakjában jut a kérdéses fémfelületre (eső, hó, pára), az szabad szemmel jól látható. Ez a lecsapódás 100% relatív levegőnedvesség jelenlétében következik be. Ha a levegő nedvességtartalma 100%-os relatív nedvességnél alacsonyabb, a fémet szabadszemmel nem látható vékony nedvességhártya borítja. Ezt a 100% relatív nedvességtartalom alatt létrejövő vékony réteget a kapillárkondenzáció, az adszorpciós kondenzáció és a kémiai kondenzáció jelensége hozza létre.

A kapillárkondenzáció jelensége jól ismert, de feltehető a további kérdés, hogyan keletkezhetnek a fém felületén kapillárisok.

A kérdésre a választ a 2. ábra adja meg, bemutatva a hajszálrepedéseket, réseket, felületen levő porszemeket, valamint a pórusokat a korrozióter-mékekben. Rés keletkezik abban az esetben, ha pl. két fémet összeszegecselnek és a szegecsek környékén hajszálrepedések állnak elő. Porszemek, égéstermékek finom szemcsék alakjában helyezkednek



2. ábra. A nedvesség kapilláris kondenzációjának lehetőségei a fémfelületeken [2]
1 rés a szerkezet részei között; *2* porszemek a fém felületén; *3* pórusok a korrózlótermékben

el a fém felületén kapillárisokat zárva be az alapfémmel. Pórusok lehetnek az oxidrétegben vagy egyéb korróziótermékekben is.

Az adszorpciós kondenzáció esetén figyelembe kell vennünk, hogy a vízgőz egyes részecskéi között összetartó erők hatnak. Ha ezen összetartó erőkön kívül a vízmolekuláknak a szilárd testekhez tapadó ereje, az adhéziós erő is fellép, megvan a lehetőség a vízgőzmolekulák kondenzációjára, A kondenzáció a szilárd test — jelen esetben a fém — felületén fog bekövetkezni. Az adszorpciós kondenzáció jelenléte — azaz igen vékony nedvességhártya keletkezése, melyet adszorpciós erők kötnek össze a felülettel — megelőzi a tisztán fizikai kondenzáció folyamatát és végbemehet 100%-nál alacsonyabb relatív nedvesség esetén is. Közvetlen kísérletekkel ki lehet mutatni, hogy tiszta fémfelületen valamivel 100%-nál alacsonyabb nedvesség esetén is adszorbeálódhat a nedvesség néhány molekulás, sőt néhányszor tíz molekulás vastagságú rétegben is. A kialakult réteg vastagsága a fémfelület állapotától függ.

Kémiai kondenzáción az adszorpciós kondenzáció továbbfejlődését kell értenünk. Ebben az esetben a fém felületén levő korróziótermék kémiai kölcsönhatásba lép a vízzel, vagy hidrát vegyületeket hoz létre. Igen fontos tényezőként szerepel a kristályhidrátok keletkezése. Kristályhidrátok keletkezésével lényegesen meg van könnyítve a kondenzáció lehetősége is, hiszen ismeretes, hogy a telített vízgőz tenziója a kristályhidrátok felett észrevehetően csökken.

Világos, hogy a kristályhidrát típusú vegyületek, valamint sók vagy a korróziótermékek jelenléte a kémiai kondenzáció létrejöttét 100%-nál alacsonyabb relatív nedvességtartalom esetén is elősegítik.

A gázalakú szennyezések szerepe

A levegőben levő gázalakú szennyezések között a kéndioxidnak van a legjelentősebb szerepe. Fontos még a kén-hidrogén, a klórgáz és ammónia hatása is.

Az ipari levegőben előforduló gázszennyezéseket az 1. és 2. táblázatok szemléltetik, amelyek a Chinoin és környékén, valamint Fűzfőgyártelepen 1963-ban végzett vizsgálatok eredményeit közlik [3]. (A 3. és 4. ábrákon a levegővizsgálatok helyszínét tüntetjük fel.)

1. táblázat

A Chinoinban és környékén végzett levegővizsgálatok eredményei
(OKI és Chinoin vizsgálatok, 1963)

A levegővizsgálatok helye	A levegőszennyeződés mértéke					
	összes klór mg/m³	fenol mg/m³	ammónia mg/m³	SO_2 mg/m³	NO_2 mg/m³	összes kén mg/100 h
1. Gyár I.	0,55	0,182	0,17	0,14	—	—
2. Gyár II.	0,64	0,065	0,22	0,16	—	—
3. Gyár III.	0,55	0,23	0,22	0,12	—	9,30
4. GYIK	0,35	0,24	0,15	0,20	—	15,22
5. Ládagyár	0,29	0,28	0,07	0,14	—	11,49
6. Orvosi Műszergyár ..	0,29	0,26	0,24	0,18	—	12,45
7. Tartály és tároló	0,41	0,23	0,15	0,28	—	—

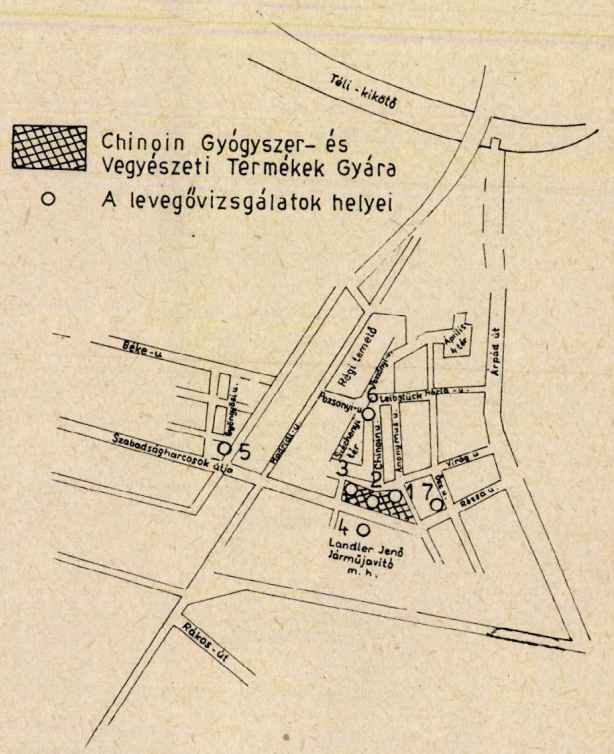
2. táblázat

A levegő szennyezettsége Fűzfőgyártelep és környezetében
(OKI vizsgálat, 1963)

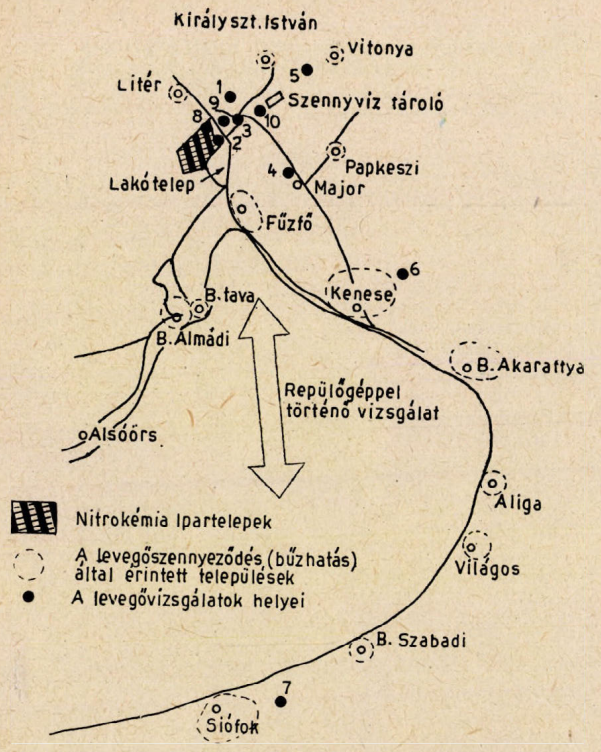
A levegővizsgálatok helye	A levegőszennyeződés mértéke		
	összes klór, mg/m³	SO_2, mg/m³	fenol, mg/m³
1. Klórüzemi porta	0,50	—	0,07
2. Litéri porta	0,15	—	0,07
előtere	0,03	—	0,10
3. Dikonirt porta	1,50	—	0,10
4. Állami gazdaság (Papkeszi)	0,20	—	0,10
5. Királyszentistváni víztároló	∅	0,21	0,37
6. Balatonkenese	∅	0,37	0,36
7. Siófok	∅	0,12	—
8. Dikonirt üzem	∅	—	0,32
9. Dikonirt adszorpciós torony	0,05	—	0,44
10. Tripolisz keleti vége	0,05	0,13	0,36
11. Festékgyári ülepítő	0,05	0,21	0,46
12. Fűzfő—Siófok között 200 m magasságban	0,64	0,08	0,35

Kénsavgyárainkban megállapították, hogy 1 tonna pirit pörkölésekor 10—12 kg kén-dioxid jut a levegőbe.

Több megvizsgált vegyipari üzemnél naponta a levegőbe kerülő savak és gázok mennyisége tonnás nagyságrendű. Irodalmi adatok alapján ismeretes olyan évi 100 000 tonna kénsavat előállító üzem, amely üzemeltetés közben naponta 5—6 tonna SO_2-ot bocsájt a levegőbe. Évi 150 000 tonna salétromsavat gyártó üzem (mint pl



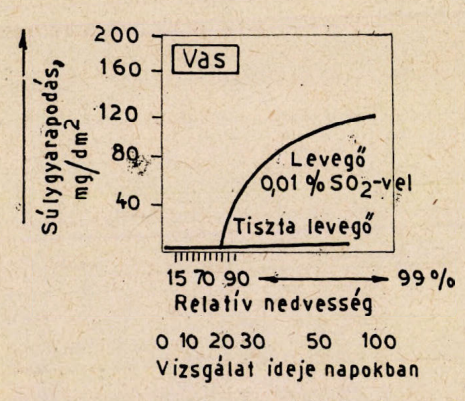
3. ábra. Levegővizsgálatok helye a Chinoin környékén [3]



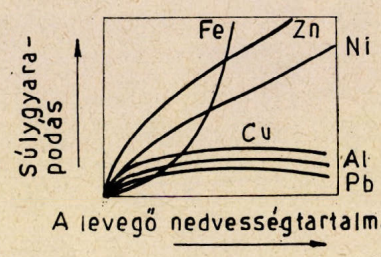
4. ábra. Levegővizsgálatok helye a balatonfűzfői öböl környékén [3]

a Péti Nitrogénművek) naponta 10 tonna NO_2-t juttat a levegőbe. Néhány fém SO_2-atmoszférában bekövetkező korrózióját mutatja az 5. és 6. ábra.

Londonban naponta pl. 1000—2000 tonna kénsavnak megfelelő mennyiségű kén kerül a levegőbe. Megfigyelések bizonyítják, hogy nagy városokban egyes munkaszüneti napokon a levegő kéntartalma jelentősen csökken.



5. ábra. A vas atmoszferikus korróziójának összefüggése a levegő nedvességével és a bennelevő kén-dioxiddal [5]



6. ábra. Különböző fémek korróziója 0,01% kén-dioxidot tartalmazó levegőben növekvő nedvességtartalom esetén [5]

Szilárd részecskék szerepe

Igen jelentős szerepük van az atmoszferikus korrózióánál a levegőben levő szilárd részecskéknek. A szilárd részecskék által előidézett korrózió azok tulajdonságaitól, ill. azok minőségétől függ. Minőségen nemcsak a kémiai összetételt, hanem a fizikai tulajdonságokat is értjük. Ilyenek pl. a szemcsenagyság, a felületi aktívitás, nedvességfelvevő képesség stb., amelyek jelentős szerepet játszanak.

Mint fontos tényezővel, a levegő portartalmának vizsgálatával kell kezdenünk, ami a különböző helyeken igen különböző lehet:

Utak környékén, ...	1—3 mg/m³ levegő
Földalatti alagútban	30 mg/m³ levegő
Vasöntöde környékén	50 mg/m³ levegő
Fémmegmunkáló üzemben	450 mg/m³ levegő
Cementműben	500 mg/m³ levegő
Műtrágyagyárban	300 mg/m³ levegő
Torokgázban	200 mg/m³ levegő

A levegőben levő pormennyiséget igen sok tényező befolyásolhatja, azonban azonos helyeken különböző időkben nagyjából megegyező értéket kapunk. Befolyásoló tényező lehet a szélsebesség, a levegő nedvességtartalma, hőmérséklete stb.

A por korroziv tulajdonságaira nemcsak a por mennyisége, hanem a részecskék mérete is befolyással van. Az említett fizikai tulajdonság mellett természetesen a kémiai összetétel is mértékadó.

A szilárd részecskék mérete 300 mikrontól 0,1 mikronig terjedhet, tehát már a füstöt is pornak számíthatjuk.

Korróziós hatásukat a nedvességgel együtt fejtik ki. A legkisebb részecskék a ködképződés kondenzációs magjaként szerepelnek, a nagyobb részecskék pedig felületük állapotának megfelelően többé vagy kevésbé erős adszorbensként viselkednek. Így a korróziós folyamat még súlyosabb, ha a levegőből leülepedő részecskék agresszív tulajdonságúak, vagy ha már előzőleg a felületeken korrodált részecskék voltak.

A kondenzációs magképzés alaposabb megvilágítására két számot említhetünk. Mezőgazdasági területeken 8000, iparvidéken 200 000 kondenzációs mag jut 1 m³ levegőre [4].

További fontos tulajdonságuk a nedvesíthetőség, amely nemcsak a részecskék formájától és felületétől, hanem a kémiai összetételtől is függ. Közismert, hogy az izodimenziós részecskék jobban nedvesíthetők, mint az anizodimenziósak.

Az adszorbeált gázréteg a nedvesedő képességet kedvezőtlenül befolyásolja, a hőmérsékletemelkedés ezt ellensúlyozza. A felületnek a nedvesedőképességre kifejtett hatása többek között abban is megnyilvánul, hogy a tárgyakon a nedvesség eloszlása különböző mértékű és az különböző mértékű „szellőzést" okoz, így differenciális szellőzési elemek keletkeznek, amelyek a korrózió erősödését eredményezhetik.

Differenciális szellőzési cellák keletkezhetnek olyan módon is, hogy a leülepedő szilárd részecskék a felületet különböző mértékben fedik be. Az egyes felületrészek oxigénellátottsága különböző. Ilyen-

kor koncentrációs elemek keletkezhetnek, (katódos és anódos helyek).

Az eddigiekből láthatjuk, hogy már a porok fizikai sajátságai sokszor korróziós lehetőségeket rejtenek megukban anélkül, hogy a kémiai összetételre tekintettel lettünk volna.

A különböző minőségű és összetételű ipari atmoszférákat kialakító iparágak nem egységes összetételű port szolgáltatnak, azonban még az egyes iparágakon belül is erősen változik a por összetétele.

Nem szorosan tartozik ide, de egyre fokozottabb jelentőséggel bír a porok ólomtartalma is, amely főként nagy autóforgalommal rendelkező utakon, utcákon fordul elő. A fémporok igen káros hatást fejthetnek ki, pl. a rézpor az alumínium korrózióját sokszorosára növelheti. A porokban megtalálhatók a levegő gázalakú szennyezései is, melyek nedvességben oldódva a korroziv hatást fokozhatják.

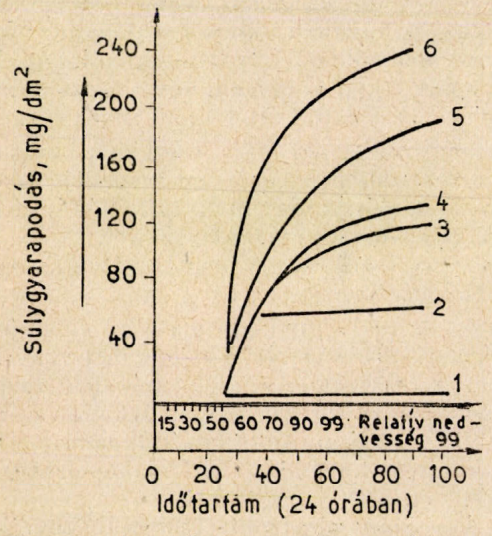
A porok összetételére nagy befolyással vannak a szálló hamurészecskék, a kőszén szállóhamuja ui. leginkább savas kémhatású, a barnakőszén inkább bázikus. A levegőben levő részecskéket a szakirodalom a könnyebb áttekinthetőség kedvéért a következőképpen osztályozza [5]:

1. Önmagukban korrozív részecskék (Na_2CO_3, konyhasó, különböző műtrágyák, ammónium-szulfát stb.).

2. Önmagukban nem korroziv részecskék, de a levegőből korroziv gázokat, különösen kén-dioxidot adszorbeáló részecskék (szén, korom, pernye stb.).

3. Nem korrozív és a levegőből korrozív gázokat nem adszorbeált részecskék (ehhez a csoporthoz tartozik pl. a homokrészecske, kvarcrészecske stb.).

A 7. ábra azt tünteti fel, hogy a szén, ammónium-szulfát és szilícium-dioxid részecskék milyen hatást fejtenek ki a vas korróziójára 0,01% kéndioxid tartalom jelenléte és hiánya esetén. Az ábrán látható, hogy a szénrészecskék csak kén-dioxid jelenlétében gyorsítják a korróziót. A kvarcszemcsék inaktívak, nem gyorsítják a korróziót, az ammónium-szulfát részecskék önmagukban aktívak, bár gyengébb a hatásuk mint a kén-dioxid esetén.



7. ábra. Szén, ammónium-szulfát és szilícium-dioxid részecskék hatása a vas korróziójára SO_2 hiányában és jelenlétében [5]
1 szénrész SO_2 nélkül; 2 ammónium-szulfát SO_2 nélkül; 3 0,01% SO_2 részecske nélkül; 4 SiO_2 0,01% SO_2-ben; 5 ammónium-szulfát rész 0,01% SO_2-ben; 6 szénrész 0,01% SO_2-ben

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a szennyezett levegőben a korrózió gyors növekedése 100%-on jóval aluli relatív nedvességnél kezdődik és kedvező feltételek mellett aránylag vastag nedvességréteg képződik a fémen. Ez a jelenség kapcsolatban van a korrózió termékek higroszkóposságával.

A napfény, mint az atmoszferikus korróziót befolyásoló tényező

A napfény korróziót gyorsító hatásával sokat foglalkoztak, azonban a napfény hatásának tanulmányozása korántsem tekinthető teljesnek.

Itt utalnunk kell *Leonard C. Rowe* kísérleteire [6] aki lágyacél mintadarabokat helyezett desztillált vízbe. A csészéket színtelen és különböző színű viszkózfóliával fedte le és napfényre helyezte. Ötnapos kísérlet után a kékszínű fóliával lefedett minta korrodeált a legjobban. Ha a vizsgálatokat úgy végezte, hogy a víz nem párologhatott el a csészéből, nem észlelt számottevő változást a különböző színű fóliákkal lefedett mintáknál. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy a különböző színeknek csak vékony nedvességréteg esetén van jelentősége.

A kísérleteket megismételte szabad atmoszférán úgy, hogy a lemezeket az esőtől védve dobozban helyezte el és különböző színű üvegekkel lefedte.

Az infravörös szűrővel ellátott dobozban a korrózió kb. 50%-kal volt kisebb, mint egyéb színszűrőknél. Ultraibolya fénnyel való besugárzás gyorsította a korróziót. Általában 25%-al volt nagyobb a korrózió sebessége ultraibolya fény hatására, mint infravörös fény esetén.

A kísérletek megállapították, hogy az acél atmoszferikus korróziójára hatással van a fény hullámhossza. Feltételezhető, hogy az ultraibolya fény aktiválja a felületet, a korrózió előbb kezdődik el és nagyobb a sebessége is. Számos raktárhelyiségben tapasztalták, hogy az ablakból a vastárgyakra eső fény a rozsdásodást gyorsítja, a korrózió termékek gyorsabban jelennek meg napfény jelenlétében, mint nélküle. Ezek a kísérletek még korántsem magyarázzák meg a napfény szerepét, de az megállapítható, hogy figyelembe kell vennünk a fényhatást, mint az atmoszferikus korróziót befolyásoló tényezőt.

Az atmoszferikus korrózió, mint elektrokémiai folyamat

Anód- és katódfolyamatok

Az atmoszferikus korrózió zömében elektrokémiai természetű. Az elektrokémiai folyamatok a fém felületén levő nedvességrétegben játszódnak le.

Igen fontos annak vizsgálata, hogyan változik a jólismert elektrokémiai folyamatok jellege, ha a korróziós elemek a fémfelületen igen vékony elektrolitrétegben működnek. Mint ismeretes, az elektrokémiai folyamatok

katódvezérlésű,
anódvezérlésű,
ohmikus vezérlésű
folyamatok lehetnek.

Atmoszferikus korrózió esetén a katódon lejátszódó folyamatot az oxigéndepolarizáció határozza meg. Mint említettem, az atmoszferikus korrózió esetében a felületen igen vékony elektrolitréteg helyezkedik el. Ilyen körülmények között az oxigén könnyen eljuthat a korrodálódó felülethez. Minthogy oxigéndepolarizáció esetén a katódfolyamat sebességét leggyakrabban az oxigénszállítás szabja meg, így atmoszferikus korrózió esetén a könnyű oxigéndiffuzió meggyorsítja a katódok oxigéndepolarizációs folyamatát.

Az anódfolyamatok vizsgálatánál figyelembe kell vennünk, hogy már a fémfelületen levő nedvességhártya minimális vízmennyisége is — amely elegendő a fémionok hidratációs folyamatának fedezésére — lehetőséget nyújt az anódfolyamat lejátszódásának feltételezésére, igen vékony elektrolitréteg alatt is.

Az anódfolyamat hatásfokára vékony elektrolitréteg alatt két tényező fejthet ki fékező hatást:
a koncentrációs polarizáció és
a passzivitás.

Bár vékony nedvességrétegben mint elektrolitben a fém saját ionjainak koncentrációja nagy lesz, azonban a koncentrációs polarizáció mégsem hat jelentős mértékben az anódfolyamatra.

Ismeretes, hogy a fém egyensúlyi potenciálja saját sóinak tízszeres koncentrációnövekedése esetén csupán 0,028 V-tal változik meg (kétértékű ionok esetében). Tekintettel arra, hogy a fontosabb fémek korróziótermékeinek oldhatósága nem tudja lényegesen megváltoztatni az anód potenciálját, ebből kifolyólag jelentősen nem csökkenti a korróziós folyamatokat.

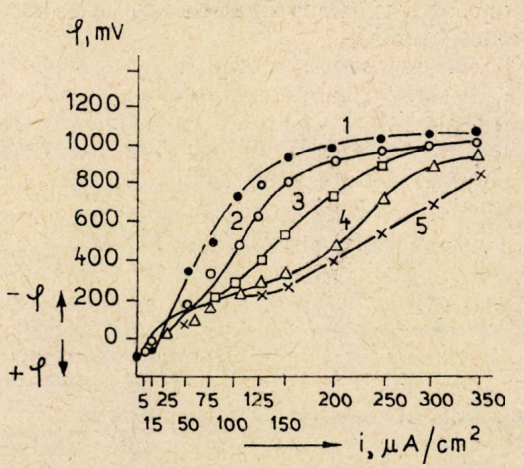
A passzivitás jelensége eltérően a koncentrációs polarizációtól — már lényegesen csökkenti az anódfolyamatot. Vékony hártya alatt lefolyó korrózió esetén az anódos passzivitás jelentkezése valószínű, mert a passziválásnak igen kedvez az oxigénnek a fémfelülethez való zavartalan odajutása. Ebből következik, hogy az elektrolitréteg csökkenésével a katódfolyamat könnyebben játszódhat le, míg az anódfolyamat erősen lefékeződhet.

Az ohmos ellenállást vizsgálva állíthatjuk, hogy az észrevehetően vastag elektrolitrétegekből az igen vékony elektrolitrétegekre való átmenet a korróziós helyielemek ohmos ellenállásának észlelhető növekedéséhez vezet.

Atmoszferikus korrózió esetén a mikrokatódok és mikroanódok hatósugara korlátozott. Egyébként ezzel kell magyaráznunk atmoszferikus viszonyok között a korróziós folyamat viszonylagos egyenetlenségét, szemben a víz alatti vagy talajkorrózióval.

Elektródfolyamatok vékony elektrolit rétegekben

Rosenfeld [7] beható vizsgálatokat végzett annak igazolására, hogy különböző fémeknél a korrózió a nedvességréteg függvényében hogyan játszódik le. Kísérletei igen nagy jelentőségűek, mert betekintést nyújtanak az atmoszferikus korrózió mélyebb mechanizmusába. Válasszuk ki kísérleti fémjei közül a rezet és vizsgáljuk meg a különböző eseteket!



8. ábra. Az elektrolit rétegvastagságának hatása a réz katódos polarizációjára 0,1 n NaCl oldatban [7]
1 teljesen bemerített elektród; *2* 330 mikron nedvességréteg az elektródon; *3* 165 mikron nedvességréteg az elektród felett; *4* 100 mikron nedvességréteg az elektród felett; *5* 30 mikron nedvességréteg az elektród felett

A 8. ábrán láthatók a réz katódos polarizációjának görbéi, 0,1 *n* NaCl oldatban. A méréseket *Rosenfeld* úgy végezte, hogy közben az elektrolitfilm vastagságát 70—161 mikron között változtatta. Összehasonlítóként a katódos polarizációs görbe szolgált, amelyet oldatba teljesen bemerített réz elektród segítségével vett fel.

Kicsiny áramsűrűségeknél, vagyis a görbék azon részein, ahol a katódos folyamat sebességét az elektrokémiai reakció sebessége határozza meg, nehéz valamilyen határozott összefüggést megállapítani az oxigénpotenciál és az elektrolitréteg vastagsága között. Negatívabb potenciálértékek mellett, amikor a katódos reakció sebességét már az elektród felé irányuló oxigén diffuziósebessége határozza meg, a folyamat sebessége nagymértékben függ az elektrolitréteg vastagságától. Amilyen mértékben csökken az utóbbi, ugyanolyan mértékben növekedik a katódos folyamat sebessége.

A magyarázat az, hogy az oxigén hozzá tud jutni az elektródfelülethez és meggyorsítja a katódos depolarizációt. A maximális diffuziós áram erősen nő a rétegvastagság csökkenésével.

Az egyes jelenségeket megvizsgálva *Rosenfeld* az alábbiakat állapítja meg:

a) Ha az egységnyi idő alatt az elektróddal közvetlen érintkezésben levő oxigén mennyisége az elektrolit rétegvastagság csökkenésének függvényében nő, megváltozik az oxigén és a hidrogén depolarizáció közötti arány (fokozódik az első) és ezáltal a katód potenciálja pozitív potenciálértékek felé tolódik el.

b) A vékony elektrolitrétegben bekövetkező erős lugosodás a katód potenciálértékeit negatív oldalra tolja el. A hidrogén elektródpotenciálja ugyanis megváltozik, negatív oldalra tolódik el. A két tényezőnek kölcsönhatásától függ a katódos po-

larizációs görbe elhelyezkedése, illetőleg helyzete az utolsó szakaszon.

A maximális rétegvastagság, amelynél eltűnik a réz katódos viselkedése terén tapasztalt eltérés — a vékony réteg és az elektrolitbe való bemerítés esetén — 0,01 *n* és 0,1 *n* NaCl oldatokban 300—350 mikron elektrolit rétegvastagság.

IRODALOM

[1] *Dr. Bácskai Gyula:* Fémek atmoszferikus korróziója. Mérnöki Továbbképző Intézet Kiadványa. VVE *28*, 1966.

[2] *Tomasov, D. D.:* Trudü Instituta Fizicseszkoj Himii Akad. Nauk *8*, 14—40 (1960).

[3] Vegyipari Szakirodalmi Tájékoztató: Vegyipari szennyvizek és levegőszennyezés. Budapest, 1966. NIMDOK.

[4] *Celsner, G.:* Korrosion *17*, 35 (1965).

[5] *Akimov, S. V.:* Fémek korróziójának elmélete és vizsgálati módszerei. Nehézipari Könyv és Folyóirat Kiadó Vállalat, Budapest, 1951.

[6] *Leonard, C.—Rowe:* Corrosion *17*, 267 (1961).

[7] *Rosenfeld:* Fémek atmoszferikus korróziója. Izd. Akad. Nauk. Moszkva, 1960.

РЕЗЮМЕ

В случае размещения оборудования химической промышленности и других видов оборудования под открытым небом в повышенной мере появляются коррозионные проблемы. Для организации защиты необходимо более подробно знать процессы атмосферной коррозии. Для появления коррозии необходимо, чтобы влажность попадала на металлическую поверхность либо в виде осадков, либо путем капиллярной, адсорбционной, или химической конденсации. Коррозия увеличивается также и вследствие содержания газообразных и твердых загрязнений в атмосфере. Следует подробно изучать атмосферную коррозию в виде электрохимических процессов, протекающих в тонком слое электролита.

SUMMARY

Outdoor establishment of chemical and other equipments gives rise to corrosion problems. For organizing protection a deeper knowledge of atmospherical corrosion is needed. Corrosion occurs only if moisture gets to the metal surface by a capillar, adsorption or chemical condensation. Corrosion is increased by the gaseous and solid contaminants of the atmosphere. Atmospheric corrosion is to be studied throughly as an electrochemical process occuring in thin electrolyte layers.



CLARK

A haladásban élenjáró,

a szállítási problémákat megoldja az Ön szakmájában is nagyszabású gyártásprogramjával a világ legnagyobb szállítóeszköz gyártója,

villásrakodó Diesel-, benzin- vagy gázmeghajtással, 1—23 t kapacitással,

villásemelőkocsi és villásrakodó villanymeghajtással, 1—3,5 t kapacitással,

portálemelőkocsi Diesel- vagy benzinmeghajtással, 5—27 t kapacitással,

ipari-vontató benzinmeghajtással, hozzákapcsolt terhelés 10—300 t

CLARK EQUIPMENT

Európai gyártelepei: Belgiumban, NSZK-ban, Angliában és Franciaországban

CLARK INTERNATIONAL MARKETING S. A.

2. Place du Champ de Mars, Bruxelles 5, Belgium

Alkalmazható-e az anódos védelem a vegyiparban?

SELYEM JÁNOS* — BENE TIBOR*

Az elektrokémiai korrózió alapfolyamata a fémfelület oxidációja valamely más anyag egyidejű redukciója hatására. Az elektródfolyamatok elektrokémiai elmélete alapján érthető, hogy a katódpolarizáció — mely az oxidációt csökkenti és a fémfelület redukcióját segíti elő — csökkenti a korróziót. A korrózióvédelemnek ezt a módszerét a gyakorlatban katódos védelem néven igen elterjedten és eredményesen alkalmazzák.

Az anódpolarizáció, azaz anódos áram alkalmazása a fém oxidációját, korrózióját segíti elő. Ismeretes azonban, hogy egyes fémek megfelelő oxidáló közeggel érintkezve, vagy elég nagy anódos áramsűrűség hatására passzívvá válnak és korróziójuk igen kismértékűvé válik, mert felületükön védőréteg képződik. A legrégebben ismert és tanulmányozott ilyen folyamat a vas és ötvözeteinek tömény salétromsav hatására fellépő passziválódása. Azt az eljárást, amikor egy fém vagy fémötvözet passziválását és a passzív állapot fenntartását külső anódos árammal valósítjuk meg, *anódos védelemnek* nevezzük.

Az anódos védelem alkalmazását vegyipari berendezések korróziójának csökkentésére 1953-ban szovjet kutatók javasolták [1], majd 1954-ben Angliában [2, 3] és később az Egyesült Államokban [4—7] került sor a gyakorlati megvalósításra.

A címben feltett kérdésre a külföldi példák alapján határozott igennel válaszolhatunk. A következőkben ennek az új eljárásnak elméleti alapjairól technikai, kérdéseiről, ipari alkalmazásáról és gazdaságosságáról adunk rövid áttekintést.

Elméleti alapok

A fémek gyakorlati viszonyok közötti viselkedésének megítélése jó megközelítéssel végezhető az elektrokémiai egyensúlyokat feltüntető Pourbaix diagramok alapján. Erősen savas oldatba merülő vas elméletileg megvédhető katódosan, ha potenciálját az immunitási tartományba polarizáljuk. Az ehhez szükséges potenciál értéknél a víz már nem stabilis, ezért állandó és heves hidrogénfejlődés lép fel. A gyakorlati esetek többségében tehát erősen savas közegben a katódos védelem nem járható út.

Többet ígérő módszer a korrózió meggátlására, ha a vas potenciálját anódpolarizációval vagy megfelelő oxidáló anyag hozzáadásával a passzivitásnak megfelelő értékig emeljük.

Az anódos védelem, ill. a passziválás elméleti kérdéseiben még nincs egységes álláspont. Általánosan elfogadott azonban, hogy a passziválás létrejötténél bizonyos feltételeknek teljesülniök kell [4]. Ezek a feltételek a következők:

a) a fém a korróziós közegben oldhatatlan oxidot vagy más korróziós terméket adjon;

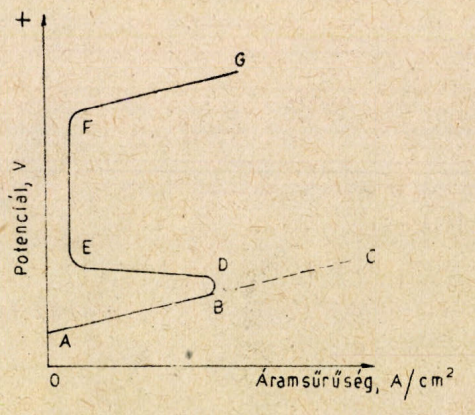
b) a védő film 100 Å-nél vékonyabb legyen;

c) a filmképződés elektromos mennyiségigénye ne legyen több 10^{-2} coul/cm²-nél;

d) a film gyorsan alakuljon ki és elektron-vezető legyen;

e) a passzív film hidrofób és viszonylag savoldhatatlan legyen.

A passzivitási jelenség legjobban az anódpolarizációs görbe alapján értelmezhető [8]. Az 1. ábrán látható, hogy amint az áram értéke a zérótól növekszik, az anód potenciálja a katódos, ill. nemesebb irányba változik, amit a görbe *AB* szakasza illusztrál. Ha az áramot oly módon szabályozzuk, hogy az az elektródpotenciált egy kívánt értéken tartsa, azt jelenti, hogy a rendszer potenciosztatikus ellenőrzés alatt áll. Passziválódási tulajdonságot nem mutató fémeknél, amint a potenciál potenciosztatikusan emelkedik a nemesebb irányba, az anód és katód között folyó polarizáló áram az ábrán látható *ABC* görbe mentén emelkedik. Mivel ez a növekvő áram nagyobb fémoldódási sebességet tesz lehetővé, az anyag korrózió sebessége is nő a potenciál emelkedésével és az *ABC* potenciál-áram görbét eredményezi.



1. ábra. Vázlatos anódpolarizációs passziválási görbe

Ezzel szemben a passzivitást felmutató fémeknél egy maximális áram, illetve egy maximális korrózió sebesség mutatkozik a *D* pontnál; tovább növelve a potenciált, az áram hirtelen erős csökkenése következik be. Az *E* pontnál olyan potenciáltartomány kezdődik, amelynél az áramsűrűség viszonylag konstans alacsony értéken van. Ez az *EF* potenciáltartomány a polarizációs görbe passzív szakasza, melyet kis korróziósebesség jellemez.

Az *F* pontnál oxigénfejlődés lép fel és a korrózió sebesség ismét nő. Az *FG*-vel jelölt görbeszakasz az anódpolarizációs görbe transzpasszív tartománya. Az anódos védelem feladata, hogy a védendő berendezést a görbe passzív tartományában tartsa. Ez az említett potenciosztatikus szabályozás segítségével érhető el.

A fémek nemcsak anódként kapcsolva, hanem oxidáló anyagok hatására is passziválódhatnak

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

(pl. a vas tömény salétromsavban nem oldódik fel). A passziválódás azonban csak akkor következik be, ha a sav elég tömény. Híg salétromsavban a vas feloldódik. Ha a passzív állapot már bekövetkezett, akkor bizonyos mértékig fennmarad olyan körülmények között is, melyek között eredetileg nem következett volna be.

Legkönnyebben passziválódik az összes fémek közül a vas, a nikkel, a króm, a tantál és az alumínium [9].

A kritikus passziválási áram és passziválási potenciál

Az egyes fémek különböző elektrolitekben különböző hajlamot mutatnak az anódos passziválódásra. Egyes fém-elektrolit rendszereknél elegendő már egy kis áramsűrűség a polarizációhoz, másoknál viszont nagy áramsűrűség szükséges ahhoz, hogy az elektród anódosan passziválódjon.

Általában minden ilyen rendszernél található egy meghatározott kritikus (minimális) áramsűrűség, amely az elektród passziválásához kell. A polarizációs görbe lefutásából következtethetünk arra, hogy a kritikus áram megfelel annak a maximális sebességnek, amellyel az illető anódreakció végbemehet. A reakció leglassúbb folyamata rendszerint a reakciótermékek eltávozása a reakciós zónából a fázishatáron. Lényegében tehát a kritikus passziválási áram annak a sebességnek felel meg, amellyel a reakciótermékek az elektródfelületről eltávoznak.

A vas, nikkel és króm kritikus passziválási áramsűrűségének és passziválási potenciáljának értékét 1 *n* kénsavban levegőztetett körülmények között az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

A kritikus passziválási áram és passziválási potenciál-értékek

Fém*	Kritikus áramsűrűség, A/cm²	Passziválási potenciál, V
Vas	$6 \cdot 10^{-1}$	+0,50
Nikkel	$5 \cdot 10^{-2}$	+0,61
Króm	$4 \cdot 10^{-3}$	—0,25

*A táblázatban szereplő fémek elektrolitikus tisztaságúak

A passzivitási terület

Korróziós szempontból az az előnyös, ha a passzivitási terület minél szélesebb; azaz ha a passziválási potenciál és a transzpasszíválási potenciál minél távolabb esik egymástól. Ilyen esetben az anyag változatosabb feltételek mellett maradhat passzív.

A passzív állapotban, ha kismértékű is, de fellép korrózió, amely a passzív állapotú korróziós árammal mérhető. Ez az érték kétszeres fontosságú az anyag korróziós tulajdonságainak értékelése szempontjából, mivel egyrészt arányos a passzív állapot korrózió sebességével, másrészt a passzív állapot stabilitásának mértékéül szolgál. Minél kisebb ez az áramérték, annál stabilabb a passzív állapot, akkor is, ha a passziváló ágens időlegesen hiányzik is, mivel a passzívfilm tönkremenetele lassú. A korróziós áram mérése a passzív állapotban nehéz, mivel igen alacsony értéket ér el és állandósulása igen lassú. Kinetikai megfontolástól eltekintve ezt a viszonylag lassú állandósulást az okozza valószínűleg, hogy a passzív filmben bizonyos anyagok halmozódnak fel, amelyek az alapfémben kis mennyiségben (olykor szennyezésképpen) fordulnak elő (pl. a szilícium), úgy, hogy a passzív film egyre korrózióállóbbá válik [10].

A passzív réteg tulajdonságai

Pórusmentes elektronvezető felületi film jelenlétében a fém anódos oldódása gyakorlatilag megszűnik, a fém passzívvá válik, és a továbbiakban indifferens elektródként viselkedik. Az aktív és a passzív állapotú oldódási sebességek gyakran 10^5 vagy még nagyobb faktorral különböznek [11—13].

A passzivitást okozó filmek szerkezetét még nem sikerült biztonsággal megállapítani, képződési potenciáljuk vasnál lényegesen eltér minden ismert vasoxid képződési potenciáljától. Ez a tény is arra utal, hogy acél esetében a passzív állapot ferri-szulfát, vagy ferri-hidrogén-szulfát képződésnek tulajdonítható inkább, mint oxidképződésnek, mely hígabb kénsavoldatokban áll fenn [14].

A passzív állapot megszüntethető azáltal, hogy a felületet redukáló hatásnak tesszük ki, pl. katódosan polarizáljuk, ill. hidrogént fejlesztünk rajta.

Halogén ionok a vas és saválló acélok passzivitását lerontják. A halogenidek depasszíváló képessége a komplexek stabilitásától és az adszorpció fokától függ.

Technikai kérdések

Az anódos védelmi berendezések tervezésének, méretezésének alapelvei még nem eléggé kidolgozottak, így a tervezésnél gondos megfontolás tárgyává kell tenni az elektrokémiai, fizikai és geometriai paramétereket.

Az anódos védelem tervezésénél és üzemeltetésénél jól hasznosíthatók a tapasztalatokból levont alábbi következtetések.

Az alkalmazandó feszültség az anód és a katód polarizációjától, továbbá az elektrolitikus cella és a külső áramkör $I \cdot R$ feszültségesésétől függ.

A polarizáció különböző fajtáinak relatív nagyságát a rendszeren áthaladó árammennyiség, az anód- és a katódfelület aránya, a katód anyaga, a keverés, hőmérséklet, oldatösszetétel határozza meg.

Szempontok az anódos védelem alkalmazásánál

A passziválási időtartam az áramsűrűség növelésével csökken. A védendő fémfelület nem igényel különösebb tisztítási és előkészítési műveletet. Revés és tisztátlan felületen lassabban alakul ki ugyan a passzív réteg, de a felületelőkezelés nem látszik kritikus tényezőnek. A passziválás eléréséhez szükséges idő savas közegben kisebb, mint alkálikusban.

A hőmérsékletemelkedés növeli a passzív réteg oldhatóságát, a passziválási áramot, a passzív álla-

pot fenntartásához szükséges áramot és leszűkíti az effektív passzív potenciáltartományt.

Az anódos védelem hatótávolsága az edényzet geometriai méreteitől és az áramlási viszonyoktól függ; jó vezetőképességű elektrolitekben a hatótávolság kielégítő.

Nagy felületen alkalmazva az anódos védelmet, a passzív film képződésével az áramsűrűség jelentősen csökken a passziválódott felületen. Ezáltal az elsődlegesen passziválódott felületről az áram átirányul a még nem passzív felületre, tehát elősegíti a passzív terület növekedését. Emiatt minimális számú katód elegendő nagy tartályok passziválásához [15].

Az anódos védelemnél alkalmazott berendezés

A katód anyagának kiválasztására tág lehetőség kínálkozik. A potenciosztatikus rendszer alkalmazásakor adódhatnak rövid periódusok, amikor az áram polaritása megfordul. Pl. réz- vagy nikkelelektród alkalmazása esetén a fordított polaritás korróziót okoz [16]. Előnyös a nemes fémek alkalmazása; legkézenfekvőbb a platina választása jó vezetőképessége, kis hidrogéntúlfeszültsége és könnyű tisztíthatósága miatt [17]. A referens elektród kalomel, ezüst-klorid vagy hidrogén elektród lehet.

Pražak adatai szerint [18] a saválló acél anódos védelménél tömény kénsavban a katódokat úgy méretezik, hogy felületük összesen 10 cm^2 legyen minden egyes m^2 védett felületre számítva. Legalább két, önállóan alkalmazható katódot használnak. A katódokat úgy helyezik el a berendezés alsó részében, hogy állandóan a közegbe merüljenek. A katód működő része nem lehet túlságosan közel a védett felülethez, ajánlatos minimumként a katód tízszeres átmérőjét számítani. Áramforrásként germánium vagy szelén egyenirányítókat alkalmaznak szabályozó transzformátorral kombinálva, úgy hogy a hálózati feszültséget (220 V, 50 Hz) 0,8—3 V egyenáram formájában lehessen felhasználni. Az ellenőrzés automatizálására, ill. a védelem működésének ellenőrzésére jelző ampermérő használható, amely jelzi az üzemzavart akkor, ha a védett berendezés paramétereitől függő maximális áram a meghatározott értéket túllépi.

Tartályok korrózió elleni anódos védelménél a gyakorlatban általában mérőelektródokkal ellenőrzik a védett felület potenciálját és az árramforrást a mérőberendezés visszajelzései útján vezérlik.

Az anódos védelem ipari alkalmazása és gazdaságossága

Az anódos védelem elsősorban nehézvegyipari üzemekben alkalmazható előnyösen. Komolyabb korróziós károk elkerülése céljából minden esetben előzetes kísérletet célszerű végezni anódpolarizációs diagram felvételével. E munkának metallográfiai vizsgálatokat is magában kell foglalnia, mivel egyes korróziótípusok (a kristályközi és szelektív korrózió) korlátozhatják az alkalmazható potenciáltartományt. Az anódos védelem meglevő üzemek élettartamának növelésére is alkalmazható, az új berendezések pedig olcsóbb anyagból tervezhetők anódos védelem alkalmazása esetén [17]. Az eljárás csak könnyen passziválódó fémeknél és ötvözeteknél jöhet számításba. Nem alkalmazható Zn, Mg, Cd, Ag, Cu és Cu-alapú ötvözeteknél [19].

Az anódos védelem alkalmazásának előnyeit kimutatták salétromsav, kénsav, foszforsav, ammóniumnitrát, alumínium-szulfát, nátrium-hidroxid és egyéb oxidáló közegek tárolásánál lágyacél és saválló acél berendezésekben [7]. Titán esetében alkalmazható az anódos védelem kénsav, foszforsav, sósav, hangyasav és oxálsav tárolásánál [20]. A Continental Oil Co. az anódos védelem eljárás technikáját acélra „Anotrol" eljárás néven szabadalmaztatta [21—23].

A lágyacél különböző műtrágya oldatokban 93°C-ig passziválható anódosan. A passzivitás fenntartásának áramszükséglete elég kicsi, ez lehetővé teszi ipari berendezéseknél való alkalmazását. A gőzfázisú korrózió a megfelelő pH-érték ammónium-hidroxiddal való fenntartásával akadályozható meg [24].

Az anódos védelem lehetővé teszi szénacélból készült tartályok használatát koncentrált foszforsav tárolásánál, alumínium vagy saválló acél helyett. Híg foszforsav tárolásához saválló tartály szükséges, még anódos védelem esetén is, de így kevésbé költséges ötvözetek is használhatók.

Az anódos védelmi rendszer ipari alkalmazása lecsökkenti a fenntartási költségeket és kitolja a különben szükségessé váló felújítást. Egy petrolkémiai üzemben például a régi, saválló béléssel ellátott semlegesítő tartály több helyen kilyukadt, kiselejtezésre javasolták. A lyukakat végül is befoltozták és kísérletképpen anódos védelem alkalmazását vezették be. A beállítás óta a tartály évekig normálisan üzemelt és nagy mértékben lecsökkentek az előbbi fenntartási problémák.

Egy másik esetben két szegecselt lágyacél nyomóedény (93%-os kénsavhoz 25°C-on kifúvatáshoz használták) a szegecseléseknél sorozatosan kilyukadt, állandó fenntartási gondot okozva. A hét éve bevezetett anódos védelmi rendszer, 900 mV potenciál mellett (Ag/AgCl referens elektródra vonatkoztatva) teljesen kiküszöbölte a lyukadásokat.

Az anódos védelem speciális alkalmazása az acél anódos passziválása 100%-os kénsavban, hogy a tárolás alatti vasfelvételt csökkentsék. Ilyen természetű oldatszennyeződési problémáknál rendszerint a tartály védőréteggel való bevonása, bélelése vagy egy nemesebb ötvözet alkalmazása kerül előtérbe. Azonban 100%-os kénsav esetében kémiailag teljesen ellenálló bevonatként csak üveg jöhet számításba, mely igen költséges módja a probléma megoldásának. Hasonlóképpen költséges lenne saválló acéllal helyettesíteni a lágyacélt. Következésképpen a probléma logikus megoldásának az anódos védelem alkalmazása látszik.

A passzív tartományban az áramsűrűség átlagban 0,0026 mA/cm^2, mely érték Faraday törvénye alapján átszámolva megfelel 0,02 mm/év korrózióssebességnek. A nem passzivált minták korróziója átlag 0,7 mm/év volt.

A 100%-os kénsav tárolására szolgáló henger alakú tartálynál kívánatos volt a vasszennyeződés csökkentése. A tartály 70 m^3 kapacitású, 6 méter hosszú és 3,6 m átmérőjű volt. A hőmérséklet külső

gőzfűtéssel 30—40°C volt a tartályban. A szabályozó rendszerrel egyenáramú áramforrásból 29,5 V feszültséget létesítve a tartály és a platina katód között, 12 A polarizáló áramot kaptak. Ezzel az árammal lehetővé vált az egység bekapcsolása után 45 perccel a tartály potenciáljának 900 mV-ra emelése, az Ag/AgCl vonatkoztatási elektródhoz képest. Ezután az áramot ciklusokban ki- és bekapcsolták, hogy a tartálypotenciált a referens elektródokhoz viszonyított 800 és 900 mV határok között tartsák. A kívánt potenciáltartomány elérése után a kezdeti áramciklus alatt az időtartam 60%-ában folyt áram. Ez az áramfolyási időszázalék azonban 12 órás periodus után csökkent, jelezve a passzív film képződését, ill. változását. Végül egy olyan szintet értek el, amiko az áramfolyás az időtartam 10%-át tette ki. Ez az állapot mindaddig fennmaradt, amig újabb savat nem töltöttek a tartályba. Ekkor a savval új felület érintkezett, melyet passziválni kellett (4—6 naponként 25 m^3 100%-os kénsavat adagoltak a tartályba; a savelvétel a tartályból többékevésbé folyamatosan történt). A savbetöltés megkezdése után a polarizáló áramnak az idő nagyobb hányadában kellett folynia a passzív film létrehozása céljából. Amikor a töltés befejeződött, az áramszükséglet lassan esni kezdett, mivel a filmben olyan változás ment végbe, ami csökkentette annak oldhatóságát. A sav beadagolása után kb. 12 óra múlva ismét beállt az áramfolyás időtartamára vonatkozó 10%-os állandó érték.

A passzív lilm leromlási karakterének meghatározása céljából a passziváló áramot kikapcsolták és feljegyezték a potenciálesést. A potenciál gyorsan leesett kb. 580 mV-ra. Ez a szint megmaradt kb. 13 órás perióduson át, amíg a passzív film oldódott. Amint az instabil passzivitás fellépett, a potenciál gyorsan kezdett csökkenni. Ebből látható, hogy elég jelentős időtartam áll rendelkezésre, amikor a szabályozó működésen kívül lehet és a védelem még fennáll a tartálynál.

Egy hónapi periodus alatt a szabályozó beépítése után az anódos passziválással a sav vízfelvétele 105 ppm-mel csökkent. Ezt hatásosan mutatta a tartályból vett kénsav külső megjelenése, mely a kicsapódó vasszulfáttól tejszerűen fehér volt az anódos védelem alkalmazása előtt, míg a passziválódás után csaknem teljesen tiszta lett.

Az átlagos energiafelhasználás 5 hónapi kísérleti periodus alatt 1,4 kWh/nap volt. Világos, hogy a kis energiaköltség az anódos védelem velejáró előnye, mivel a hatásos védelem azt kívánja, hogy a polarizáló áram, mely egyenesen arányos a korróziósebességgel, alacsony legyen. A polarizáló áram betáplálásához szükséges feszültség lecsökkenthető több katód beépítésével. A szabályozó működésében az üzemi kísérlet alatt nagyobb nehézségek nem voltak.

Az anódos védelem ilyen irányú alkalmazásának gazdasági előnye kitűnik, ha összehasonlítjuk a passziváló egység 2500 $-os árát egy hasonló méretű üvegbélésű tartály árával, mely 9000 $-t tesz ki. Egy saválló acélból készült tartály ára közel 18 000 $, de ez sem biztosan kielégítő megoldás a szennyeződési problémára.

A védelem költsége a passzivitás fenntartásához szükséges áram mennyiségétől, a szabályozó berendezés méretétől és bonyolultságától függ. A szulfonáló üzemben fenntartási költsége 0,074 $/nap, az áramköltség 6 cent/nap [4]. Az Anotrol-eljárásnál az egység költsége a munka bonyolultságától függően 50—5000 $ között van [21].

Az anódos védelem hazánkban még nem került alkalmazásra. A módszer — az ismertetett adatokból ítélve — több területen is sikerrel bevezethető. Így elsősorban a különböző töménységű kénsav oldatok tárolására szolgáló berendezéseknél vehetjük számításba. Köztudomású, hogy a saválló acélok kezelés nélkül kevéssé állnak ellen a kénsav oldatoknak. Anódos passziválással és a passzív állapotot fenntartó áram alkalmazásával az ellenállóképességet annyira lehet fokozni, hogy korrózióval gyakorlatilag nem kell számolni. A saválló acél berendezések mellett szénacél szerkezetek korróziójának meggátlására is lehetőség nyílik.

A kénsav mellett jelentős lehet a koncentrált foszforsav tartályoknál a módszer használata, továbbá a műtrágyagyártás berendezéseinél.

A módszer hazai alkalmazásának költségtényezőit csak a részletekben lehet nagyságrendileg megbecsülni. Figyelembe kell venni ugyanis, hogy anódos védelemnél a paraméterek erősen függenek a használt szerkezeti anyagtól és a támadó közegtől, így pontos adatok csak valamely konkrét berendezés megfigyeléséből szerezhetők.

A passzív állapot létrehozásához 100—500 mA/m^2-es, fenntartásához pedig 5—100 mA/m^2-es áramsűrűség határokat lehet figyelembe venni. 100 m^2-es felület védelménél az egyenáramforrást 30—40 V/10—50 A teljesítményre kell méretezni. — A külföldi adatok alapján az anódos védelmi berendezés tartályoknál a saválló acélból készült tartály árának 10—15%-a, a fenntartási és áramköltség 100 m^2-enként kb. 3—5 Ft.

IRODALOM

[1] *Tomashov, N. D.:* Corrosion Sci. *4*, 315 (1964).
[2] *Edeleanu, C.:* Metallurgia *50*, 113 (1954).
[3] *Edeleanu, C.:* Nature *173*, 739 (1954).
[4] *Sudbury—Riggs—Schock:* Corrosion *16*, 47 t (1960).
[5] *Schock—Riggs—Sudbury:* Corrosion *16*, 55 t (1960).
[6] *Riggs—Hutchison—Conger:* Corrosion *16*, 58 t (1960).
[7] *Locke—Hutchison—Conger:* Chem. Eng. Progress *56*, 50 (1960).
[8] *Fisher—Brady:* Corrosion *19*, 37 t (1963).
[9] *Erdey Grúz—Schay:* Elméleti fizikai kémia III. 1962.
[10] *Pražık, M.:* Corrosion *19*, 75 t (1963).
[11] *Gerischer, H.:* Angew. Chemie *70*, 285 (1958).
[12] *Franck, U. F.:* Korrosion *12*, 19 (1960).
[13] *Edeleanu, C.:* J. Iron a. Steel Inst. *188*, 122 (1958).
[14] *Brady, J. F.:* Corrosion *19*, 238 t (1963).
[15] *Sudbury—Locke:* Chem. Engng. *70*, (23) 268 (1963).
[16] *Rama Char—Vasanta Sree:* Chem. Age of India *14*, 665 (1963).
[17] *Edeleanu, C.:* Platinum Metals Review *4*, (3) 86 (1960).
[18] *Pražık, M.:* Korróziós Figyelő *3*, 144 (1963).
[19] *Uhlig, H. H.:* Corrosion a. Corrosion Control, N. Y. 1963.
[20] *Cotton, J. B.:* Chem. and Ind. *1958*, 68; 492.
[21] Chem. Engng. *66*, 87 (1959).
[22] *Evans, U. R.:* Chem. and Ind. *1962*, 1779.
[23] Brit, Patent 888. 767 (1962).
[24] *Banks—Locke:* Mater. Prot. *4*, (6) 81 (1965).

РЕЗЮМЕ

В работе дан на основе заграничных примеров определенно положительный ответ на этот вопрос. Авторами описаны теоретические основы нового процесса защиты от коррозии, понятие и значение критического пассивирующего тока и пассивирующего потенциала, а также площади пассивности, далее указаны свойства пассивного слоя. После перечисления важнейших точек зрения относительно применения анодной защиты авторами описаны конструкция установки и другие технические вопросы. Наконец сообщены сведения относительно промышленного применения и экономичности метода.

SUMMARY

The question of the title is answered in the paper by „yes" on the basis of foreign examples. The theoretical fundamentals of the new procedure for anti-corrosive protection are summarized, and the concept and significance of critical passivation current, passivation potential and surface of passivity are given along with the properties of the passive layer. After the treatment of the important questions of the application of anodic protection a description is given of further technical problems. Finally some data are presented on the industrial application and economicalness of the procedure.



Ramanlámpák folyadékokon, gázokon és szilárd testeken végzendő színképelemzéshez. 500, 1500 és 2400 W teljesítménnyel, zavaró háttér nélkül — nagyfokú intenzitás. Ezenkívül szállítunk merülő-, üreges katódos és deutériumlámpákat is. Kérjük, küldesse meg részletes ismertetőnket.

Bundesrepublik Deutschland — 6450 HANAU

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU

QUARZLAMPEN GMBH

Korróziós vizsgálatok ammóniával szennyezett víz—gőzrendszerekben

POCZÓK IMRE*

Az ipari kazántelepek víz-gőzrendszere gyakran szennyeződik ammóniával. Nagykazánok esetében a pH növelése (hidrazin), a kisberendezések esetében a fűtőhálózatok korrózióvédelme céljából folytatnak ammónia adagolást. Természetes úton a felhasznált ipari nyersvizek ammóniatartalma, ill. a nyersvizek egyes organikus szennyezőinek bomlása idézi elő a víz-gőzrendszerek szennyezettségét.

Vizsgálataink során a szakirodalom és a hazai tapasztalatok értékelése azt mutatta, hogy a szokásos, legfeljebb néhány ppm mennyiségű szennyező ammónia jelenléte a vizsgált rendszerek vasalapú szerkezeti anyagaira nézve kedvező. Súlyos korróziós jelenségeket idézhet elő, ill. folyamatokat gyorsíthat az ammónia a rendszerek rézötvözet szerkezeti anyagain. Különösen a gőzturbina kondenzátorok csőfelületein, ahol a felületi kondenzfilmben a gázok nagymértékben feldúsulhatnak. További veszélyt jelentenek az oldott réz-ionok, amelyek a rendszer más pontjain cementálódva idézhetnek elő további korróziót.

Rézötvözetek korróziós jelenségei

A hőtechnikai berendezések víz-gőz, ill. hűtővízoldali felületein — a rézötvözet összetételétől, a közegminőségtől és az alkalmazási körülményektől függően — az alábbi, ismert korróziótípusokat egyre gyakrabban találjuk meg [1, 2]:

a) Egyenletes korrózió,
b) Elcinktelenedés,
c) Gőzoldali korrózió,
d) Feszültségkorrózió,
e) Korróziós kifáradás
f) Eróziós korrózió,
g) Galvanikus korrózió.

A felsorolt korróziótípusok mechanizmusa és befolyásoló tényezői még lényegesebb főbb vonatkozásaiban sem ismertek [3]. Vonatkozik ez a megállapítás az amóniára is, hiszen adott koncentrációjú ammónia hatását rendszerint kísérleti úton kell megállapítani. A rendkívül változatos összetételű rézötvözetek esetében a kérdés tovább bonyolódik, hiszen azok ellenállóképessége rendszerint minden korróziótípussal szemben nagymértékben különbözik. Általánosan legrosszabb ellenállóképességükkel talán egyedül az MS 60 típusú (60% Cu, 40% Zn) kétfázisú ötvözetek emelhetők ki (elektronkoncentráció az ötvözetben $>1{,}4$). Az ötvözetek ellenállóképessége a fémes szennyezők mennyiségének növelésével és a szemcseszerkezet durvulásával is csökken.

Kísérleteink során feladatunk a gőzoldali korrózió vizsgálatára volt leszűkíthető.

* Villamosenergiaipari Kutató Intézet

A gőzoldali korrózió

Hőcserélők és kondenzátorok gőzoldali felületein viszonylag ritkán fordul elő korróziós meghibásodás. Fellépésük okaként elsősorban a gőz, ill. kondenzátumának ammónia- és oxigén-szennyeződését tekintik, a szénsav hatását rendszerint nem tartják jelentősnek.

Az ammónia korróziós hatása a rézkomplexek képződésén alapul, ami az ötvözet oldódása, ill. a felületi védőréteg megbontása szempontjából jelentős. Ezzel kapcsolatban kihangsúlyozzák [4—5], hogy az oxigén vagy oxidatív anyagok távollétében a rézötvözeteket csak a jelzett rendszerekben előfordulónál töményebb ammónia támadja meg.

Már a „gőzoldali korrózió" elnevezésből is arra következtethetünk, hogy ez a „korróziótípus" nem egységes folyamatot jelent. *Mamet* [4] szerint ammónia (és oxigén) hatására, a kondenzátumok szokásos pH-ja esetén, a rézötvözet mérsékelt sebességű elcinktelenedése várható. *Bobiljev* [6] vizsgálatai viszont azt mutatták, hogy ammónia- és oxigéntartalmú sótalan vízben a belső mechanikai feszültséget tartalmazó „A—68" típusú sárgaréz feszültségkorróziót szenvedett, majd töményebb ammóniaoldatokban a feszültségmentes ötvözet egyenletesen oldódott.

Számos szerző az ammónia és oxigén hatásának eredményeként egyszerűen a kondenzátorcsövek gőzoldali elvékonyodásáról számol be, a korrózió jellegének közelebbi leírása nélkül [2, 7, 8]. Ezzel szemben *Kogan* és *Baskina* [10] ammóniával szennyezett rendszerben több éves üzemeltetés után sem mutatta ki a kondenzátorcsövek korrózióját, ha az oldott oxigéntartalmat sikerült 100 μg/l alatt tartani.

Hazai tapasztalataink [11] sem egységesek: a hidrazin miatt 2—5 mg/l ammóniát tartalmazó kondenzvíz legtöbb üzemben nem idézett elő korróziót. Ezzel szemben a Tiszapalkonyai Erőműben a kondenzátor légelszívó csonkja közelében elhelyezett csöveken és a gőzsugárszivattyú hűtőjének csövein feszültségkorróziós repedések mutatkoztak. A November 7 Erőmű kondenzátorának hasonló helyén pedig a rézcsövek elvékonyodását észleltük.

Az előbbi ellentétes eredmények magyarázatául az ötvözetek minőségében, az üzemi körülményekben és vízminőségekben mutatkozó különbségek szolgálhatnak, de jelentősen különbözhet a kondenzátorcsövek felületi kondenzfilmjeiben a bedúsult ammónia koncentrációja is.

Az ammónia töményedése felületi kondenzfilmekben

A kutatók egységes álláspontja szerint [2, 7, 8, 10] az üzemi berendezéseken mért sebességű korróziót a vízgőzrendszerek néhány ppm ammónia- és

általában 100—200 μg/l oldott oxigéntartalma nem képes előidézni. Igazolásul szolgálhatnak a laboratóriumi kísérletek, amelyeknél mérhető sebességű korrózió (0,7—1,2 g/m²·nap) előidézéséhez oxigénnel telített sótalan vizes közegben is legalább 300—500 ppm ammóniatartalmat kellett biztosítani [4], ill. jóval töményebb ammóniumsók oldatában (max. 5%) az MS 70, vagy MS 60 típusú ötvözetek korróziósebessége a 3,3 g/m²·nap értéket nem haladta meg [12—14].

Később *Hesselbrock* [8] elméleti jellegű vizsgálattal igazolta, hogy a kondenzátorcsövek felületi kondenzfilmjeiben, elsősorban a csővégek bepréselésénél keletkező résekben elméletileg az ammónia 2.10^3—3.10^3-szoros bedúsulása is lehetséges. Elméleti magyarázatként közli, hogy a kondenzátorba beömlő gőzben mérthez képest a kondenzáció során kialakuló fázishatár lamináris gázrétegében az ammónia-koncentráció, ill. parciális nyomás több nagyságrenddel megnő. Eredményként a vízgőz parciális nyomása és a kondenzátum fajlagos mennyisége fokozatosan csökken, az oldott ammónia koncentrációja jelentősen növekszik.

Jóval csekélyebb mértékű töményedést várhatunk azonban a szabad csőfelületi filmekben, különösen pl. a gőzbelépés közelében, ahol a nagy gőzsebesség, a turbulencia keverő hatása érvényesül, azaz a kondenzátum fajlagos mennyisége és a csőfalhőmérséklet nagyobb. A töményedés mértékét befolyásolják a jelenlevő idegen gázok is (oxigén, nitrogén, széndioxid).

Közvetlen mérési adatokat nem találtunk a szakirodalomban, ezért elsődleges feladatként a töményedés üzemi vizsgálatát tekintettük.

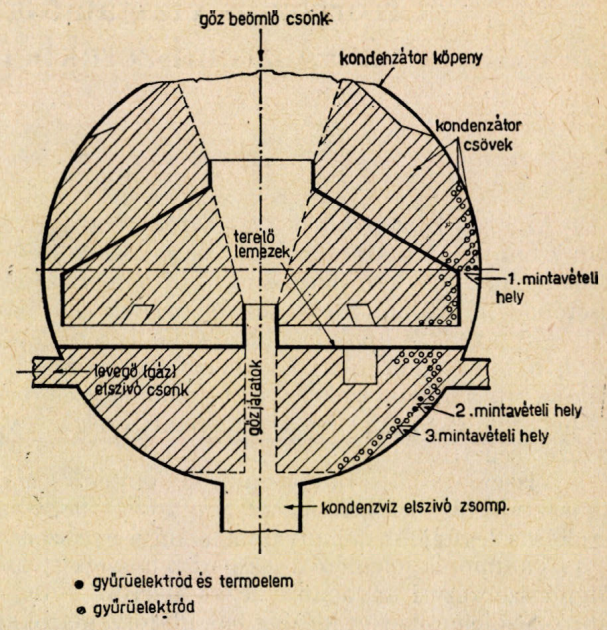
A töményedés üzemi vizsgálata

A vizsgálatok céljaira egy 36 t/h gőznyelésű, 4,8 MW teljesítményű Lang-BBC rendszerű egyszeres elvételes kondenzációs főturbina háromjáratú kondenzátorát választottuk ki (1. ábra).

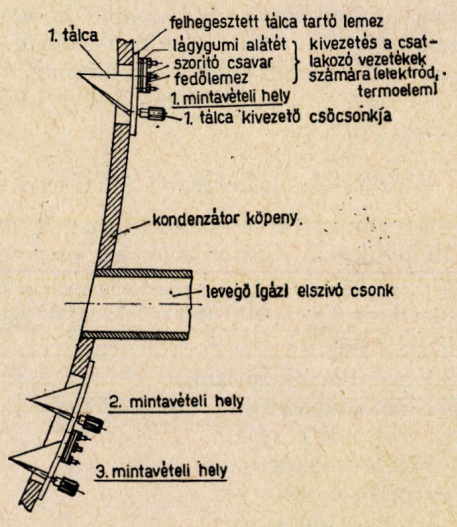
A Kalorikus Főosztályunk korábbi mérési eredményei [15] alapján kiválasztott három mintavételi hely közül a 2. és 3. az ammóniában várhatóan legtöményebb felületi kondenzfilm (leghidegebb felületi hőmérséklet), míg az 1. átlagos minőségű kondenzfilm mintázására szolgált (1. ábra).

A kondenzfilmekben az ammónia dúsulására részben a 2. ábra szerinti módon, a kondenzátor köpenyén vágott nyílásokra hegesztett, a csövek alá benyúló tálcákon összegyűjtött kondenzvíz analízise útján nyertünk adatokat. De ugyanezen célt szolgálták a kiválasztott csövekre (1. ábra) felszerelt gyűrűelektród párok is. A saválló acélból készült és szembenéző oldalaik kivételével polietilénnel bevont félgyűrűkből álló elektródpárokat bilincsszerűen erősítettük a csövekre és az általuk mért elektromos vezetőképesség értékéből — előzetes kalibráció útján — a felületi kondenzfilmben közvetlenül található ammóniatartalmat határoztuk meg. Emellett „Thermokoax" érzékelő (termoelem) segítségével az 1. ábrán jelölt csövek felületi hőmérsékletét is mértük.

A víz-gőzrendszer egyéb jellemzőinek mérésére az üzemi mintavételi helyeket, ill. ellenőrző műszereket vettük igénybe.



1. ábra. Kondenzátor séma



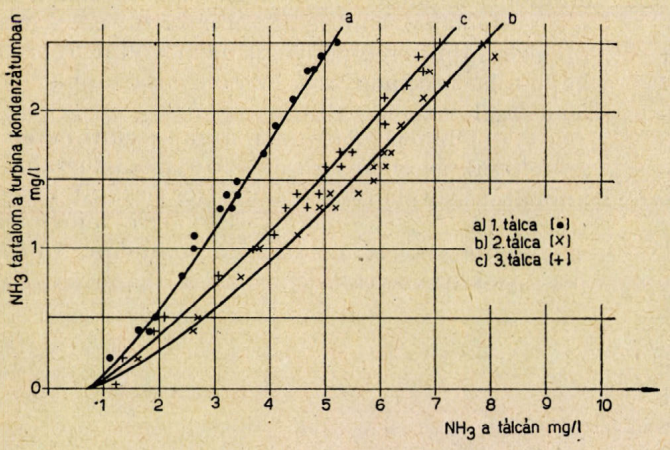
2. ábra. Mintavételezők

Az ammóniatartalmat Nessler eljárással, az oldott oxigéntartalmat az MSZ 5200/8. lap szerint, a pH értéket indikátorral és elektromos pH mérővel, a sótartalmat az elektromos vezetőképesség mérése útján határoztuk meg. Ez utóbbi értékekből a gyűrűelektródok esetében az ammóniatartalmat is meghatároztuk.

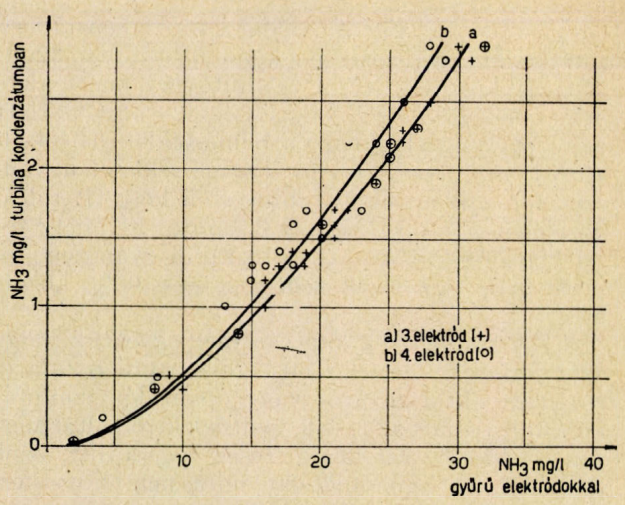
A mérési eredmények

Az üzemi kísérlet első szakaszában a „tiszta" víz-gőzrendszert, ill. a felületi kondenzfilmek átlagos jellemzőit határoztuk meg, majd ezen jellemzők változásait a kísérlet második szakaszában vizsgáltuk a rendszer ammóniás elszennyezése közben.

A töményedésre vonatkozó vizsgálati eredményeinket az 1. táblázatban, ill. a 3. és 4. ábrán közöljük, míg a másodrendű üzemi jellemzők közlésétől eltekintünk. Ez utóbbiak közül megemlítjük,



3. ábra. Ammónia töményedése (a tálcákon mérve)



4. ábra. Ammónia töményedése (gyűrűelektródokon mérve)

1. táblázat

A turbinakondenzátumban és a felületi kondenzfilmben mért ammóniatartalom

Mintavétel időpontja	Turbina kondenzátum	NH_3-tartalom, mg/l										
		tálcákon			a gyűrűelektródok alapján							
					1.		2.		3.		4.	
		1.	2.	3.	μS	NH_3	μS	NH_3	μS	NH_3	μS	NH_3
VII. 13.												
10^{00}	0	0	0	0	17—20*	0	25—26*	0	21—23	0	19—22	0
11^{30}	0	0	0	0	27,2*	0	19—25*	0	20—24	0	19—24	0
12^{45}	0,01	0,8	1,0	1,2	7—13*	—	2,5*	—	65—68	2	64—66	2
15^{00}	0,5	1,9	2,7	2,1	5,6—12*	—	1,8—2,1*	—	135—139	9	130—131	8
VII. 14.												
8^{40}	2,2	5,0	7,2	6,5	25—26*	—	25—35*	—	220—221	25		22
9^{50}	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11^{05}	1,4	3,4	5,1	4,5	37	—	31—39	—	190—195	19	184—186	17
11^{35}	1,3	3,4	5,2	4,3	29,7*	—	24—34*	—	184—186	17	180—183	16
12^{15}	1,3	3,3	4,9	3,8	29,2	—	24—26	—	184—186	17	177—180	15
18^{50}	1,0	2,6	3,8	3,7	27—32	—	28—36	—	179—182	16	163—164	13
VII. 15.												
8^{25}	0,01	0,8	0,9	1,1	6,5—9*	—	1,8—6,2*	—	63—67	2	64—66	2
9^{10}	0,4	1,8	2,5	2,0	34—36	—	24—31	—	129—133	8	110—112	6
10^{15}	1,1	2,6	4,5	4,1	33—35	—	28—34	—	180—182	16	178—180	15
10^{55}	1,6	4,1	6,1	5,3	—	—	—	—	199—202	20	287—288	18
11^{30}	1,9	4,1	6,4	6,1	—	—	—	—	210—213	24	211—214	24
12^{10}	2,4	4,8	8,1	6,7	—	—	—	—	223—227	26	219—222	25
13^{15}	2,9	6,2	9,1	8,2	—	—	—	—	236—238	30	224—226	28
14^{00}	3,3	—	9,8	8,7	—	—	—	—	237—239	32	234—237	29
15^{00}	2,8	5,5	8,2	7,7	6—8*	—	2—3*	—	236—237	31	234—236	29
15^{40}	2,5	5,2	7,9	7,1	27—32*	—	22—22*	—	224—226	28	224—226	26
16^{15}	2,1	4,4	6,9	6,1	—	—	—	—	217—221	25	220—221	25
17^{00}	1,7	4,1	6,1	5,5	—	—	—	—	209—212	22	218—220	23
18^{00}	1,4	3,2	5,6	4,9	—	—	—	—	286—290	18	183—187	17
VII. 16.												
8^{35}	0,4	1,6	2,6	1,9	42—44	—	27—32	—	142—144	10	129—133	8
9^{23}	0,2	1,1	1,6	1,3	13—17*	—	18—22*	—	110—113	6	94—96	4
10^{15}	0,8	2,4	3,5	3,1	5,6*	—	18—25*	—	171—174	14	172—174	14
11^{10}	1,6	4,0	5,9	5,0	—	—	—	—	200—204	21	200—201	20
12^{15}	2,3	4,8	6,9	6,8	—	—	—	—	224—226	26	219—221	24
13^{00}	2,9	5,7	8,8	8,1	—	—	—	—	235—236	31	236—237	31
14^{00}	2,3	4,7	7,4	7,0	—	—	—	—	226—228	27	226—228	27
15^{00}	1,7	3,9	6,2	5,3	—	—	—	—	201—202	21	193—195	19
15^{30}	1,5	3,4	5,9	5,0	—	—	—	—	200—204	21	199—202	20
16^{00}	1,3	3,1	5,2	4,7	—	—	—	—	192—195	19	287—288	18

* = zavaros vagy opalizáló minta

hogy az oldott oxigéntartalom a tápvízben 1100—1400 μg/l között, a turbina kondenzátumban 320—750 μg/l között változott. A hűtővíz hőmérséklete belépésnél 27—37°C, kilépésnél 32—43°C között változott, míg a kondenzvíz hőmérséklete 34—48°C között mozgott. A csőfelületi hőmérsékletek ugyanezen időszakban az 1. mintavételi hely (1. tálca) közelében 33—38°C, a 2. és 3. mintavételi hely közelében 29—40°C között változtak. Ugyanezen időszakban a terhelés közelítőleg 50—100% között mozgott.

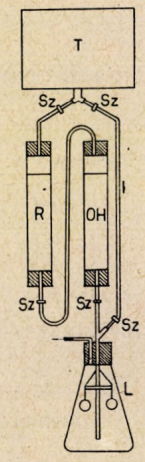
Az eredmények kapcsán megjegyezzük, hogy az 1. mintavételezőn rendszeresen apró rozsda és revedaraboktól zavaros vagy opalizáló vízmintát kaptunk, emiatt az 1. és 2. gyűrűelektród által mért vezetőképesség értéke is erősen ingadozott, azok értékéből az ammóniatartalomra nem következtethettünk.

Laboratóriumi korróziós vizsgálatok

Laboratóriumi vizsgálataink célja az üzemi kondenzátorban mért töménységű ammóniát és különböző mennyiségű oldott oxigént tartalmazó sótalan víz korróziós hatásának megállapítása volt. Emellett töményebb, már mérhető sebességű korróziót előidéző ammónia-oldatokban is végeztünk méréseket. A mintadarabokat az üzemi kondenzátor Sr 63 típusú (63% Cu, 37% Zn) csöveiből, továbbá SrK 70 típusú (70% Cu, 29% Zn, 1% Sn) csőanyagból készítettük.

A kísérletek legnagyobb nehézségét a különböző, de egy-egy vizsgálat alatt állandó oxigéntartalmú közeg biztosítása jelentette. E célra az 5. ábra szerinti berendezést kívántuk alkalmazni, ahol az R redox gyantaoszlopon az oldott oxigéntartalmat korábbi méréseinknek megfelelően 25—50 μg/l-re [16], az OH anioncserélőn a szénsavtartalmat közel nullára kívántuk csökkenteni. Majd az eredeti vízzel történő keverés útján (K és Sz segítségével) a berendezéssel bármilyen oxigén- és ammóniatartalmú víz előállítható lett volna. Sajnos a rendelkezésünkre álló minőségű redox gyantával korábbi eredményeink nem voltak reprodukálhatók, minthogy az az oxigéntartalmat csak 5000 μg/l-re csökkentette.

Az előbbiek miatt az 5. ábra szerinti berendezéssel csak az 5000 μg/l oldott oxigént tartalmazó ammóniás sótalan vizek korróziós hatását vizsgáltuk úgy, hogy az ioncserélő oszlopokról lejövő vizet a mintadarabokat tartalmazó lombikon 3 l/h sebességgel átvezettük.



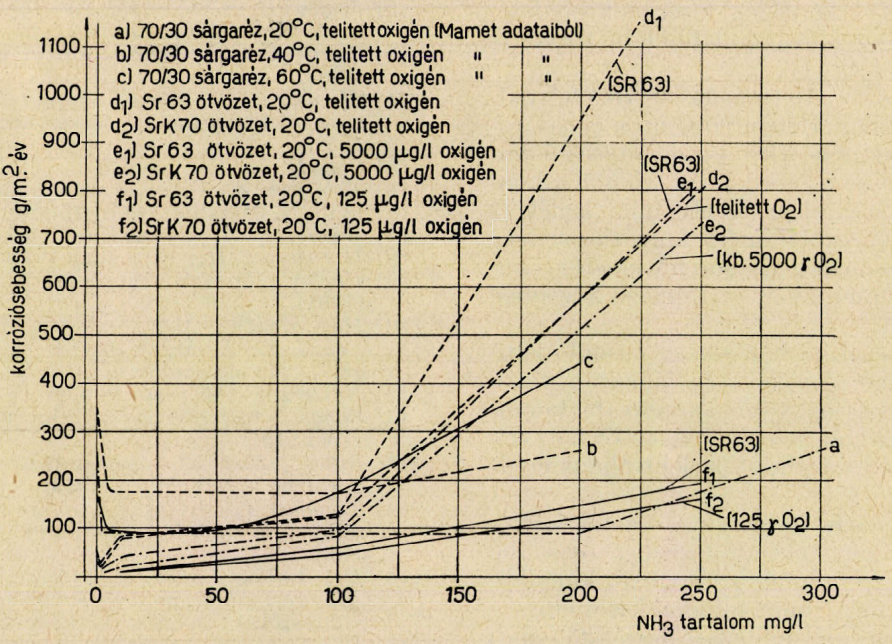
5. ábra. Redox-gyantás eljárás
T = tároló edény, R = redox ioncserélő gyantaoszlop, OH = anioncserélő gyantaoszlop, K = megkerülő vezeték, Sz = csap, L = lombik

Oxigénnel telített (7500 μg/l), továbbá csekély oxigéntartalmú (125 μg/l) ammóniás közeg korróziós hatását 750 ml-es Erlenmeyer lombikban, mágneses keverés alkalmazásával vizsgáltuk. Az első esetben a lombik légmentes lezárásával, a második esetben kiforralás után nitrogén gázárammal biztosítottuk a kívánt közeget.

2. táblázat

Rézötvözet kondenzátorcsövek korróziója különböző ammónia- és oxigéntartalmú sótalan vízben (szobahőmérséklet)

Oxigén- és ammóniatartalom	Sr 63 anyag				SrK 70 anyag			
	súlyveszteség, mg		vizsgálati idő, h	átlagos korrózió sebesség, g/m²·év	súlyveszteség, mg		vizsgálati idő, h	átlagos korrózió sebesség, g/m²·év
	1. minta	2. minta			1. minta	2. minta		
Telített oxigén								
250 mg/l NH_3	5,6	6,1	25	1378	3,2	3,3	23,5	808
100 mg/l NH_3	2,5	2,0	101	125	2,6	1,8	101	130
10 mg/l NH_3	3,2	4,0	221	85	2,8	3,3	221	82
2,5 mg/l NH_3	0,9	0,13	213	30	0,8	0,6	213	19
0 mg/l NH_3	1,3	2,0	168	56	1,4	1,2	168	46
5000 μg/l oxigén								
250 mg/l NH_3	7,0	7,1	48,5	817	5,7	6,3	48,5	735
100 mg/l NH_3	0,9	1,0	48,5	98	0,7	0,6	48,5	82
10 mg/l NH_3	1,8	1,9	186	36	1,2	0,8	186	20
2,5 mg/l NH_3	—	—	—	—	—	—	—	—
125 μg/l oxigén								
250 mg/l NH_3	4,1	4,4	96	191	4,0	3,7	96	159
100 mg/l NH_3	1,3	1,5	96	62	1,1	1,4	96	48
10 mg/l NH_3	0,3	0,6	192	10	0,4	0,5	192	10



6. ábra. Rézötvözet kondenzátorcsövek korróziója különböző ammónia- és oxigéntartalmú sótalan vízben

A kísérletek során műanyagfonálra felfüggesztve átlagban 15 cm² felületű Sr 63 és SrK 70 típusú rézötvözet mintadarabokat használtunk, amelyek felületét a kísérlet előtt csiszolással és alkoholos zsírtalanítással tisztítottuk, súlyukat pedig a kísérlet utáni tisztítás (kefe, híg ecetsav) után mértük vissza.

Ugyanazon közegbe egyidejűleg csak egyfajta ötvözet mintákat helyeztünk el és a közeg minőségét többször ellenőriztük az 50—200 órás kísérleti idő alatt.

A szokásos módon kiszámolt korróziósebesség értékeket a 2. táblázatban, továbbá *Mamet* [4] eredményeivel együtt a 6. ábrán adjuk közre.

Az eredmények értékelése

Az értékelésnél is a kísérletek sorrendjét követve elsőként a kondenzátorcsövek felületi kondenzfilmjében az ammónia dúsulásának összefüggéseit vizsgáljuk.

Az 1. táblázat, ill. a 3. és 4. ábra alapján általános megállapításként elfogadhatjuk [17], hogy az ammóniaszennyezés hatására a felületi kondenzfilm minősége jelentősebben változott, mint a kondenzvíz, ill. kazángőzök minősége. Ezzel kapcsolatban — itt nem közölt adatok alapján — az is kimondható, hogy a kondenzfilm minősége az ammóniás szennyezés előtti időszakban sem egyezett meg a kazángőzök, ill. a turbinakondenzátum minőségével.

Ez utóbbit igazolják pl. a jelen esetben nem közölt elektromos vezetőképesség és a pH értékben mutatkozó eltérések: a kondenzátumé (mintavétel a szivattyúk után) 2,3—3,4 µS/cm, ill. 6,9—7,0 pH érték között mozgott, ezzel szemben a felületi filmben értékük 5,2—10,6 µS/cm, ill. a pH 6,3—6,8 volt. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy ez időszakban a felületi kondenzfilmben a szénsav dúsult be.

A szennyezettség időszakában az ammónia dúsulása egyértelműen kimutatható volt. A gyűrűelektródok mérési adataiból számított töményedés azonban mindig nagyobb mértékűnek mutatkozott (1. táblázat). Ennek okát abban látjuk, hogy a csövekről a tálcákra csepegő kondenzátum egy melegebb gőztéren esett keresztül, ahol emellett az ammóniagáz parciális nyomása is nagyságrendekkel kisebb volt, mint a kondenzátorcső határfelületének lamináris rétegében. Következésképpen a lecseppenés ideje alatt a cseppből ammónia távozott el, azaz a tálcákról vett vízminta ammóniában szegényebbé vált. Ezzel szemben a gyűrűelektródok közvetlenül a felületi kondenzfilm elektromos vezetőképességét mérték, így azok a felületi filmben jelenlévő, ténylegesen nagyobb ammóniatartalom kimutatását lehetővé tették.

A gyűrűelektródok alkalmasságára jellemző az a közvetlen megfigyelés is, hogy a folyamatosan mért vezetőképesség ingadozása egy-egy vízcsepp lecseppenését (az elektródok közül) is kimutatta.

A legnagyobb mértékű töményedést a légelszíváshoz legközelebb eső helyen (2. tálca, ill. 3. elektród) mértük. A töményedés mértéke jelentősen függött a turbinakondenzátum ammóniatartalmától. Míg ez utóbbi igen kis értéke (0,01 ppm) esetén százszoros töményedést találtunk, addig nagyobb értékeihez a minták analízise, ill. az elektródok mérése alapján csak két-háromszoros, ill. kb. tízszeres betöményedést tudtunk kimutatni (3., 4. ábra).

A méréseink tehát a vizsgált kondenzátor csőfelületi filmjeiben nem mutatták ki a szakirodalomban közölt, elméletileg lehetséges mértékű töményedést. Igaz viszont, hogy a csővégek falmenti házagaiban a mértnél nagyobbfokú töményedés is előfordulhatott, azt azonban — már csak a helykiválasztás nehézségei miatt is — nem volt módunkban vizsgálni.

A laboratóriumi korróziós kísérletek eredményei (2. táblázat és 6. ábra) az alábbi főbb törvényszerűségeket mutatják [17]:

a) Az Sr 63 és SrK 70 típusú rézötvözetek oxigénnel telített sótalan vízben 20°C-on meghatározott korróziósebessége csökken kis mennyiségű ammónia hatására (d_1 és d_2 görbe). Az ammónia koncentrációját kb. 10 mg/l-re növelve már ismét az ammóniamentes közegben mért korróziósebesség lép fel. A korróziósebesség állandó növekedése csak 100 mg/l-nél több ammóniát tartalmazó közegben következik be.

Mamet [4] görbéi (*a*, *b*, *c* görbe) hasonló lefutásúak, de ott a korróziósebesség monoton növekedése 20°C-on csak nagyobb ammóniatartalomnál kezdődik és kisebb mértékű. A 40 és 60°C-on végzett mérései e tekintetben közelebb állnak eredményeinkhez.

b) Az Sr 63 és SrK 70 típusú ötvözetek korróziósebessége oxigénnel telített közegben csak 100 mg/l-nél nagyobb ammóniatartalomnál különbözik jelentősen. Itt is — mint minden későbbi esetben — az Sr 63 korrodál jobban, éspedig 250 mg/l ammónia jelenlétében már közel kétszeres sebességgel.

c) Az 5000 μg/l oldott oxigént tartalmazó közegben mért korróziósebesség (e_1, e_2 görbe) az ammóniatartalommal hasonlóan változik, csupán a korróziósebesség növekedése lassúbb és a két ötvözet korróziója nem mutat nagy különbséget.

d) A 125 μg/l oldott oxigént tartalmazó közegben (f_1, f_2 görbe) 250 mg/l ammóniatartalomig a korróziósebesség alig növekszik.

Általánosságban tehát azt állapíthatjuk meg, hogy a vizsgált rézötvözetek korróziója 100 mg/l ammóniatartalomig — még oxigénnel telített sótalan vízben is — jelentéktelen, azaz ezen intervallumban az oldott oxigéntartalom a korróziósebességet gyakorlatilag alig befolyásolja. Ezzel szemben 100—200 mg/l-nél több ammóniát tartalmazó sótalan vízben a korróziósebességre az oldott oxigén mennyisége döntő befolyást gyakorol. Ugyanezen intervallumban mutatkozik csak lényeges különbség a Sr 63, ill. SrK 70 típusú rézötvözet korróziósebességében is.

IRODALOM

[1] CTKI zárójelentés: Iszledovanyie szelektivo-komponentnoj korrozii szplavov megyi sz cinkom. Rabota No. 7509/0—1675. Leningrad.

[2] *Müller, B.:* 8/1155/64 B. jelentés: Institut für Energetik. Halle. 1964. jún. 30.

[3] *Piatti—Graner:* Werkstoffe u. Korrosion. *7*, 551. (1963).

[4] *Mamet, A. P.:* Korrozie teploszilnovo oborudovanyie elektrosztancij. Goszenergiozdat. Moszkva, 1952.

[5] *Obrecht, M. F.:* Corrosion. *5*, 189. (1962).

[6] *Bobiljev, A. V.:* Korrozionnoje rasztreszkivanynyija... Metallurgizdat. Moszkva, 1945.

[7] *Wilson, R. A.:* Power Eng. *2*, 57. (1961).

[8] *Hesselbrock, H.:* Mitteilung VGB *8*, 283 (1962).

[9] *Kogan—Baskina:* Elektricseszkije Sztancii. *9*, 44 (1961).

[10] *Hőmig, H. E.:* Mitt. VGB. *40*, 270 (1956).

[11] *Poczók I.:* A sárgarézötvözetek korróziós jelenségei... MVM tanulmány, Bp. 1963.

[12] *Köhler, W.:* Werkstoffe u. Korrosion. *1*, 11 (1963).

[13] *Rabald—Bretschneider:* Dechema Werkstofftabelle. DWT. 107.

[14] *Ritter, F.:* Korrosionstabellen metalischen... Springer Verlag, Wien, 1952.

[15] *Tremmel I.:* Jelentés a gőzturbinakondenzátorok fejlesztése című kutatási munkáról. VEIKI Bpest, Hő 6/1964.

[16] *Dr. Ambrus Györgyné:* Előzetes jelentés a Varion AD erősbázisú anioncserélővel történő oxigéneltávolításról. 11. sorszámú VEIKI jelentés, 1965.

[17] *Dr. Poczók I.:* Ammóniával szennyezett víz-gőzrendszer korróziós vizsgálata VEIKI Msz. 3122, Bp. 1967.

РЕЗЮМЕ

В первой части статьи приводятся результаты исследований водяно-паровой системы котельной установки и теплофикационной сети, загрязненной аммиаком. При этом в первую очередь исследовалась концентрация аммиака, содержащегося в пленке конденсата на поверхности охлаждающих труб конденсатора паровой турбины, изготовленных из медного сплава. В дальнейшем описываются лабораторные исследования коррозии медных сплавов типа Sr63 и Srк70 в обессоленной воде, содержащей аммиак и кислород в различных количествах и излагаются выводы, сделанные относительно допустимых количеств загрязнений в водянопаровой системе при эксплуатационных условиях.

SUMMARY

The first part of the paper presents the results of investigations carried out in the ammonia-contaminated water-steam cycle of a boiler plant and heating system. Ammonia concentrations were measured mainly in the surface condense film formed on the copper alloy cooling pipes of a steam turbine condenser. Then the corrosion behaviour of copper alloys Sr 63 and SrK 70 was studied in laboratory, using demineralized water with various ammonia and oxygen contents, and conclusions have been drawn for the quantity of impurities that may be tolerated in water-steam systems in service.

Technológiai kísérletek tervezése és értékelése a matematikai szóráselemzés segítségével II.*

PFLIEGEL TÓDOR**

Közleményünk első részében* néhány egyszerű összehasonlító kísérlet példáján részletesen bemutattuk a matematikai szóráselemzés alkalmazási módját. Ugyanott közöltük a számítások gyakorlati elvégzéséhez szükséges, egyszerűsített táblázatainkat és a tárgykörbe vágó irodalmat is. Ezekre jelen folytatásunkban is hivatkozni fogunk. A közlemény első részét a hatásvizsgálat fogalmának ismertetésével fejeztük be. Most a hatásvizsgálati kísérletek tervezésével és ezen kísérletek eredményeinek értékelésével fogunk részletesebben foglalkozni.

A hatásvizsgálathoz legalkalmasabbak az ún. *faktoriális kísérlet-sémák*. E sémák tervezésekor homogén kísérleti feltételek között az összes tényezők összes választott szintjeinek összes lehetséges kombinációját tervezzük meg és végezzük el. Ha a tényezők száma p és a szintek száma q, akkor a teljes faktoriális kísérletséma q^p számú kísérletből áll. Ez p főhatás, valamint az összes másod-, harmad- stb., egészen p-rendű kölcsönhatások értékelését teszi lehetővé. Mivel már a harmadrendű kölcsönhatások is viszonylag ritkán fordulnak elő, a magasabb rendű kölcsönhatások elhanyagolhatóknak tekinthetők; ezért gyakran a teljes faktoriális sorozat helyett lehetséges annak csak a felét, negyedét, vagy nyolcadát elvégezni. Ennek a rendkívül gazdaságos kísérlettervezési módszernek részletes ismertetésére rövid közlemény keretében nem vállalkozhatunk, az iránta érdeklődők figyelmét az ezzel foglalkozó szakkönyvekre irányítjuk [7, 8, 9]. Itt csak a módszer lényegét ismertetjük a leggyakrabban alkalmazott $p=3$, $q=2$ teljes faktoriális kísérletséma bemutatásával.

4. példa. Három tényező hatásának vizsgálata 2^3 faktoriális kísérletsorozatban

Egy aromás nitrovegyület előállítását vizsgáljuk a megfelelő aromás szénhidrogénnek nitrálóeleggyel történő nitrálása útján. A három tényező ($p=3$), amelynek a reakcióra gyakorolt hatása érdekel, a következő:

A a nitráló elegy összetétele,
B az alkalmazott salétromsav-fölösleg,
C a nitrálás hőfoka.

Mindegyik vizsgált tényezőt két-két szinten alkalmazzuk ($q=2$):

$A_1 = 28\%\ HNO_3 + 70\%\ H_2SO_4 + 2\%\ H_2O$,
$A_2 = 28\%\ HNO_3 + 60\%\ H_2SO_4 + 12\%\ H_2O$;
$B_1 = 110$ mól%,
$B_2 = 130$ mól%;
$C_1 = 15°C$,
$C_2 = 30°C$.

A $q^p = 2^3 = 8$ kísérlet sémáját célszerű a következő táblázat alakjában feljegyezni:

A-tényező:	A_1				A_2			
B-tényező:	B_1		B_2		B_1		B_2	
C-tényező:	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
Kísérletszám	111	112	121	122	211	212	221	222

A „121"-es kísérletet tehát az A_1, B_2, C_1 szinteken, vagyis 2% H_2O-t tartalmazó 130 mól% nitrálóeleggyel végezzük 15°C-on. Ezeken a kísérleteken kívül ajánlatos legalább két, fentiekkel homogén kontroll-kísérletet végezni a választott szintek középpontjába eső szinteken, azaz 120mól% 7% H_2O-t tartalmazó nitrálóeleggyel 22,5°C-on, a kísérleti hiba független meghatározása végett (K_1, K_2 jelzésű kísérletek).

A kísérleteket elvégeztük és termelés (Y_1), valamint dinitroszármazék-tartalom (Y_2) szerint értékeljük őket. Eredményeink a következők:

Kísérlet száma	111	112	121	122	211	212	221	222
Y_1	93%	95%	86%	79%	88%	97%	96%	98%
Y_2	3%	5%	10%	15%	1%	2%	2%	3%

A kontroll-kísérletek eredményei:

K_1	$y_1 = 91\%$, $y_2 = 5\%$
K_2	$y_1 = 93\%$, $y_2 = 4{,}5\%$

Először Y_1 (termelés) szempontjából értékeljük a kísérleteket. A középérték $\bar{y}_1 = 91{,}5\%$. Ezt az értéket kivonjuk az egyes kísérleti eredményekből és rendre az alábbi ($y_i - \bar{y}$) értékeket kapjuk:
$+1{,}5$; $+3{,}5$; $-5{,}5$; $-12{,}5$; $-3{,}5$; $+5{,}5$; $+4{,}5$; $+6{,}5$.
Ebből a nyolc értékből három altáblázatot képezünk oly módon, hogy az $A \times B$ altáblázatban a C tényező, a $B \times C$ táblázatban az A tényező, a $C \times A$ táblázatban a B tényező hatását kizárjuk. Ezt úgy érjük el, hogy a kizárt tényező mindkét szintjén a másik két tényező egy-egy szintjének megfelelő értékeit összeadjuk:
Az $A \times B$ altáblázat tehát így alakul:

	A_1	B_2
B_1	111+112	211+212
B_2	121+122	221+222

azaz

	A_1	A_2	
B_1	+5	+2	+7
B_2	18	+11	+7
	−13	+13	

$B \times C$ altáblázat

	B_1	B_2	
C_1	−2	−1	−3
C_2	+9	−6	+3
	+7	−7	

$C \times A$ altáblázat

	C_1	C_2	
A_1	−4	−9	−13
A_2	+1	+12	+13
	−3	+3	

Az egyes szintekre jellemző értékeket így az altáblázatok jobb oldalára, illetve aljára írt összegek adják meg. Ezekből az egyes tényezők négyzetösszegét igen egyszerűen számíthatjuk ki: a rész-összegeket négyzetre emeljük, a négyzeteket összeadjuk és elosztjuk annyival, ahány egyedi eredmény összegezéséből az egyes rész-összegek keletkeztek. Az A tényező főhatása tehát
$A \quad [(-13)^2 + (13)^2] : 4 = 338 : 4 = 84{,}5$

* A közlemény I. részét l. Magyar Kémikusok Lapja *22*. 449 (1967).

** Chinoin Gyógyszer- és Vegyitermékek Gyára

A másik két tényező főhatása analóg számítással:

B $[(+7)^2(-7)^2]: 4 = 98: 4 = 24{,}5$

és

C $[(-3)^2 + (+3)^2]: 4 = 18: 4 = 4{,}5$

Az $A \times B$, $B \times C$ és $C \times A$ kölcsönhatások négyzetösszegét úgy számítjuk ki, hogy a megfelelő altáblázat adatait négyzetre emeljük, összeadjuk, az eredményt 2-vel osztjuk (mivel minden altáblázati érték 2 eredeti $(y_1 - \bar{y}_1)$ érték összegezése által keletkezett] és az így kapott hányados értékéből kivonjuk a két vonatkozó főhatás négyzetösszegét:

$A \times B$: $[5^2 + 2^2 + (-18)^2 + 11^2]: 2 - (84{,}5 + 24{,}5) = 474: 2 - 109 = 237 - 109 = \mathit{128}$

$B \times C$: $[(-2)^2 + (-1)^2 + (+9)^2 + (-6)^2]: 2 - 29 = 61 - 29 = \mathit{32}$

$C \times A$: $121 - 89 = \mathit{32}$

A rendszer teljes négyzetösszegét az összes $(y_i - y_1)$ értékek négyzetreemelésével és az $(y_i - \bar{y}_1)^2$-ek összegezésével kapjuk meg:

$$1{,}5^2 + 3{,}5^2 + \ldots + 4{,}5^2 + 6{,}5^2 = \mathit{306}$$

Az $A \times B \times C$ harmadrendű kölcsönhatás négyzetösszege (amelyet általában a kísérleti hiba négyzetösszegével tehetünk azonossá) a teljes négyzetösszeg és a fő- és kölcsönhatások négyzetösszegeinek összege közötti különbséggel egyenlő, azaz $306 - (84{,}5 + 24{,}5 + \ldots + 32) = 0{,}5$. Az így kiszámított négyzetösszegek a szórásnégyzetekkel azonosak, mivel ($N_{\bar{0}} = 8 - 1 = 7$, $N_A = N_B = N_C = N_{A \times B} = N_{B \times C} = N_{C \times A} = N_{A \times B \times C} = 1$. Most az egyes szórásnégyzeteket a hiba szórásnégyzetével, 0,5-del kellene elosztanunk és a 2. táblázatban megkeresni az így kiszámított F-értékekhez $N_1 = N_2 = 1$-nél tartozó statisztikai szignifikanciákat.

$N_1 = N_2 = 1$ esetén azonban a táblázatok szerint 20 %-os szignifikanciának 10-es, 10 %-osnak 40-es, 5 %-osnak 164-es, 1 %-osnak pedig 4052-es F-érték felel meg. A fent számított szórásnégyzetek 0,5-del osztva (pedig ez az érték véletlenül kivételesen alacsony!) csak $A \times B$ kölcsönhatásra nézve haladják meg az 5 %-os szignifikancia által megkövetelt 164-es F-értéket.

Ezt a nehézséget kétféle módon oldhatjuk meg. Az első, kevésbé biztonságos mód az, hogy azokat a szórásnégyzeteket, amelyek nem kisebbek ugyan a kísérleti hiba szórásnégyzeténél, de a 20 %-os szignifikanciát sem érik el, egyesítjük a kísérleti hibával, ami N_2 növelésével a megkövetelt F-értékek csökkenéséhez vezet. Így a mi esetünkben a C tényezőnek megfelelő 4,5-ös szórásnégyzetet a hiba 0,5-ös szórásnégyzetével egyesítve módosított, $s'^2_0 = \dfrac{4{,}5 + 0{,}5}{2} = 2{,}5$-es értékhez jutunk, amelynek szabadságfoka $N_2 = N_C + N_{hiba} = 2$. Ezzel tesztelve a fennmaradó szórásnégyzeteket az alábbi F-értékekhez, illetve az általuk megadható alábbi szignifikanciákhoz jutunk:

Tényező	Négyzetösszeg = szórásnégyzet	$F^{N_1=1}_{N_2=2}$ (talált)	P %
A	84,5	33,8	5 % alatt
B	24,5	9,8	5—10 %
$A \times B$	128,0	51,2	5 % alatt
$B \times C$	32,0	12,8	5 % alatt
$C \times A$	32,0	12,8	5 % alatt

Legmegbízhatóbb azonban az a módszer, amelynél a két független K_1 és K_2 kontrollkísérletet is belevonjuk számításainkba. Ezek segítségével elsősorban arról győződhetünk meg, hogy az általunk vizsgált tartományban valóban lineárisak-e az összefüggések. Hogy ez az adott esetben valóban így van, arról puszta ránézéssel meggyőződhetünk. A két kontrollkísérlet átlageredménye (92,0 %) igen közel esik a nyolctagú tervezett kísérletsorozat átlagértékéhez (91,5 %-hoz). (Ha precízebben kívánnánk eljárni, azt kellene megvizsgálnunk, vajon az egyes y_{1,K_1} és y_{1,K_2} értékek beleesnek-e az $Y_1 = \bar{y}_1 \pm t \cdot s$ egyenlet által meghatározott szóráshatárok közé.) Ennek az ellenőrzésnek az elvégzése után kiszámíthatjuk a tíz kísérlet súlyozott átlagértékét:

$$\bar{\bar{y}}_1 = (8 \cdot \bar{y}_1 + y_{1,K_1} + y_{1,K_2}) = 91{,}6\ \%$$

és a kísérleti hiba négyzetösszegét:

$$S_0^2 = 8(\bar{y}_1 - \bar{\bar{y}}_1)^2 + (y_{1,K_1} - \bar{\bar{y}}_1)^2 + (y_{1,K_2} - \bar{\bar{y}}_1)^2 = 8 \cdot 0{,}1^2 + (-0{,}6)^2 + 1{,}4^2 = 2{,}40.$$

A tíz kísérletből álló sorozat 9 szabadságfoka közül 6 foglalt az egyes hatások és a közöttük fennálló kölcsönhatások által. A kísérleti hiba négyzetösszegének tehát $9 - 6 = 3$ szabadságfoka lesz. Az új szórásnégyzet, amelyet az egyes hatások és kölcsönhatások teszteléséhez fogunk majd felhasználni,

$$s''^2_0 = \frac{S^2}{3} = \frac{2{,}40}{3} = 0{,}80$$

lesz. Ezzel a módszerrel tehát szóráselemzési táblázatunk így alakul:

Tényező	S^2	N	s^2	$F^{N_1=1}_{N_2=3}$	P %
A	84,5	1	84,5	105,6	0,1 fölött
B	24,5	1	24,5	30,6	1 fölött
C	4,5	1	4,5	5,6	10 fölött
$A \times B$	128	1	128	160	0,1 alatt
$B \times C$	32	1	32	40	1 alatt
$C \times A$	32	1	32	40	1 alatt
Hiba	2,4	3	0,8	—	—
Összesen	307,9	9			

Amíg tehát s_0^2 által tesztelve csak az $A \times B$ kölcsönhatását ismerhettük el reálisnak, s'^2_0 segítségével már az összes kölcsönhatásokat reálisoknak tekinthettük, s''^2_0 pedig már az $A \times B$ kölcsönhatást igen jelentősnek, a $B \times C$ és $C \times A$ kölcsönhatásokat pedig jelentőseknek mutatta ki.

Példánk azt az elég ritkán előforduló esetet illusztrálja, amelyben minden vizsgált tényező hatása és másodfokú kölcsönhatása statisztikailag jelentősnek mutatkozott. Ez ugyanis a C tényezőre is vonatkozik, annak ellenére, hogy főhatása csak csekélynek mutatkozott. Ha valamely tényező valamely kölcsönhatása jelentős, akkor a tényező főhatása is bizonyítottnak tekinthető. Erről az alábbi példa segítségével könnyen meggyőződhetünk. Tegyük föl, hogy valamely kísérleti séma hőfok—reakcióidő altáblázata az alábbi módon alakul:

	A (hőfok)		
	A_1	A_2	
B (reakcióidő)			
B_1	—10	+10	0
B_2	+10	—10	0
	0	0	

Mindkét főhatás négyzetösszege tehát zérus, az $A \times B$ négyzetösszege azonban $4 \cdot 10^2 : 2 = 200$ jeléül annak, hogy A-nak is, B-nek is, de ellentétes irányú hatása van, úgyhogy kölcsönhatásukkal kiegyenlítik egymást. A faktorális kísérletek igen jelentős módon hozzájárulnak ahhoz, hogy az ilyen típusú kölcsönhatásokat tisztán fölfedhessük.

Visszatérve eredeti példánkhoz, a hozzátartozó szóráselemzést a következőképp értelmezhetjük: Legjelentősebb az $A \times B$ kölcsönhatás, azaz a nitrálóelegy összetétele és az alkalmazott salétreomsav-felesleg közötti kölcsönhatás. Ha az $A \times B$ altáblázatban szereplő négy érték mindegyikét külön-külön kettővel osztjuk (mivel mindegyikük két alaptáblázati érték összegezéséből keletkezett), azt tapasztaljuk, hogy az $A_1 \times B_2$ kombináció az átlag-kitermelést 9 %-kal csökkenti, az $A_2 \times B_2$ kombináció viszont ugyanazt 5,5 %-kal növeli, míg a másik két kombináció a középértékhez közel eső eredményeket szolgáltat. Tehát nagyobb víztartalmú nitráló-

elegynek nagyobb feleslegben történő alkalmazásával érjük el a legjobb eredményt.

Hasonlóképp kimutatható, hogy a két vizsgált hőfokszint közül a magasabb (30°C) általában a kedvezőbb (különösen a nagyobb víztartalmú nitráló-elegynél tűnik ez ki'), kivéve akkor, ha töményebb nitrálóelegyet alkalmazunk nagy feleslegben.

A táblázaton belüli bármely érték tehát az alábbiak szerint tevődik össze:

$$Y_1 = \bar{y}_1 + y_{1(A\times B)} + y_{1(B\times C)} + y_{1(C\times A)} - \\ - (y_{1(A)} + y_{1(B)} + y_{1(C)} \pm 3{,}18\sqrt{1{,}085}$$

azaz az átlagértéknek és az egyes kölcsönhatásoknak (az $A\times B$ esetére fent bemutatott módon számított) összegéből, amelyből az egyes főhatásokat le kell vonnunk, mivel mind a három tényezőt kétszer-kétszer vettük tekintetbe, pedig csak egyszer szabad. A közepes hiba előtt álló 3,18-as tényező a 95%-os megbízhatósági szintnek megfelelő t-érték $N = 3$ szabadságfok esetére (l. a 2. táblázatot). A főhatásokat az altáblázatok oldalán és alján álló azonos számoknak néggyel történő osztása által kapjuk meg, mert e számok mindegyike négy-négy alaptáblázati érték összeadása által keletkezett.

Ellenőrzésképpen számítsuk vissza például a 221-es kísérlet termelési értékét. (A levonandó főhatás-értékeket azzal az előjellel kell vennünk, amely a vizsgált szintnek megfelel):

$$Y_{1,221} = 91{,}5 + 5{,}5 - 0{,}5 + 0{,}5 - (3{,}25 - 1{,}75 - 0{,}75) = \\ = (97{,}75 \pm 3{,}2)\,\%.$$ A tapasztalati érték 96,0% volt.

Az A, B, C tényezőknek a termelésre gyakorolt hatását ezzel megvizsgáltuk. Az ugyanazokban a kísérletekben meghatározott dinitro-származék tartalom jellemző a termék minőségére. Ennek alapján számíthatjuk, — a fentiekkel teljesen analóg módon, — az A, B, C tényezők hatását a termék minőségére (Y_2-re) is. A középérték $\bar{y}_2 = 41/8 = 5{,}125$. A számítások egyszerűsítése végett megengedhető, hogy a talált értékek egyikét-másikát kismértékben megváltoztassuk és így maradék nélkül osztható középértékhez jussunk. Legyen ez az $y_{2,122}$-es érték, amelyet 15-ről 14-re csökkentünk. Ez által $\bar{y}_2 = 5$ és az $(y_{2,i} - \bar{y}_2)$ táblázat így alakul:

Kísérlet száma:	111	112	121	122	211	212	221	222
$(y_{2,i} - \bar{y}_2)$:	−2	0	+5	+9	−4	−3	−3	−2

Ebből az egyes altáblázatok:

$A\times B$	A_1	A_2	
B_1	−2	−7	−9
B_2	+14	−5	+9
	+12	−12	

$B\times C$	B_1	B_2	
C_1	−6	+2	−4
C_2	−3	+7	+4
	−9	+9	

$C\times A$	C_1	C_2	
A_1	+3	+9	+12
A_2	−7	−5	−12
	−4	+4	

A főhatások: A $(12)^2 : 2 = 144 : 2 = 72$ $P_A = <0{,}1\,\%$

B $9^2 : 2 = 81 : 2 = 40{,}5$ $P_B = <1\,\%$

C $4^2 : 2 = 16 : 2 = 8$ $P_C = <5\,\%$

A kölcsönhatások:

$A\times B$	$274 : 2 - (72 + 40{,}5) =$	24,5	$P_{A\times B} = <1\,\%$
$B\times C$	$98 : 2 - (40{,}5 + 8) =$	0,5	—
$C\times A$	$164 : 2 - (72 + 8) =$	2,0	—
	Összesen	147,5	

A teljes össznégyzet:
$(-2)^2 + 0^2 + \ldots + (-3)^2 + (-2)^2 = 148{,}0$

$A\times B\times C$-re (kísérleti hibára) marad: 0,5

Az $A\times B\times C$, a két csekély össznégyzetű másodrendű kölcsönhatás, valamint a két kontrollkísérlet összevonásával egy 4 szabadsági fokkal bíró $s_0^2 = 0{,}8$ szórásnégyzetet kapunk, amellyel a fenti szórásnégyzeteket tesztelve az utólag melléjük írt szignifikancákat tudtuk az 1. táblázat szerint hozzájuk rendelni ($N_1 = 1$ és $N_2 = 4$ esetére $P = 0{,}1\,\%$-nak pontosan $F = 74{,}1$, $P = 1\,\%$-nak $F = 21{,}2$, $P = 5\,\%$-nak $F = 7{,}7$ felel meg).

A vizsgált tényezők közül az adott szinteken belül tehát az $A\times B$ kölcsönhatásnak nagy, a C főhatásnak reális jelentősége van. C interakciói A-val és B-vel nem voltak kimutathatók. Az eredményeket az alábbi bontás alakjában adhatjuk meg:

$$Y_2 = \left(5\,\% + \begin{array}{|c|c|c|}\hline & A_1 & A_2 \\ \hline B_1 & -1 & -3{,}5 \\ \hline B_2 & +7 & -2{,}5 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|}\hline C_1 & -1 \\ \hline C_2 & +1 \\ \hline \end{array} + 2{,}78\cdot 0{,}9 \right)\,\%$$

Mivel számunkra a minimális dinitroszármazék-tartalom kívánatos, a termék minősége szempontjából az A_2, B_2, C_1 tényező-szintek a kívánatosak. Ezeknek a szinteknek a 211-es kísérlet körülményei felelnek meg, amelyek viszont termelés szempontjából nem kedvezőek. Ezért, hacsak a minőségi követelmények nem ragaszkodnak pl. az 1% alatti dinitro-tartalomhoz, a 221-nek vagy a 212-nek megfelelő kísérleti körülményeket fogjuk választani, amelyek mind kitermelés, mind minőség szempontjából kielégítőnek mutatkoznak.

5. példa. 2^3 faktoriális kísérletsorozat tervezése és értékelése kvalitatív tényezők esetén

Röviden — a számítások részletezése nélkül —, bemutatunk egy kísérletsorozatot, amelyben kvalitatív tényezőket változtattunk két-két szinten. Gyógyszeralapanyag derítéses tisztításáról volt szó és a függő változók a derítési veszteség és az elért termék szubjektív színskála segítségével meghatározott színértékei voltak. Alább csak az utóbbi eredményeit, számítását és értékelését mutatjuk be, mivel a derítési veszteség értékelése csupán azt mutatta ki, hogy azok az alkalmazott eljárásoktól függetlenek és állandók voltak. A vizsgált tényezők:

A — derítések száma: A_1 — egyszer, A_2 — kétszer
B — a derítés módja: B_1 — hidegen, B_2 — melegen
C — ditionit és deritőszén mennyiség: C_1 — több, C_2 — kevesebb.

A tapasztalt eredmények (alaptáblázat):

Kísérlet száma	111	112	121	122	211	212	221	222
y_i	7	14	4	12	6	7	2	4
$(y_i - \bar{y})$	0	+7	−3	+5	−1	0	−5	−3

Az altáblázatok:

$A\times B$	A_1	A_2	
B_1	7	−1	+6
B_2	2	−8	−6
	9	−9	

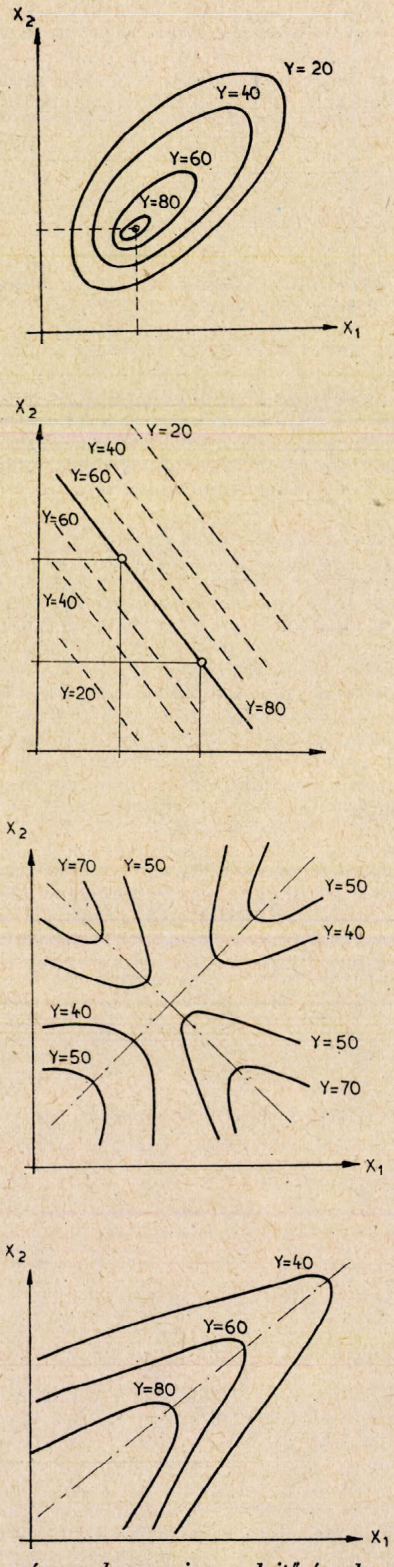
$B\times C$	B_1	B_2	
C_1	−1	−8	−9
C_2	+7	+2	+9
	6	−6	

$C\times A$	C_1	C_2	
A_1	−3	−6	−9
A_2	+12	−3	+9
	9	−9	

Az eredmények értékelése — a kísérleti hiba 2,0 értékű szórásnégyzeténél kisebb szórásnégyzeteket a kísérleti hibának szórásnégyzetével egyesítve — azt mutatta ki, hogy az A és C tényezőknek azonos, kb. 1%-os a B-tényezőnek kb. 3%-os statisztikai szignifikanciájú főhatása van; nem hanyagolható el az 5%-osnál valamivel nagyobb szignifikanciájú, tehát kevésbé jelentős $A\times C$ interakció sem. Elég egy pillantást vetni az $A\times C$ altáblázatra, hogy kiderüljön, miből áll ez a kölcsönhatás: a nagyobb mennyiségű ditionit + derítőszén csak egyszeri derítés esetében szükséges! Eredményeinket így írhattuk föl:

$$Y = 7 + \begin{array}{|c|c|c|}\hline & A_1 & A_2 \\ \hline C_1 & -1{,}5 & -3 \\ \hline C_2 & +6 & -1{,}5 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|}\hline B_1 & +1{,}5 \\ \hline B_2 & -1{,}5 \\ \hline \end{array} \pm 3$$

Mivel — előzetes megállapodásunk szerint — csak a 4-es vagy ennél alacsonyabb skálaértéket kimutató kísér-



3. ábra. A „csúcs, a hegygerinc, a lejtő és a hegynyereg" értelmezése

a a csúcs (a bejelölt pont az optimum); *b* a hegygerinc (a bejelölt pontok két lehetséges optimumot adnak meg a sok közül); *c* a lejtő; *d* a hegynyereg (ilyen eset a valóságban még nem fordult elő, de elméletileg ez sem kizárt)

letek voltak kielégítőnek tekinthetők, ennek a követelménynek kizárólag az A_2, B_2 és C_1 szintek, azaz a kétszeri meleg derítés több ditionit és derítőszén alkalmazásával felelt meg; a mennyiség (C) azonban valószínűleg csökkenthető lesz.

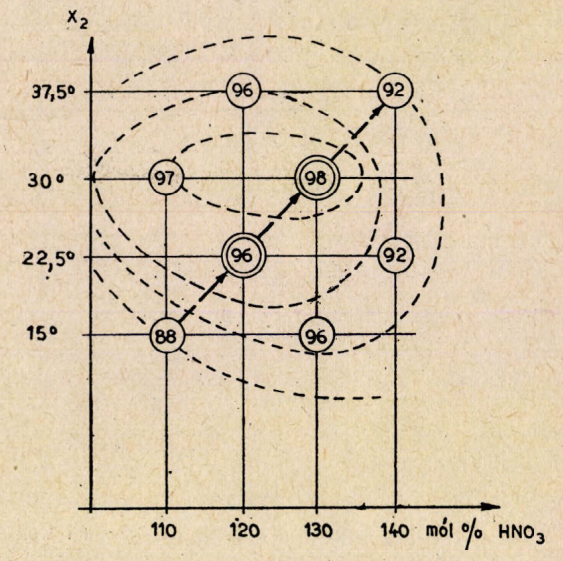
Optimalizálás

A hatásosaknak talált tényezők optimális szintjeit *Box* és *Wilson* [11] elméletileg is megalapozott javaslata alapján az ún. *legnagyobb lejtés módszerével* határozhatjuk meg. Ezt szemlélhetőség és egyszerűség kedvéért két tényező esetére fogjuk bemutatni, de elvben és gyakorlatban több tényezőre is alkalmazható [14, 15]. Háromnál több tényező esetében már igen sok kísérletet és számológépes értékelést követel meg.

Feltesszük, hogy a vizsgált statisztikai változó (X) két tényezőtől függ (X_1-től és X_2-től). Ezt a függést a térképekről ismeretes szintvonalakkal ábrázolhatjuk, ha egy derékszögű koordináta-rendszer egyik tengelyére az X_1, másik tengelyére az X_2 értékeit visszük föl, az általuk meghatározott pontok helyére a talált eredményeket (X-értékeket) beírjuk és az azonos Y-értékeket szintvonalakkal összekötjük. Több ilyen, a gyakorlatban is előforduló összefüggés képzelhető el, amelyeket a földrajzból kölcsönvett fogalmakkal „csúcsnak", „hegygerincnek", „völgynek" vagy „nyeregnek" képzelhetünk (3*a*—*d* ábrák). Vizsgálataink kezdetén természetesen az Y-nak X_1-től és X_2-től való függését ily módon nem tudjuk ábrázolni; hiszen optimalizálási kísérleteink tulajdonképpeni célja az, hogy az Y optimális (maximális vagy minimális) értékét a lehető legkisebb számú kísérlettel biztonságosan megtaláljuk.

6. példa. Két, hatásosnak talált tényező optimális szintjeinek meghatározása

Konkrét példaként térjünk vissza 4. példánkhoz és tekintsük annak eredményeit optimalizálási kísérleteink kiindulási pontjának. Mivel az A tényező 2. szintje minden szempontból kívánatosabbnak bizonyult, az A tényezőt 2. szintjén rögzítjük és a B-tényezőt X_1-nek, a C tényezőt X_2-nek tesszük meg. Megtartjuk a 4. példában alkalmazott szinteket is, azaz X_1 alsó szintje, amelyet most $X_1 = -1$-nek nevezünk el, a 12 % vizet tartalmazó nitráló elegynek 110 mól %-os mennyisége, $X_1 = +1$ pedig ugyanannak a nitráló elegynek 130 mól %-os meny-



4. ábra. Optimalizálás

A szaggatott nyíl a kísérletek eltolási irányát adja meg az első 2^3 faktoriális-kísérlet elvégzése után. A két körrel jelzett kísérletek az egymást követő két kísérletsorozat közös pontjai. A szaggatott görbék a valószínű szint-vonalak

nyisége lesz. Hasonló módon $X_2 = -1$ +15°C-nak, $X_2 = +1$ pedig +30°C-nak fog megfelelni. Az összes többi reakció-körülmények homogének és állandók. A 4. példa 211, 212, 221 és 222 jelzésű kísérletei tehát egy 2^2 faktoriális kísérletnek felelnek meg, amelyet most $X_1 = 0$, $X_2 = 0$ középponti kísérlettel egészítünk ki. Ez 120 mól% nitrálóelegynek és 22,5°C hőfoknak felel meg. (A középponti kísérletet célszerű kétszer-háromszor megismételni.) A középponti kísérletek eredménye: 97%, 95%, 96,6% volt. Ebből $\bar{y}_{0,0} = 96{,}2\%$; $s^2_{0,0} = 1{,}14$. A 2^2 faktoriális a szokásos módon számítva $\bar{y} = 94{,}8\%$-ot ad; ennek segítségével a négy $(y_i - \bar{y})$ értéket az alábbi táblázat alakjában jegyezhetjük fel:

	$X_1 = -1$	$X_1 = -1$	
$X_2 = -1$	−6,8	+2,3	−4,5
$X_2 = +1$	+1,2	+3,3	+4,5
	−5,6	+5,6	

A szóráselemzés fenti értékekből $s^2_{0,0}$ segítségével az alábbi eredményekhez vezet ($N_1 = 1$, $N_2 = 2$):

	s_2	F	P%
X_1 főhatás	31,36	27,5	<5%
X_2 főhatás	20,25	17,8	<5%
X_1X_2 kölcsönhatás	12,25	10,6	<5%

Ezt a számítást azért kellett elvégeznünk, hogy bebizonyítsuk, hogy a tapasztalt különbségek legalább 5%-os statisztikai szignifikanciát képviselnek, tehát reálisak. Miután ez bebizonyosodott, még egy próbát kell elvégeznünk: megvizsgáljuk az $\bar{y}_{0,0}$ és $\bar{y}$ közötti különbséget. Mivel ez a különbség elég nagy (+1,4%), arra lehet következtetni, hogy a négy vizsgált pont között már nem sík a felület, tehát az extrém értékhez közel járunk.

Tüntessük fel ennek a fejezetnek a bevezetőjében leírt módon a kísérletek eredeti értékeit. (4. ábra, bal alsó négyzet). Számolás nélkül is látjuk, hogy a kísérleti feltételeket a 88—96—98 értékeket összekötő átló irányában kell eltolnunk. Ezt célszerű úgy végezni, hogy az új 2^2 faktoriális $X'_1 = X'_2 = -1$ pontjának a régi sorozat $X_1 = X_2 = 0$ középpontját, az új sorozat $X'_1 = X'_2 = 0$ középpontjának pedig a régi sorozat $X_1 = X_2 = +1$ pontját vesszük, azaz csak három új pontot kell megvizsgálnunk, mégpedig az $X'_1 = -1$, $X'_2 = +1$ pontot (ami választott egységeink esetén 120 mól%-nak és 37,5°C-nak felel meg), az $X'_1 = +1$, $X'_2 = -1$ pontot (140 mól% és 22,5 °C), valamint az $X'_1 = X'_2 = +1$ pontot (140 mól% és 37,5°C). A kapott eredményeket az alábbi összeállításban közöljük:

X'_1	−1		0	+1	
X'_2	−1	+1	0	−1	+1
X	96,2%	97%	98%	96%	92%

A táblázatból és a 4. ábrából (amelyen a megfelelő szintgörbe-részeket is feltüntettük) egyaránt kitűnik, hogy az $X'_1 = X'_2 = 0$ valóban az optimális Y értéket szolgálja.

Az optimalizálás nagy előnye, hogy üzemkísérletekre is alkalmazható. Az ún. EVOP (Evolutionary Operations)-módszer [12] a statisztikai biztonságot nem nagy szintkülönbségekkel, hanem gyakori ismétléssel biztosítja. Így az üzemi eredmények veszélyeztetése nélkül, szinte menetközben lehet az egyes gyártásokat optimalizálni. Az eljárás gyakorlati megvalósításához azonban üzemeinkben ezideig általában el nem ért pontosságra, elsősorban megbízható és precíz mérőműszerekre, érzékeny, önműködő szabályozóberendezésekre lenne szükség.

IRODALOM

L. a közlemény első részében. Magy. Kém. Lapja *22*, 455. (1967)

РЕЗЮМЕ

В продолжение первой части (см. Magyar Kémikusok Lapja *22*, 449. (1967) работы о применении математического анализа вариаций приведены примеры расчета и оценки нескольких простых факториалных и оптимизационных экспериментов для читателей, занимающихся этой темой в первый раз.

SUMMARY

In continuation of Part I. *(This Journal, 22,* 449. (1967). some simple examples of factor-response and optimizing experiments are planned and evaluated in full detail for readers using analysis of variance for the first time.

LAPUNK PÉLDÁNYONKÉNT MEGVÁSÁROLHATÓ

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

hírlapboltokban

EGYESÜLETI HÍREK

Kollokviumot rendezett Egyesületünk Lakk és Festék Szakosztálya, június 1—3 között Balatonszéplakon. A Kollokvium célja az iparágban az utóbbi öt évben kutatási, fejlesztési, gyártás és felhasználás, továbbá a vizsgálati módszerek területén elért eredmények ismertetése és megvitatása volt. A két szekcióban megtartott 31 előadást több mint 150 résztvevő hallgatta meg. Az előadások a lakk és festékbevonatok ellenállóképességének, illetve azonosításának vizsgálatával, a lakkok és festékek kolloid kémiai és fizikokémiai vonatkozása kutatásával, a különböző termékek gyártástechnológiájának fejlesztésével kapcsolatos újabb kutatási és tervezési munkákkal, végül új termékek alkalmazástechnológiájának eredményeivel foglalkoztak. Az előadásokat számos hozzászólás és élénk vita követte.

A Kollokvium hatékonyan elősegítette a különböző helyeken dolgozó szakemberek közvetlen tapasztalatcseréjét és hozzájárult a közös területen dolgozók munkájának összehangolásához is.

Újabb eredmények a petrolkémiában című előadássorozat harmadik előadásában az Olefinek acetilénmentesítéséről *dr. Siklós Pál* docens (BME) és *Vinkler Gábor* oszt. vez. (TVK) számoltak be. A sorozat negyedik előadásában cseppfolyós, főleg alfa olefinek előállítását ásványolajtermékekből *dr. Csikós Rezső*, a MÁFKI igazgatóhelyettese ismertette. Az előadásokat az Ásványolaj és Petrolkémiai Szakosztály rendezte. A szakosztály Bitumen Szakbizottsága előadói ülésén a meleg bitumen szállításáról *Zakar Pál* tud. főmunkatárs (UKI), majd az útépítőipari bitumentároló és kezelő berendezésekről *Burkus Ferenc* főmérnök (UVATERV) tartottak előadást.

Pirolízisbenzinek hidrogénező finomítását *dr. Horváth József* tud. főmunkatárs (NAKI), a fáradt motor és ipari olajok felfrissítésére szolgáló hidroregeneráló technológia alkalmazásának műszaki és gazdasági vonatkozásait *Somogyi László* és *Schmidt Ferenc* (NAKI) tárgyalták a Hidrogénező Szakbizottság előadásain.

Az Analitikai Szakosztály Termoanalitikai Szakcsoportja előadói ülésén két előadás szerepelt napirenden. *Dr. Adonyi Zoltán* adjunktus (BME) a kalciumkarbonát bomlásánál a differenciál termogravimetrikus mérések paramétereinek és a kinetikai állandóknak a kapcsolatáról beszélt. *Lóránd Béla* igazgatóhelyettes (Bp. Fővr. Vegyészeti és Élelmiszervizsg. I.) a zsírok és zsírsavszármazékok hőmérséklet hatására bekövetkező bomlásának derivatográfiai vizsgálatáról számolt be.

Vibrációs rotációs kölcsönhatási adatok felhasználásáról a normál koordináta analízisban címmel tartott előadást *dr. Nemes László* (MTA KKKI) Fizikai Kémiai Szakosztályunk rendezésében. Az előadó ismertette a normál koordináta analízis direkt és indirekt módszereit, majd részletesen tárgyalta a módszer elvi problémáit és a megoldásokra irányuló törekvéseket. Az erre vonatkozó példák ismertetésével fejezte be előadását.

Előadói ülést rendezett Egyesületünk Radiokémiai Szakcsoportja, melynek keretében az alábbi témákról hangzottak el előadások: *Csada I., Rausch H., Erdeyné-Schner A., Szabó E.:* Híradástechnikában használt vegyszerek és egyéb vegyületek tisztaságának aktivációs analitikai vizsgálata. *Csajka M., Kolenov V.:* Meteoritok aktivációs analitikai vizsgálata. A hallgatóság részéről számos hozzászólás követte a nagy figyelemmel kísért előadásokat.

Kristálykémiai Szakcsoportunk klubnapján a szabad molekulák szerkezetének elektrondiffrakciós meghatározását ismertette *Hargittai István* (MTA Kémiai Szerkezet Kut. Lab.). Az Arecolin-HBr kristályszerkezetének vizsgálatáról *Argay Gyula* tud. munkatárs számolt be.

Vegyipari Gépészeti Szakosztályunkban *dr. Szentgyörgyi Sándor* (BME) tartott előadást a forgó fúvókával történő porlasztás cseppeloszlásának néhány problémájáról. Továbbá előadói ülést rendeztek, melynek napirendjén *dr. Burger J., Csernus A., Tarnay T.* (BME): Gazdaságos oldószer visszanyerés feltételeinek vizsgálata a gumiiparban és *dr. Németh J., dr. Pallai Ivánné, Baticz S.* (MTA MÜKKI) Az oldószerveszteség kinetikai változása centrifugálásnál és szárításnál című előadásai szerepeltek.

Komplexkémiai kollokviumot rendezett Egyesületünk Szervetlen Kémiai Szakosztályának Komplexkémiai Szakcsoportja, amelyen a komplexreakciók kinetikai problémájáról hangzottak el előadások. *Beck Mihály* (JATE) komplexképződési reakciók katalízise és a komplexek katalitikus hatásáról; *Kőrös Endre* (ELTE) donor-akceptor komplexek kinetikai jelentőségéről; *Markó László* (VVE) fémkarbonilok és fém organikus vegyületek által katalizált reakciókról; *Ruff Imre* (ELTE redox reakciók kinetikájáról; *Simándi László* (MTA KKKI) gyors reakciók követésére szolgáló műszerekről összefoglaló előadásokat tartottak. *Brücher Ernő* (KLTE lantanidák kicserélődési reakcióiról; *Dózsa László* (JATE) a koordinálódott nitrit ion reakcióiról; *Gaál Imre* (JATE) az Ag(I)—H_2—F rendszer kinetikai vizsgálatáról; *Géher Károlyné* (BIKI) króm(III)-kelátok képződésének kinetikájáról; *Cs. Kukri Éva* (KLTE) polisavak képződésének kinetikájáról; *Márta Ferenc* (JATE) a benzaldehid autooxidációjának fémkomplexekkel történő katalíziséről; *Radics Lajos* (MTA KKKI) a ligand kicserélődés sebességének magrezonancia spektroszkópiai módszerrel történő meghatározásáról rövid előadásokban számoltak be.

A III. Gépzsír Ankétot május 23—27 között rendezte Balatonszéplakon az Ipari Kenéstechnikai Szakbizottságunk, együttműködve az NDK Technikai Kamarájának Kenőanyag és Gépkenés Szakcsoportjával. A nagyobb sebességek, nagyobb terhelések, pontosabb illeszkedések irányába fejlődő gépek, gördülőcsapágyak, kenéstechnikai szempontból is megnövekedett követelményeket támasztanak. A közlekedés fejlődése, a mezőgazdaság gépesítése a kenőanyag fogyasztás növekedését jelenti. Mindezek a tényezők szükségessé tették a kenőanyag választék felülvizsgálatát, az egyes gépzsírtípusok használati értékének tüzetesebb vizsgálatát és optimális alkalmazási módját. Az alkalmazástechnikai kutatás ismertetésén kívül a gépzsírgyártás, felhasználás és vizsgálat minden kérdését megtárgyalták a négy nyelven elhangzott mintegy 50 előadásban. A bolgár, csehszlovák, francia, magyar és NDK delegációk vezetői plenáris előadásokban számoltak be gépzsírgyártásukról és a fejlesztési irányzatról. A részeredmények megvitatására, tapasztalatok ismertetésére is számos alkalommal sor került. Az ankétnak az biztosított különleges jelentőséget, hogy a felhasználók beszámoltak az egyes termékekkel szerzett tapasztalatokról, mely egyben a gyártó és felhasználó: a vegyész és gépész közötti kapcsolatot is szorosabbá tette.

Az ankéttal egyidejűleg kül- és belföldi termékbemutatót is rendeztek, melyen számos nyugati cég is részt vett.

Hegyaljai Kiss Géza

MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

A Pfizer β-karotin fermentációs úton történő előállítására készül

A β-karotint, amely élelmiszerszínesítő anyag és fontos kiindulási forrása az A-vitaminnak, a Pfizer International cég fermentációs úton akarja gyártani Dél-Amerikában. Jelenleg főként szintetikus úton, vagy természetes anyagokból extrakció útján gyártják a β-karotint. A fermentációs eljárást néhány évvel ezelőtt dolgozták ki (U. S. Department of Agriculture s Northern Utilization Research and Development Division, Peoria, Ill.).

A β-karotin fermentatív gyártását a Pfizer leányvállalatánál, a Pfizer Quimica Limitado-nál Sao Paoloban kívánja megvalósítani és takarmánykiegészítőként forgalomba hozni.

A β-karotin és más karotinoidok klasszikus előállításmódja növényi anyagok, mint sárgarépa, pálmaolaj és alfalfa oldószeres extrakcióján alapszik. A Hoffmann-La Roche cég a β-karotint nyolc éve szintetikusan állítja elő acetont, acetilént és folyékony ammóniát használva kiindulási anyagként. Előbb metilbutinolt készítenek, amit azután metilheptenonná, majd pszeudoiononná alakítanak át. A pszeudoiononból közvetlenül E-vitamin, vagy β-ionon készíthető, amely utóbbiból állítják elő az A-vitamint és a β-karotint.

Az utóbbi időben a Nutley, N. J. and Eastman Kodak cég is megkezdte a β-karotin szintetikus gyártását. Két molekula retinal kapcsolásából álló szabadalmaztatott eljárással rendelkeznek. A retinal kénhidrogénnel reagáltatva tiapiránt ad, amely cink-amalgámmal melegítve β-karotinná deszulfurálódik.

A fermentációs β-karotin előállítási módszert a Pfizer előtt is számos vállalat tanulmányozta, de ipari méretekben még nem használták. 1962-ben az International Minerals and Chemical Coop. cég eljutott odáig, hogy bejelentette azt a tervét, miszerint fermentációs úton gyártott készítménnyel kíván a piacon megjelenni, de ezt a tervet később elvetették.

A Pfizer által tanulmányozott eljárás Blakeslea trispora törzset használ 4% gyapotmaglisztet, 2% búzalisztet, 3% növényi zsiradékot, 3% dezodorált kerozint, 5% citrus-melaszt és 0,002% tiamin klórhidrátot tartalmazó táptalajon. Az inokulum a fermentációs közeg 5 térfogatszázaléka, az inkubációs hőmérséklet 28°C. A fermentáció 72 óra alatt játszódik le, a terméket folyamatos rotációs szűrőn különítik el és kettős dobszárítón, atmoszferikus nyomáson szárítják. 100 kg fermentátumból 5,06 kg száraz szilárd termék nyerhető, amely 59 kg-onként tartalmaz 1 kg β-karotint.

Az üzem beruházási költsége mintegy 1,7 millió $. A β-karotin előállítási költsége kb. 30 $/kg aktívanyag-tartalomra számolva. Mint A-vitamin-forrás 1 g β-karotin 1,666.666 USP A-vitamin-egységgel egyenértékű.

A β-karotin árát A-vitamin-egységre vonatkoztatva adják meg, pl. 30%-os növényi olajban készült oldat, melyet 500 000 A-vitaminegység (grammban fejeznek ki), kb. 50 cent/kg.

(Chemical Engineering News *44*. 8. 44. [1966]). *S. J.*

Vízoldható szerves vegyületeket adszorbeáló új műgyanták

A Rohm and Hass (Philadelphia) cég vízoldható szerves vegyületek elkülönítésére alkalmas regenerálható adszorbenseket állított elő, amelyek stirol és divinilbenzol nem ionos, kereszthidas kopolimerjei, egységes pórusméret-eloszlással és igen nagy belső felülettel rendelkeznek.

Az új sorozat első képviselőit, az Amberlit XAD-1 és XAD-2 gyantákat már félüzemi méretben gyártják, az utóbbi ára kb. 2,5 $/kg lesz. Az XAD-1 aktív felülete 100 m^2/g, átlagos pórusmérete 200 A, az XAD-2-é 300 m^2/g, illetve 90A. Hőállóságuk folytán 150°C hőmérsékletig használhatók. Használat közben — az ioncserélő gyantákkal ellentétben — nem zsugorodnak, illetve nem terjednek ki észrevehető mértékben. A fehér színű gyöngypolimereket új szuszpenziós polimerizálási technikával készítik. Az Amberlit elnevezés arra utal, hogy elsősorban vizes közegben használhatók, de a hasonló elnevezésű ioncserélő gyantákkal szemben funkciós csoportokat nem tartalmaznak. Annak következtében, hogy szelektíve képesek vízoldható szerves anyagok adszorbeálására, számos felhasználási területen nyerhetnek alkalmazást. Alkalmasak vízoldható szerves anyagok oldatokból történő kinyerésére, azoknak szerves sókat tartalmazó oldatokból való elkülönítésére. Különösen alkalmas felhasználási területük pl. vízoldható szteroidok sótartalmú oldatokból történő elkülönítése. Így pl. nátrium-cholátot és nátrium-kloridot tartalmazó oldatból Amberlit XAD-2 gyantaoszlopon egyszeri átbocsátás esetén a nátrium-cholát 80%-a adszorbeálódik, s azt egyszeri etanolos eluálással 97%-ban lehet deszorbeáltatni. Ismételt eluálás további 2%-ot old le. Az etanolos eluátumban mérhető mennyiségű klorid nem mutatható ki.

Az új adszorbensek általában alkalmasak olyan szerves vegyületek megkötésére, amelyek hidrofil és hidrofób részt is tartalmaznak, pl. mosószerek, emulgeálószerek, nedvesítő és diszpergálószerek, továbbá vízoldható enzimek, aminosavak, polipeptidek és fehérjék kinyerésére.

(Chemical and Engineering News *44*. 3. 54. [1966])

S. J.

Jól működik a dimetilformamidos extrakciós eljárás a japán butadién-üzemben

A japán Geon cég új butadién-extrakciós eljárást dolgozott ki dimetilformamidnak, mint szelektív oldószernek alkalmazásával.

Az eljárást 1965 augusztusa óta használják a Tokuyamában felállított 1,75 millió dolláros, 30 000 t/év kapacitású üzemükben minden zavar vagy fennakadás nélkül. A kiindulási anyag vegyes C_4-es frakció, amelyet négy kőolajkrakkolóból kapnak, s amelynek mintegy 30 térfogatszázaléka 1,3-butadién. A betáplált mennyiségre számítva a butadién-kitermelés 98%. A termék tisztasága 99,5 térfogat-%, kb. 0,5% cis-butén-2-t és nyomokban trans-butén-2-t, izo-butént és butén-1-et tartalmaz. A termék tisztasága megfelelő arra, hogy egy kb. 20 000 t/év kapacitású (1965. szeptemberében üzembehelyezett) sztirol-butadién-gyantaüzemben és egy 15 000 t/év kapacitású (1965 decemberében üzembehelyezett) cis-1,4-butadién-üzemben közvetlenül felhasználásra kerüljön.

Az eljárás előnye egyrészt az alacsony gőz- és hűtővízigény, amely a hasonló üzemekének mintegy felét teszi ki, másrészt az, hogy nincs szükség hidrogénező berendezésre a magasabb acetilénszármazékok átalakítása céljából, hanem helyette ismételt dimetilformamidos extrakciót alkalmaznak. Az eljárás sémáját is ismertetik.

(Chemical and Engineering News, *44*. 10. 54. [1966])

S. J.

KÖNYVISMERTETÉS

Dr. Heinrich Scheller: **„Bevezetés a gyakorlati színképelemzésbe".** Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.

13 éve jelent meg először a jénai Zeiss Művek mérnökének vékony könyvecskéje „Bevezetés az alkalmazott spektrokémiai elemzésbe, különös tekintettel a színképek összehasonlító próbák nélküli mennyiségi kiértékelésére" címmel. Ez a kiadvány rövid idő alatt népszerűvé vált mindazokban az országokban, amelyek Zeiss gyártmányú spektrográfiai berendezésekkel rendelkeznek. Több kiadásra is sor került, melyek az újabb fejlődés eredményeit is tartalmazták. A szerző egyszerű, világos és áttekinthető stílusban tárgyalja az üzemi spektrográfiás sorozatelemzések elvégzéséhez szükséges nélkülözhetetlen tudnivalókat.

Címének megfelelően a könyv csak olyan röviden foglalkozik a színképelemzés legalapvetőbb elméleti vonatkozásaival, a fény felbontásával és az ehhez szükséges berendezések teljesítőképességével (diszperzió, feloldóképesség stb.), a színképek előállításával és tulajdonságainak ismertetésével, amennyi elengedhetetlenül szükséges ahhoz, hogy a különösebb szakképzettséggel nem rendelkező olvasó is megismerje a színképelemzés lényegét, és megértse a spektrográfiás elemzésekhez szükséges berendezések működését. Ugyancsak röviden tárgyalja a szerző a színképek létrehozásának, a gerjesztésnek gyakorlati kivitelét, a színképelemzés menetét. A színképek minőségi, tájékoztató mennyiségi és mennyiségi kiértékelésével foglalkozó részek már behatóbban ismertetik az elemzések gyakorlati elvégzéséhez szükséges eszközöket és berendezéseket. A spektrográfiás módszereket és munkaelőírásokat a kiadvány olyan részletességgel tárgyalja, hogy a meghatározások elvégzése általában már nem jelent különösebb problémát. A minőségi színképelemzés gyakorlati keresztülviteléhez nélkülözhetetlen a függelék benközölt két táblázat, amely *Brode* munkája alapján 84 elem legérzékenyebb színképvonalait tartalmazza, egyrészt a hullámhosszuk, másrészt az elemek szerint csoportosítva. Ezek a táblázatok feltüntetik az elemek színképvonalainak relatív intenzitását is ív- és szikragerjesztés esetében.

A legnagyobb figyelmet a munka a legkorszerűbb általános kiértékelő eljárások bemutatásának szenteli. Az ügyesen megválasztott számpéldák megkönnyítik a kiértékelés menetének és elvégzésének begyakorlását. A könyvben közölt 78 ábra az anyag megértését könnyíti meg, a megadott nagyszámú irodalmi hivatkozás pedig értékes támpont az egyes részek elmélyült tanulmányozásához.

A 284 oldalas magyar nyelvű kiadás hátrányaként említhető, hogy lényegében kizárólag a Zeiss Művek spektroszkópiai berendezéseit ismerteti. A szerző könyve első kiadásának előszavában ezt azzal indokolja, hogy a munka eredetileg Zeiss-kiadványnak készült. A Német Demokratikus Köztársaságban kétségkívül főként saját gyártmányú berendezéseiket használják. Mivel azonban a fordítást az emissziós színképelemzés magyar vonatkozásaival amúgy is kiegészítették, és ennélfogva — ha csak vázlatosan is — ismerteti a könyv a hazai gyártmányú spektroszkópiai műszereket, kívánatos lett volna néhány, hazánkban széles körben elterjedt, nem Zeiss gyártmányú készülékkel — elsősorban a szovjet ISzP spektrográfokkal — is foglalkozni. A fordítás az eredeti mű 1960-ban megjelent 3. kiadása alapján készült. Kívánatos lett volna a Zeiss Művek azóta megjelent néhány újabb típusú berendezését is ismertetni.

„A hazánkban elért tudományos és gyakorlati eredmények rövid áttekintése" című rövid fejezetben néhány tévedés is előfordul. Az ún. fadobozos ívgerjesztő például már egy évtizede nem szerezhető be, ennek ellenére azt olvashatjuk a 244. oldalon, hogy ez az ívgerjesztő (71. ábra) a hordozható spektroszkópokhoz külön is kapható. A magyar készülékek működésének megértését elvi vázlatok jobban megkönnyítették volna, mint a berendezések külsejét ábrázoló, s általában minőségileg kifogásolható fényképek.

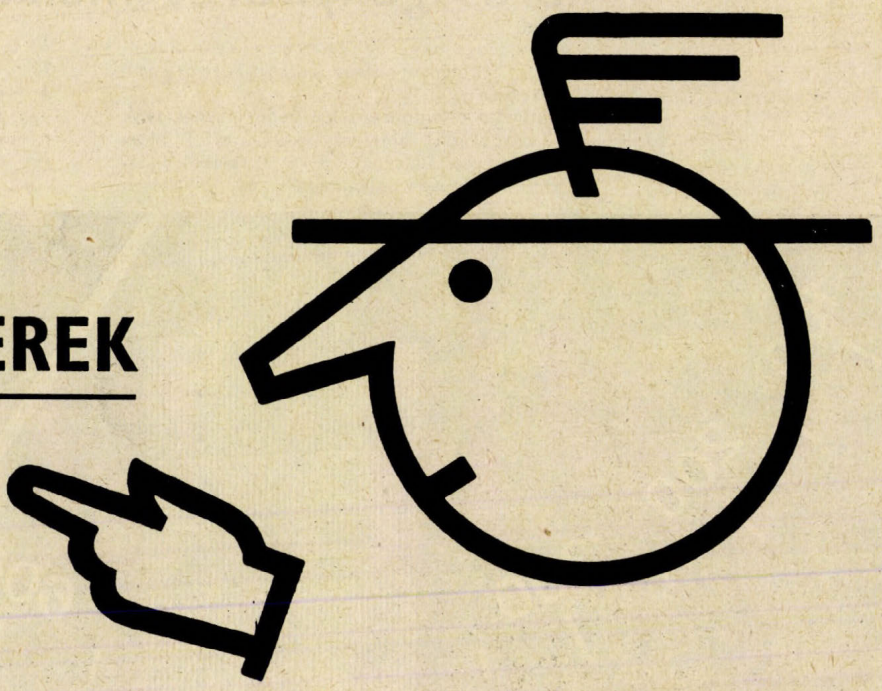
A fordítás nyelvezete általában megfelelő, és csak ritkán fordul elő néhány szokatlan kifejezés, valamint az idegen nevek helytelen vagy következetlen írása. Ezek a hibák egy újabb kiadás esetén könnyen kijavíthatók.

A „Bevezetés a gyakorlati színképelemzésbe" című könyv megérdemli, hogy a hazai spektrográfiai laboratóriumok könyvespolcára kerüljön. Különösen kezdő színképelemzők: mérnökök és technikusok, vegyészek és fizikusok fogják jó hasznát venni.

Dr. Zimmer Károly

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

VEGYSZEREK



— *Szerves és szervetlen vegyszerek*

— *Tiszta preparátumok laboratóriumi munkákhoz*

— *Speciális vegyszerek és preparátumok biológiai és orvosi kisérletekhez*

— *Vegyszerek lumineszcencia analizishez*

— *Komplex vegyszerek, indikátorok, különleges tiszta anyagok*

— *Különféle vegyszerösszeállítások*

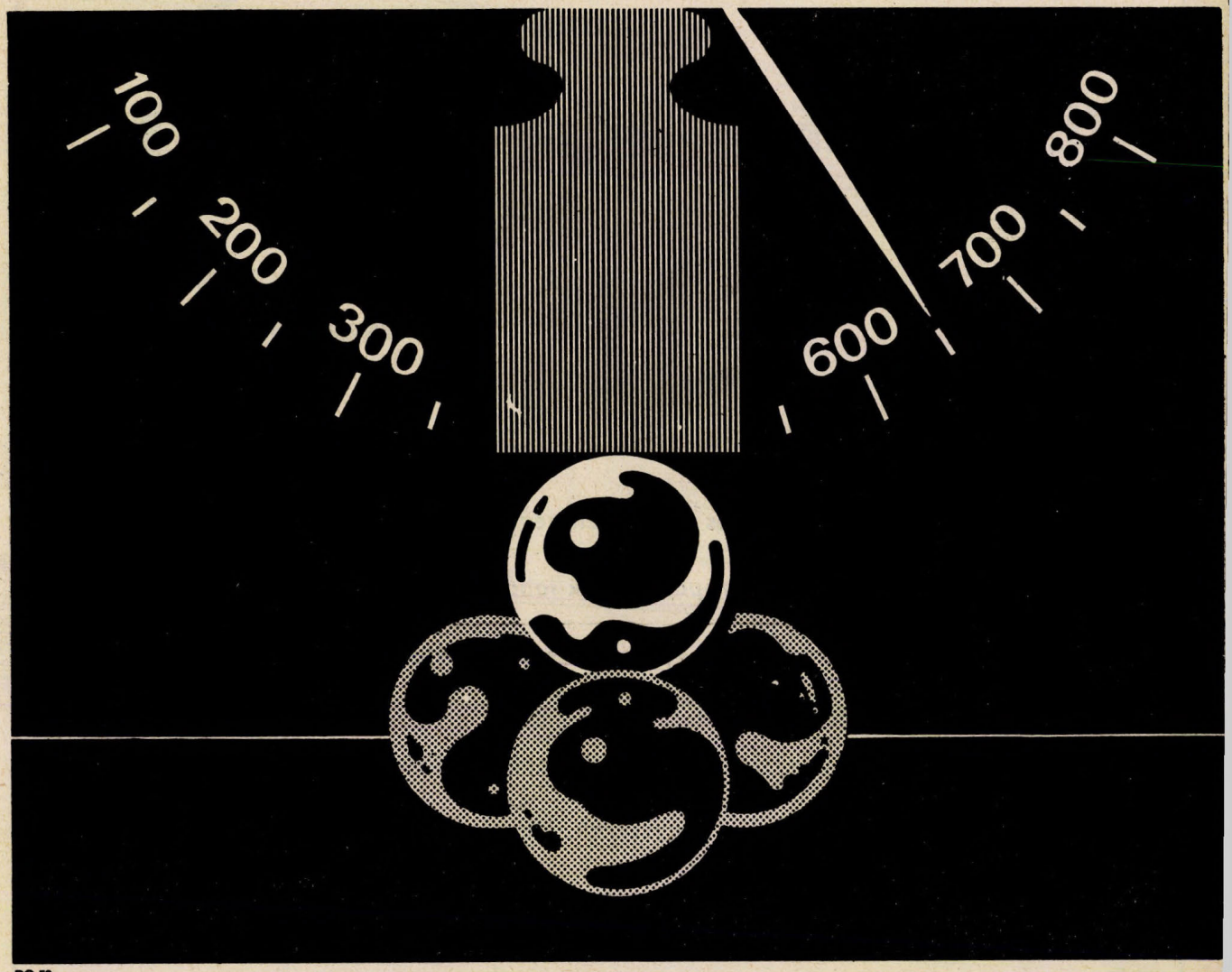
SOJUZCHIMEXPORT

SMOLENSKAJA-SENNAJA, 32/34 • MOSKVA, G-200, • TELEX: 124

TÁVIRATI CÍM: SOJUZCHIMEXPORT MOSKVA

HOECHST TERMÉK: HOECHST klórparaffinok erős igénybevételnek kitett olajokhoz

A kenőanyagok erős igénybevétele különleges problémát jelent a fémfeldolgozó iparban.
Optimális tulajdonságokkal rendelkeznek azok a kenőolajok, amelyek HOECHST klórparaffint tartalmaznak. Erre az alábbi klórparaffin típusok alkalmasak: 64 folyékony, 40 folyékony, 50 folyékony, 56 folyékony és 70 folyékony.
A HOECHST klórparaffinok közömbösek, nem mérgezőek és vegyszerállóak.
Kérésére szívesen küldünk információs anyagot. Alkalmazástechnikai tanácsadó szolgálatunk készségesen rendelkezésére áll.



RO 50

HOECHST

A Farbwerke Hoechst AG. a világ egyik legnagyobb vegyipari vállalata. A Kalle AG., Knapsack AG., Behringwerke AG. és a Chemische Werke Albert testvérvállalatokon kívül, a vállalathoz tartoznak még a Messer Griesheim GmbH, a Friedrich Uhde GmbH, valamint más bel- és külföldi érdekeltségek. A szállítási program magába foglalja a korszerű vegyipar minden területét, festőanyagok, pigmentek, tensidek, textil segédanyagok, cellulózéter, közbenső termékek, gyógyszerek, gyógyszervegyészeti finomvegyszerek, szérumok, oltóanyagok, lakk nyersanyagok, oldóanyagok, szerves- és szervetlen vegyszerek, viaszok, glikoltermékek, szintetikus műszálak, műanyagok, műtrágyák, növényvédőszerek, fóliák, sokszorosítástechnikai készülékek és termékek, a hegesztéstechnika és a mélyhűtéstechnika területéhez tartozó gépek, berendezések tervezése és kivitelezése.

FARBWERKE HOECHST AG. 6230 FRANKFURT/MAIN 8(
NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁ(

1883

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

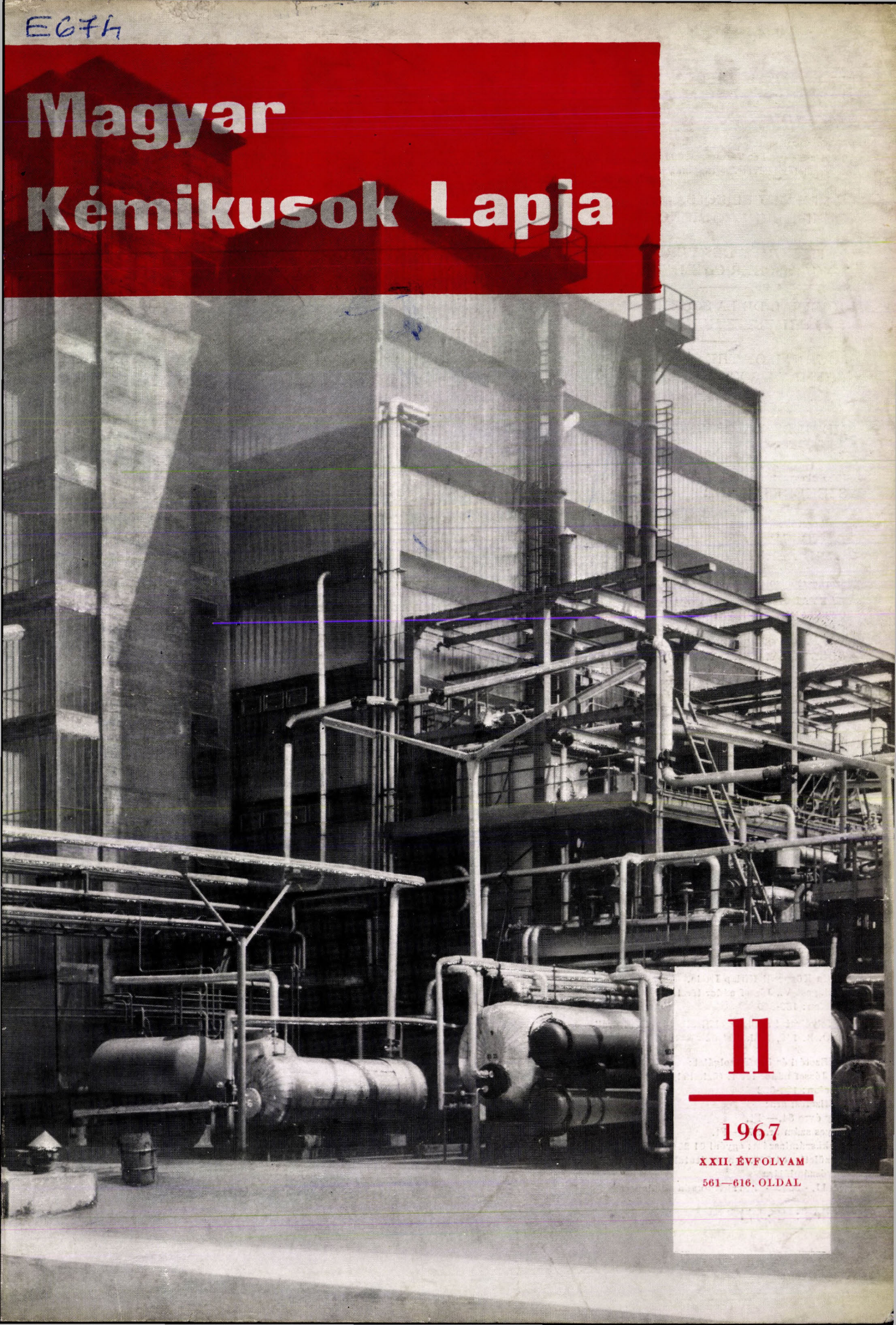
„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E674

Magyar Kémikusok Lapja



11

1967

XXII. ÉVFOLYAM

561—616. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
Közületi: 61 066, vagy átutalás az MNB 08 folyószámlájára
67. 11. - 5659 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25.541

XXII. ÉVFOLYAM 11. SZÁM 1967. NOVEMBER

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS 1883

Címképünk:

A Nitrokémia Ipartelepek új ftálsav-anhidrid üzeme

A Nitrokémia Ipartelepek új termelőüzem létesítésével megkétszerezte ftálsav-anhidrid gyártókapacitását. Az új létesítmény ismert eljárással működik. Első lépésben naftalin-bázison, vanádium-pentoxidos katalitikus levegőoxidációval nyers ftálsav-anhidridet állítanak elő, majd a nyers terméket desztillációval tisztítják. A terméket lemezelt formában hozzák forgalomba.

A létesítmény magyar—szovjet—lengyel kooperációban készült a VEGYTERV tervei alapján.

A létesítés csaknem minden fázisában (tervezés, kivitelezés, üzembehelyezés) szoros együttműködés alakult ki az üzemet létrehozó magyar, szovjet és lengyel szakemberek között. A Nitrokémia szakemberei először tanulmányozták a megfelelő szovjet és lengyel ftálsav-anhidrid gyártást, majd a kivitelezés és üzembehelyezés időszakában szovjet és lengyel szakemberek az építkezés helyszínén nyújtottak értékes műszaki segítséget.

A berendezések részben szabadban (nyersfázis), részben épületben (desztillációs fázis) települtek. Az üzem nagymértékben műszerezett, amely az üzemeltetési paramétereknek egyetlen helyről történő ellenőrzését és irányítását, valamint a mérési adatok szükséges mértékű regisztrálását teszi lehetővé.

A tervezők, kivitelezők és nem utolsó sorban a Nitrokémia szakemberei, komoly feladatot oldottak meg a korszerű üzem ez év augusztusában lezajlott megindításával.

A Nitrokémia Ipartelepek az új ftálsav-anhidrid-kapacitás beállításával járó nehézségek vállalásával jelentősen csökkentette, de nem szüntette meg a magyar lágyító-, lakkműgyanta- és poliésztergyanta-gyártás ftálsav-anhidriddel kapcsolatos import-gondjait.

A Nitrokémia Ipartelepek vezetősége ezért az új üzem felépítésével a kérdést nem tekinti lezártnak. A vállalat fejlesztési törekvéseiben a ftálsav-anhidrid-kapacitás növelése továbbra is szerepel abból a célból, hogy a jelenlegi és további igényeket jóminőségű és olcsó termékkel ki tudják elégíteni.

MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA

TARTALOM

Dr. Szekér Gyula: A szovjet vegyipar 50 éve, szovjet—magyar vegyipari kapcsolatok 561
Benedek Pál: A műszaki színvonal állapothatározói 566
Lőrinc Imre: Az üzemi elemző műszerek fejlődése 585
Haas Árpádné: Marie Curie (1867—1934) 591
Lars Gunnar Sillén: A kémia és a világnyelvek 595
Czermann János—Rácz Győző: Adiabatikus abszorpció 600
Haidegger Ernő—Kincses Gyula—Kriza Dániel—Szeiler Béla: A furfurol katalitikus hidrogénezésének újabb terméke: a metil-furán 605
Spolarich János: Százéves a magyar gyógyszeripar 610
Könyvismertetés 614
Műszaki érdekességek 616

СОДЕРЖАНИЕ

Д. Секер: 50 лет советской химической промышленности — советско—венгерские связи в области химической промышленности 561
П. Бэнэдэк: Параметры, о пределяющие состояние технического уровня 566
И. Леринц: Развитие производственных аналитических приборов 585
А. Хас: Мария Кюри (1867—1934) 591
Л. Г. Шиллен: Химия и языки мира 595
Я. Церманн—Д. Рац: Адиабатическая абсорбция 600
Эрнё Хайдеггер—Дюла Кинчеш—Даниель Криза—Бэла Сайлер: Метил-фуран — новый продукт каталитической гидрогенизации фурфурола 605
Я. Шполарич: Столетие существования венгерской фармацевтической промышленности 610

CONTENTS

Gy. Szekér: The 50 Years of the Sowiet Chemical Industry, the Sowiet Hungarian Connections of the Chemical Industry 561
P. Benedek: State Functions of Technical Level 566
I. Lőrinc: Development of On-line Analytical Instruments 585
Mrs. Á. Haas: Marie Curie (1876—1934).. 591
L. G. Sillén: Chemistry and World Languages 595
J. Czermann—Gy. Rácz: Adiabatic Absorption 600
Ernő Haidegger—Gyula Kincses—Dániel Kriza—Béla Szeiler: Methyl-furan: a New Product of the Catalytic Hydrogenation of Furfural 605
J. Spolarich: 1967: Centenary of the Establishment of the Hungarian Pharmaceutical Industry 610

Tájékoztató munkatársaink részére

Munkatársaink figyelmét az alábbiakra hívjuk fel a Magyar Kémikusok Lapja Szerkesztőségének leadott közlemények tartalmának és külső formájának egységesítése céljából:

1. Lapunk tartalmi célkitűzése a következő:

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 egyes ágainak világgazdasági helyzetét áttekintő cikkek megjelentetése. Alkalmazott fizikai kémiai és vegyipari műveletekkel összefüggő szakterületen rendszeres tájékoztatást ad a lap az elért hazai eredményekről.

2. A közlemények témájának kidolgozására vonatkozóan kérjük munkatársainkat, hogy mondanivalójukat tömören fogalmazzák. Mellőzzék az öncélú történeti áttekintést, az általános bevezetést, illetve ezeket 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.

Felhívjuk a figyelmet, hogy a közlemények tartalmáért és publikálhatóságáért a szerzők felelősek.

3. Kérjük, hogy a közleményen a közlendő sorrendben adják meg a szerző és társszerzők nevét. (Tudományos minősítést, munkahelyi beosztást nem közlünk.) Az első kéziratoldal alján a fentieknek megfelelő sorrendben tüntetendő fel a szerző és társszerzők munkahelye.

4. A közlemény rövid tartalmi kivonatát (10 gépelt sor terjedelemben) magyar, orosz és angol nyelven kérjük a kézirathoz mellékelni. Az összefoglaló elkészítésénél feltüntetendő a szerző(k) családneve és keresztneve, utána kettőspont. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). Ezután következik a közlemény címe (kétszer aláhúzva). Az összefoglaló ne a közleményből levonható következtetések felsorolása, hanem rövid tartalmi ismertetés legyen.

5. A közlemények hosszú átfutási idejére való tekintettel kérjük tüntessék fel az összefoglaló jellegű közlemények végén, hogy az irodalmi és saját adatok összegyűjtését mikor zárták le. Tudományos eredményt ismertető közleményen fel kell tüntetni a beküldés időpontját.

6. Kérjük, hogy a Szerkesztőségünknek megküldött közlemények nyomdakészek legyenek. A kézirat nyomdakészségének fontosabb követelményei a következők:

a) A kézirat 25 soros, soronként 50 leütéssel (betű + köz) készüljön, minden kéziratoldalnak csak az egyik oldalára szabad írni.

b) A fontosabb írásjelek egységesítése céljából felhívjuk szíves figyelmüket arra, hogy a %-jel előtt nincs szóköz, pl. 179%.

c) Nem szabad a kézirat javítását a nyomdai levonatok korrektúrájával összetéveszteni, aminek megfelelően a kéziratot nem a margón megismételt jelzésekkel javítjuk, hanem a hibás részét áthúzzuk és a helyes szót fölé gépeljük, vagy fölé írjuk.

d) Az ábrákat és táblázatokat sorszámmal kell ellátni. A táblázatokra és az ábrákra való hivatkozást a szövegben fel kell tüntetni. Kérjük, hogy a kéziraton tüntessék fel az ábrák vagy táblázatok helyét.

e) 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 s 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.

7. Mértékegységek jelölése:

A mértékegységek használatánál és jelölésüknél a Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete az irányadó.

Az alábbiakban csak a leggyakoribb és a legtöbbször hibásan írt mértékegységek szabványos jelölését soroljuk fel.

Időmennyiségek: óra: h; perc: min; másodperc: s vagy sec (nem ó, p, mp).

Tömegmennyiségek: kilogrammtömeg: kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomólsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erőkilogramm (kilopond): kg; nyomás: mm v. o.; torr (nem mm Hg o.); at; ata; att; lóerő: LE; kilowatt: kW; kilowattóra: kWh.

Hőmennyiségek: kalória: cal; kilokalória: kcal.

Villamos és mágnes mennyiségek: henry: H (nem Hy); hertz, kilohertz, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kiírjuk a nevét.

8. A Szerkesztőségnek beadott kéziratot kérjük, hogy az alábbi kéziratrészek szerint csoportosítsák:

a) Szövegrész.

b) Táblázatok.

c) Ábrák. Kérjük, hogy fényképek közlését lehetőleg mellőzzék, legcélszerűbbek az egyszerű vonalas ábrák.

d) Ábracímek és ábraaláírások. Kérjük, hogy külön lapon készítsék el.

e) Irodalomjegyzék. Az irodalomjegyzéknek tartalmaznia kell az idézett mű alább felsorolt bibliográfiai adatait a következő sorrendben:

A szerző családneve és keresztneve, vagy annak kezdőbetűje. A keresztnév kezdőbetűje után pontot teszünk; ha nem magyar a szerző, a keresztnév előtt vesszőt kell tenni. Több szerző esetén a keresztnév közlése elmarad és a családneveket nagykötőjellel kapcsoljuk össze. A családnév és a keresztnév betűtípusa dőlt (egyszer aláhúzni). A családnév és keresztnév után kettőspontot kell tenni.

Ezután következik a mű címe (könyv esetén). Idegen nyelvű könyv esetén a mű címét eredeti címen kell megadni, utána esetleg zárójelben magyarul. Folyóiratcímeknél a folyóirat rövidítése kerül a mű címe helyett, utána pont következik.

Ezt követi a megjelenés helve (utána vessző), a kiadó és a kiadás éve (utána pontot teszünk). 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).

Az irodalomra a szövegben szögletes zárójelbe tett sorszámmal kell hivatkozni.

9. A vegyületek írásmódjára az új kémiai nómenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetében).

10. Kérjük, hogy képletek, rajzok más szerzőktől való átvétele esetén pontosan hivatkozzanak az átvétel helyére.

11. Kéziratokat a Szerkesztőség nem ad vissza és nem őriz meg.

12. A közleményekről készült hasáblevonatok korrektúráját a Kiadó korrektúrája mellett, a szerzők is elvégzik. Kérjük, szíveskedjenek a levonatokat gondosan átnézni és az esetleges hibákat kijavítva a hasábokat postafordultával megküldeni a Szerkesztőség címére. A korrektúra javítása során a nyomdai hibákat kék, a szerzői hibákat piros ceruával kérjük megjelölni. A nyomdaipari szabvány szerint az ettől eltérő jelölés esetén a nyomda az egész korrektúra költségét a szerzők terhére számítja fel. Tekintve, hogy a Szerkesztőséget ütemterv köti, amennyiben a kefelevonatokat, azok kézhezvételétől számított 2 napon belül nem kapja vissza a Szerkesztőség, úgy tekinti, hogy a kefelevonatban javítani való nem volt és a közlemény a kefelevonatnak megfelelően fog megjelenni. Kérjük a szerzőket, hogy a hasáblevonatok javítása során mellőzzék az átszövegezést, mert ezek keresztülvitele nagy munkát jelent és ezek költségeit kénytelenek leszünk a szerzőkre hárítani.

Kérjük, hogy a megküldött ábralevonatokat ragasszák a hasáb margójára a betördelési helyhez.

14. Különlenyomatokat maximálisan száz példányban tudunk készíteni, darabonként 1 Ft-os áron. Kérjük, hogy a korrektúra visszaküldésénél közöljék, hány darab különlenyomatot igényelnek.

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Benedek Pál: **A műszaki színvonal állapothatározói**

A műszaki színvonal fogalmát egyaránt vonatkoztatják egyetlen termékre, egyetlen termelő vonalra vagy egy iparágra. Ezek fogalmi elhatárolása után a szerző csupán a termelő vonal műszaki színvonalának kérdéseivel foglalkozik. Az árak csökkenését a műszaki színvonal emelkedésével értelmezi, de kimutatja, hogy az ár vagy önköltség nem alkalmas mérőszáma a műszaki színvonalnak. Jellemző, hogy az új termelő vonalak kapacitása az időben növekedik. Ezzel egyidejűleg egy termelő vonal létesítésének és működtetésének jellemző naturális mutatószámai is változnak és ezért e naturális mutatószámokat a műszaki színvonal állapothatározóinak tekinthetjük. Ezek alapján kiszámítható valamely termelő vonal normál kapacitása. Ez a normál kapacitás a termelő vonal abszolút műszaki színvolala. A normál kapacitás és az effektív kapacitás hányadosa a termelő vonal relatív műszaki színvonala.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 566. (1967)] 658.28:658.527.004.15.011.2

Lőrinc Imre: **Az üzemi elemző műszerek fejlődése**

A vegyipari gyártási eljárások fejlődésének egyik jellemzője az elemzés (anyagösszetétel mérés) üzemi módszereinek a térhódítása. A cikk bemutatja az e célra szolgáló üzemi műszerek széles skáláját, amelyek lehetővé teszik a próbavétellel járó viszonylag lassú laboratóriumi elemzések helyettesítését. A gyártó berendezésbe beépíthető elemző műszerek alkalmasak folyamatosan, vagy sűrű időközökben jelezni a folyamatban levő anyagok összetételét, de automatikus szabályozási körökbe is beépíthetők.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 585. (1967)] 66.017.012.1.001.6

Haas Árpádné: **Marie Curie** (1867—1934)

November 7-én lesz 100 éve annak, hogy Varsóban megszületett a kétszeres Nobel-díjas tudós, Mme. Curie. Az első Nobel-díjat 1903-ban férjével és Becquerel professzorral megosztva kapta a radioaktivitás tényének, a polónium és a rádium elemeknek a felfedezéséért. A másodikat, egy kémiai Nobel-díjat önálló munkájával nyert el 1911-ben a tiszta rádium fém állapotban való előállításáért és atomsúlyának meghatározásáért. Első kísérleti munkáit férjével közösen végzi, annak váratlan halála után, 1906. ápr. 19. után, önállóan folytatja tudományos kutatásait és neveli a hallgatók százait az új tudományra. A Sorbonne tanára, a francia Tudományos Akadémia tagja lesz. Tanítványai, leánya és veje felfedezik a mesterséges radioaktivitást, s ezzel elnyerik az 1934. évi kémiai Nobel-díjat.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 591. (1967)] 92.53 Curie, M.

L. G. Sillén: **A kémia és a világnyelvek**

A kémiai tárgyú közlemények referálása fejlődésének vázlatos áttekintése után arra mutat rá a dolgozat, hogy különböző időszakokban különböző nyelvek voltak különösen jelentősek a kémiai közlésben. Bár jelenleg az angol nyelvé a vezető szerep, rohamosan nő az orosz nyelv jelentősége. Ez szükségessé teszi, hogy a középiskolai és egyetemi nyelvoktatásban fokozottabb gondot fordítsanak az orosz nyelv oktatására.

Részletesen elemzi a nagy teljesítményű elektronikus számítógépek kémiai szövegek fordítására való alkalmazásának kilátásait. Rámutat arra, hogy a számítógépek alkalmazása megköveteli egy mesterséges közbülső nyelv megszerkesztését. Ez a közbülső nyelv alapját képezheti egy későbbi tudományos világnyelvnek is.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 595. (1967)] 54(048):002:80

Czermann János—Rácz Győző: **Adiabatikus abszorpció**

A közlemény bevezetőben ismerteti az adiabatikus abszorpció lényegét és eltérését az izoterm körülmények között lejátszódó abszorpciós folyamattól.

Megállapítja, hogy az adiabatikus abszorpciós folyamat számítása a több együttes paraméter behatása miatt csak közelítő számítások útján lehetséges. Levezeti a folyamatos anyag- és hőátvitel differenciálegyenleteit és ismerteti a közelítő megoldás módszerét. Tájékoztatást ad a felhasználási lehetőségekről és egy konkrét számpéldán bemutatja a módszer alkalmazását.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 600. (1967)] 536.711:536.3:535.34

Haidegger Ernő—Kincses Gyula—Kriza Dániel—Szeiler Béla: **Furfurol katalitikus hidrogénezésének újabb terméke: a metil-furán**

A furfurol a vegyipar fontos nyersanyaga, számos gyakorlati fontosságú vegyület előállítására felhasználható. A 2-metilfurán a B_1 vitamin szintézisének kiindulási vegyülete, furfurol katalitikus hidrogénezésével állítható elő. A hidrogénezés exoterm folyamat, könnyen bekövetkezhet a katalizátor elgyantásodása. A szelektív hatású Raney-réz kiválóan alkalmas kontakt anyag, többszáz órán át használható regenerálás nélkül. A hidrogénezés atmoszférikus nyomáson 190—250°C-on végezhető, a hidrogén-furfurol mólarányt 5—10 között lehet változtatni konverziócsökkenés vagy más hátrányos következmény nélkül. Az eljárást félüzemi berendezésben is kipróbálták. Hazai gyógyszeripari üzemek foglalkoznak a metil-furán bázisú B_1 vitamin szintézis megvalósításának gondolatával. A magyar furfurol üzem felépülése esetén az olcsó nyersanyag biztosítottnak tekinthető.

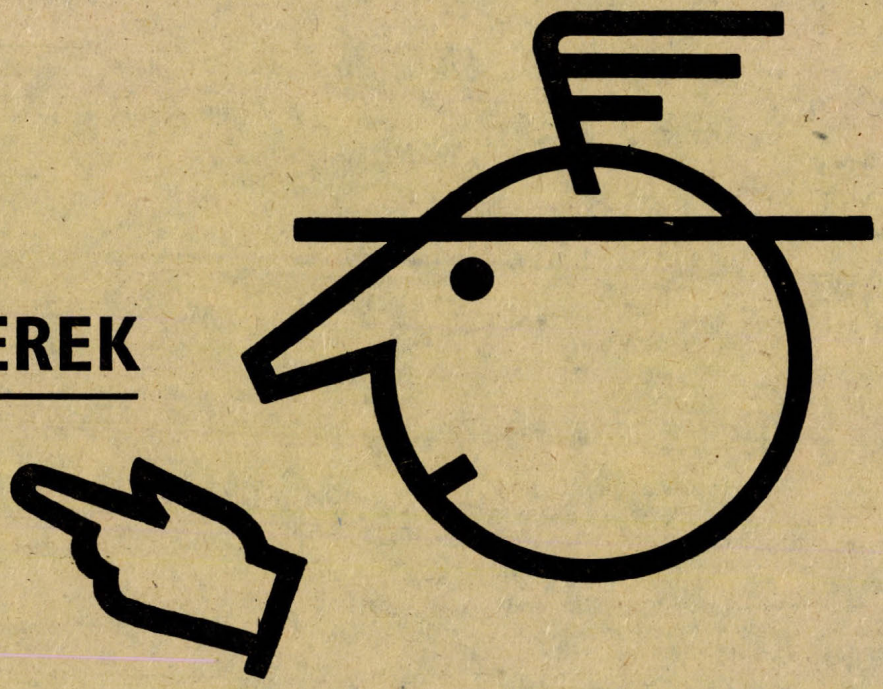
[Magy. Kém. Lapja *22*, 605. (1967)]
668.533.61.094.17.002.6:615.356.012.1:577.164.11

Spolarich János: **Százéves a magyar gyógyszeripar**

A magyar gyógyszeripar, amely a második világháború után hatalmas fejlődésen ment keresztül, termelését mintegy 63-szorosára növelte, 1967-ben kerek száz esztendős múltra tekint vissza. Az 1867-ben alapított első magyar gyógyszergyár bizonyítéka annak, hogy hazánkban a gyógyszeripar a nyugati országok gyógyszeriparával egyidőben, sőt egyeseknél korábban jött létre.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 610. (1967)] 661.12:338.45(439)(091)

VEGYSZEREK



— *Szerves és szervetlen vegyszerek*

— *Tiszta preparátumok laboratóriumi munkákhoz*

— *Speciális vegyszerek és preparátumok biológiai és orvosi kisérletekhez*

— *Vegyszerek lumineszcencia analizishez*

— *Komplex vegyszerek, indikátorok, különleges tiszta anyagok*

— *Különféle vegyszerösszeállítások*

SOJUZCHIMEXPORT

SMOLENSKAJA-SENNAJA, 32/34 • MOSKVA, G-200, • TELEX: 124

TÁVIRATI CÍM: SOJUZCHIMEXPORT MOSKVA

Vákuumszivattyú kiválasztása

A G—032 számú nomogram segítségével meghatározható valamely készülék vagy készülékrendszer evakulására beállítandó vákuumszivattyú szükséges volumetrikus teljesítménye a szivattyútípus maximális végvákuuma, a rendszer [készülék(ek) és csővezetékek] összes térfogata, a rendszerben elérni kívánt végvákuum és az evakuálásra felvett idő függvényében.

A nomogram használatánál, ha a szivattyút kívánjuk megválasztani, a készülékben megkívánt végvákuum skálájáról indulunk ki *(a)*. Az innen emelt függőleges vetítővonallal metsszük a szivattyú végvákuum görbéjét *(b)*, majd vízszintesen haladva a készülék térfogatgörbéjét *(c)*, innen függőlegessel a kívánt evakuálási idő egyenesét *(d)*, végül ebből a metszéspontból húzott vízszintessel metsszük a teljesítményskálán a szükséges volumetrikus teljesítmény értékét *(e)*.

Fordított irányú szerkesztéssel adott szivattyúhoz meghatározható a készülékben elérhető legnagyobb végvákuum, illetve az evakuálható legnagyobb térfogat is.

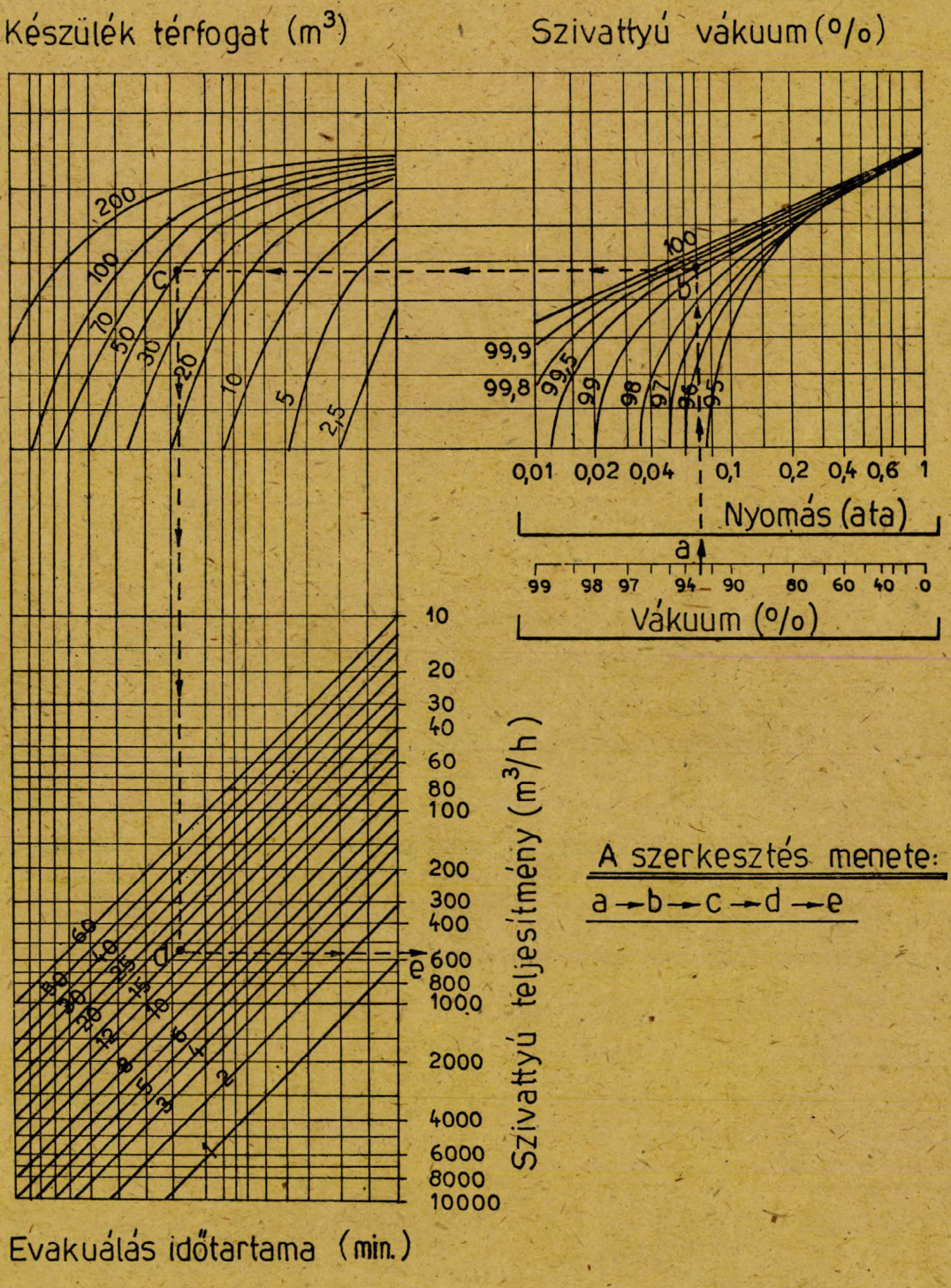
Példa: 50 m^3 térfogatú készülékrendszert 15 perc alatt 93% vákuumra kívánunk leszívatni. A választott szivattyútípus max. végvákuuma 99,5%. Mekkora a szükséges volumetrikus teljesítmény?

Megoldás: A fent leírt szerkesztést elvégezve, az *(e)* pontban leolvasható a példa esetében szükséges 550 m^3/h teljesítmény.

E 67h

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Magyar Kémikusok Lapja	Vákuumszivattyú kiválasztása	G-032



A szerkesztés menete:

a → b → c → d → e

1967.	Átszerkesztette: Mátéffy Géza	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA
XXII. ÉVFOLYAM 11. SZÁM

A szovjet vegyipar 50 éve, szovjet—magyar vegyipari kapcsolatok*

DR. SZEKÉR GYULA, a nehézipari miniszter első helyettese

KEDVES ELVTÁRSAK!

Századunk legjelentősebb történelmi eseményének a Nagy Októberi Szocialista Forradalom győzelmének 50. évfordulójához érkeztünk. A világ első szocialista államának jubileumi ünnepén a Szovjetunió népei büszkén tekintenek vissza a fejlődésnek meredeken ívelő útjára, arra az útra, amelyet a Párt vezetésével megtettek. Velük együtt ünnepelnek a szocializmust építő országok népei is, valamint világszerte mindazok, akik a béke és haladás zászlaja alatt menetelnek.

Ötven évvel ezelőtt a tudományos szocializmus elmélet volt. Az azóta eltelt történelmi korszak igazolta e tudomány tanításait. A szocializmus gyakorlattá, emberi közösségek reális céljává vált, egy elmaradott félgyarmati ország ötven év alatt haladó nagyhatalommá alakult át, melynek nemzetközi tekintélyét s gazdasági erejét osztatlanul ismerik el világszerte.

A forradalom előtti Oroszország gazdasági és kulturális szempontból a világ egyik legelmaradottabb állama volt. A lakosság nagyrésze nem ismerte a betűvetést, az országban kevés gyár és üzem működött, az iskolák és tudományos kutatóintézmények száma igen csekély volt. A viszonylag igen fejlett és nemzetközi tekintéllyel rendelkező kémiai tudomány sikerei ellenére, annak ipari bázisa a vegyipar, ugyancsak gyenge és elmaradott volt.

A szovjet hatalom megszilárdulásával rohamléptekkel indult meg az ország gazdasági felemelkedése. A Szovjetunió a nagy októberi szocialista forradalom óta eltelt 50 év alatt a világtörténelemben páratlan fejlődést ért el és ipari-technikai világhatalommá nőtt. A szovjet népgazdaság fejlődését a következőkkel szemléltethetjük:

A Szovjetunió nemzeti jövedelmének több mint a felét az ipar adja. A szovjet ipar ma fejlett termelő apparátussal rendelkezik, az élenjáró tudományra és technikára támaszkodik, magasfokon képzett szakemberei vannak. 1966-ban az ipar bruttó termelése 250 milliárd Rubel volt, a termelés volumene 66-szorosan szárnyalta túl az 1913-as évit. Az Egyesült Államok 7,5-szörösére, Franciaország 3,3-szorosára, Anglia pedig 2,4-szeresére növelte ipari termelését ugyanezen idő alatt. A háború utáni időszakban a Szovjetunióban a termelés növekedésének átlagos üteme 11,2% volt, az Egyesült Államokban ugyanakkor 3,9%. 1966-ban a szovjet ipari termelés volumene az Egyesült Államokénak kétharmadával volt egyenlő.

Az ipar gyorsütemű fejlődésének eredményeként a Szovjetunió részesedése a világ ipari termelésében az 1917 évi nem egészen 3%-ról 1966-ra csaknem 20%-ra növekedett. Az ipari termelésben való részesedést tekintve, a Szovjetunió az Egyesült Államok után következik és jelentősen túlszárnyalja a többi fejlett tőkés államot.

A Szovjetunió 1928-ban a világ acéltermelésének 3,9%-át, 1965-ben már közel 20%-át adta. Acélipara 1928-ban az amerikai termelés 8%-át, 1965-ben már 75%-át tette ki. A Szovjetunió több acélt termel, mint Nyugat-Európa államai összesen. A világ vasérc-termelésének 30%-át, széntermelésének több mint 20%-át, búzatermelésének 27%-át a Szovjetunió adja. Az elért fejlődés még részletesebben kifejezve azt jelenti, hogy 1965-ben a Szovjetunió ipara két nap alatt állított elő annyi elektromos energiát, 18 nap alatt termelt annyi nyersolajat és 19 nap kellett annyi acél legyártásához, mint 1913-ban egy egész év alatt. Az anyagi termelés valamennyi fontos területén tehát olyan rohamos fejlődésen ment át, amilyenre egyetlen tőkés állam történetében sem akadt példa. Az ipari munkatermelékenység tekintetében is maga mögött hagyott néhány fejlett tőkés országot és jelentősen csökkentette lemaradását az Egyesült Államokhoz képest. Az 1966-ban elért termelékenység 15,3-szorosa volt az 1913 évinek. Az Egyesült Államokban ugyanekkor 3,8-szoros, Franciaországban pedig 7,9-szeres volt az emelkedés.

Az 1966—70 évi tervidőszakban a nemzeti jövedelem 38—41%-kal, az egy lakosra eső reáljövedelem 30%-kal fog növekedni. A szovjet gazdaság növekvő ereje az egész szocialista rendszer fejlődésére kihat. A felszabadulás óta a baráti államokban több mint 700 ipari üzem épült fel szovjet segítséggel. Ezeket a Szovjetunió hitelbe szállította 10—15 éves törlesztési időre.

KEDVES ELVTÁRSAK!

A következőkben röviden vázolni szeretném a szovjet vegyipar útját. Ennek kapcsán néhány fontos iparágban még azt is szemléltetni szeretném, hogy a szovjet vegyipar mi újat alkotott világviszonylatban az 50 év folyamán és, hogy hol állnak ma ezek az iparágak a világ vegyipara összességében.

A vegyipar fejlesztése a Szovjetunióban mindig a szocialista építés kiemelkedő feladatai közé tartozott és a kemizálás minden fejlesztési periódusban helyet kapott. A Szovjetunió ideje korán felismerte a gazdasági függetlenség fontosságát és az intervenciós támadás utáni konszolidáció első éveiben már rendszeres intézkedéseket vezetett be a gazdasági függetlenség kivívására. Ennek a törekvésnek volt egyik jelentős eredménye, hogy a Szovjetunió a világon elsőnek vezette be a szintetikus kaucsuk gyártását. Ezzel a világviszonylatban is kiemelkedő eredménnyel nemcsak azt érték el,

* Elhangzott a Magyar Kémikusok Egyesületének a Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulója alkalmából 1967 X. 26-án tartott ünnepi közgyűlésén.

hogy fokozatosan függetlenítették a szovjet népgazdaságot egy fontos stratégiai alapanyag behozatalától, hanem megteremtették a korszerű szerves kémiai nagyipar műszaki-technikai bázisát. Ez lett azután az a kiinduló pont, amely lehetővé tette hasonló jellegű technológiák megvalósításán keresztül a legkorszerűbb fejlesztési irányvonal, a petrolkémia kiépítése megvalósítását. Ily módon különbözik a szovjet vegyipar fejlődésének útja pl. a német vegyiparától, amelyet — néhány évtizeddel korábban — a kátrányfeldolgozás gazdasági kényszere és a hadi gazdálkodás fejlesztett, valamint az USA vegyiparától, amelyet a kőolaj termékigény növekedésének gyors kielégítésére kidolgozott másodlagos technológiák lendítettek a korszerű nagyipari szerves szintézisek irányába. Ezzel kapcsolatosan meg kell jegyezni azt is, hogy ez a tényező erőteljesen kihatott a Szovjetunió vegyiparának fejlődésére is.

A vegyipar fejlődésének jelentős állomása volt az SZKP központi Bizottságának 1958. és 1963. évi ülése, ahol a vegyipar fejlesztése és a népgazdaság kemizálásának továbbfejlesztésével kapcsolatos kérdéseket vitatták meg. A határozatok alapján gyökeres változás ment végbe a vegyiparban és ezen belül a vegyipari technológiákban. Megkezdődött az átállás a szakaszos technológiai műveletekről a folyamatos eljárásokra, nagykapacitású termelő egységeket helyeztek üzembe, emelték az automatizáltság szintjét és a vegyipari termelési ágak zömében a petrolkémiai nyersanyag felhasználására tértek át.

Az orosz nép mindig gazdag volt kiváló tehetségű emberekben, akik már a cári uralom idején kedvezőtlen feltételek mellett is képesek voltak a kémiai tudományban jelentőset alkotni. Ki ne ismerné *M. V. Lomonoszov* nevét, aki bebizonyította az égéssel kapcsolatban az anyag megmaradásának törvényét, vagy *D. I. Mendelejevet*, aki az elemek periódusos rendszerét dolgozta ki, *A. M. Butlerovot*, aki a szerves szerkezetelmélet egyik úttörője, *Zelinszkijt*, aki a kőolajkémiai kutatásaival tette ismertté nevét, *Zinyint*, aki 1842-ben a világon először állított elő anilint a nitrobenzol redukciójával s akiról *Hoffmann* 1882-ben az emlékére tartott tudományos ülésen a következőket mondotta: „Ha Zinyin mást nem alkotott volna mint a nitrobenzol redukciójának felfedezését, nevét akkor is arany betűkkel kellene beírni a kémia történetébe." Meg kell említeni *Favorszkijt* és iskoláját, amely alapjait vetette meg annak a kutatásnak, amelyen a későbbi nagy szovjet tudós és technológus *Lebegyev* sikeresen indult el a butadién-szintézis és polimerizáció terén.

A kémiai tudomány fejlesztésében nagy sikereket értek el a szovjet tudósok. Az orosz vegyészek hagyományait követve nagy mértékben vették ki részüket a kémiai tudományok világméretű fejlesztéséből. A kémia területén a szovjet tudósok felfedezései közé tartoznak olyanok, mint pl. a láncreakciók elméletének felállítása *(N. I. Szemjenov)*, a szerves szilícium polimerek előállítása (*K. A. Andrijanov*), a butadién-nátrium típusú szintetikus kaucsuk gyártástechnológiájának kialakítása *(Sz. V. Lebegyev)*, a kloroprén-, *(Klebanszkij)*, kumolos fenol technológiájának kidolgozása *(Szergejev)*, poliizoprén *(A. Korotkov)* és polibutadién *(B. A. Dolgoploszk)* és még sokan mások.

A Szovjetunióban rendelkezésre áll a teljes spektrumú vegyipar fejlesztéséhez szükséges nyersanyagbázis. Bár itt is ki kell hangsúlyozni, hogy a korszerű petrolkémiai alapon nyugvó vegyipar majdnem teljesen függetlenül fejleszthető a nyersanyag-bázistól.

Hatalmasak a Szovjetunió természeti kincsei, amelyek a vegyipar fejlesztéséhez is kimeríthetetlen forrást kínálnak. Kőolajkészletek tekintetében a Szovjetunió a világon az első helyek egyikét foglalja el: kőolaj- és gázhordozó körzetei kb. 12 millió km^2-nyi területen, tehát az ország területének több mint a felén terülnek el. A Szovjetunió 1966-ban 265 millió tonna kőolajat és 145 milliárd m^3 földgázt termelt. Ennek a mennyiségnek csak néhány százalékát használják fel ahhoz, hogy az ammónia, a karbamid, a metanol több mint a felét, a szintetikus kaucsuk teljes mennyiségét petrolkémiai bázison állítsák elő. 1965-ben a Szovjetunió vegyipara már 17%-ban petrolkémiai nyersanyagbázisra épült. A Szovjetunióban valamennyi nem fémes ásvány lelőhelyét megtaláljuk. E lelőhelyek túlnyomó többségét a Szovjet hatalom évei alatt tárták fel. Napjainkban a szovjet népgazdaság ilyen nyersanyagokban mutatkozó szükségletét teljes mértékben saját forrásai fedezik. A Szovjetunió eddig felderített kálisó- és foszfátkészletei révén az első helyet foglalja el.

A cári Oroszország vegyipara teljesen elmaradott, félgyarmati sorban sínylődő iparág volt, amelynek nagy részében a német és a francia tőke volt az úr. Annak ellenére, hogy a legfontosabb nyersanyagok geológiailag rendelkezésre álltak, jórészt import nyersanyagok bázisára voltak utalva. A szovjet hatalom 50 éve alatt termelési volumenét tekintve, a világ második vegyiparává fejlődött a szovjet vegyipar, amelynek termelése a világtermelés mintegy 15%-át reprezentálja. Az 50 év alatt 330-szorosára nőtt a vegyipar termelési értéke. A szovjet vegyiparban ma egy nap alatt állítanak elő annyi értéket, mint a cári Oroszország vegyipara egy év alatt. A vegyipar fejlődésének évi átlaga 14%, ami másfélszerese az ipar átlagának.

Jól szemlélteti a fejlődést a fontosabb vegyipari termékek termelésének növekedése. Műtrágyából az 50 év alatt 90 ezer tonnáról közel 40 millió tonnára nőtt a termelés, tehát több mint 400-szorosára. A szovjet vegyipar most több műtrágyát termel, mint Franciaország, a Német Szövetségi Köztársaság és Olaszország ipara együttesen. A Szovjetunió jelenlegi 10 millió tonna/év kénsavtermelésével többet állít elő, mint a nyugateurópai országok együttvéve.

A Szovjetunió vegyipara ma közel egymillió főt foglalkoztat. Impozáns az a koncentráció, amelyet egy-egy területen megvalósítottak. Az alábbi fontosabb földrajzi területeket lehet megkülönböztetni a Szovjetunió vegyiparában: leningrádi, moszkvai, tulai, donyeci, közép és dél ukrajnai, kazahsztáni, szverdlovszki, a Volga-menti (Gorkij, Kujbisev és Volgográd), valamint a szibériai. Ezen vegyipari

övezetekben egymás mellett vagy néhány tíz km távolságra 5—10—15 nagy vegyi üzem, illetőleg kombinát helyezkedik el.

KEDVES ELVTÁRSAK !

A Szovjetunió vegyiparának bemutatása nem lenne teljes, ha csak a mennyiségi adatokkal foglalkoznánk és nem értékelnénk a fejlődést abból a szempontból, hogy milyen szerepet tölt be az a Szovjetunió népgazdaságában és ne vizsgálnánk azt, hogy mit adott a szovjet vegyipar a világ vegyiparának fejlődéséhez.

Mindkét szempontból a *szintetikus kaucsukiparral* kell első helyen foglalkozni. A szintetikus kaucsuknak a Szovjetunió a szülőhazája. Említettem már, hogy a szintetikus kaucsuk felé a gazdasági önállósára való törekvés fordította a Szovjetunió gazdasági vezetőit. Az a nagyjelentőségű ebben a felismerésben, hogy egy olyan fontos ipari nyersanyagból, mint a kaucsuk nem lehet a Szovjetunió ellátását a mindenkori világpolitikai helyzet szeszélyének kitenni, s ezért életbevágóan fontos az önellátás. Olvasva történetét, már valóban hőskölteményként hat ennek a nagyjelentőségű eljárásnak kidolgozása, amelynek érdekessége, hogy tulajdonképpen pályázat alapján indult meg és a legkezdetlegesebb eszközökkel, de páratlan lelkesedéssel jutott el a végcélig.

A szovjet állam kezdettől fogva nagy jelentőséget tulajdonított a világ első szintetikus kaucsukipara megteremtésének. Az ipari termelés valóban rendkívül rövid idő alatt valósult meg. Az első kísérleti tételek legyártása után alig telt el egy év, amikor 1932. júliusában Jaroslávban már megkezdődött a nátrium butadién kaucsuk nagyüzemi előállítása. Ezt követte 1932 őszén a voronyezsi, 1933. júliusában pedig a jefremovi létesítmény üzembehelyezése. E három gyárral alapozta meg a Szovjetunió a világ első hatalmas szintetikus kaucsukiparát és ennek bázisán folytatták a tudósok további kutatásaikat.

Annak bizonyítására, hogy a vegyipar a Szovjetunióban a szintetikus kaucsukgyártás emlőjén fejlődött, elegendő megemlíteni azt, hogy a butadién-nátrium kaucsuk után nem sokat késett a poli-kloroprén kaucsuk kidolgozása. Majd a második világháborút követő években a nitril-kaucsuk következett. Ennek a fejlődésnek legutóbbi eredménye a stereoreguláris kaucsuk típusok (ciszpoliizoprén és cisz-polibutadién) kidolgozása és nagyüzemi gyártásának bevezetése volt. A hazai felhasználóipar megállapítása szerint a Szovjetunió által előállított 1—4 cisz-poliizoprén mindenben megfelel a világszínvonalnak.

Nem lehet említés nélkül hagyni ez utóbbi típussal kapcsolatban *Korotkov* akadémikus és a Lebegyev intézet tudósainak, valamint a Giprokaucsuk tervező intézet mérnökeinek egy csoportját, akik laboratóriumban a világon először szerkesztették meg a természetes kaucsukkal azonos szerkezetű kaucsukok molekuláit. 1967-ben teljesítményüket Lenin-díjjal jutalmazták. Bár az ipari megvalósítás elsősége nem a Szovjetunióé, jelenleg mégis itt vannak, és itt épülnek a legnagyobb cisz-poliizoprén kapacitások.

Másodiknak a *petrolkémiai* ipart említem, amely szigorúan kapcsolódik a szintetikus kaucsukgyártáshoz. Azzal kell kezdeni, hogy a szintetikus kaucsukipar monomerjei kizárólag petrolkémiai eredetűek. Ezért jelentett a szintetikus kaucsukipar kiépítése műszaki-technikai bázist az egész petrolkémiai ipar kiépítéséhez. Ezzel magyarázható, hogy rekord időn belül honosították meg a legtöbb petrolkémiai gyártástechnológiát, mint pl. az etilén, propilén előállítását, aromások, izoprén, butadién, etilalkohol fenol és aceton gyártását. Ez utóbbi még külön is említést érdemel, mivel ezt a technológiát, *Szergejev* professzor vezetésével szovjet kutatógárda dolgozta ki és valósított meg elsőként 1949-ben. Az eljárásnak másik nevezetessége az, hogy a kísérleti üzem kihagyásával termelő üzemben realizálták a laboratóriumi eredményeket. Ugyanezt a nagyvonalú megoldást alkalmazták a cisz-poliizoprén és cisz-polibutadién kaucsuk gyártásánál is.

A sort a *kőolajiparral* lehet folytatni, mint az eddig tárgyalt két iparág a petrolkémia éa a szintetikus kaucsukiparok nyersanyagbázisával. Igen fontos az a szerep, amelyet a szovjet kőolaj- és gázipar betölt a SzU és a szocialista országok energiaellátása terén.

Arra a hatalmas útra, amelyet az 50 év alatt a szovjet olajipar megtett, nemcsak a feldolgozott kőolaj kolosszális térfogatnövekedése, hanem a technológiai folyamatokban végbement gyökeres változás is jellemző. Orosz tudósok foglalkoztak legelőször a kőolaj szerkezetének feltárásával és fedezték fel ennek során a nafténeket. Orosz és szovjet tudósok nevéhez fűződik a kőolaj krakkolás elvi alapjainak tisztázása. Igaz, hogy nagyüzemi méretekben nem a Szovjetunióban valósították meg először ezt a technológiát. A benzinreformálás, illetve aromás gyártás legfontosabb technológiai alapjait is orosz, illetve szovjet kutatók rakták le. Először *Ipatieff* írta le a platina katalizátorok dehidrogénező hatását, majd *Zelinszky* dolgozta ki ennek tudományos alapjait.

A 30-as években az elsők között helyezték üzembe azt a pakura krakkoló berendezést, amely akkor a világszínvonalat jelentette. A legutóbbi időben a szovjet kőolajfeldolgozó ipar fejlődését a kapacitásegységek méretnövekedése, a feldolgozási folyamatok kombinálása, kénes kőolajpárlatok nagyvolumenű feldolgozása, s a másodlagos folyamatok tökéletesítése jellemzi. A kapacitás nagyságrend-változását az bizonyítja, hogy már három, egyenként 6 millió tonna/év kapacitású kőolajdesztilláló egység van üzemben. 1967-ben lép üzembe az első 3 millió tonna /év kapacitású kombinált feldolgozó üzem. 1965-ben a feldolgozott kőolajpárlatok 75%-a volt kéntartalmú, amelyből a Szovjetunióban kidolgozott korszerű eljárások segítségével sikerült — azt lehet mondani, hogy országos méretekben — 0,08% kéntartalmú Diesel-olajat előállítani. Ugyancsak megoldották a kenőolajok nagytömegű előállítását kénes olajokból.

A Szovjetunió *műanyagiparáról* szólva feltétlenül említést kell tenni arról a sokrétű elméleti munkáról, amelyet a szovjet tudósok a műanyagkémia terén kifejtettek. Nem rajtuk múlott, hogy

A fontosabb vegyipari termékek termelése a Szovjetunióban 1. táblázat

Termék	M. e.	1958	1960	1965	1970
Műtrágyák (egyezményes, egységben)	millió t	12,4	13,9	31,2	62—65
Szóda (kalcinált 95%-os)	millió t	1,7	1,9	1,9	4,3
Műanyagok és műgyanták	ezer t	237,5	312,7	801,5	2100—2300
Vegyiszálak	ezer t	166	211,2	407,3	780—830
Gépkocsi gumiabroncsok	millió db	14,4	17,2	26,4	38—40

a gyakorlatban megvalósított fejlesztés ezeknél az eredményekkel nem mindenben tartott lépést. A szilikonok kutatását és előállítását kell elsősorban megemlíteni, amelyet *Andrianov* munkásságának eredményeképpen Nyugat-Európával kb. egyidőben kezdtek el gyártani. Ebből a tudományos magból nőtt ki a szilícium-titán, szilícium-bór molekulákat tartalmazó szerves polimerek gyártástechnológiája, amelynek realizálásával Nyugat-Európa műanyagiparát is megelőzték. Ezzel kapcsolatban kell megemlékezni arról, hogy az ilyen és ehhez hasonló nagy hőálló és jó elektromos tulajdonságú műanyagok nagyon jelentős tényezői annak a sikernek, amelyet a Szovjetunió az űrhajózásban ért el. Közvetve vagy közvetlenül a szovjet műanyagipar ezen ága világszínvonalának sok szerepe van a szovjet tudomány olyan világraszóló sikerében, mint az első ember feljuttatása a világűrbe, a Hold-, és Vénuszrakéták.

Sajnos a Szovjetunió műanyag- és műszálipara volumenében és az egy főre eső termelésben nem éri el a nyugat-európai országokat. Ez azzal magyarázható, hogy a II. világháborút követő helyreállítási időszak nagy energia forrásokat követelt. Ebben az időszakban indult meg jelentősebb mértékben nyugaton a műanyag és vegyiszálipar. A Szovjetunió lemaradásának behozására óriási erőfeszítéseket tesz. Hadd említsem meg ennek illusztrálására, hogy a 14 et/év kapacitású poliamid selyem és kord „típus" üzemből egyszerre hatot építettek. Jelenleg épül egyenként 50 et/év kapacitású poliészter és poliakrilnitril szálüzemük. Ebben az évben közel egyszerre 6 db 24 ezer t/év kapacitású polietilén üzem lép termelésbe, mutatva a fejlesztés nagyvonalúságát.

A Szovjetunió *műtrágyaipara* mind a termelés volumenét, mind a kapacitás nagyságrendjét illetően, a második helyet foglalja el a világon. Ennek a megállapításnak értékét még fokozottabban emeli az a tény, hogy a Szovjetunió Magyarországgal lényegében egyidőben kezdte el a szintetikus ammóniagyártást.

A Szovjetunió vegyipara a Nagy Honvédő Háború idején hihetetlen károkat szenvedett. A vegyipar nagyrésze ugyanis a Szovjetunió nyugati területein helyezkedett el. Ezek kapacitásának nagy része a hadi események, valamint a német megszállók rombolása következtében megsemmisült. Így volt ez a Szovjetunió ammónia iparával is. 1945-ben mindössze 200 ezer tonna nitrogént termelt, tehát kb. a mi jelenlegi termelési szintünkön volt. Erről a szintről fejlődött fel hatalmas iramban a szovjet nitrogénipar, amely jelenleg három millió t nitrogént termel.

Meg kell emlékeznünk a Szovjetunió *gumiiparáról* is, ami teljes mértékben a szovjet hatalom idejében épült ki. A gumiiparból kiemelkedik a gumiabroncsgyártás, amelyre a nagyfokú gépesítés és a szintetikus kaucsukfelhasználás magas aránya a jellemző. Ez utóbbi területen a Szovjetunió együtt halad az USA-val és megelőz olyan fejlett iparral rendelkező országokat, mint Anglia. A nagyfokú mechanizálásra példaként a Magyarországon is jól ismert Pinyegin-rendszerű pneugyártó vonalat és felépítő gépet említjük meg, amelyet már több nyugat-európai gyár is megvett. A legutóbbi időből a radiálabroncsok kidolgozása és bevezetése érdemel említést a tehergépkocsi abroncsgyártásban, amely az élettartam 50—100%-os növekedését vonta maga után. Az említett technológiai fejlesztés mellett népgazdasági szempontból a szovjet gumiipar azáltal ért el kiemelkedő eredményt, hogy a szovjet hatalom éveiben hamarosan fel tudott fejlődni az önellátás mértékéig és a vegyipar érdeme, hogy ennek anyagi bázisát megteremtette.

Végül nem lenne teljes a megrajzolt kép, ha nem adnánk, ha csak vázlatosan is ismertetést a jelenlegi fejlődésről, amely az 1966—70. évek tervperiódusában bekövetkezik. Csak néhány jelzőszámot kívánok ismertetni: ebben a tervperiódusban a Szovjetunió vegyipara kétszereségre növeli termelését, eléri a 21 milliárd rubel értéket. Ennek érdekében évente 2—3 milliárd rubelt ruháznak be, amely másfélszer több, mint az előző 7 éves terv alatti beruházás. A tervidőszak célkitűzései között a műanyag, műszál, műkaucsuk és műtrágyaipar nagyarányú (kb. 3-szoros) fejlesztésén túlmenően helyet kap a lakosság ellátása. Ezért a mosószertermelés 6-szorosára, a háztartási vegyipar 2,5—3 szorosára való növelését tűzték ki célul. A fontosabb gyártmányok fejlesztését az 1. táblázat adatai szemléltetik.

KEDVES ELVTÁRSAK!

Előadásom második részében a magyar—szovjet vegyipari kapcsolatok fejlődését kívánom röviden áttekinteni. A magyar szovjet műszaki-tudományos és gazdasági együttműködést a teljes önzetlenség, az állandó segítőkészség és a kölcsönösség jellemzi. A Szovjetunió és annak hatalmas vegyipara mindig egyenrangú félnek ismerte el fejlődő vegyiparunkat a nagyságrendbeli különbség ellenére is és a magyar vegyipar tőle telhető mértékben mindent megtetett ennek a segítségnek viszonzására.

Alig van olyan vállalatunk, amelyik valamilyen formában ne kapcsolódott volna be a Szovjetunióval folytatott műszaki-tudományos együttműködésbe. A kölcsönösen lefolytatott tapasztalatcsere látogatások, a szovjet szakértők magyarországi működése, dokumentációk átvé-

tele igen nagyjelentőségű a magyar vegyipar fejlődése szempontjából. Szovjet kutatók és technológusok adtak műszaki segítséget az ötvenes évek közepén a gumiiparunk minőségjavításához és antibiotikum gyártásunk intenzifikálásához. Szovjet dokumentáció alapján valósult meg hazánkban a földgáz bontása szintézis gáz előállítása céljából, az ammónium-nitrát és karbamid, kaprolaktám, formaldehid nagyüzemi gyártása. A Szovjetunióból származó műszaki tervek alapján fejlődik immár két évtizede a hazai kőolajfeldolgozó ipar. A kéntartalmú kőolajok feldolgozása, az oldószeres kenőolajfinomítás kiemelkednek az átvett tapasztalatok nagy tömegéből.

Örömmel állapíthatjuk meg, hogy egyes területeken a magyar vegyiparnak is lehetősége nyílt tapasztalatok átadására és műszaki segítség nyújtására. A Szovjetunió az MNK-tól kapta meg a monoklórecetsav gyártásának műszaki dokumentációját, a klórmetilészter előállításának műszaki leírását. A Szovjetunióban is nagy jelentőséget tulajdonítanak az ammónia-szintézisnél használt rézlúgregenerálás tőlünk átvett technológiájának olyannyira, hogy ezt a technológiát néhány helyen nagyüzemileg is megvalósították. Szovjet tervfeladat alapján a SzU részére kaprolaktám üzem kiviteli terveit készítettük el.

A barátság és a kölcsönös megértés szellemében kötött együttműködés eredményeként évről-évre növekszik a két ország közötti árucsereforgalom. 1967-ben a két ország közötti árucsereforgalom meghaladja az 1 Mrd Rb-t, amelynek kb. 10%-át a vegyipari termékek forgalma teszi ki.

A magyar gazdasági élet vérkeringéséhez nélkülözhetetlen nyersanyagok, köztük vegyianyagok nagyrészét a SzU szállítja. A pirit 60%-a, a nyersfoszfát 90%-a, a kén 50%-a, a kőolaj 65%-a, a műgumi 50%-a, a káliműtrágya 67%-a a SzU-ból érkezik. A SzU 1970-re 88 fajta vegyi nyersanyag és termék szállítását vállalta el kereken 1,5 m tonna súlyban.

Magyarország az előbbiekben felsoroltak ellentételeként döntően gyógyszereket és finomvegyszereket, fotopapírt, mélyfúrótömlőt, lakkfestékipari termékeket szállít. Itt jegyzem meg azt, hogy a két ország között megkötött gyógyszerszállítási egyezményt úgy tartják nyilván, mint a világon a legnagyobb volumenű megállapodást gyógyszeripari szállításokra.

1967-re 50 millió rubel értékre emelkedik a Szovjetunióba szállított gyógyszer értéke.

Egyre növekszik a Szovjetunió közreműködése a fejlődő vegyiparunk beruházásaiban is. Vegyiparunk eddig legnagyobb létesítményét, a TVK nitrogénműtrágyagyárát a SzU-tól vásároltuk. A TVK beruházása és üzembehelyezése alkalmával a két fél szakembereinek mintaszerű együttműködése eredményezte, hogy az összes termelőegység az indítás első percétől kezdve megbízhatóan üzemel. A TVK már az első évben elérte a tervezett kapacitást és az év végére ammónia kapacitása a kétszeresére, 200 ezer t/év értékre nő.

A SzU-tól vásároltunk kénsavgyárat, berendezéseket a Borsodi Vegyikombinát bővítéséhez, foszfátfeltáró berendezéseket, benzinpirolízis és gázszétválasztó üzemet, formaldehid-, ftálsavanhidrid üzemet, a krakküzemet, atmoszférikus és vákuumdesztillációs üzemet, négy üzemből álló komplett kenőolajgyárat és még sok más berendezést.

Külön alá kell húzni, hogy a Szovjetunió az egyedi és komplett berendezésexportot sohasem tekintette csupán külkereskedelmi ügyletnek. Szomorú tapasztalataink vannak arról, mit jelent az, ha ilyen nagyértékű beruházásoknál az egyik fél külkereskedelmi ügyletként kezeli a berendezések szállítását. Nagy beruházások esetében nem a pönálék és a vállalt garanciák biztosítják a zökkenőmentességet, hanem az olyan jellegű, baráti és önzetlen segítség, amit a SzU részéről minden esetben a szerződésben rögzítetteken kívül tapasztaltunk.

A Szovjetunióból vásárolt üzemekről egyöntetűen elmondhatjuk, hogy mind megbízhatóan és jól üzemelnek, valamennyi teljesíti, sőt túlteljesíti a garanciális mutatókat. Mutatkozik még egy előny a szovjet üzemvásárlásokban, az ugyanis, hogy mivel a SzU is továbbfejleszti üzemeit, lehetőségünk nyílik jó időben hozzájutni az üzemek intenzifikálása eredményeihez. Örömünkre szolgál, hogy a SzU-tól jelentős vegyigyár rendeléseket kaptunk. Kereskedelmi egyezmény alapján 1970-ig 13 db lakkfesték üzemet szállítunk a Szovjetuniónak mintegy 20 millió Rbl értékben.

Végül megemlítem a magyar—szovjet gazdasági együttműködés három nagy egyezményét, amelyek igen nagyjelentőségűek mindkét ország népgazdaságának fejlődése szempontjából: A magyar—szovjet timföld-alumínium, a gyógyszer és a „Barátság" olajvezeték létesítésére vonatkozó egyezmények több évtizedre szolgáló programot jelentenek, sarkalatos pontjai a következő évek gazdasági fejlesztésének.

KEDVES ELVTÁRSAK!

A Nagy Októberi Szocialista Forradalom győzelme után Lenin mondotta: „Régebben az egész emberi értelem, annak egész géniusza csak azért alkotott, hogy egyeseknek juttassa a technika és a kultúra minden gazdagságát, s másokat megfosszon a műveltségtől és fejlődéstől. Ma viszont a technika minden csodája, a kultúra minden vívmánya össznépi vívmánnyá vált és mától fogva az emberi értelem és géniusz sohasem lesz az elnyomás eszköze, a kizsákmányolás eszköze."

Az elmúlt félévszázadban a szovjet tudomány és ipar valóban hatalmas erővé fejlődött. Ezt az erőt, ennek törekvéseit békés célkitűzések irányítják és ez ismételten bíztató távlatokat nyit további kezdeményezések számára. A szovjet és magyar tudósok és ipari szakemberek kétoldalú gyümölcsöző együttműködésének máris számos értékes példája bizonyítja ennek igazát.

A nagy évforduló előestéjén gratulálunk a szovjet vegyipar valamennyi dolgozójának és vezetőjének az elért eredményekhez és a kémia, kémiai technológia fejlesztése, a vegyipar építése és a népgazdaság kemizálása terén további sikereket kívánunk.

A műszaki színvonal állapothatározói

BENEDEK PÁL*

Bevezetés

Sok szó esik mostanában a műszaki színvonalról. A III. ötéves tervről szóló törvény is azt írja elő, hogy „minél szélesebb körben emelkedjék a műszaki színvonal, a termelés fejlesztése korszerűbb technikán alapuljon."

A műszaki színvonalnak, mint közgazdasági kategóriának, a definiálása elég nehéz dolog. Szokás beszélni egy termék műszaki színvonaláról, másrészt szokás beszélni valamely termelési folyamat műszaki színvonaláról, végül aztán szó lehet valamely iparág műszaki színvonaláról is. A pontos definíciókkal és az adekvát mérési módszerekkel a közgazdászok mindenesetre adósaink és egyelőre inkább jó műszaki érzékkel közelítünk e fogalmakhoz. Ha egy termék műszaki színvonaláról beszélünk, akkor e szóban forgó termék használati értékének oldaláról közelítjük meg műszaki színvonalát, ha egy termelési folyamat műszaki színvonaláról beszélünk, akkor e termelési folyamatban keletkező termék értékének oldaláról közelítjük meg a műszaki színvonalat. Ha valamely iparág müszaki szívonaláról van szó, akkor a megközelítés a gazdasági struktúra felől valósul meg.

A termelési folyamat műszaki színvonala

Foglalkozzunk először a *termelési folyamat műszaki színvonalának* kérdésével, mert ezzel kapcsolatban lehet leginkább ellenőrizni, hogy teljesül-e a tervtörvénynek az a követelése, hogy a termelés fejlesztése korszerűbb technikán alapuljon. Ez a követelés a legdurvább közelítésben egyértelmű azzal, hogy a korszerűbb technika alkalmazása következtében csökkenjen a termék gyártási önköltsége. Példaképpen az ammóniagyártást fogjuk szemügyre venni a II. és III. ötéves terv periódusában.

Az ammóniagyártásra vonatkozó adatokat az 1. táblázat tartalmazza. A táblázat első sora az ammóniagyártás mennyiségi növekedését mutatja. Az ammóniatermelés tíz év alatt kétszeresére növekedik, tehát ebben az iparban tág tere van a korszerűbb technika alkalmazásának. A táblázat utolsó sorából jól látni azt, hogy az iparági átlagban, miképpen csökken az ammóniagyártás önköltsége 1960 és 1970 között. A táblázatból az önköltségcsökkenés forrásait is elemezhetjük. A leglényegesebb forrás az, hogy a szilárd nyersanyagokról (lignit, koksz) áttérünk a földgáz nyersanyagra. Ez azért a leglényegesebb, mert a nyersanyagköltség az ammónia önköltségében 50% körüli tétel, márpedig a földgáz a szénféleségeknél jóval olcsóbb nyersanyag. Emellett a földgázra való áttérés technológiai változásokat is jelent. Ez nyilvánul meg a fajlagos energiafelhasználás csökkenésében. Különösen fontos, hogy az 1965—1970 közötti periódusban a földgáz bontásában az atmoszferikusról a nyomás alatti bontásra térnek át, ami kompressziós munka megtakarításával jár, s ez ismét csökkenti a villamosenergia fogyasztást. Az elektromos energia fontos önköltségtényező.

1. táblázat

A magyar nitrogénipar jellemző adatai a II. és III. ötéves terv időszakában

Mutató	Mértékegység	1960	1965	1970
Ammóniatermelés	et/év	82	210	560
Villamos energia fajlagos	kWh/tNH_3	2 116	1 741	1 315
Energia-felhasználás	Mcal tNH_3	24 318	18 149	12 608
Földgáz részaránya a nyersanyagból összesen	%	—	81	100
ebből: atmoszferikus bontás	%	—	81	48
nyomás alatti bontás	%	—	—	52
Szintéziskörök átlagkapacitása	tNH_3/nap	50	70	140
A legnagyobb szintéziskör kapacitása az országban	tNH_3/nap	60	100	420
Iparági átlagos önköltség	Ft/tNH_3	9 800	7 090	5 195

A harmadik sorból látható, hogy a villamosenergia fogyasztással egyidejűleg az összenergia fogyasztás is csökken, mégpedig kissé gyorsabban, mint a villamosenergiáé. Ez azzal kapcsolatos, hogy míg kiskapacitású szintéziskörök gőzfogyasztók, addig nagykapacitású körök energiagazdálkodását úgy alakítják ki, hogy az ammóniareaktorok egyszersmind gőzt is termelnek. Valóban a táblázat 8. és 9. sora mutatja az átlagos és a legnagyobb szintéziskör kapacitásának növekedését. Ennek aztán ismét hatása van az önköltségre, amelyben az installációs költségek amortizációja is szerepel. Márpedig a fajlagos — vagyis egy tonna ammóniára jutó — installációs költség erősen csökken a szintéziskör kapacitásának növekedésével.

A táblázat e néhány naturális mutatószámmal mutatja be az ammóniagyártás műszaki színvonalának fejlődését. Léteznek még más ilyen naturális mutatószámok is. Nincs ezek között egyetlen sem, amely önmagában mutatószáma lenne vagy lehetne egy termelési folyamat műszaki színvonalának. De ezek együttese mégis elég jellemző arra és ebből az együttesből kiindulva lehetne a műszaki színvonal mérését megkísérelni.

A termék műszaki színvonala

Sokkal kevesebb remény van arra, hogy *egy termék műszaki színvonalának* kvantitatív mérési módszerét kidolgozzuk. A probléma az, hogy egyrészt egy terméket sokféle célra lehet használni, másrészt ugyanarra a célra sok különféle terméket lehet használni. Így aztán gyakran ezt a témakört a minőség fogalomkörébe vonják. Maradjunk az egyszerűség kedvéért ennél a szűkebb témánál. Az nagyon világos, hogy olyan terméket, amelyet nemzetközi kereskedelmi szaknyelven selejtnek hívnak, nem szabad forgalomba hozni. De van egy másik oldala is a dolognak.

* Vegyipari Tröszt, Budapest

A vegyipar termékei nagyon differenciáltak. A használati értékek differenciálódása nagyon jellegzetes tendencia manapság. Negyedszázaddal ezelőtt pl. a szappan volt az egyetlen mosószer. Ma nagyon sokféle típus ismert és mást használunk mosogatásra, áztatásra, pamut mosásra, mást szintetikus szövetekre és így tovább. Ez azt jelenti, hogy a felhasználó technikai kultúrájának is megfelelőnek és differenciáltnak kell lennie ahhoz, hogy jól és olcsón tudja ezeket a szereket kézi vagy gépi mosásnál felhasználni. Ugyanígy áll a dolog a festékipar termékeivel. Egy negyedszázaddal ezelőtt még monopol helyzetben volt az olajfesték és a mázolás volt az uralkodó festékfelviteli mód. Ma sokszáz festéket hoznak forgalomba és néhány tucat festékfelviteli módot ismerünk. Mi következik ebből? Az, hogy ha egy festéket, amely nagyon gondosan arra van beállítva, hogy bútorgyárban szórópisztollyal vigyék fel konyhabútorra, arra használnak, hogy külső ablakrámát mázoljanak be vele ecset segítségével, akkor az előző esetben kitűnően beválik, az utóbbi esetben három hét alatt lepattogzik.

Egy vegyi terméknek nagyon sok tulajdonsága van. Amikor ezt a terméket egy bizonyos célra felhasználják, ezt azért lehet megtenni, mert rendelkezik egynéhány olyan tulajdonsággal is, amely a definitív felhasználás szempontjából mérvadó és nem rendelkezik olyan tulajdonsággal, amely ugyanezen felhasználás szempontjából kontraindikált. A definitiv felhasználás kritériumait — gyakran előforduló esetekben — a minőségi szabványok írják elő, de nem gyakran előforduló esetekhez is lehet minőségi szabványt rendelni, ha ez „jogilag" nem is rendezett szabvány. A lényeges az, hogy egy ilyen definitív felhasználás kritériumait megfogalmazó szabvány kevesebb előírást, adatot tartalmaz, mint amennyi a szóban forgó termék fizikai állapotát írja le. Ebből a „lazaságból" származik az, amiről az imént szó volt, hogy tudniillik egy terméket többféle célra lehet felhasználni, másrészt ugyanarra a célra többféle terméket is fel lehet használni. Mi lesz mármost a választás szempontja. Nyilván tisztán gazdaságossági, hiszen ha többféle terméket is fel lehet használni ugyanarra a célra, akkor ezek közül a legolcsóbbat fogják használni. Itt van a magyarázata az előbb említett differenciálódásnak. A kép tehát nagyon is dinamikus. Úgy látszik, hogy két tendenciát fel lehet ismerni ebben a dinamikus képben. Minél jobban csökken egy termék költségparamétere, annál nagyobb felhasználási területet hódít meg, s ilyenkor a termék gyártási volumene a tipikus (S-alakú) növekedési görbe szerint változik. Az így fellépő konkurrencia vagy más — pl. minőségi — konkurrencia egyes termékek gyártását feleslegessé teszi. Ezek gyártási volumene maximum elérése után csökkenő tendenciát mutat. Nagyon nehéz ezek után megfogalmazni, hogy mit is kell érteni egy vegyipari termék műszaki színvonalán.

Egy iparág műszaki színvonala

Könnyebb talán a helyzet akkor, ha egy termékhalmaz vagyis *egy iparág műszaki színvonaláról* van szó. Példaképpen tekintsük a festékipart. Ez az ipar mintegy 40 000 t terméket állított elő a harmadik ötéves terv kezdetén és kb. 60 000 tonnát fog termelni a végén. Sokszáz termékről van szó és az egyes termékek aránya is megváltozik az ötéves terv során és ezzel változik ennek az iparnak a belső struktúrája is. Ez a struktúraváltozás a piaci igények előbb említett változásával kapcsolatos. Mármost azt lehetne mondani, hogy egy iparág műszaki színvonalát az jellemzi, hogy belső struktúrája mennyire felel meg a piaci igények struktúrájának. Ugyanis, ha a piaci igényeket nem képes mennyiségi és minőségi szempontból egy ipari struktúra kielégíteni, akkor import útján fogják a fogyasztók igényeiket kielégíteni. Ugyanez történik akkor is, ha a szóban forgó ipar drágán termel, vagy rossz minőséget. Ezért mondhatjuk azt durva közelítésként, hogy egy sok száz terméket forgalmazó ipar műszaki színvonala akkor magas, ha a hazai szükségleteket képes kielégíteni. Nos a magyar festékipar struktúrája olyan, hogy a hazai szükségleteket képes kielégíteni, mert festék importunk 1—2000 t évenként, mondhatjuk tehát, hogy műszaki színvonala magas és a világszínvonal közelében jár. Ez az import volumen a harmadik ötéves tervben is megmarad, ami más szóval azt jelenti, hogy a festékipar a mozgó világszínvonallal együtt mozog, együtt fejlődik. Ennek a kis tétel importnak a megszüntetése nem cél, az autarchiát nem érdemes megteremteni, mert rendkívül nagy és költséges fejlesztési apparátust igényelne, aminek ráfordításait az importmegtakarítás nem fedezné.

Az előzőekben elhatároltunk egymástól három fogalmat, nevezetesen valamilyen vegyi termék műszaki színvonalát, valamilyen meghatározott tulajdonságú termék gyártási folyamatának műszaki színvonalát és egy vegyitermékhalmaz, vagyis a vegyipari ágazaton belüli szűkebb iparág műszaki színvonalát. Erre a csupán vázlatos elhatárolásra azért volt szükség, hogy a továbbiakban most már félreértés nélkül csak az egyik, a termelési folyamat műszaki színvonalának kérdéseivel foglalkozhassunk.

A költségparaméter csökkenésének törvénye

A költségparaméter csökkenésének törvénye *Korach Mórtól* származik [1], aki a szervetlen vegyipar kilenc alapvető fontosságú termékének (kénsav, szóda, klór, mész, kősó, sósav, ammónia, salétromsav, foszforsav) áralakulását vizsgálva kimutatta, hogy az ár exponenciálisan csökken az időben, mégpedig

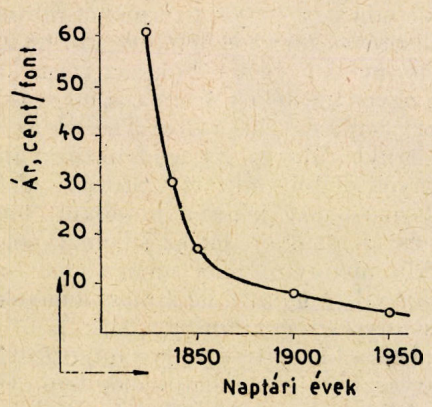
$$A(t) = a + be^{-ct}$$

ahol a az árfüggvény asszimptótája;

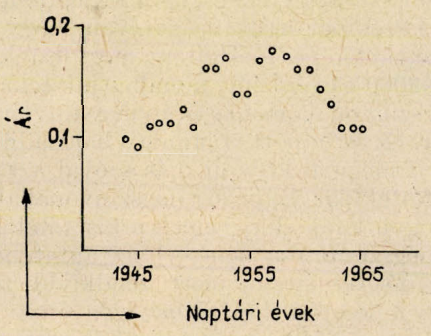
b és c a szóban forgó termékre jellemző állandó;

t az idő.

Kornai [2] hiberbolikus árfüggvényt vesz figyelembe. Az ár, illetőleg költségparaméter csökkenése természetes következménye a bővített újratermelésnek. Az újdonság *Korach* és *Kornai* munkájában az, hogy ezt az árcsökkenést matematikai alakban fejezik ki. Ez elméletileg azért lényeges, mert azt jelenti, hogy a költségparaméter csökkenésének törvényét megkezdték fenomenológikusan kezelni, gyakorlati szempontból pedig azért,



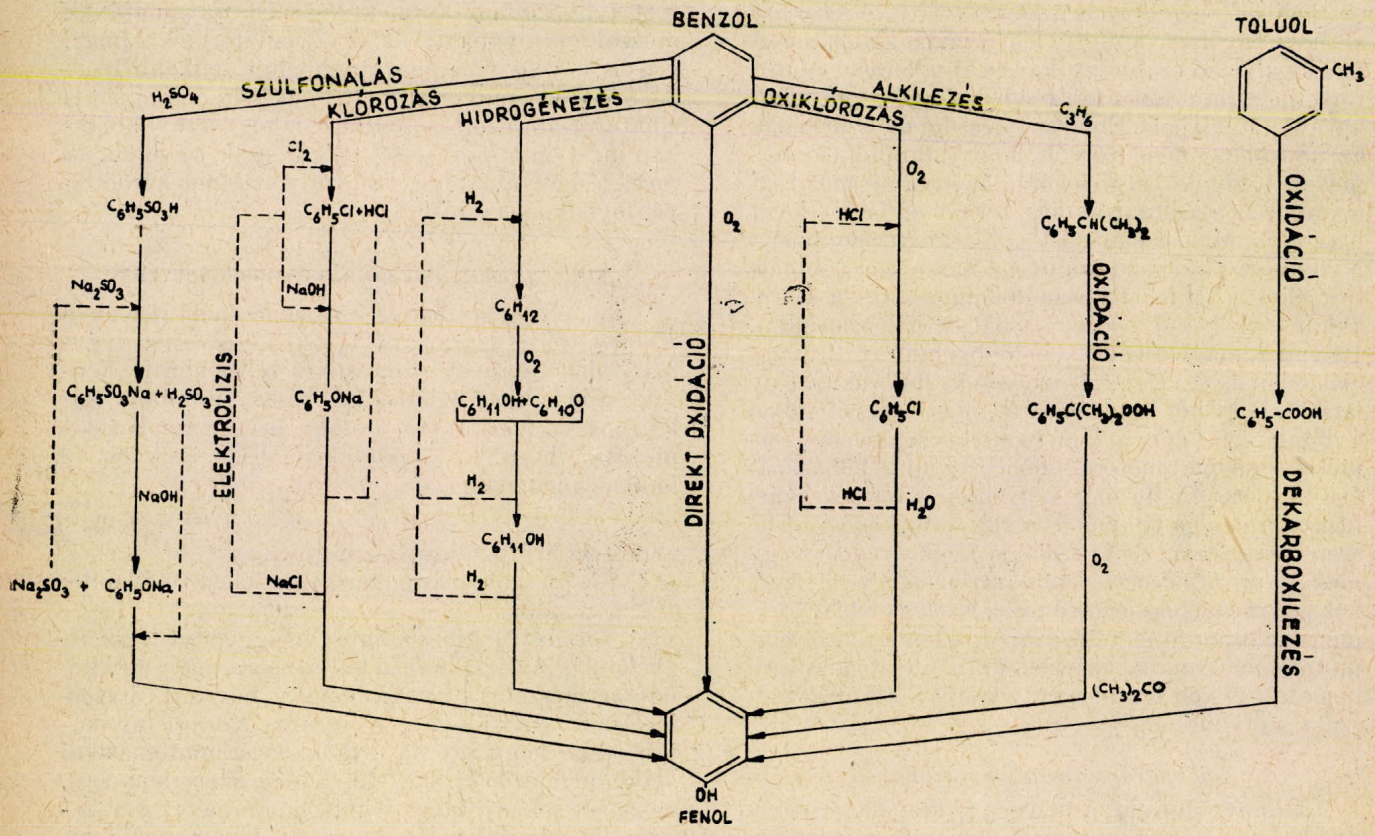
1. ábra. A szóda árfüggvénye



2. ábra. A fenol árfüggvénye

mert valami ilyen fenomenológikus törvény alapján lehetséges az árak előrebecslése.

Úgy tűnik, hogy a költségparaméter csökkenésének exponenciális törvénye nagyon jól leírja a tényeket hosszú perióduson át, amint az a *Korach*-tól származó 1. ábra a szódával kapcsolatban mutatja. Ez az ábra több, mint 100 esztendős időtartományt ölel fel. Ez azért különösképpen figyelemre méltó, mert ebben a 100 éves periódusban egy rendkívül radikális változás ment végbe a szódagyártásban, nevezetesen az áttérés az eredeti Leblanc-féle szódagyártásról a Solvay-féle szódagyártásra. Hasonlóképpen radikális technológiai változás ment végbe a kénsavgyártásban, és a sósavgyártásban is. Jól lehet figyelni az árcsökkenés tendenciáját organikus anyagoknál is. Az organikus alapanyagok esetében teljesen általános az a radikális változás, amely a petrolkémia megjelenésével kapcsolatban ment végbe, és amelynek eredményeképpen a szén, illetőleg kátrány nyersanyagbázisról kőolaj, illetőleg kőolajpárlatok bázisára térnek át. Példaképpen a fenol árfüggvényét mutatjuk be a 2. ábrán. A fenolgyártás különösképpen jellemző példája annak, hogy többféle eljárás követi egymást az időben, sőt párhuzamosan egymással is egzisztálnak eljárások. A 3. ábrán hét eljárás vázlatát adjuk meg, a 2. táblázat pedig ezeknek a szintetikus eljárásoknak az összehasonlítása nyersanyagok és melléktermékek szempontjából. A 3. táblázatban ezeket az eljárásokat kvalitatíve, előnyeik és hátrányaik szempontjából vetjük össze [3].



3. ábra. Különböző fenolgyártási eljárások

2. táblázat

Fenolgyártási eljárások összehasonlítása a nyersanyagok, a melléktermékek és az önköltségszerkezet szempontjából

Eljárás	Benzol-szulfonálás		Benzol-klórozás		Benzol-oxiklórozás		Kumol oxidáció		Benzol direkt-oxidációja	Benzol indirekt oxidációja		Ciklohexán oxidációja		Toluol-oxidációja	
Nyersanyagfajlagosok															
Benzol	0,9		0,95		1,0		0,95		1,6	0,82		—		—	
Kénsav	1,6		—		—		—		—	—		—		—	
Szóda	1,55		1,25		—		—		—	—		—		—	
Klór	—		0,85		—		—		—	—		—		—	
Sósav	—		—		0,17		—		—	—		—		—	
Propilén	—		—		—		0,5		—	—		—		—	
Ciklohexán	—		—		—		—		—	0,14		1,20		—	
Toluol	—		—		—		—		—	—		—		1,35	
Melléktermékek	Nátrium-szulfit Kén-dioxid		Diklór-benzol Difenil Difenil-oxid		Diklór-benzol Difenil		Aceton Acetofenon Metil-sztirol					Hidrogén			
	£/t	%	£/t	%	£/t	%	£/t	%		£/t	%	£/t	%	£/t	%
Nyersanyagok	72,5	75,0	73,5	84,7	25,0	43,9	35,3	55,5		24,8	48,2	36,0	54,5	30,4	51,0
Szolgáltatások	7,1	7,3	2,4	2,7	12,3	21,6	11,7	18,4				14,6	22,0	14,0	23,5
Munka és karbantartás	12,6	12,9	7,0	8,1	8,5	14,8	7,2	11,2		20,4	39,6	5,9	8,7	5,6	9,4
Leírás	4,7	4,8	3,9	4,5	11,3	19,7	9,5	14,9		6,3	12,2	9,8	14,8	9,5	16,0
Összesen	96,9	100,0	86,8	100,0	57,1	100,0	63,7	100,0		51,5	100,0	66,3	100,0	59,5	100,0
Tőketerhek	15,2	15,7	8,5	9,8	—	—	18,0	28,2		—	—	4,5	6,8	—	—
Termelési költség	81,7	84,3	78,3	90,2	57,1	100,0	45,7	71,8		51,5	100,0	61,8	93,2	59,5	100,0

Kalkulációs adatok: benzol £ 25/t; propilén £ 15/t; ciklohexén £ 30/t; toluol £ 19/t

3. táblázat

Fenolgyártási eljárások kvalitatív technológiai összehasonlítása

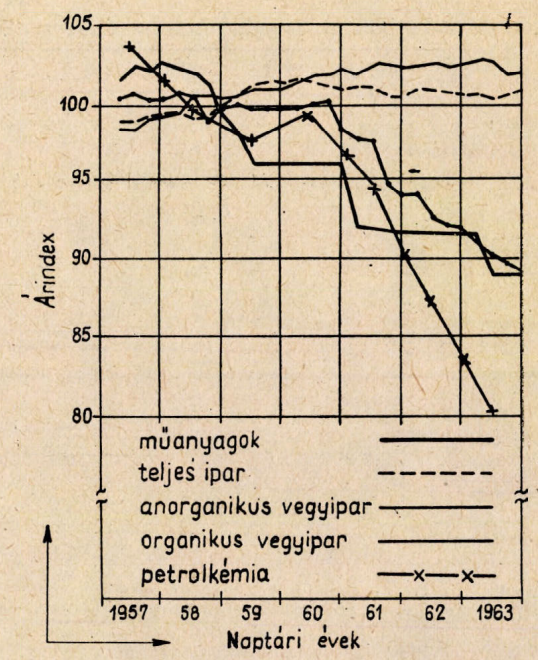
Eljárás	Előnyei	Hátrányai	Megjegyzések	Beruházási adatok	
				kapacitás, t/év	fajlagos, £/t
Szulfonálás	Jól ismert eljárás, alacsony beruházási költség, nátrium-szulfit vagy nátrium-szulfát melléktermék	Nagy kénsav és szóda felhasználás, nagy fűtőenergiafogyasztás a melléktermékek feldolgozásánál, szakaszos-üzemű kivitel		30 000	52
Benzol-klórozás	Könnyen szeparálható és értékesíthető melléktermékek	Korrózió	A klór körforgalom megvalósítása lokális elektrolízis üzemet igényel	30 000	92
Benzol-oxiklórozása	Csak egy nyersanyagot igényel	Magas beruházási költség, nagy energiaigény, korrózió	Csak nagy méretben gazdaságos	30 000	96
Kumol oxidáció	Viszonylag egyszerű berendezés, olcsó nyersanyagok, könnyen értékesíthető melléktermékek	A kumol előállítása külön alkiláló üzemet igényel	A legelterjedtebb eljárás	20 000 30 000 60 000	64 49 31
Direkt oxidáció	A benzolon kívül más nyersanyagot nem igényel	Nagy benzolfogyasztás magas üzemi hőmérséklet, sok melléktermék (40% difenil)			
Ciklohexán-oxidáció	Nagyon kis beruházási költség, jó kihasználás, felhasználható hidrogén melléktermék	Viszonylag drága nyersanyag		40 000	19
Toluol-oxidáció	Olcsó nyersanyag, nincs melléktermék, viszonylag kis beruházási költség		A közbülső termék benzoesav	20 000	44

Az árcsökkenés általános menetét tehát nem csupán az okozza, hogy egy adott gyártási eljáráson belül akad javítanivaló és e javítások eredményeképpen csökken az önköltség és azt követően az ár, hanem itt egy mélyebb összefüggésről van szó, amely a vegyipar szerkezetével a vegyiparban felhasznált anyagáramokkal van kapcsolatban.

A fenolra vonatkozó áradatok nem ölelnek át olyan hosszú időtartományt, mint a szervetlen alapanyagokéra vonatkozóak. Az árcsökkenés mindazonáltal itt is megfigyelhető, legfeljebb arról van szó, hogy az exponenciális lecsengés nem olyan kifejezett, mint az előző esetekben. A Korach-féle fenomenologikus törvényt ugyanis nagyon sok adat felhasználásával állapították meg és a kiegyenlítő számítás lehetővé tette a konjunktúra és piac pillanatnyi hatásából származó ingadozások kiszűrését. Az ilyen kiegyenlítés kevés adat esetén, tehát rövid időtartamra nehezebben vihető keresztül.

A 4. ábrán az Egyesült Államok belső árrendszeréből származó adatokból képzett árindexeket figyelhetjük meg 10 éves periódusra [4]. Itt jellegzetes termékcsoportokra képzett árindexek szerepelnek és láthatjuk, hogy míg a vizsgált 10 éves periódusban az ipari árak nagyjából változatlanok, a vegyitermékek ára változást mutat. Az anorganikus termékek árindexe némi emelkedést, az organikus anyagoké pedig csökkenést mutat. Az organikus anyagok közül is különösen erősen csökken a petrolkémiai alapanyagok árindexe. Ebből a megfigyelésből arra a következtetésre lehet jutni, hogy a Korach-féle fenomenologikus törvényben szereplő konstansok, amelyek egy-egy termékre jellemző egyedi állandók, normálás után nagyjából hasonló értékűek lehetnek egy-egy termékcsoporton belül.

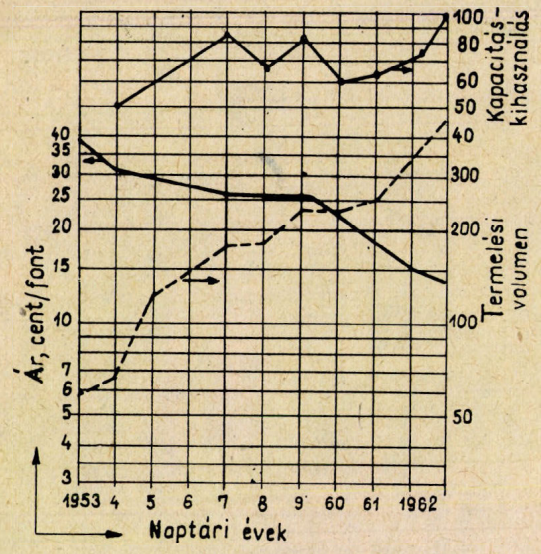
Az anorganikus termékek árindexének emelkedése azzal magyarázható, hogy az anorganikus termékek nyersanyagai a bányászatból származnak és úgy tűnik, hogy a bányatermékek árára vonatkozóan árcsökkenési tendencia nem érvényes, ami azzal kapcsolatos, hogy a bányászat költségei növekednek, mert a könnyen kitermelhető telepeket már előzőleg kitermelték és ezért a bányászat egyre nehezebbé válik. Ezt nagyon jól meg lehet figyelni a hazai bauxit-alumíniumiparban is, ahol a bauxitbányászat költségei emelkednek és a kibányászott bauxit minősége a timföldgyártás szempontjából némiképp romlik. A timföldgyártásban és az alumíniumkohászatban folyamatosan felismerhető technológiai fejlődés árcsökkentő hatását így a nyersanyag bauxit áremelkedése némiképpen rontja. Ezt a témakört éppen a Korach-törvény szempontjából szépen vizsgálta és elemezte *Pünkösti* [5]. „Egyetlen eset kivételével eddig a bauxitár, illetve önköltségéről mindig azt kellett megállapítani, hogy nem érvényes rá a Korach-törvény. Feltehető, hogy az árak exponenciális csökkenésében és egy adott határértékhez való közeledésében a társadalmi munkaráfordítás csökkenésére vonatkozó törvény van matematikai alakban megfogalmazva. Ezért inkább úgy kell értelmezni az eddig ismertetett eseteket, hogy azoknál a Korach-törvény hatását több sajátságos tényező elfedi. Gazdasági törvényekkel ez más esetekben is előfordul. Vagyis itthon a bauxit minőségének romlását és a kitermelés mélységének fokozódását az iparágban alkalmazott technika fejlődése nem tudja ellensúlyozni, illetve túlszárnyalni, míg pl. egy vegyipari, vagy más iparági technológiánál a berendezések, a gyártási eljárás, az alkalmazott anyagok (nyers- és segédanyagok) megválaszthatók, „kézben tarthatók", addig a bányászatnál ez csak korlátozottan valósítható meg. Mert itt jelentkezik egy emberi tevékenységtől független tényező: a geológiai adottság, a geológiai viszony. És ebben az esetben a geológiai viszony alatt nem csupán a bányászás mélységét, körülményeit kell értenünk, hanem a kérdéses érc minőségét is, hisz a használati értéknek ez a meghatározója. Megfogalmazhatjuk ezt úgy is, hogy a technológiai fejlődés törvénye annál jobban érvényesül, minél nagyobb a vizsgált folyamat esetében a társadalmi munkaráfordítás és minél kisebb a technika általános fejlődésétől független természeti adottság."



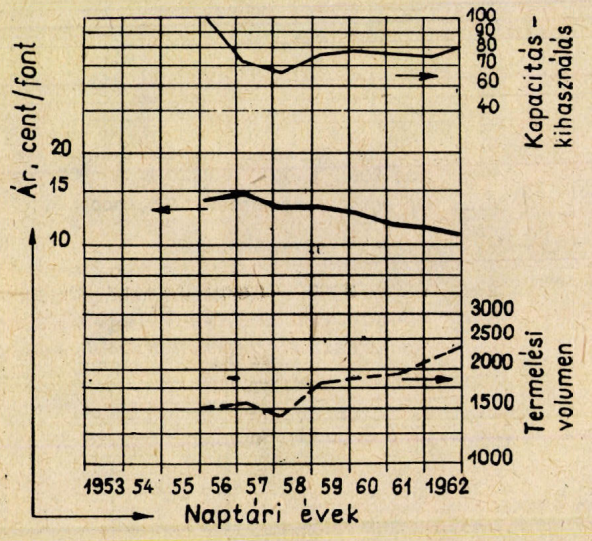
4. ábra. Ipari és vegyipari árindexek

A geológiai viszonyoktól való függetlenedési tendencia nyilvánul meg a petrolkémia kialakulásában és a petrolkémiai árindexek gyors csökkenése azzal kapcsolatos, hogy a petrolkémiában előállított anyagok alapvető fontosságúak az egész vegyipar fejlődése szempontjából, ezek az anyagok a vegyipari termékek családfájában a fa törzsét képviselik.

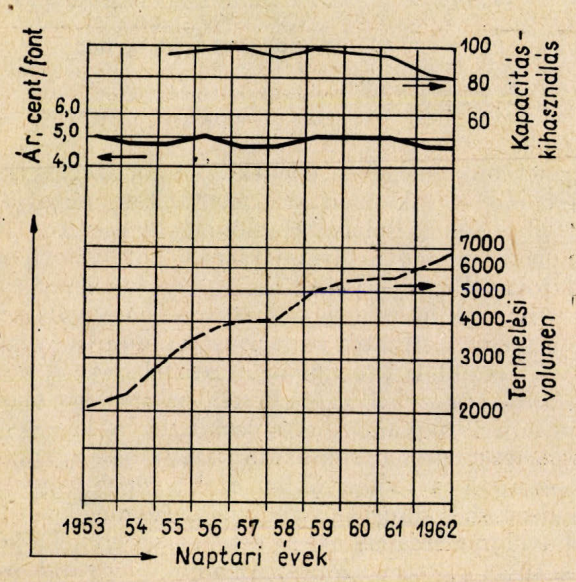
A petrolkémiai anyagok termelési volumene tehát meghatározza a vegyipar petrolkémiai anyagokból kiinduló teljes struktúrájának termelési volumenét, amiből az következik, hogy a petrolkémiai anyagokban a gyártási kapacitásoknak az egész struktúra által igényelt kapacitások előtt kell járniuk, hogy ne keletkezhessenek szűk keresztmetszetek, másfelől a petrolkémiai anyagok árai a belőlük kiinduló termékek áraira is hatással vannak, tehát ezekben a termékekben az olcsó árak el-



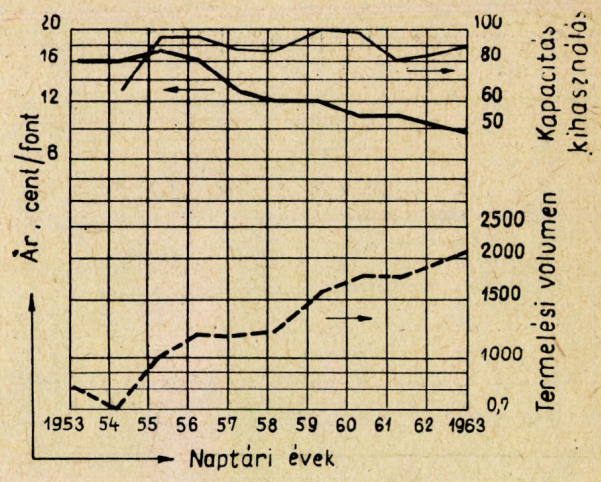
5. ábra. Akril-nitril



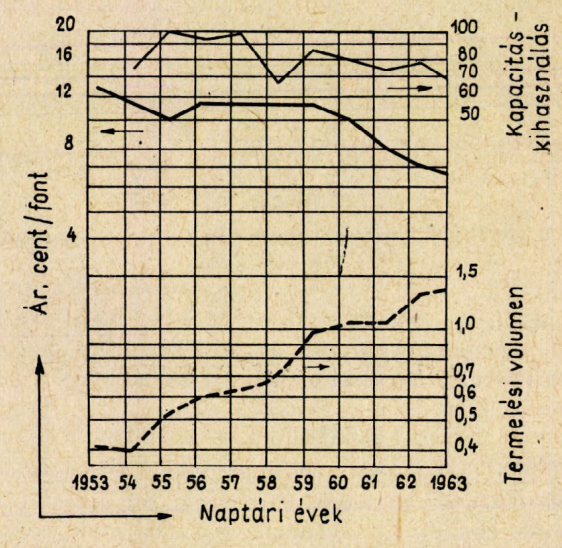
6. ábra. Butadién



7. ábra. Etilén



8. ábra. Sztirol

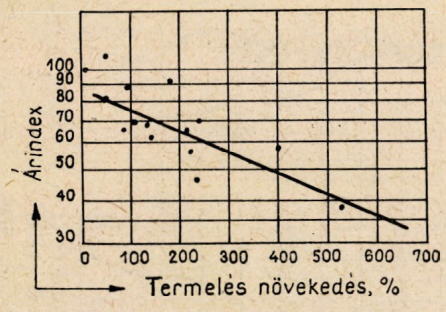


9. ábra. Vinil-klorid

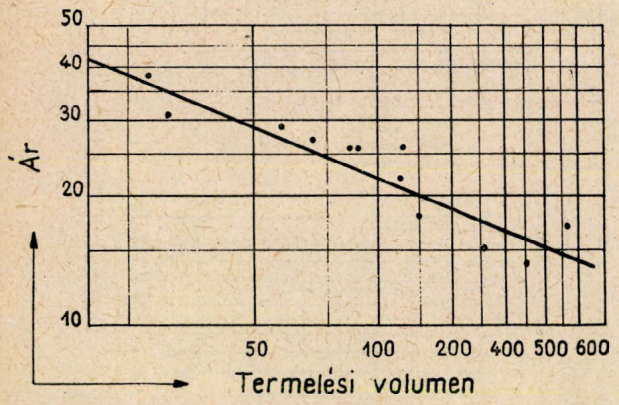
érése eminens érdeke az egész vegyiparnak. Ebből következik az, hogy petrolkémiai anyagok gyártási kapacitásában feleslegek mutatkoznak.

Az 5., 6., 7., 8. és 9. ábrán az akril-nitril, a butadién, az etilén, a sztirol és a vinil-klorid gyártási kapacitását, árát és kapacitáskihasználási százalékát tüntettük fel, az Egyesült Államok statisztikai adatai alapján [4].

Ezekből a tipikus petrolkémiai alapanyagokból annak ellenére jelentős kihasználatlan gyártási kapacitások vannak, hogy a termelés rohamosan emelkedik a vizsgált 10 éves periódusban és azt lehet mondani, hogy az emelkedés durván exponenciális. Ugyanakkor megfigyelhető az árak csökkenése is az ábrákból. Az itt szereplő öt és további tizenegy petrolkémiai anyag statisztikai adatainak felhasználásával kimutatták [4], hogy az árcsökkenés nincs kapcsolatban a felesleges kapacitásokkal, ezzel szemben korreláció van az ár és a termelési volumen között. Ezt az összefüggést mutatja a 10. ábra, amelyből például az olvasható le, hogy a termelési kapacitás növekedése 200%-kal, az eredeti ár 65%-ra való csökkenését eredményezi. Az akril-nitril esetében külön is feltüntetjük az ár és a



10. ábra. Termelésnövekedés és árindex



11. ábra. Az akril-nitril ára és termelési volumene közötti korreláció

termelési volumen összefüggését a 11. ábrán. Az ár és a termelési volumen összefüggése figyelemreméltó és még további elemzésre szorul.

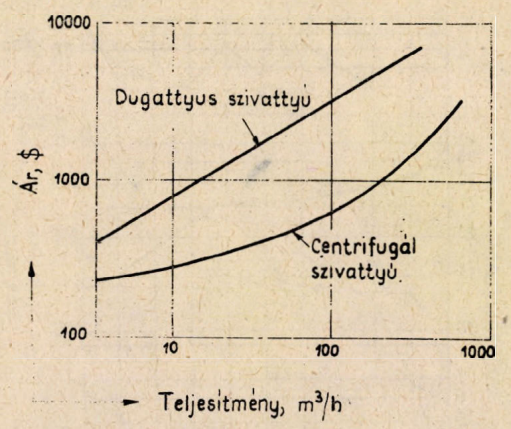
Miért csökkennek az árak?

A költségparaméter csökkenésének fenomenológikus törvénye sok részfolyamat együttes eredménye. Ez abból következik, hogy bármely vegyitermék önköltségében additív tagok játszanak szerepet és ezek az additív tagok egymástól függetlenül is változhatnak. Az önköltség spektruma némiképp változik ugyan, azonban a legtöbb vegyitermék esetén az önköltségspektrumban nagy szerepet játszik a termék gyártásához felhasznált anyagok ára, valamint a gyártáshoz használt munkaeszközök amortizációja. Az amortizáció a beruházási költségekkel kapcsolatos és először ennek vizsgálatával foglalkozunk.

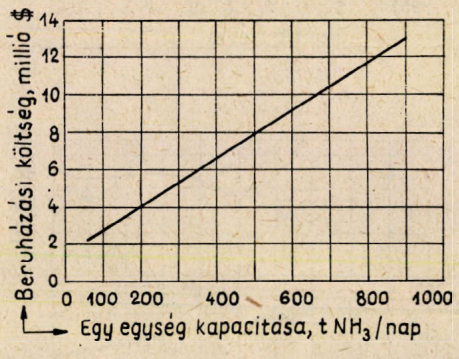
A beruházási költségek kapacitás-függvénye

Bármilyen vegyitermék gyártásáról is van szó, a gyártáshoz szükséges gépi berendezések tulajdonképpen egy meghatározott választékból származnak [6]. Felhasználunk szivattyúkat, kompresszorokat, tornyokat, tartályokat és így tovább. Ezek száma nem túlságosan nagy. Valamennyi ilyen gép vagy készülék ára jellegzetesen kapacitástól függő. A következő 12. ábrán pl. a szivattyúk árának kapacitásfüggését mutatjuk be.

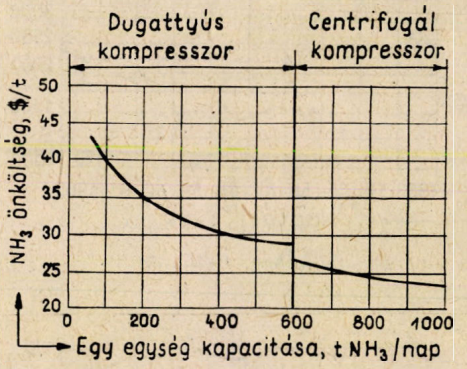
Ebből az következik, hogy egy komplett gyártási folyamat a technológiai séma megváltozása, receptúra, a technológiai változók nagyságának állandóantartása mellett is beruházási szempontból kapacitástól függő és ennek következtében a



12. ábra. Dugattyús kompresszor árának kapacitás-függvénye



13. ábra. Földgázbázisú ammóniagyár beruházási költségeinek kapacitás-függvénye



14. ábra. A dugattyús kompresszor és a centrifugálkompresszor konkurrenciája az ammóniagyártásban

termék önköltségében jelentkező amortizációs hozzájárulás is a kapacitástól függő. Ezt mutatja a 13. ábra földgázbázisú ammóniagyár esetére. (Kilencven fontos gyártási eljárásra közöl ilyen típusú adatokat *Vietorisz* [7].)

Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy valamely gép megvalósítható kapacitástartománya véges, de ugyanannak a technológiai részfeladatnak megvalósítására szolgáló gépi berendezésnek egy másik típusára is ugyanez érvényes. Ezek a lehetséges kapacitástartományok azután átlapolják egymást. Az átlapolt tartományokban ezek a gépek, vagy berendezések konkurrálnak egymással és meg lehet találni a kapacitásnak azt az értékét, amelynél a kétféle típus költsége azonos. Az ammóniagyárak esetében ez a konkurrencia jellegzetesen nyilvánult

4. táblázat

A kapacitás-kihasználatlanság hatása az ammónia önköltség-szerkezetére

a) 600 t NH_3/nap névleges kapacitású ammónia termelő vonal, egyetlen gőzmeghajtású centrifugálkompresszorral. Beruházási költség: 11 800 000 $

Költségtényezők	Egységár	A névleges kapacitás kihasználása					
		100%		70%		40%	
		naturális mutató	hozzájárulás az önköltséghez	naturális mutató	hozzájárulás az önköltséghez	naturális mutató	hozzájárulás az önköltséghez
Benzin:							
technológiai célra	20 $/t	0,535	10,70	0,535	10,70	0,535	10,70
kalorikus célra	20 $/t	0,291	5,82	0,386	7,72	0,710	14,20
Hűtővíz	0,0075 $/$m_3$	230	1,73	247	1,86	402	3,02
Villamos energia	0,0125 $/kWh	30	0,38	38	0,48	60	0,75
Lágyvíz	0,20 $/$m_3$	2,25	0,45	2,37	0,48	2,47	0,50
Vegyszerek és katalizátorok			0,75		0,75		0,75
Változó költségek összesen			19,83		21,99		29,92
Munkaerő (6 fő műszakonként)	1,75 $/h		0,42		0,60		1,05
Fenntartás	3%		1,77		2,53		4,43
Tőketerhek	13,5%		7,97		11,39		19,95
Egy tonna ammónia önköltsége			29,99		36,51		55,35

b) 600 t NH_3/nap névleges kapacitású ammónia termelő vonal, két párhuzamos gőzmeghajtású dugattyús kompresszorral. Beruházási költség 12 250 000 $

Benzin:							
technológiai célra	20 $/t	0,535	10,70	0,535	10,70	0,535	10,70
kalorikus célra	20 $/t	0,280	5,60	0,328	6,56	0,402	8,04
Hűtővíz	0,0075 $/$m^3$	210	1,57	216	1,62	290	2,17
Villamos energia	0,0125 $/kWh	62	0,77	80	1,00	105	1,31
Lágyvíz	0,20 $/$m^3$	2,2	0,44	2,3	0,46	2,36	0,47
Vegyszerek és katalizátorok			0,75		0,75		0,75
Változó költségek összesen			19,83		21,09		23,44
Munkaerő (6 fő műszakonként)	1,75 $/h		0,42		0,60		1,05
Fenntartás	3%		1,84		2,63		4,60
Tőketerhek	13,5%		8,27		11,80		20,65
Egy tonna ammónia önköltsége			30,36		36,12		49,74

meg a dugattyús kompresszorok és a centrifugálkompresszorok között.

Úgy tűnik, hogy az a kapacitáshatár, amely a dugattyús kompresszorok és a centrifugálkompresszorok alkalmazási területét elválasztja egymástól, kb. a napi 600 t ammóniagyártási kapacitásnak felel meg. Ezt mutatja mindjárt az ammónia önköltségében kifejezve a 14. ábra és szemlélteti a 4. táblázat is, amely az önköltség teljes szerkezetét megadja mindkét esetben [8].

Nehéz az ilyen típusú hatásokat csupán a beruházási költségre gyakorolt hatásukban figyelembe venni, mert hiszen az egyik típusú gépről a másik típusú gépre való áttérés más természetű változást is hoz, nevezetesen a gyártási önköltség változó tényezőire is befolyással van. A most tárgyalt kompresszoros példa esetében pl. arról van szó, hogy a centrifugál kompresszorok alkalmazása esetén a fajlagos villamos energia felhasználás jelentősen alacsonyabb, mint a gőzhajtású dugattyús kompresszorok esetén, ami kitűnik az idézett táblázatból is. Mindazonáltal világos, hogy egyetlen gyártási vonal kapacitásának növekedése önmagában önköltségcsökkentő hatást eredményez.

Teljesen kézenfekvő az ellenkező irányú hatás, nevezetesen az, hogy a nominális kapacitás alatt járó üzemekben az önköltség növekedik. Ez is kiolvasható a 4. táblázat adataiból. Ebben rejlik a magyarázata annak az előzőekben már ismertetett ténynek, hogy a petrolkémiai termékek gyártási volumene az idők folyamán úgy emelkedik, hogy közben mindig vannak, azaz újraszületnek kihasználatlan gyártási volumenek. Mert igaz ugyan, hogy egy új üzemben a kihasználatlan kapacitás miatt a gyártási önköltség magasabb, mint a potenciálisan (vagyis teljes gyártási kapacitás mellett) lehetséges, de ez az önköltség még mindig konkurrenciaképes egy régebbi teljes — de kisebb gyártási kapacitással működő üzem önköltségével és az idők folyamán — a teljes gyártásra való felfutás során folyamatosan csökkenni fog [9].

A technológia javulása

Figyelembe kell venni azt, hogy a technológiai fejlődés nem csupán a gyártási vonalak kapacitásnövekedésében nyilvánul meg, hanem ezzel párhuzamosan a technológia javulásában is. A technológia javulása egyrészt a technológiai vál-

tozók javulásában, másrészt a technológiai séma változásában nyilvánul meg.

A technológiai változók javulása egyébként azonos technológiai séma mellett, megfigyelhető az 5. táblázatban, amely ammóniaszintézisgáz előállító technológiai vonalban a technológiai nyomás emelkedésének függvényében a felhasznált katalizátor költségeinek alakulását mutatja [10]. Az itt megfigyelhető költségcsökkenés fizikai-kémiai szempontból teljesen érthető.

5. táblázat

A technológiai nyomás növekedésének hatása a felhasznált katalizátor mennyiségére a szintézisgáz-gyártásban

Nyomás, att	0	1	5	10
Katalizátorok költsége*, $	1766	1037	930	912

* *Megjegyzés:* A katalizátorok minősége és egységára változatlan

Míg az előző táblázat adatai változatlan technológiai sémára és változatlan minőségű katalizátorra vonatkoztak, a 6. táblázat adatai változatlan technológiai séma és nyomás mellett azt a hatást mutatják, amelyet a katalizátor minőségének javításával lehetett elérni [10].

Ilyen, és hasonló példát még számosat lehetne felsorolni, ezek közül napjainkban legfontosabbnak tűnik azonban az, hogy változatlan technológiai körülmények között a technológiai paramété-

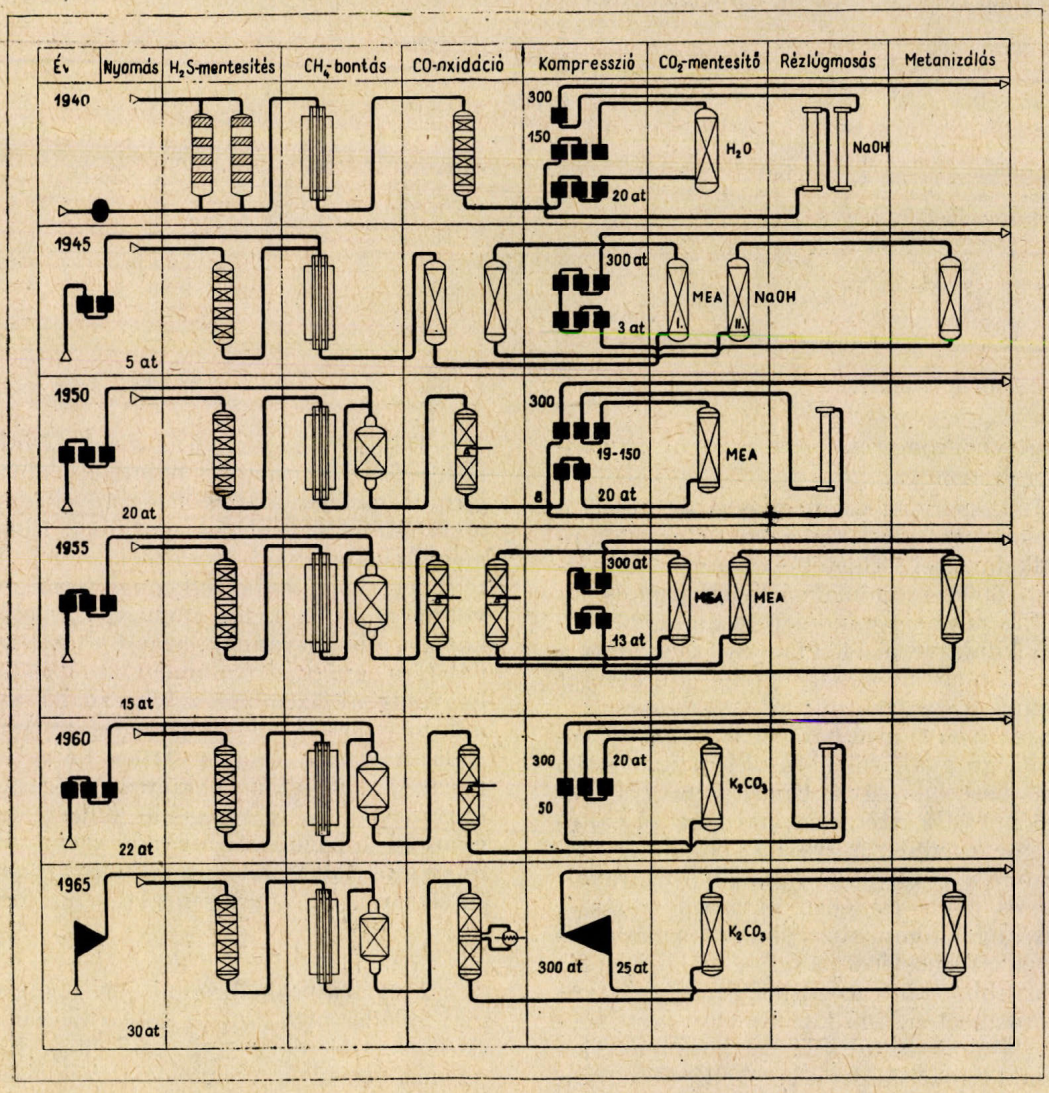
6. táblázat

A katalizátor minőségjavulásának hatása a szintézisgáz-gyártásban

Termelő vonal	*A*	*B*	*C*
Eredeti kapacitás	300	300	300
Aktuális kapacitás	800	400	390

Megjegyzés:

A *B* és *C* termelő vonal esetén csak a kompresszorkapacitás bővítésére és egyes hőcserélők cseréjére volt szükség. Az *A* termelő vonal esetén a CO_2 mosó rendszer jelentős bővítése is szükségessé vált. Az ilyenféle kisebb-nagyobb rekonstrukciók alapja az, hogy egy termelő vonal műveleti egységei a tervezési ráhagyások miatt nem egyenkeresztmetszetűek. Az említett példák mindegyikében a primer bontó okozta a szűk keresztmetszetet, ennek feloldása vált lehetségessé aktívabb katalizátorok segítségével. Egyszerű optimalizációs technikával eldönthető, hogy adott esetben a szűk keresztmetszetek lépcsőzetes megszüntetésében melyik lépcsőig gazdaságos elmenni.



15. ábra. Az ammónia szintézisgáz gyártás technológiai sémáinak fejlődése 1940—1965.

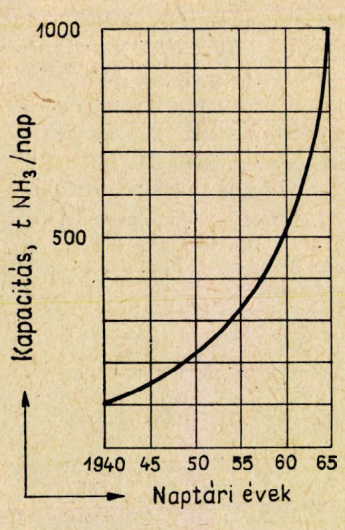
rek optimális beállításával is lehet effektusokat elérni. Erre a célra: az optimalizálásra az utóbbi időben elektronikus számítógépeket használnak.

A technológiai javítások körében megfigyelhető második tendencia a technológiai séma megváltozásában mutatkozik meg. A következő 15. ábrasorozat az ammónia szintézisgáz előállításában alkalmazott tipikus technológiai sémák fejlődését mutatja be 1940 és 1965 között [11]. E helyen nem célunk a technológiai sémák elemzése mindazonáltal a bemutatott folyamatábra sorozathoz annyit fűzhetünk hozzá, hogy hasonló sorokat bárki a saját tetszése és egyéni ízlése szerint felállíthat. Lényeges azonban, hogy az uralkodó tendencia felismerhető, nevezetesen a bontási nyomás növekedése és a gáztisztítási eljárások fejlődése. Figyelemre méltónak kell tartani a CO konverzió új típusú katalizátorainak bevezetését, amely lehetővé tette, hogy ezt a kémiai reakciót a szokásosnál 200°C-szal alacsonyabb hőmérsékleten hajtsák végre. Ez két szempontból lényeges. Egyrészt megváltoztatta a technológiai sémát, amelyben uralkodó szerephez juttatta a metanizációt, másrészt exoterm egyensúlyra vezető reakcióról lévén szó, az egyensúlyi konverzió a hőmérséklet csökkenésével kedvező irányban tolódott el és csökkentette a földgáz veszteségét. Úgy tűnik előrepillantva, hogy valamiféle hasonló jelenségnek kell majd bekövetkeznie az ammóniaszintézisben is. Az ammóniaszintézis is exoterm, egyensúlyra vezető reakció, nagy érdek fűződik tehát ahhoz, hogy ennek a szintézisnek üzemi hőmérsékletét 150—200°C-szal a jelenleg szokásos alá szorítsák le. Ez azzal az eredménnyel járna, hogy az ammóniaszintézisben alkalmazott nagy nyomást is csökkenteni lehetne. Míg tehát a szintézisgáz gyártása során az általános tendencia az üzemi nyomás emelkedése volt az elmúlt 25 esztendőben, a jövőben azt lehetne várni, hogy az ammóniaszintézis üzemi nyomása fog csökkenni és előbb vagy utóbb kialakul egy olyan, földgáztól ammóniaszintézisig vezető technológiai séma, amelyet az jellemez, hogy végig kb. állandó nyomáson folyik és ezzel kiküszöbölik azokat a nyomás lépcsőket, amelyek jelenleg ezt a folyamatot jellemzik.

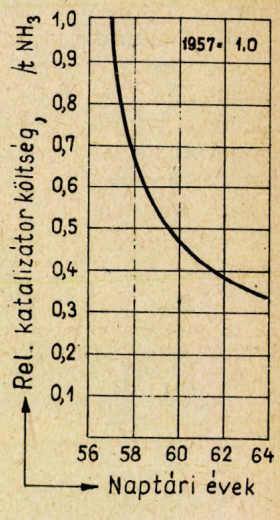
A naturális mutatószámok függése a kapacitástól

Az eddig ismertetettek természetesen nem voltak hatás nélkül az ammóniagyártás önköltségére és az permanensen csökkent. A 16. ábra megmutatja, hogy hogyan változott a szintéziskör kapacitása 1945 és 1965 között. Az ábrán azt tüntettük fel, hogy az abszcisszán megadott naptári évben mekkora volt az épített legnagyobb kapacitású üzem. A következő három ábrán pedig az 1 tonna ammóniára számított katalizátor költség, villamos energia felhasználás és munkaóra ráfordítás időfüggvényét tűntettük fel. Ezek a függvények monoton csökkenő irányzatot mutatnak.

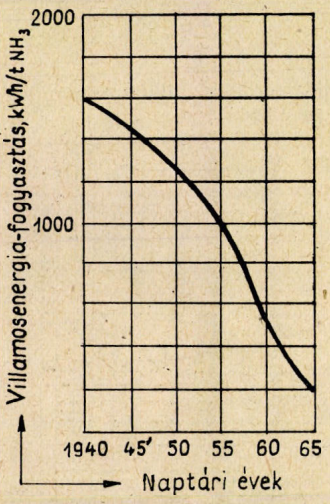
Azt figyelhetjük meg tehát, hogy a leglényegesebb önköltségösszetevők az idők folyamán permanensen csökkennek, ugyanakkor, amikor a szintéziskörök kapacitása növekszik. Ezért meg lehetne kísérelni, az időt, mint változót kiküszöbölve, összefüggést keresni a szintéziskör kapacitása, és az önköltségtényezők között. Valóban ezt mutatja a



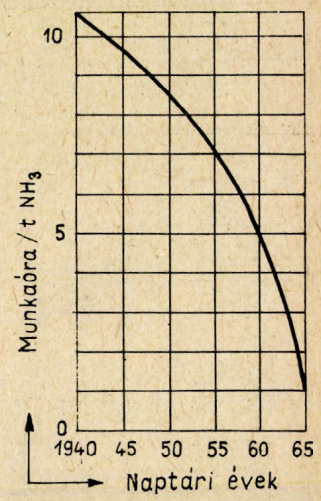
16. ábra. Az ammóniagyártás legnagyobb kapacitású üzemei



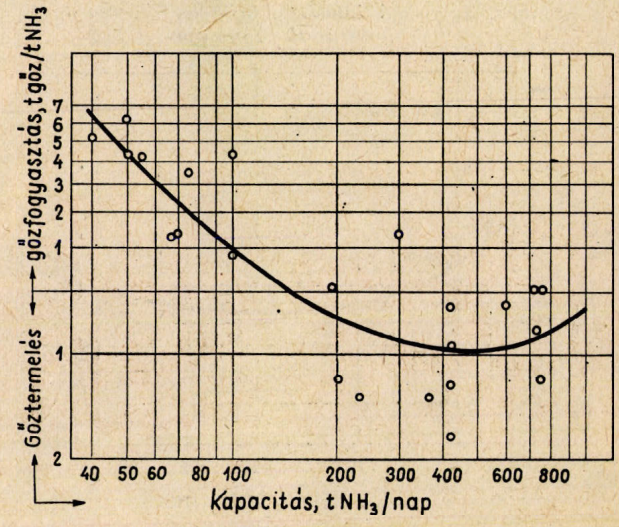
17. ábra. A fajlagos katalizátorköltség időbeli csökkenése



18. ábra. A fajlagos villamosenergia felhasználás időbeli csökkenése

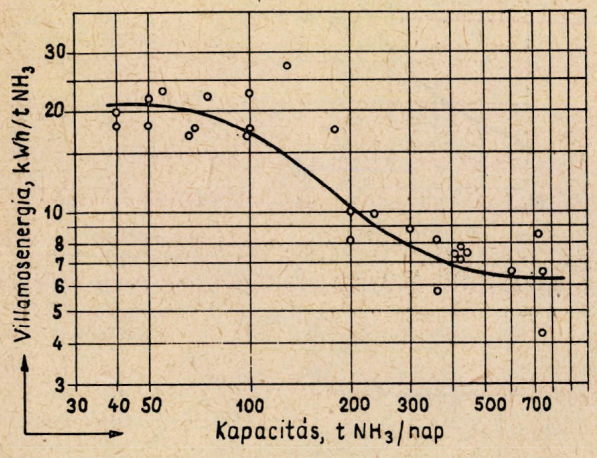


19. ábra. A fajlagos munka erő-ráfordítás időbeli csökkenése

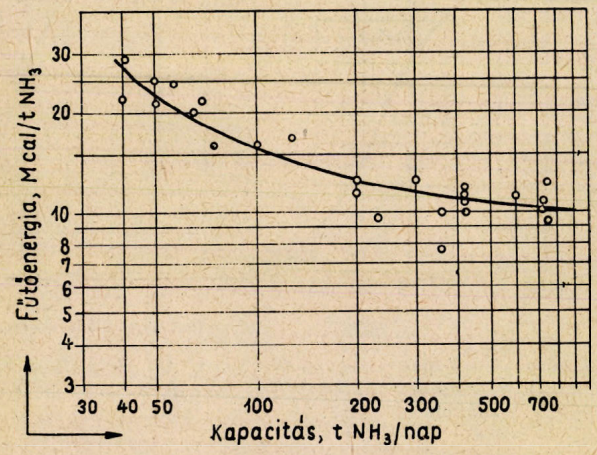


20. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos gőzigényének kapacitásfüggvénye

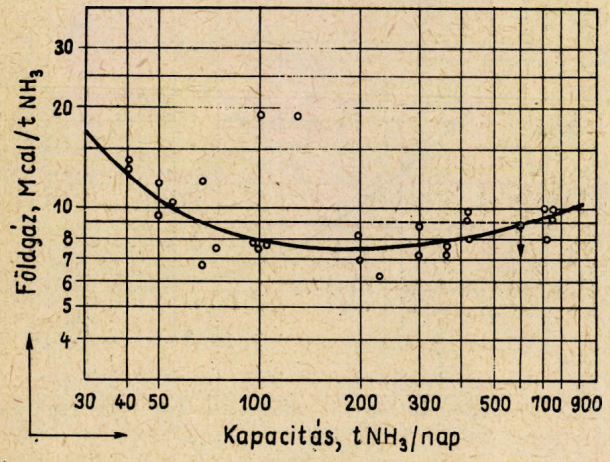
most következő néhány ábra, amelyek közül az első az ammóniagyártás gőz igényét (20. ábra), a második a fajlagos villamosenergia felhasználást (21. ábra), a harmadik a közvetlen fűtőenergia igényt (22. ábra), az azt követők rendre az anyagfajlagosokat (23. ábra), a hűtővízigényt (24. ábra), a munkaerőigényt (25. ábra) és a katalizátorszükségletet mutatja be (26. ábra). Ezek az ábrák nem szigorú korrelációt, de azt a tendenciát mutatják, hogy a kapacitás növekedésének függvényében nemcsak a fajlagos beruházási költségek, hanem az önköltségre ható egyéb tényezők is permanens



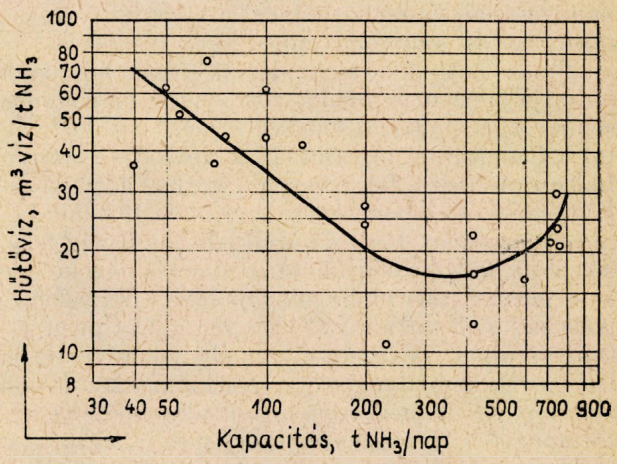
21. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos villamosenergia felhasználásának függvénye



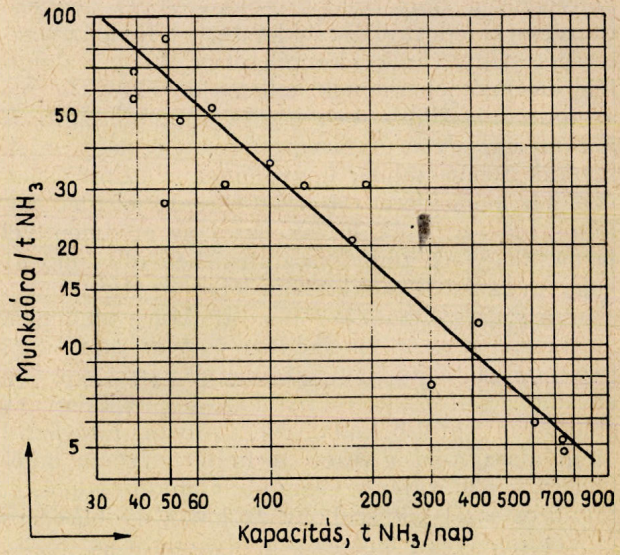
22. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos fűtőenergia felhasználásának függvénye



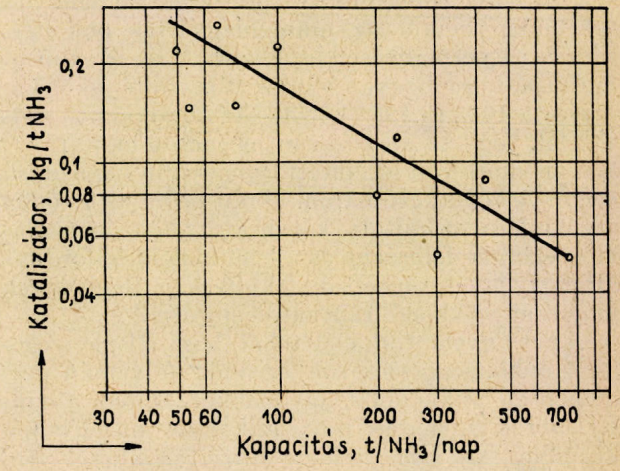
23. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos nyersanyagigényének függvénye



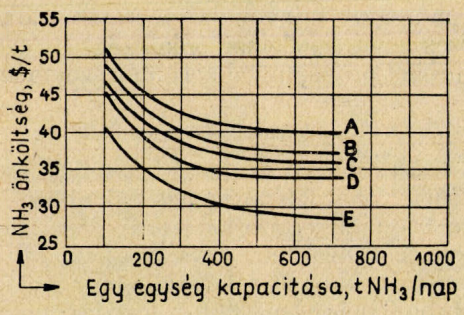
24. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos hűtővízfelhasználásának függvénye



25. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos munkaerő-ráfordításának függvénye



26. ábra. Az ammóniagyártás fajlagos katalizátorszükségletének függvénye



27. ábra. Az ammóniagyártás önköltségének kapacitásfüggvénye. Paraméter a nyersanyag és a technológiai séma

csökkenésben vannak. Tulajdonképpen ezek azok a mozzanatok, amelyek a költségparaméter csökkenésének fenomenológikus törvényében, az eredeti fogalmazásban kifejezésre jutottak.

A vegyi termékek önköltség szerkezetében nagy szerepet játszik a gyártáshoz felhasznált anyagok ára. Ezt mutatja ismét csak a jól vizsgált ammónia esetére a 27. ábra is [12] amelyben az a feltűnő, hogy a kapacitásnövekedés ellenére az önköltség görbék nem metszik egymást, ami azzal kapcsolatos, hogy az ammónia önköltségében eléggé döntő tényezőnek tűnik a felhasznált nyersanyag ára. Ha a felhasznált anyagok árának valamilyen termék önköltségében ilyen nagy szerepe van, akkor ezt kétféle értelemben is figyelembe kell venni.

A vegyipar szerkezete és az árak

Először is az általános árcsökkenési tendenciának hatása van valamilyen termék önköltségére még akkor is, hogyha a technológiában semmi néven nevezendő változás nem történik, egyszerűen azért, mert a felhasznált anyag költsége az általános árcsökkenési tendenciában részt vesz és ezen keresztül kifejti hatását. Gondoljuk el a következő teljesen teoretikus esetet. Valamilyen adott árrendszer esetén, a vegyipar szerkezetének megfelelően minden anyagra nézve kiadódik önköltségében az anyagfelhasználásokból származó hozzájárulás. Gondoljuk el, hogy most egyetlen egy anyagnak az ára megváltozik. Akkor ennek az a következménye van, hogy ebben az adott vegyipari szerkezetben, mindazon termékeknek az önköltségében változás történik, amelyekkel ilyen vagy amolyan úton, ilyen vagy amolyan áttételen keresztül ez a szóban forgó egyetlen egy anyag valamilyen leszármazási kapcsolatban van. Ez a változás az összes többi rokoni kapcsolatban levő termék önköltségében annál nagyobb lesz, minél nagyobb szerepet játszik a csökkentett árú anyag felhasznált mennyisége a szóban forgó termékben, és minél közelebb van a családfában ehhez az anyaghoz. Azt is lehetne mondani, hogy egyetlen anyag árának, árváltozásának hatása a családfában szereplő többi anyagok önköltségére annál kisebb, minél távolabb van az ármozgás epicentrumától.

Van ennek a kérdésnek egy másik oldala is. Nevezetesen arról van szó, hogy valamilyen termék előállításához alternatív utak is vezetnek, amelyek abban különböznek egymástól, hogy más és más kiinduló anyagot használnak fel. Ezek az anyagok konkurrálnak egymással és ebben a konkurrenciában az lesz a győztes, amelyik adott helyen, adott időben, adott körülmények között, egyébként adott vegyipari struktúra mellett a legkedvezőbb önköltséget eredményezi a szóban forgó termék gyártásában. Természetesen a helyzet itt is komplikált azért, mert hiszen a termék önköltségszerkezetében nemcsak a felhasznált anyagok, hanem egyéb additív tagok is szerepet játszanak. Mégis úgy látszik, hogy bizonyos esetekben a nyersanyag ára döntő tényezővé válhat. Mostanában jól lehet megfigyelni ezt a fenolgyártási eljárások (3. ábra és 2. táblázat) konkurrenciájában, ahol úgy tűnik, hogy a toluolból kiinduló fenol gyártás lesz a konkurráló eljárások közül a győztes, egyszerűen azért, mert a konkurráló eljárások közül ez az egyetlen, amely nem benzolt használ alapanyagul, hanem azt a toluolt, amelyből viszonylag nagy feleslegek vannak, adott petrokémiai struktúra mellett. Az árkérdésnek ez az oldala azért válik különösképpen érdekessé és fontossá napjainkban, mert a petrolkémiai alapanyagok gyártásában minduntalan ikertermékekkel találkozunk. Ugyanabból a nyersanyagból kiindulóan kapjuk meg az olefineket a pirolízis üzemben és ugyancsak ikertermékként jelentkeznek az aromás szénhidrogének is a benzinreformáló üzemben. Az ikertermékek fellépése egy vegyipar adott szerkezetében mindig kiegyensúlyozatlanságot okoz ideig-óráig és megindul egyfajta mozgás a viszonylag feleslegben levő anyagok racionális felhasználása érdekében. Ebből az a nagyon általános tendencia adódik, hogy a vegyipar mai fejlettségi szintjén a „kombinátosodás" felé haladnak a gyártások, vagyis egy telephelyen nemcsak a szolgáltatások, hanem az anyagáramok szempontjából is összefüggő nagyobb rendszerek épülnek fel, amelyekben ilyen vagy amolyan módon, lazább vagy szorosabb technológiai szálakkal különböző gyártási vonalak fűződnek össze. Itt tehát nem csupán arról van szó, hogy a területi koncentrálódás miatt adódó előnyöket akarják kihasználni, hanem a területi koncentrációt tulajdonképpen parancsoló erővel írja elő az, hogy a petrolkémiai alapanyagok közelségében egymással összefüggő eljárásokat kell megvalósítani. Ez az összefonódás nagy hatással van megintcsak az anyagok árára. A „kombinátosodás" önmagában véve gazdasági előnyökkel jár és az árak csökkenéséhez vezet. Itt tehát most már nem olyasmiről van szó, mint eddigi tárgyalásunk folyamán, amelyben egy-egy termékre vonatkozóan lehetett analíziseket végezni és az árcsökkenés okait gyakran függvényszerű kapcsolatban is megfogalmazni, a „kombinátosodás" és ezen túlmenően talán egy egész vegyipar szerkezetének együttes fejlődéséből adódó hatások, olyanok, amelyeknek az elemzése ez idő szerint rendkívül nagy nehézségeket vet fel [13, 14].

A tárgyalás tehát ezen a ponton szükségszerűen ismét kettéágazódik, mert úgy tűnik, hogy egyetlen termék gyártásához vezető termelési vonal műszaki színvonalának kérdése ismét összefüggésbe kerül egy egész iparág műszaki színvonalának kérdésével. A kérdésnek ezt a vonatkozását azonban e cikk keretében nem fogjuk elemezni.

Célszerűnek látszik azonban az árcsökkenés dinamikájának időbeli képét az eddigi fejtegetések alapján felvázolni.

A technológia fejlődési folyamata

Az a tény, hogy a költségparaméter állandóan csökkenő tendenciát mutat ismeretes a politikai gazdaságtanból. Lényeges új felismerés, hogy a költségparaméter exponenciális függvény. Egy minőségileg egyértelműen meghatározott termék gyártásának technológia történetében — vagyis a technológiai fejlődési folyamatban — három korszakot lehet megkülönböztetni:

a) A kezdeti korszakban a termék gyártási volumene viszonylag kicsiny, a gyártás rendszerint szakaszos, a költségparaméter rohamosan csökken. A feltaláló meg akarja hódítani a piacot, a terméket forgalombahozza, noha az eljáráson még sok javítanivaló van. A leghatásosabb javítások kémiai természetűek: más olcsóbb nyersanyag, vagy segédanyag alkalmazása, a kitermelés jelentős növelése az esetleges melléktermékek hasznosítása stb. A kémiai természetű javítások azért csökkentik rohamosan a költségparamétert, mert vegyitermékek önköltségében a legjelentősebb tényező (50 százalék körül) a felhasznált anyagok ára.

b) A termék árának csökkentésével újabb és újabb piacokat vagyis felhasználási területeket hódít meg, megindul a tömegtermelés. Megkezdődik az áttérés a folyamatos üzemű gyártásra. Ez az áttérés önmagában csökkenti a költségparamétert elsősorban az installáció költségével összefüggő amortizációs tétel csökkenése révén. Ebben a periódusban a költségparaméter csökkenésére állandóan ható tényező a gyártási vonalak volumenének állandó növekedése, mert ez a fajlagos beruházási és üzemeltetési költségek csökkenésével jár. Párhuzamosan finomodnak a gyártási eljárás műveletani megoldásai. A gyártási vonalak feltűnő növekedésével egyre nagyobb jelentőségűvé válik az intenzív eljárások és az energetikai tartalékok felhasználása.

c) A harmadik korszakra már nem marad műveletani és eljárástani javítani való. Itt különös jelentőségűvé válik a műveleti egységsornak, mint bonyolult rendszernek a kezelése mind tervezési, mind üzemtani szempontból: a bonyolult rendszer legyen egyenkeresztmetszetű, mert a túldotálás a méretezésben elviselhetetlen invesztíciós költségtöbbletet jelent, a bonyolult rendszer üzemeltetése szempontjából legyen optimális, mert az optimálistól eltérő üzemeltetési paraméterek a gyártási költséget növelik. Megnő ezért az automatizálás jelentősége, s halaszthatatlanná válik az üzem optimalizáló irányításának megoldása. Mindehhez járul még különböző gyártási vonalak anyag- és energiaáramainak összekapcsolása: ez már a vegyipar kombinátok irányába mutató fejlődésének korszaka.

A termelési folyamat műszaki színvonalának fogalma és mérése

Az eddig elmondottakból úgy tűnhet, hogy valamilyen adott termék adott termelési folyamatának műszaki színvonala mérésére alkalmas mennyiség lehet a jellemző önköltség. Itt azonban legalábbis két problémával kerülünk szemben.

Termelési vonalak összehasonlítása

Az első probléma az, hogy két teljesen azonos technológiai vonal felépítése két különböző helyen más és más önköltség szerkezethez vezet. Ha tehát az önköltséget fogadnók el a műszaki színvonal mérőszámául, akkor ez a két teljesen azonos technológiai vonal más és más műszaki színvonalat reprezentálna. Ez nyilvánvaló ellentmondásra vezet. A 7. táblázatban ammónium-nitrát termelési költségeit hasonlítjuk össze az üzemi kapacitás függvényében 1957. évi árakon egy, az Egyesült Államokban, illetőleg egy Közép-Amerikában felállított, egyébként azonos üzemre vonatkoztatva [15]. Látható az önköltség szerkezet különbsége és az ebből adódó ellentmondás. Ezen az ellentmondáson csak látszólag lehetne segíteni az által, ha a nyersanyagok és egyéb anyagok, valamint a munkabér és a tőke költségre vonatkozóan szabványosított egységárakat vennénk figyelembe. Ezeknek az egységáraknak a megállapítása ugyanis nagymértékben önkényes lenne és ezt az önkényességet nem lehet kiküszöbölni a dolog természetéből következően. Ez nagyrészt összefügg azzal a második problémával is, hogy tudniillik a rendelkezésre álló, pénzben kifejezett információk összehasonlítása és átárazása különböző országokból származó adatok esetén megint csak problémákat vet fel, mert hiszen az egységes devizakulcsok alkalmazása ismét csak eltorzítja az eredményeket. Ezért tehát a leg-

7. táblázat

Azonos technológiával gyártott ammónium-nitrát termelési költségei az Egyesült Államokban és Közép-Amerikában, 1967. évi árakon

a) *Egyesült Államok*

Költségtényezők	Az üzem kapacitása, short ton/nap			
	50	100	150	300
Nyersanyagok és egyéb anyagok ...	27,0	27,0	27,0	27,0
Munkabér	46,0	28,8	23,0	17,2
Tőkeköltség	117,4	89,3	75,6	57,3
Összesen	190,4	145,1	125,6	101,5
Index az összes költségre	100	76	66	53

b) *Közép-Amerika*

Költségtényezők	Az üzem kapacitása, short ton/nap			
	50	100	150	300
Nyersanyag	54,0	54,0	54,0	54,0
Munkabér	18,4	11,5	9,2	6,9
Tőkeköltség	170,2	129,5	109,6	83,1
Összesen	242,6	195,0	172,8	144,0
Index az összes költségre	100	81	71	59

célszerűbbnek az mutatkozik, hogy pénzegységben kifejezett információktól független naturális mutatószámokra alapozzuk a műszaki színvonal fogalmi elhatárolását és ami ezzel egyértelmű, mérését. E tekintetben hazai kutatási eredményekre támaszkodhatunk.

Négy évvel ezelőtt jelent meg *Jánossy Ferenc* roppant figyelemre méltó könyve: „A gazdasági fejlettség mérhetősége és új mérési módszere" [16]. Az itt következő gondolatmenet nagyjából követi Jánossyét, mindaddig, amíg lehet. Egy ponton aztán kettéválik az út annak megfelelően, hogy a gazdasági fejlettség és a műszaki színvonal eltérő fogalmak. Viszont a gazdasági fejlettség és a műszaki színvonal mérésénél azonos problémák is felmerülnek, nevezetesen:

a) kvalitatíve különböző objektumokat kell összehasonlítani,

b) függetleníteni kell magunkat bármely ország árrendszerétől, hogy az árrendszerekből és az ártrendekből adódó torzulásokat kiküszöböljük.

Célszerűnek tartjuk e problémák elemzését általános tárgyalás helyett a nitrogénipar példáján keresztülvinni.

Ha azt mondjuk, hogy a Péti Nitrogénművek első ammóniagyára és a most épülő ammóniagyára két különböző műszaki színvonalon áll, akkor ez olyan megállapítás, amit minden nitrogénipari szakember azonnal elfogad. Ha azonban azt kérdezzük, hogy a TVK vagy a BVK ammóniagyára fejlettebb műszaki színvonal szempontjából, alighanem parázs vitára számíthatunk. A vita azért robban ki, mert a két gyár technológiai sémája eltér egymástól, vagyis minőségileg eltérő dolgokat kell egymással összehasonlítani. Csakhogy az előző esetben is kvalitatíve különböző dolgokat hasonlítot tunk össze és az összehasonlítás nem okozott nehézséget. Mindenesetre az első esetben a színvonal eltérése oly nagy, hogy a kvalitatív különbség nem okoz nehézséget az összehasonlításban, míg a második esetben a két gyár műszaki színvonala egymáshoz eléggé közel áll, s ezért a sorolásnak finomabb megítélés után kell következtetnie. Ki lehet mondani tehát, hogy kvantitatíve különböző termelési vonalak összehasonlítása a műszaki színvonal szempontjából egyértelmű, ha műszaki színvonaluk jelentősen eltér. Az összehasonlíthatóság lehetősége a színvonal különbség csökkenésével „nehezebbé válik" és egy bizonyos határnál elvész. Az összehasonlíthatóságnak tehát van egy kritikus határa. Kvalitatíve eltérő — de azonos terméket létrehozó termelési vonalak összehasonlítása ezek szerint nem lehetetlen, műszaki színvonaluk megállapítása azonban csak az összehasonlíthatóság kritikus határa fölött egyértelmű.

Két ammóniagyár összehasonlítása e megállapítás szerint tehát elvben lehetséges. Ez akkor azt is jelenti, hogy lehetséges több ammóniagyárat műszaki színvonaluk szempontjából sorrendbe rakni. A kérdés már most az, hogy lehetséges-e valamilyen ammóniagyár-műszaki-színvonalrendezési-skálát rögzíteni, amelyben bármely vizsgált ammóniagyár elhelyezhető? Tegyük fel egyelőre, hogy ez lehetséges. Ha különböző (azaz különböző időben épült) ammóniagyárakat műszaki színvonaluk sorrendjében elhelyezzük, kitűnik, hogy a rendezés alapját tulajdonképpen a technológiai fejlődési folyamat képezi.

Az összehasonlítás célkitűzéséből kiindulva világos, hogy az egyes ammóniagyárak fejlettségi szintjei úgy hasonlíthatók össze, mintha azok egymást időben követnék egy általános fejlődési folyamatban. Azaz azt kell mondani, hogy egy-egy ammóniagyár a közös fejlődési folyamatnak melyik szintjét érte el. Természetesen minden ammóniagyárnak megvan a maga sajátossága, de ha a műszaki színvonal fejlődésének folyamatában nem volnának lényeges közös vonások, egyszerűen értelmetlen lenne ammóniagyárak műszaki színvonalát egyáltalán összehasonlítani.

Tehát egy pillanatfelvétel, amely különböző ammóniagyárak fejlettségi szintjét rögzíti, annak ellenére, hogy egyetlen adott időpontra vonatkozik, az időben lezajló fejlődési folyamatot ábrázolja, mert azon egymás mellett láthatók a folyamatban egymás után következő állapotok.

Az előbb említett fejlődési folyamatban kvalitatív és kvantitatív elemek fonódnak össze. Gondoljuk csak el két teljesen azonos technológiai séma szerint működő ammóniagyárat, csupán annyi legyen a különbségük, hogy az egyik egyenkeresztmetszetű kapacitás szempontjából, a másikban szűk keresztmetszet is van, s a két gyár tényleges ammóniagyártási kapacitása azonos. Teljesen kézenfekvő, hogy az egyenkeresztmetszetű gyár műszaki színvonalát kell magasabbra értékelnünk. Ebben az összehasonlításban kvalitatíve azonos elemek játszanak szerepet a két objektum különbsége csakis kvantitatív.

Ellenpéldaként gondoljunk két azonos kapacitású és egyenkeresztmetszetű ammóniagyárat, amelyek mondjuk a CO eltávolítás módjában különböznek (lásd a 15. ábrát). Most az összehasonlításban kvalitatíve különböző elemek is szerepet játszanak.

Valóságos ammóniagyárak elemzésénél lehetetlen ezeknek az összefonódott elemeknek éles szétválasztása. Ezért a műszaki színvonal kvantitatív elemzésénél bizonyos mértékű absztrakcióra van szükség. A műszaki színvonal kvantitatív elemzésére alkalmas modellt kell konstruálnunk és az összehasonlításnál tulajdonképpen a tényleges gyárak modelljeit kell összehasonlítani és elemezni.

Ha azonban a dolog így áll, mint ahogy kifejtettük most, akkor a modellt úgy kell megalkotni, hogy annak elemei kvalitatíve változatlanok maradjanak. Kvantitatíve persze az elemek változnak és ez az elemek arányának változása folytán sturkturális változást eredményez az elemek halmazára nézve. Ez azt jelenti, hogy a tényleges fejlődési folyamatban ugyan egyes elemek kihalnak, más elemek viszont keletkeznek, a modellben azonban az elemek száma mindvégig változatlan marad. A műszaki színvonal emelkedése tehát a kvalitatíve változatlan elemek struktúrájában az elemek kvantitatív változásával lesz jellemezhető.

A naturális mutatószámok

Az eddigiek nagyon jól megfigyelhetők, a már ismertetett 15. ábrán, amelyben feltűnően jelent-

keznek a fejlődési folyamatban elhaló és születő elemek. Így tehát nem lehet arra az álláspontra helyezkedni, hogy mondjuk valamilyen ammóniagyár műszaki színvonalára jellemző az, hogy káliumkarbonátos mosást vagy egyszerű lúgos mosást használnak a szén-dioxid eltávolítására, mert ezek az elemek egyszer előfordulnak, egyszer nem, egyik gyárban helyet kapnak, másik gyárban pedig nem. Ezzel szemben az ábrából és az azt követő ábrasorozatból látható, hogy vannak permanensen létező elemek, ilyen pl. az, hogy milyen üzemi nyomást használnak, hogy hány kg katalizátort használnak, mekkora a villamosenergia felhasználás, vagy mekkora a munkaerőszükséglet 1 t ammóniára. Ezek az elemek, vagyis naturális mutatószámok valamennyi esetben előfordulnak és noha függetlenek az aktuális technológiai sémától, mégis jellemzők a szóban forgó üzemre. Ezért tehát a műszaki színvonal jellemzése szempontjából egy ilyen absztrakt és a technológiai sémát már semmiképpen sem tükröző modellben fennmaradó állandó elemek kvantitatív mérőszámainak halmazából érdemes kiindulni. Vagyis azt lehet mondani, hogy a naturális mutatószámok halmazában egy ammóniagyár technológiai állapota, a gépek és készülékek megválasztása, az üzemeltetés technológiai körülményei stb. egyaránt megmutatkoznak. Viszont a naturális mutatószámok áraktól, árrendszerektől, a telepítés helyétől és idejétől éleggé független mennyiségek.

Mindenesetre bizonyos, hogy nincs egyetlen olyan naturális mutatószám sem, amely önmagában képes volna a műszaki színvonalat jellemezni. Tételezzük fel azonban, hogy több különböző naturális mutatószám elegendő támpontot nyújt a műszaki színvonal meghatározásához. A számításoknak tehát elegendően sok naturális mutató együttes vizsgálatára kell kiterjednie.

Itt azonban a következő probléma jelentkezik. Bár feltételezzük, hogy bármelyik naturális mutatószám, valamilyen összefüggésben van a műszaki színvonallal, de ezt az összefüggést kifejező függvényt nem ismerjük. Az is lehetséges, hogy a függvény jellege, lefutása különbözik a különböző mutatóknál (lásd a 20—26. ábrát). Emellett a keresett függvényeket csak akkor lehet meghatározni, ha előzetesen ismerjük a műszaki színvonalat. Csakhogy egyelőre nem ismerjük, nem fogalmaztuk meg és éppen azon fáradozunk, hogy a műszaki színvonalat megfogalmazzuk és meg is mérjük.

A problémát a következőképpen lehet megközelíteni. Tegyük fel, hogy ismerjük sok üzem műszaki színvonalát. Ha ez így van, akkor meg lehet határozni a modell j-edik naturális mutatójára az

$$NG_j = f_j(K)$$

függvényt. Itt NG a naturális mutató, K pedig a műszaki színvonal jele. Ez empirikus függvény lesz. Meghatározhatjuk így a modell valamennyi naturális mutatószámának f_j függvényét. Ez kell is, mert alapvető feltevésünk volt, hogy elegendően sok mutató ad együttesen támpontot a műszaki színvonalra. Ha tehát egy olyan ammóniagyár esetén, amelynek műszaki színvonala ismeretlen, meghatározzuk a naturális mutatók halmazát, akkor ebből a halmazból az f_j függvénynek ismeretében a vizsgált ammóniagyár műszaki színvonalára visszakövetkeztethetünk. Mindebből az adódik, hogy a műszaki színvonal meghatározására nem csupán elegendően sok naturális mutatót kell felvenni a modellbe, hanem az is, hogy sok üzem vizsgálatára kell kiterjednie az f_j függvények meghatározásának időszakában.

Hátramaradt azonban az a kérdés, hogy miképpen kell érteni azt az előbbi mondatot, hogy tudniillik „tegyük fel, hogy ismerjük sok üzem műszaki színvonalát".

Az abszolút műszaki színvonal

Ha két azonos technológiai sémával működő és önmagában egyenkeresztmetszetű, de különböző kapacitású ammóniatermelési vonalat vizsgálunk, akkor azt találjuk, hogy a nagyobb kapacitású vonal valamennyi naturális mutatószáma kedvezőbb, mint a kisebbé. Ezt az állítást ellenőrizhetjük a 20.—26. ábrasorozatból. Ebből arra a következtetésre jutunk, hogy a nagyobb kapacitású vonal műszaki színvonala magasabb. Ez meg is felel az általános fejlődési tendenciának. Dehát mi is az általános fejlődési tendencia műszakilag legjellemzőbb mozzanata? Az, hogy a gyártási kapacitások növekednek, amint ezt a 16. ábra mutatja ammóniagyárak esetében. Egy, az előzőeknél nagyobb kapacitású termelési vonal létrehozása ugyanis tulajdonképpen semmiféle lényeges új műszaki kérdést nem vet fel és ezért a legkisebb rizikóval és a legkisebb ráfordítással lehet realizálni, amellett pedig bizonyosan kedvezőbb gazdasági eredményre vezet. Ebből az következik, hogy első durva közelítésben a termelési vonal K kapacitását tekinthetjük a műszaki színvonal fejlődési skálájának. A végső műszaki színvonalat azonban egy K_{korr} korrigált termelési kapacitással fogjuk jellemezni. Ezt a korrigált kapacitást egy meghatározott termelési vonal *abszolút műszaki színvonalának* fogjuk nevezni.

Miért is van szükség erre a korrekcióra? Ha megvizsgálunk egy sereg teljesen azonos termelési kapacitású ammóniagyárat az őket jellemző naturális mutatók szempontjából, akkor azt fogjuk tapasztalni, hogy ezek a naturális mutatószámok bizonyos szórást mutatnak. Nem fogunk találni egyetlen olyan üzemet sem, amely valamennyi naturális mutatószáma szempontjából felülmúlja a többit. Ez ésszerű következménye annak, hogy ugyanolyan kapacitású gyárat különböző technológiai sémák szerint valósítanak meg, de még ha azonos technológiai séma szerint is valósítják meg, akkor is a tervezés és az üzemvitel körülményei között mindenféle eltérések adódnak. Ezek az eltérések a naturális mutatószámok különböző értékében mutatkoznak meg. Ez a továbbiakban aztán azt jelenti, hogyha elegendően sok, különböző kapacitású üzemet vizsgálunk meg a naturális mutatószámok szempontjából, akkor egy-egy naturális mutatószámra vonatkozó diszkrét értékek a kapacitás függvényében, nem egyértelmű függvényt adnak, hanem a függvényértékek egy sávban helyezkednek el. Nem lehet arra az álláspontra helyezkedni, hogy a sáv alsó határa lesz a szóban forgó na-

turális mutatószám kapacitásfüggésére a legjellemzőbb, mert hiszen a különböző naturális mutatók között természetesen összefüggések vannak, az egyiknek a javulása esetleg a másiknak a rovásával jár. Ezért racionálisabb dolog az f_j függvényt annak a sávnak a középvonalában elhelyezni, amelyben a valóságos üzemekből származó mérési adatok helyet foglalnak. Az ily módon szerkesztett f_j függvény valamilyen kapacitáshoz tartozó függvényértékét a j-edik mutatószám normális értékének kell felfogni. Ilyen módon jutottunk hozzá azokhoz az f_j függvényekhez, amelyeket az előbb kerestünk. Ilyen függvényeket találunk a 20—26. ábrákon.

Ha valamilyen adott termelési vonal műszaki színvonalát akarjuk ezekután meghatározni, akkor eljárásunknak a következőnek kell lennie: azt kell megfigyelnünk, hogy valamennyi mutatószám esetében milyen eltérés adódik a szóban forgó kapacitáshoz tartozó normál értéktől. Ezek az értékek részint kedvező, részint kedvezőtlen irányban fognak eltérni. Ha minden vonatkozásban kedvezőtlen irányban térnek el, akkor ez azt jelenti, hogy az a szóban forgó termelési vonal tervezése és üzemvitele szempontjából kedvezőtlenebbül viselkedik, mint a normál termelési vonal. Fordítva egy, a normálisnál jobban tervezett és egy jobban üzemeltetett termelési vonal mutatószámai kedvező irányban térnek el a mutatószámok normál értékeitől.

Tegyük fel, hogy ez utóbbi eset adódik egy 400 t/nap tényleges kapacitású ammóniatermelési vonal esetében. A mutatószámok értéke pl. 415 t/nap kapacitású normálüzemnek felel meg, a második mutatónak 450, a harmadik 425 stb. felel meg. Ez tehát azt jelenti, hogy ez a normálisnál jobban tervezett és üzemeltetett termelési vonal úgy viselkedik, mint egy a tényleges kapacitásnál nagyobb kapacitású normál üzem. Hogy mekkora kapacitású normál üzemmel viselkedik ekvivalens módon azt akkor kapjuk meg, ha a mutatószámokból adódó 415, 450, 425 stb. kapacitásoknál valamiféle megfelelő átlagát képezzük. *Jánossy* a geometriai középértéket ajánlotta átlagként. Az így képzett átlag lesz a vizsgált termelési vonal korrigált kapacitása. Tegyük fel, hogy ez a példaképpen tárgyalt esetben 442 t/nap. Vagyis az azt jelenti, hogy ez a 400 t/nap ammónia kapacitású üzem úgy „viselkedik", mint egy 442 t/nap kapacitású üzem. Ezért mondhatjuk róla, hogy *abszolút műszaki színvonala* (korrigált kapacitása) 442 t/nap.

A relatív műszaki színvonal

A normál értékek alapján kiszámított korrigált kapacitás és a tényleges kapacitás hányadosa szimplexet ad és ezt a szimplexet a szóban forgó termelési vonal relatív műszaki színvonalának fogjuk nevezni. Minél nagyobb ez a szimplex, annál nagyobb a szóban forgó adott, tényleges kapacitású termelési vonal műszaki színvonala. A relatív műszaki színvonal nem egyéb, mint saját mértékkel mért műszaki színvonal. Ha tehát ez a szimplex eggyel egyenlő ,akkor a szóban forgó adott termelési vonal normális műszaki színvonalon van, ha a szimplex egynél nagyobb, akkor műszaki színvonala az adott kapacitáshoz tartozó normális színvonalnál jobb, ha pedig egynél kisebb, akkor a normális műszaki színvonalnál kisebb. Példánkban a relatív műszaki színvonal 442/400 = 1,1 vagyis 10%-kal haladja meg a normálist. Az előzőekből következik, hogy egy termelési vonal tényleges kapacitásának és relatív műszaki színvonalának szorzata adja meg a szóban forgó termelési vonal abszolút műszaki színvonalát, amelyet kapacitás mértékegységgel mérünk.

Az eddig elmondottak alapján vizsgáljunk egy konkrétabb példát. Egy 1966-ban üzembe helyezett, 200 t/nap kapacitású ammónia termelési vonalat veszünk szemügyre. Jellemző fajlagosait és az ezekből a 20—26. ábrák segítségével számított hét normálkapacitás értékét a 8. táblázatban közöljük.

8. táblázat

Ammónia termelési vonal jellemző naturális mutatóinak és normálkapacitásainak összefoglalása

Mutató	Fajlagos*	Normálkapacitás
Katalizátor	0,1 kg	260
Földgáz	90 Mcal	600
Villamos energia	12 kWh	170
Víz	18 m^3	270
Gőz	0,5 t	160
Fűtőenergia	145 Mcal	170
Munkaerő	30 h	120

* A fajlagosok 1 tonna ammóniára vonatkoznak.

A táblázat adataiból számított abszolút műszaki színvonal:

$$K_{korr} = \sqrt[7]{260 \cdot 600 \cdot 170 \cdot 270 \cdot 160 \cdot 170 \cdot 120} = 211 \text{ t/nap ammónia}$$

A megfelelő relatív műszaki színvonal pedig:

$$K_{rel} = \frac{K_{korr}}{K} = \frac{211}{200} = 1{,}06$$

Egy 200 t/nap kapacitású normál ammónia termelő vonaltól való eltérés nem eléggé szignifikáns. Ez az 1966-ban üzembe helyezett ammóniatermelő vonal tehát nem sokban különbözik műszaki színvonalát tekintve azoktól, amelyeket a 16. ábra szerint az ötvenes évek táján építettek.

Ez a megállapítás előzetes például is szolgál a most kifejtendő gondolatmenethez.

A műszaki fejlődés hatása a relatív műszaki színvonalra

Az előzőekben az abszolút műszaki színvonal és a relatív műszaki színvonal fogalmát határoltuk el egymástól. Erre az elhatározásra szükség van. A világban a műszaki színvonal állandóan és objektíven fejlődik, az abszolút műszaki színvonal tehát nem egyéb, mint az a nívó, amelyen egy szemügyre vett termelési vonal van a világ műszaki fejlődési folyamatában. A relatív műszaki színvo-

nal annak a viszonylagos lemaradásnak, vagy előrehaladásnak saját mértéke, amelyet a szemügyre vett termelési vonal a világ műszaki fejlődési folyamatában képvisel adott kapacitásrendben. Ennek a relatív műszaki színvonalnak az értelme abban van, hogy kifejezésre juttatja, milyen mértékben vették figyelembe az adott termelési vonal létesítésénél és üzemeltetésénél azokat a technikai eredményeket, amelyeket a világ technikai fejlődési folyamatában már előzőleg elértek. Nevezetesen a következőről van szó. A műszaki színvonal fejlődése nem egyéb, mint már elért műszaki eredmények alkalmazása, elterjedése, újabb és újabb területeken. Tehát ha ma építenek egy olyan ammónia termelési vonalat, amelyik jóval kisebb, mint a jelenleg építés alatt álló legnagyobb üzemeké, akkor ennek a tervezésénél és üzemeltetésénél figyelembe lehet venni mindazokat az eredményeket, amelyeket már eddig elértek nagyobb léptékben. Ezeknek a felismeréseknek és technikai ismereteknek a figyelembevétele tehát azt eredményezi, hogy ennek a termelési vonalnak relatíve, magasabb műszaki színvonala lesz, mint egy ugyanilyen kapacitású néhány évvel ezelőtt épített termelési vonalnak, amikor még ezek az újdonságok ismeretlenek voltak. Ez gyakorlati szempontból fontos kérdés, mert nem mindig vagyunk olyan helyzetben, hogy a technikai fejlődés élvonalában járó nagykapacitású termelési vonalakat építhessünk és ezért szükség van arra, hogy kisebb kapacitású termelési vonalakat relatív magas műszaki színvonalon létesítsünk. Magyarországon általában a manapság szokásosnál csak kisebb kapacitású üzemeket építhetünk piaci és egyéb adottságok miatt. Azt tapasztaljuk, hogy ilyen, viszonylag kis kapacitású üzemekre nyugati cégtől kapott ajánlatok olyanok, amelyek technológiai szempontból nem tükrözik, nem hordozzák azokat a műszaki újdonságokat, amelyek időközben közismertté váltak. Ellenkezőleg, sok évvel ezelőtt készített tervek alapján készülnek ezek az ajánlatok. Az teljesen érthető, hogy az árvetés időszakában nem végzik el az ajánlattevő cégek az adott kapacitásnak megfelelő, de a mai technikai ismereteknek és megoldásoknak megfelelő tervezőmunkát, ezért konzervatív technológiai megoldásokat ajánlanak. Az árajánlatok kalkulatív ellenőrzése során azután az is kiderül, hogy ezek a cégek nem is szándékoznak a régebbi tervek revíziójára, mert ha szándékukn lenne, akkor az árajánlatokban ez megfelelő módon jelentkeznék.

Néhány megfontolás

Ez a tanulmány eredetileg azzal a tudományos célkitűzéssel készült, hogy egyrészt hozzájáruljon az önköltség paraméter csökkenésének törvényével kapcsolatos kutatásokhoz, másrészt pedig, hogy valamennyire szabatos fogalmazást adjon a műszaki színvonal gyakran használt kifejezésének. Úgy tűnik azonban, hogy az eddig kifejtettek alkalmasak néhány gyakorlati szempontból hasznos következtetés levonására.

A magyar vegyipar sem vonhatja ki magát a műszaki fejlődés általános tendenciájának törvényei alól. Ebből az következik, hogy a magyar vegyipar fejlesztésében is törekedni kell a lehető legnagyobb abszolút műszaki színvonal elérésére, amely a lehető legnagyobb kapacitású termelő vonalak kiépítését követeli. Említettük már, hogy a lehető legnagyobb kapacitású termelő vonalak kiépítésének ellentmond az, hogy a hazai piac felvevőképessége viszonylag kicsiny és vegyipari termékek külkereskedelmében, különösképpen pedig exportjában, nem rendelkezünk elegendő gyakorlattal. A dilemma feloldására két út kínálkozik. Az egyik út a nemzetközi szocialista munkamegosztás, amely azt követeli, hogy az egymás közelében levő baráti szocialista országok közösen hozzanak létre nagy kapacitású termelő vonalakat. Ennek az elgondolásnak kvalitatív helyessége közismert, hátra van azonban a kvantitatív lemérése annak, hogy milyen kölcsönös gazdasági előnyökkel jár az együttműködő országok mindegyikében az ilyenfajta megoldás. A nagykapacitású termelő vonalak létrehozásának egy másik lehetséges útja a vegyipari export árualapok létrehozásával kapcsolatos. A magyar vegyipar export árualapja meglehetősen szűk volumenében és választékában egyaránt. Ennek az export árualapnak a növelése akkor lehetséges, hogyha hazai szükségleteket meghaladó termelő kapacitásokat hozunk létre, ez viszont azt követeli, hogy a hazai szükségleteket meghaladó termékmennyiségeket el is helyezhessük. Ez azonban a kapitalista piacon nehézségekkel és rizikóval jár. Ezért célszerűnek látszik olyanféle megoldásra törekedni, amely összekapcsolja a nagykapacitású termelő vonalak létrehozásával járó nagy beruházási költségek előteremtésének feltételeit, az árufelesleg értékesítésének feltételeivel. Eddigi gyakorlatunkban ez az összekapcsolás csak egy-két esetben valósult meg és a termelő vonalak megvásárlását tőkés országokból egyszerű vásárlási akciónak tekintettük. Lehetségesnek látszik azonban, azzal a feltétellel vásárolni tőkés országból nagykapacitású termelővonalakat, hogy az ezzel kapcsolatban nyújtott hosszú lejáratú hitelt a hazai piac szükségleteit meghaladó árufelesleggel fizetjük ki. Ez a konstrukció egyidejűleg teremti meg a nagykapacitású magas műszaki színvonalú termelő vonalak létesítéséhez szükséges beruházási hitelt és garantálja azt a felvevő piacot is, amelyen az export árualap elhelyezhető. Természetes, hogy efféle konstrukciók létrehozása finom és differenciált külkereskedelmi tevékenységet kíván.

Közismert tapasztalat, hogy a termelő vonalak létesítését elhatározó döntés és a termelő vonal tényleges üzembe helyezése közötti idő feltűnően hosszú. Ezzel kapcsolatpan azonban nemcsak az átfutási idő lecsökkentésére kell törekedni, hanem már a döntést előkészítő eljárások folyamán dinamikusabb szemléletet kellene megvalósítani, amelyben nemcsak a termék várható ármozgását veszi figyelembe, hanem ezenkívül azt a technikai fejlődést is, amelyre a megvalósítás időpontjáig számolni lehet. Az előrelátás mindkét vonatkozásban e tanulmány tanúságai szerint lehetséges és az sem elriasztó, ha a felépített termelő vonalak kapacitása néhány éven keresztül kihasználatlan lesz.

Az abszolút műszaki színvonal maximumára való törekvés nem lehet általános tendencia az adott struktúrával rendelkező magyar vegyiparban. Számos esetben ezt a törekvést a relatív műszaki színvonal lehetséges maximumára való törekvésnek kellene pótolnia. Ez a törekvés a következőt jelenti. Külföldről vásárolandó termelő vonalak esetén, az ajánlatban szereplő technikai megoldások szigorú analízisével és műszaki kritikájával foglalkozni kellene az üzletkötést megelőző periódusban és a kiszemelt termelési vonal tervét technológiai és kiviteli szempontból a szállítóval való együttműködés keretében a relatív legnagyobb műszaki színvonalra kellene emelni az üzletkötést követő periódusban. Ez a process engineering eredményeinek következetes felhasználásában áll. Ebben az összefüggésben nem valamiféle műszaki nagyképűségről van szó, hanem az adott helyzetből fakadó parancsoló szükségszerűséggel. Nem is arról van szó, hogy a külföldi szállító helyett kell bizonyos megoldásokra jutni, hanem egyszerűen arról, hogy műszaki kritika segítségével lehet az engineeringet szállító céget a kívánt relatív műszaki színvonal elérésére bírni. Ugyanebben az értelemben lehetne hazai kutatások eredményeként megvalósuló eljárásainkat is megítélni. Végeredményben itt arról van szó, hogy bonyolult műveleti egységek nagyon nagy tervezési szabadsági foka számos lehetséges megoldást tesz lehetővé és egyáltalában nem bizonyos az, hogy az a megoldás, amelyik egy intézetből vagy egy tervezőirodából kerül ki, egyszersmind a lehetséges legjobb vagy annak közelében álló megoldás is. A perklórmetil-merkaptán gyártási technológia kidolgozására 1966-ban kiírt pályázatra párhuzamosan dolgozó kutatócsoportoktól érkezett lehetséges megoldást megfogalmazó néhány technológiai terv. A pályázat végső eredményeként a leginkább megfelelő részmegoldásokból kombinált eljárás megvalósítására fog sor kerülni, mert ez a különböző pályamunkák által javasolt valamennyi egyedileg lehetséges megoldásnál magasabb relatív műszaki színvonalat eredményez.

E tanulmányban elsősorban a termelési vonalak műszaki színvonala kérdésével foglalkoztunk, rámutattunk azonban egyhelyütt arra, hogy a termelési vonalak kombinációjának önköltségcsökkentő hatására is. A termelési vonalak kombinációja ugyanis valamennyi, a kombinációban résztvevő termelési vonal műszaki színvonalának meghatározásában szerepet játszó naturális mutatószámok értékét kedvező irányban befolyásolja, ezért az összekapcsolt termelő vonalakból álló komplexum minden egyes termelési vonalának relatív műszaki színvonala magasabb, minthogyha azt önmagában valósítanák meg. A kombináció gazdasági szempontból frappánsan értelmezhető olyankor, hogyha ikertermékek keletkeznek. Mindaddig, amíg az ikertermékek közül csak az egyik kerül felhasználásra, vagyis nem jön létre a termelési vonalak kombinációja, az ikertermékeket rendszerint csak fűtőgáz áron lehet értékesíteni. A kombinációk létrejöttével azonban az ikertermékek saját „kémiai" árukon vehetők figyelembe. Ez a figyelembevétel azután a főtermék önköltségére gyakorol csökkenő hatást. Ilyen kombinációra Magyarországon különösképpen az első olefinbázis kiépítésével kapcsolatban kell gondolni. Az ikertermékek nem fűtőanyagként való értékesítése azonban itt megint az alacsony kapacitás tartomány miatt okoz nehézséget és praktikusan lehetetlennek látszik a megatonnás nagyságrendekre kialakult konvencionális utak használata. Úgy tűnik, hogy ilyen esetekben a konvencionális utaktól el lehet térni [14]. Egyfajta nem konvencionális megoldás lehetősége lehet a kémiai elválasztás elvének alkalmazása.

Az abszolút műszaki színvonal maximuma nem jelent minden termék esetében megatonnás kapacitás nagyságrendet. A szerves vegyiparnak számos olyan terméke van, amely nagy piacok esetén is néhányszáz vagy néhányezer tonnás termelési vonalat jelent. Rendszerint a szakaszos üzemű gyártások adják ilyen kapacitásnagyságrendben a kedvező technológiai megoldást, esetleg variábilis üzemekben. A magyar vegyiparban számos lehetőség nyílik az ilyen típusú gyártások megvalósítására, különösképpen olyan esetekben, amikor a vegyipar által kibocsátott termék közvetlen felhasználásra kerül a mezőgazdaságban vagy a lakossági fogyasztásban. A II. és a III. ötéves tervben az ilyen termékekhez vezető gyártási vonalak létesítése némiképp háttérbe szorult a beruházási források korlátja miatt. Úgy tűnik azonban, hogy az új gazdasági mechanizmus kedvezően fog hatni az ilyen típusú gyártási vonalak létesítésére.

*

A szerző ezúton fejezi ki köszönetét *Dr. Szántó Andrásnak*, aki számos, a tanulmányban is felhasznált adatot gyűjtött össze és bocsátott rendelkezésére; valamint a Vegyipari Műszaki Tanács tagjainak, akik e tanulmány első fogalmazványát megvitatásra méltatták.

IRODALOM

[1] *Korach M.:* A kémiai technológia egyik fejlődéstörvénye és ennek jelentősége a vegyészeti ipartelepek automatizálása szempontjából. MKE 1962. évi Vegyészkonferenciája. A—I-1.

[2] *Kornai J.:* A gazdasági szerkezet matematikai tervezése. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó. Budapest, 1966.

[3] *Bancin, A. S.:* Chem. Process Eng. *31.* 48. (1967).

[4] *Strobaugh, R. B.:* Chem. Eng. Progress. *13.* 60. (1964).

[5] *Pünkösti Á.:* A Korach-törvény alkalmazása az alumíniumiparban. Disszertáció. Veszprémi Vegyipari Egyetem. 1966.

[6] *Bauman, H. C.:* Fundamentals of cost engineering in the chemical industry. Reinhold. New York, 1964.

[7] *Vietorisz, Th.:* Programming Data Summary for the Chemical Industry. Industrialization and Productivity, Bulletin 10, pp. 7—56. Unitend Nations, New York 1966.

[8] Anon.: Europeen Chemical News. *26.* March 31, (1967).

[9] *Axelrod, Luntz, Quartulli:* Europeen Chemical News. Large Plant Supplement, *34.* September 10, (1965).

[10] *Habermehl, R.:* Chem. Eng. Progress. 57. 61. (1965).

[11] *Szántó A.:* Nitrogénipar. Műszaki-gazdaságossági tanulmány. Vegyipari Tröszt, Budapest, 1965.

[12] *Szántó A.:* Magyar Kémikusok Lapja. *17.* 21. 1966.

[13] *Preisich M.* és *társai:* A kőolaj és földgázbázison felépülő vegyipar komplex fejlesztésének irányai. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság. 6—401-T. Budapest, 1967.
[14] *Benedek P.* és *Szatmári G.:* A gyógyszeripari és szerves vegyipari hazai nyersanyagbázis bővítési lehetőségeinek vizsgálata. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság. 6—504-ET Budapest, 1967.
[15] *Fülöp S., Gerő Gy.* és *Vidos T.:* Optimális üzemnagyság az iparban. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó. Budapest, 1963.
[16] *Jánossy F.:* A gazdasági fejlettség mérhetősége és új mérési módszere. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó. Budapest, 1963.

РЕЗЮМЕ

Понятие технического уровня относят, как к одному продукту, к одной производственной линии, так и к одной отрасли промышленности. После разделения этих понятий, автор занимается только вопросами технического уровня производственных линий. Понижение цен, по мнению автора, следствие повышения технического уровня, но он доказывает, что цена или себестоимость не подходящая мера технического уровня. Характерно, что производительность новых производственных линий увеличивается со временем. Но вместе с тем, характерные натуральные показатели создания и эксплуатации одной производственной линии также меняются, и поэтому эти натуральные показатели могут служить в качестве определяющих состояния технического уровня. На этой основе возможно вычислить производительность любой производственной линии. Это нормальная производительность является абсолютным техническим уровнем производственной линии. Отношение нормальной и эффективной производительностей и есть относительный технический уровень производственной линии.

SUMMARY

The idea "technical level" can be equally related to one single product, one single production line or one industrial sector. After this conceptual limitation the author discusses only the problems relating to the technical level of the production line. He explains the reduction of prices with increasing of the technical level but he makes evident, that the price, or the production cost are not suitable index-numbers for the technical level. It is characteristic that the capacity of the production lines is increasing as the function of time. At the same time, the natural index numbers of the institution and operation of a production line are also changing, therefore we can consider these natural index-numbers as state functions of the technical level. On that ground can be calculeted the normal capacity wich represents the absolute technical level of a production line. The quotient of the normal capacity and of the effective capacity is the relative technical level of the production line.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
számára
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

Az üzemi elemző műszerek fejlődése

LŐRINC IMRE*

A vegyiparban világszerte mind több a technológiai berendezéshez közvetlenül csatlakozó üzemi elemző műszer. A kézi, szakaszos mintavétellel, várakozással járó laboratóriumi elemzést a többnyire folyamatos működésű, de a mért értékeket legalább is csaknem azonnal az üzemben jelző műszerek helyettesítik [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9]. Ezek kialakításának legkézenfekvőbb és gyakori útja a laboratóriumi műszerek automatizálása a kézi műveletek kikapcsolása céljából. Mind több azonban a közvetlenül üzemi célra konstruált műszer; ezek főleg fizikai elveken alapulnak.

Az üzemi elemző műszerekkel szembeni követelmények fokozódnak. Ilyenek: pontosság, érzékenység, gyors működés; ez összefüggésben van az irányítástechnika rendkívüli mértékű fejlődésével. A mérés az irányítástechnikának, a folyamatok szabályozásának és vezérlésének eleme, az automatizálás minősége függ a mérés minőségétől. Vegyipari folyamatok automatikus irányításának egyik alapja pedig fokozódó mértékben a folyamatban résztvevő anyagok összetételének a mérése, az elemzés.

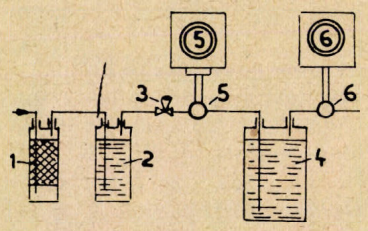
A fejlődésnek ezért egyik legjelentősebb vonása a fent említett követelmények mind jobb kielégítése mellett az, hogy erőteljesen növekszik azon elemzési feladatok választéka, amelyekre üzemi műszerek állnak rendelkezésre. Még nem is olyan régen a gázelemzés volt az üzemi elemzés egyetlen területe és ma már, mint azt a továbbiakban megkísérlem bemutatni, a legtipikusabb laboratóriumi analitikai módszereknek is ismert az üzemi változata.

Gázelemzők

A gázelemzés területén (éppen azért, mert az üzemi elemzés legrégibb területe) láthatjuk legvilágosabban a bevezetőben ismertetett fejlődési irányok megvalósulását. Emellett a vegyipari gyártási eljárások fejlődésének megfelelően növekvő mértékben elégítik ki az igen kis koncentrációk meghatározására irányuló követelményeket. A legrégebben használt kémiai műszerek (abszorpció), amelyek sok mozgó alkatrészt tartalmaznak és szakaszosan működnek, a fizikai gázelemzők mellett háttérbe szorulnak.

Megoldható elvileg a *folyamatos kémiai gázelemzés* is (1. ábra). Az *1* szűrőn és a *2* nedvesítő edényen áthaladó gáz a *3* áramlásszabályozón és az *5* áramlásmérőn át a *4* abszorpciós edénybe jut. A maradékgáz a *6* áramlásmérőn halad át. Az elnyelt komponens mértéke a *6*, illetve *5* műszeren jelzett áramlási sebességek viszonya. A jó működés alapfeltétele igen kis áramlási sebesség és e sebességnél is igen pontos áramlásmérő műszerek. Az eljárás megvalósítása tehát nem könnyű.

* NIM Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézet



1. ábra. Folyamatos kémiai gázelemzés

A fizikai gázelemzők egy része szintén régi, mint pl. a *hővezetőképesség mérésen alapulók*. Ezt ma már sokszor a hőhatáson alapuló módszerrel kombinálva használják, több komponens meghatározására.

Hővezetőképességen alapul a *Műszeripari Kutató Intézet Termomik* gázelemzője, amely alkalmas széndioxid (vagy hidrogén, ammónia, kéndioxid, metán vagy klór) folyamatos meghatározására 0—100% között. Pontossága ±2,5% a végkitérésre vonatkoztatva. Időállandó a végkitérés 50%-ára 5 s, 90%-ára 15 s, tehát szabályozási körbe beépítésre megfelelő.

Az oxigén paramágneses tulajdonsága (más, azzal együtt előforduló gázokkal szemben, amelyek diamágnesesek), az alapja az elterjedt *mágneses oxigénelemzőnek*. Különösen kényes valamely gáz oxigénmentességének az ellenőrzése (pl. hidrogénezésnél); ezért fontos e műszer érzékenységének a fokozása.

A *Műszeripari Kutató Intézetben* kidolgozták az *Oximik* mágneses oxigénelemzőt, amely ±2,5% pontosságú (a skála végkitérésére vonatkoztatva) és 0—2, 0—5, 0—20, 0—50 és 0—100% O_2 meghatározására alkalmas. Időállandó a végkitérés 50%-ára 3 s, 90%-ára 20 s.

Mind az *Oximik*, mind a *Termomik* műszert úgy alakították ki, hogy azokra különböző regisztráló, illetve jelző műszerek (kompenzációs, lengőtekercses stb.) köthetők.

A legrégibb üzemi elemző műszerek egyike az *infravörös sugárzás elnyelésen alapuló gázelemző*. Alkalmazási példák: szén-dioxid vagy szén-monoxid meghatározás az ammóniagyártásnál, acetilén meghatározás a vinil-klorid gyártásnál, vízgőz meghatározás metanolban, különböző szénhidrogének kén-dioxid, hidrogén-klorid mérése stb. Jellemző alacsony mérési tartomány biztosíthatósága (pl. 0—0,02% az említett gázok esetében.) Monoatomos gázok mérésére nem alkalmas.

A *Műszeripari Kutató Intézetben* dolgozták ki az *Inframik 1.* infravörös gázelemzőt. A műszer szén-monoxid, szén-dioxid, metán és egyéb heteroatomos gázok meghatározására alkalmas. Mérési pontossága 0,5% töménység felett ±2,5%, 0,5% töménység alatt ±4%.

A legkisebb koncentrációk mérésére alakították ki a nyomelemzőket. E népes műszercsalád legtipikusabb képviselői a *termokémiai*, az *elektrokémiai* és a *fotokolorimetriás* gázelemzők [8].

Termokémiai nyomelemző *Hartmann & Braun Thermoflux* műszere, amely alkalmas például 0—0,1 tf% O_2, 0—0,03 tf% H_2S, 0—0,3 tf% H_2O stb. mérésére. Az abszorpcióval járó hőhatás mérésén alapszik.

Több nyomelemző működésének alapja vegyi reakció következtében valamely reagensoldat vezetőképességének a változása. Ilyen pl. a *Hartmann & Braun*-féle *Picoflux* (pl. SO_2, NH_3, H_2S, Cl_2, NO_2 meghatározására) és az *Ionoflux*, valamint a *Junkalor Duktolytja*, H_2S, SO_2, CO_2, NH_3 stb. nyomok mérésére.

A szovjet *ТЛ5108* és a *Hartmann & Braun*-féle *Elcolux* galvanometriás oxigén nyomelemző lúgos elektrolitba merülő ezüst katódból és ólomanódból áll. Akkor gerjed áram, ha az elektrolitban depolarizátorként ható anyag (pl. oldott oxigén) van jelen. Az áram arányos az oldott depolarizátor töménységével, illetve a *Henry*-féle törvény alapján ennek koncentrációjával az oldattal érintkező gázfázisban. Ezért használható oxigénnyomok mérésére (pl. legkisebb méréstartomány 0—0,0001% a szovjet adatok szerint) [5].

A japán *Fuji*-féle *TOA oxigénnyomelemző* azon alapszik, hogy fehér foszfor O_2 jelenlétében luminiszkál. A gerjesztett fény intenzitása arányos az O_2 koncentrációval. Az igen gyenge fényt fotoelektron-sokszorozóval mérhető egyenfeszültséggé alakítják. Legkisebb méréstartományként 0—1 ppm-t adnak meg [8].

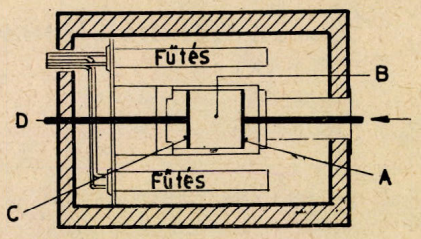
Kromatográfok

A kromatográfia ma már elterjedt üzemi elemző módszer, elsősorban a földgáz-, kőolajfeldolgozó és a petrolkémiai iparban, az ipari gázgyártásban, a műanyagiparban, a nitrogéniparban és a kohászatban. A detektorok és a kiértékelési módszerek fejlődése tette lehetővé a kromatográfia tömeges üzemi elterjedését. Ezáltal bővült ugyanis a kromatográfia felhasználási területe, javultak a műszerek jellemzői és alkalmassá váltak szabályozási körökbe való bekötésre is.

A detektorokkal szemben a fő követelmények az érzékenység és a reakcióidő (vagyis a tehetetlenség) csökkentése. Ez növeli az érzékenységet és a szelektivitást, csökkenti a műszer méreteit.

A legelterjedtebb üzemi detektortípus a *hővezetőképesség mérésén* alapul. Az utóbbi években elterjedő *ionizációs detektorok* érzékenysége nagyságrendileg az előbbinek kb. 10^4-szerese. Ezek közül a legelsők egyike a *lángionizációs* detektor volt [7]. A lángionizációs detektor továbbfejlesztése képpen kialakított foszfordetektor 10^{-12} g nagyságrendben határoz meg szerves foszforvegyületeket [10] és mivel elsősorban e vegyületekre érzékeny ily nagy mértékben, növeli a műszer szelektivitását.

Ugyancsak ionizációs elven működik a már többek által gyártott *elektronbefogásos* (Electron Capture, EC) *detektor*, amely különösen szerves



2. ábra. Elektronbefogásos detektor Hewlett—Packard szerint

klórvegyületekre érzékeny. Ezt először *Lovelock* ismertette [11].

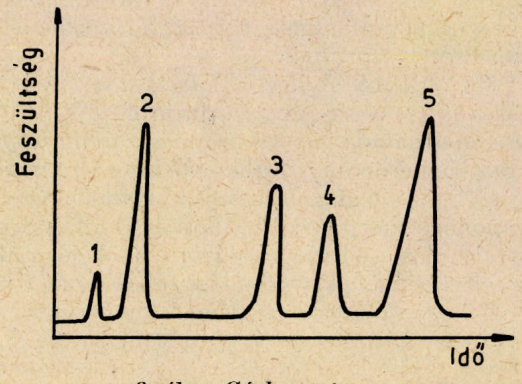
Alapja egyes (halogénezett vagy nitrált szerves) molekulák fokozott affinitása szabad elektronokhoz. A detektorban állandó elektronforrás van és az elektron mezőn keresztül áramló minta hatására bekövetkező elektronveszteséget mérik.

Hewlett—Packard EC-detektorában (2. ábra) az elektronforrás ^{63}Ni-fólia, amely az *A* katódon *B* elektronmezőt (plazmát) hoz létre. Pulzáló feszültség hatására az *A* katód és a *C* anód között áram folyik. Ha elektronokat befogó molekulák áramlanak a plazmán keresztül, csökken az elektronsűrűség, ezzel együtt a cellaáram, s ez a mért komponens koncentrációjának mértéke. A ^{63}Ni elektronforrás 355°C-ig teszi lehetővé a detektor működését, ami a mérhető vegyületek spektrumát szélesíti, mivel magasabb hőfokon elpárolgó anyagok bevonását engedi meg [12].

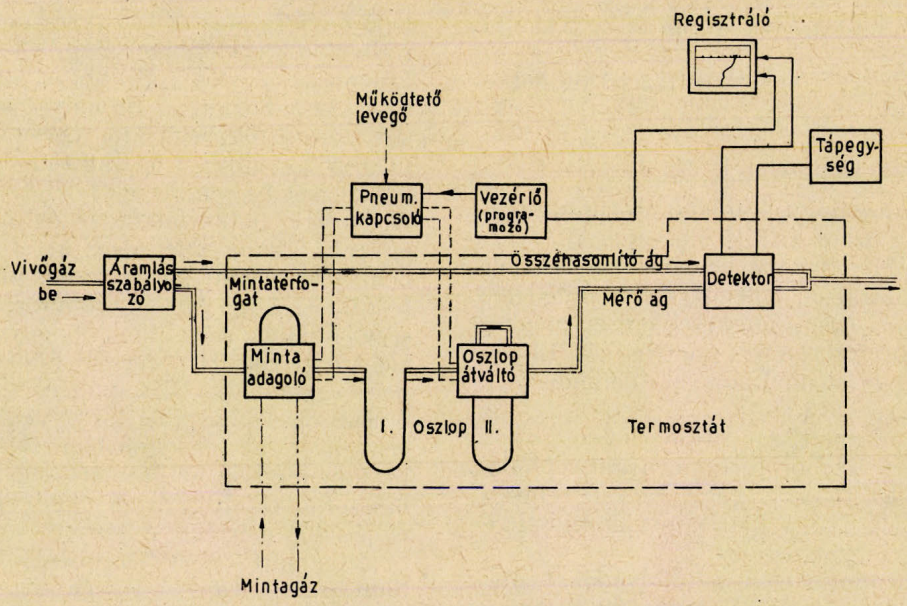
További fejlődés a regisztrálás helyett a *digitális kiértékelés* bevezetése, amely az automatizálás szempontjából fontos lépés.

A gázkromatográfból kilépő jel az idő függvényében változó villamos feszültség, az íróműszer kromatogramja egy feszültség-időgörbe, amelyen az egyes komponensek mint csúcsok jelentkeznek (3. ábra). Egy-egy csúcs maximális értékének a helye az időtengelyen (retenciós idő) jelzi a komponens minőségét, egy-egy csúcs alatti felület, vagyis a feszültség-idő görbe integrálja a kiugró érték időtartama alatt adja a koncentrációt. A regisztrátum értékelése nehézkes, különösen több olyan összetevő esetében, amelyek koncentrációja között igen nagy az eltérés. (Igen nagy különbségek „rá se férnek" a diagramra.)

A digitális értékelés [13, 14, 15] elektronikus integráláson alapszik. A fejlett műszerek el vannak látva automatikus mérési tartomány váltóval, ami



3. ábra. Gázkromatogram



4. ábra. MIKI-féle gázkromatográf működési vázlata

akár 1:10 000 nagyságú koncentráció-különbségek feldolgozását is lehetővé teszi. A digitális kiértékelő a retenciós időket (a komponensek minőségét), valamint a csúcsok integrálját (koncentrációját) számjegyesen jelezheti, kinyomtathatja és kapcsolatot teremthet az elemző műszer, valamint a folyamatszabályozás és adatfeldolgozás között.

Considine szerint [16] Amerikában 1965-ben 3000 üzemi kromatográf működött, ezek 25%-a automatika-elemként, 75%-a jelzőműszerként.

A *Műszeripari Kutató Intézetben* kidolgozott üzemi *kromatográf* (4. ábra) 50°C-ig forró folyadékok és gázelegyek elemzésére alkalmas. A detektor hővezetőképességen alapszik, a regisztráló műszer kompenzográf. Összetettebb elegyek elválasztása céljából a műszer két oszlopot tartalmaz, melyek megfelelő időpontban átválthatók. A kromatográf előre beállított program alapján működik. Az elemző egység robbanásbiztos, tartalmazza az áramlásszabályozót, a pneumatikusan vezérelt mintaadagolót, a két oszlopot, a detektort, a mágneses szelepeket, melyek a programozó jelére táplevegővel működtetik a mintaadagolót és oszlopátváltót. A vezérlő egység mechanikus programozót tartalmaz, valamint a detektor tápegységét.

Az elemezhető komponensek száma: 6—8, elemezési (ciklus) idő 3—12 min között állítható vivőgáz H_2, N_2, Ar stb., pontosság 2,5%.

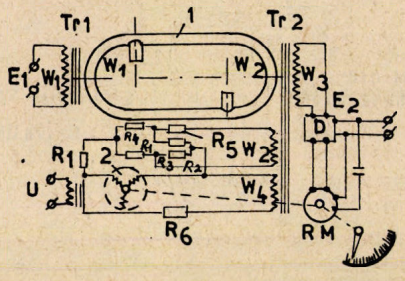
Elektrolitikus vezetőképesség-mérés

Az *elektrolitikus vezetőképesség-mérés* fejlődésére jellemző a felhasználási terület kiszélesítése újabb összefüggések felismerése útján, másrészt a műszerek, különösen a mérőcellák tökéletesítése, illetve utóbbiak kiküszöbölése.

Az *elektrolitikus vezetőképesség-mérés* sók, savak és lúgok koncentráció meghatározására alkalmas elsősorban azon tartományokon belül, amelyekre a vezetőképesség és a töménység közötti egyértelmű és lineáris összefüggés jellemző [17]. Ilyen összefüggés alapján e módszert régebben csak kis töménység esetében használták, de ma már sok esetben a 100%-hoz közel eső tartományban is. Így mérhető például a kénsavkoncentráció 94—99,5% között, ami a kénsavgyártás területén különösen fontos.

A vezetőképesség-méréshez két elektródból álló cellát használnak, amely a mérendő oldatba merül. A mérőcellák számos hiba forrásai lehetnek (elszennyeződés, káros polarizáció, az elektródfém katalitikus hatása stb.). Ezért kidolgoztak *érintkezésnélküli* vezetőképességmérő műszereket is. Az 5. ábrán látható egy szovjet kisfrekvenciás vezetőképesség-mérő elvi vázlata.

Az *1* szigetelt csőmenet, amelyet a mérendő közeg tölt meg, a Tr_1 transzformátor rövidre zárt szekunder tekercse, ennek primer tekercse az E_1 váltakozó feszültségforrásra van kötve. Az *1* csőmenet egyben a Tr_2 transzformátor primer tekercse is. Az elektrolit ellenállása: $R = k\frac{E_1}{E_2}$, vagyis a két transzformátor-alkotta rendszer be- és kimenő feszültségének arányától függ (k a műszerre jellemző állandó). Az áramot nullamódszerrel mérik. E célból a Tr_2-t a kompenzációs áramkörben (*2* szelszín, R_6W_4) folyó áram is gerjeszti. A szelszínt az U transzformátor tekercse táplálja. A W_3 szekunder tekercs a D elektronikus erősítőre van kötve, amely a nullaindikátor. *RM* irányváltó motor, amely addig forgatja a *2* szelszín forgórészét (és a



5. ábra. Érintkezés nélküli vezetőképesség-mérő

leolvasó műszer mutatóját), amíg az egyensúlyi állapot helyreáll.

A műszer méréstartományai: 0,3—1,0, illetve 0,5—4,0% HCl.

Titriméterek

A titrálás a legtipikusabb laboratóriumi módszerek egyike; az üzemi titráló műszerek kifejlesztése talán a legjobban tükrözi az üzemi elemzés fejlődéséről elmondottakat. Jellemző még a fejlődésre az is, hogy ezek az üzemi műszerek erősen megközelítik a laboratóriumi elemzés pontosságát. Ebben komoly szerepe van a mintaadagoló berendezések fejlődésének is.

Az üzemi automatikus titráló berendezések [18, 19] nagy része a laboratóriumi titráló berendezések továbbfejlesztése. E célra ezeket teljesen automatizálni kell; az így kialakított üzemi titriméterek rendszerint *szakaszosak*.

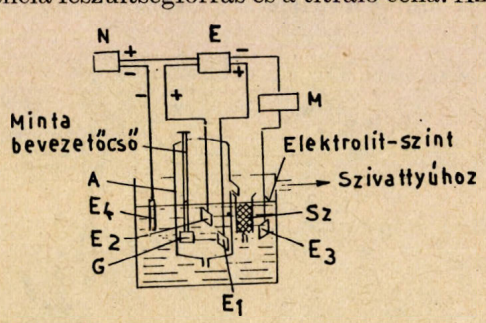
Kényesek a mintát és a mérőfolyadékot adagoló berendezések, mert kis mennyiséget kell igen pontosan adagolni. Ahhoz, hogy a titráló automata 1% hibával működjék, az adagolás hibája nem lehet nagyobb, mint 0,1%.

Szakaszos működésű *Bran & Lübbe Titrometer*-e, amelyben az egyenérték-pontot potenciometrikus módszerrel határozzák meg [20].

A minta bemérésére a *Chronodos* készülék szolgál, amely lényegében membránszivattyú. Pontossága igen nagy, pl. 25 ml nagyságrendű bemérésekné a hiba kisebb, mint 0,02 ml. A titráló folyadékot és a szükséges reagenseket a *Titrodos* készülék adagolja, amely motorhajtású dugattyús büretta. Korrózióvédelem céljából a mozgó részek közvetlenül olajjal érintkeznek, amelynek mozgását membrán viszi át az adagolandó folyadékra. A lökettérfogat 12,5 ml; e mennyiség beadagolásához szükséges teljes idő 90 s. A műszer elektromos része lényegében csővoltmérő.

Folyamatos működésű a *coulometriás* titráló módszerrel mérő *Titrilog (Consolidated Eng. Corp.)*, amellyel oxidálható kénvegyületek (pl. H_2S, SO_2, merkaptánok, tiofén, szerves szulfidok) határozhatók meg gázokban 0,1-től több száz mg/l-ig. Alapreakció a kénvegyület oxidációja brómmal. Utóbbit a műszer elektrolízissel állítja elő és az ehhez szükséges áram mindig ekvivalens a reakcióba lépő kénvegyülettel, vagyis az áram arányos a minta kénvegyület-tartalmával.

Az elektrolízis-áramot szabályozó rendszer részei (6. ábra) az E egyenfeszültségű erősítő, az N referencia feszültségforrás és a titráló cella. Az ebbe



6. ábra. Titrilog önműködő titráló berendezés

lépő feszültség az N feszültség és az E_2—E_4 elektródpár közti, előbbivel szembekapcsolt potenciálkülönbség eredője. Utóbbi a brómtöménységtől függ. Az E-ből kilépő, brómot előállító áram erősségét az erősítőbe belépő fenti eredő feszültség szabja meg. N feszültségét úgy állítják be, hogy egy meghatározott brómszintnek feleljen meg; ha az E_2 és E_4 közti potenciálkülönbség N feszültségével egyenlő, akkor E-re nem jut el. Ha a brómkoncentráció e szint alá csökken, akkor E bemenete feszültséget kap és nő a brómot előállító áram erőssége. Ezáltal nő a bróm töménysége, az E_2 és E_4 elektródpár közti potenciál különbség is, amíg ki nem egyenlíti az N feszültséget. Így biztosítja a műszer a kénvegyülettel egyenértékű brómkoncentrációt az elektrolitban. Mivel a keletkező brómmennyiség az áramerősség függvénye, az M műszer által jelzett áram a kénvegyület koncentrációjának a mértéke. A gáz a C elosztófejen áramlik be folyamatosan. A titráló cellában kénsav és kálium-bromid van. A töménység változtatható. A reakció az A edényben játszódik le, a brómkiválás az E_1 elektródon. Az E_3 elektródon hidrogén keletkezik, amelyet elszívatnak.

E_4 merkuro-bromiddal készült félcella (a szokásos kalomel helyett).

Egyéb elemző műszerek

Szintén laboratóriumi módszerekből fejlődtek üzemi műszerekké a *refraktométerek* [21, 22]. Törésmutatón alapuló üzemi elemzésre kétösszetevős folyadékok alkalmasak. Az elterjedt folyamatos üzemi refraktométerek két típusa: 1. a *prizmás refraktométerek* a törésmutató változásának megfelelő szögelhajlás mérésén alapulnak, 2. a *differenciálrefraktométerek* állandó törésmutatójú közeggel való összehasonlításon alapulnak.

Mindkettőnek folyamatos, önműködő változatai vannak, amelyek szabályozáshoz is alkalmazhatók. A mérőcellák (prizmák vagy differenciálcellák) általában üregesek, amelyeken a vizsgálandó folyadék folyamatosan átfolyik.

A törésmutató változás detektálására nagyrészt fotocellát használnak. A refraktometria igen pontos és érzékeny módszer és számos folyamathoz használható, mint pl. frakcionáló oszlopok ellenőrzéséhez, savtöménység, alkohololdatok töménységének meghatározásához stb. (figyelembe veendő a törésmutató hőmérséklet-függősége).

Az üzemi tömegspektrométerek [23] különösen elterjedtek az ásványolajfeldolgozó iparban. Előnyük több összetevőből álló keverékek gyors és teljes meghatározása. A módszer pontos és érzékeny: pl. 0,001% szennyezés is meghatározható gázelegyekben. A meghatározáshoz igen kis anyagmennyiség szükséges. Az üzemi elemző berendezések automatikus mintavevővel vannak ellátva.

A klasszikus elválasztási módszer mellett kifejlesztett újabb módszerek: a *rádiófrekvenciás elválasztás; az ionok repülési idején alapuló elválasztás; az ionrezonanciás tömegspektrométer* az ionok rezonanciáján alapszik nagy frekvenciás és az ionok pályájára merőleges mágneses térben. A rádiófrekvenciás tömegspektrométer mágnes nélkül működik.

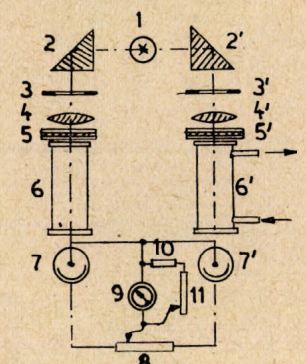
A magyar *Gamma* gyártmányú *P 530* tömegspektrométer elsősorban nem üzemi célra való műszer; főbb jellemzői:

Tömegszámtartomány	2—640
(4 résztartományra bontva)	
Felbontóképesség $M/\Delta M$	150
A kémiai elemzések pontossága	1—5%
Párhuzamosan elemezhető minták száma	2.

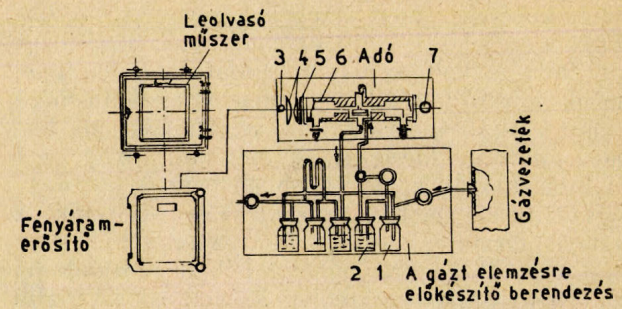
(A felbontóképességre jellemző $M/\Delta M$ kifejezésben M az a tömegszám, amelynél a felbontóképességet vizsgáljuk, ΔM a különbség e tömegszám és azon legközelebbi tömegszám között, amelyet az előbbitől a műszer még élesen elválasztani képes.)

A színmélységmérés *(kolorimetria)*, zavarosságmérés *(nefelometria)* és a *portartalommérés* egymással rokonfeladatok. Ahhoz, hogy ezek a mérési módszerek üzemi műszerekben megvalósíthatók legyenek, biztosítani kellett a mérés folyamatosságát és ki kellett fejleszteni objektív leolvasási módszereket. Előbbit általában úgy érik el, hogy a vizsgálandó anyag a mérőrészen átfolyik, utóbbit pedig fotocellás érzékeléssel. A fotocellás mérés megbízhatósága fokozható *differenciál kapcsolással*, mert így függetleníthető a fényforrás, illetve az azt tápláló áramforrás állandóságától (7. ábra). Az *1* fényforrás sugarai a *2* és 2' prizmákon, a *3* és *3'* fényrekeszeken, a *4* és *4'* lencséken, valamint az *5* és *5'* színszűrőkön keresztül jutnak el az azonos jelleggörbéjű *7* és *7'* fotocellákra, előzőleg áthaladnak a *6* edényen, amely az összehasonlító közeget tartalmazza és a *6'* edényen, amelyen állandóan keresztülfolyik a vizsgálandó közeg. Ha a megvilágítás erőssége, tehát a két edényben levő anyagok optikai sűrűsége azonos, akkor a *9* műszer nem tér ki. Ha a vizsgált anyag színmélysége, illetve zavarossága változik, a műszer ennek arányában kitér. Nullamódszer is alkalmazható: a *8* ellenállásváltoztatásával állítható be a nullahelyzet és a jelzőműszer mutatóját ennek csúszóérintkezője vezérli. Megoldható az automatikus kivitel és az elektronikus indikáció is. *10* és *11* sönt ellenállások.

Szellemes a szovjet *AΦT-3 zavarosságmérő* (8. ábra), amellyel a kénsavgyártás véggázaiban az el nem nyelt SO_3 határozható meg. Az SO_3 a műszerbe lépés előtt vízgőzzel keveredik, úgyhogy kénsavköd keletkezik, amelynek zavarossága az SO_3-tömény-ség függvénye. A műszer a fényáteresztőképesség mérésén alapszik.



7. ábra. Differenciál-kapcsolású koloriméter



8. ábra. A ΦT-3 zavarosságmérő

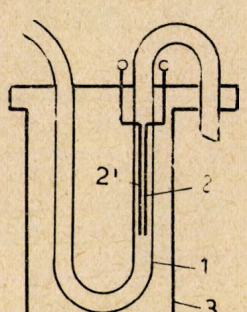
A gáz az *1* cseppfogón, majd a *2* nedvesítő edényen halad keresztül. Utóbbiban keletkezik a kénsavköd, majd a gáz a *6* elemző csőbe kerül. A *3*, *4*, *5* fényforrás és optikai rendszer szolgáltatja a fénynyalábot, amely áthaladva a *6* csövön, a *7* fotocellát világítja meg. A fényvillamos áramot erősítés után a leolvasó műszer jelzi. A skála 0—1,0 g H_2SO_4 köd/m³ jelzésére alkalmas.

A levegő portartalmának meghatározására való *Eckardt*-féle *Konitest* elektrosztatikus műszer, elve tehát eltérő a többiétől. Az érzékelő rész olyan gerjesztőcső, amelyen a vizsgált közeg örvénylő áramlás formájában halad át. A centrifugális erő következtében a lebegő porrészecskék érintkezésbe kerülnek a csőfallal; érintkezési elektromosság keletkezik. A gerjesztőcső töltését erősítőn keresztül regisztráló műszerre vezetik; a mért áram a porkoncentrációval arányos.

Magyarországon kidolgozott ipari folyamatos abszorpciómérő (koloriméter) a *Momoflux 350*, amely 350—900 nm határok között ±1% pontossággal folyadékok fényabszorpciójának mérésére alkalmas —20 . . . +35°C környezeti hőmérséklethatárok között.

A *dielektromos állandó* mérésnek üzemi elemzés céljaira való alkalmazása igen vonzó gondolat, mert még egymással erősen rokon anyagok megkülönböztetésére is alkalmas. Még nem poláros anyagok esetében is vannak mérhető különbségek. Pl. szénhidrogének izomerjeinek az értékei jól megkülönböztethetők, ugyanígy egyes homológ sorok tagjaié is. Polimerek dielektromos állandója azonos összetétel mellett a molekulasúlytól függ.

A dielektromos állandó mérésének legelterjedtebb eszköze a kapacitásmérőhíd, amelynek ma már kifejlesztették az önkiegyenlítő változatait; ezekben a változtatható elemeket motor állítja,



9. ábra. Átfolyásos dielektromos állandó mérő cella

tehát képesek a mért értékeket folyamatosan önműködően jelezni. Az üzemi mérésnek e változat kifejlesztése volt az egyik legfontosabb feltétele; másik fontos feltétel a megfelelő kapacitásmérő cella. A 9. ábrán átfolyó kapacitásmérő cella látható folytonos méréshez. A mérendő anyag az *1* hajlított csövön halad át, ebben vannak a *2* és *2'* fegyverzetek, amelyek a kondenzátort képezik. A cella a *3* termosztátba van elhelyezve.

A továbbiakban néhány példát sorolunk fel arra, hogy milyen mértékben használnak fel újabb és újabb fizikai jelenségeket üzemi műszerek szerkesztésére. Így pl. gázok egyes alkatrészeit úgy határozzák meg, hogy az elégetett gázláng összes fényerősségéből szelektíven értékelik a meghatározandó komponens fényerősségét. A műszer a beáramló gázt két egyenlő részre osztja, az egyik részt változtatás nélkül égeti, a másikat a meghatározandó összetevő szelektív eltávolítása után. A két láng fényerősségét fotocellákkal, differenciálmódszerrel lehet összehasonlítani és ily módon a komponens töménységét megállapítani *(ADOS-féle benzolmérő)*.

Ibolyántúli sugarak abszorpciója útján meghatározható egy sor szerves vegyület és szervetlen gázok és gőzök koncentrációja. Ezen elven alapuló üzemi műszerek száma növekedőben van.

A *radioaktív sugárzáson alapuló* üzemi elemzők száma is szaporodik. Így ezen elv alapján kialakítottak folyamatos gázelemzőket. Ezek alapja pl. az, hogy a radioaktív sugárzás által gázokban létrehozott ionizáció mértéke a gáz összetételétől függ.

A közlemény célja nem a nagy számú üzemi elemző műszer működési elvének részletes ismertetése volt. Ez egyrészt megtalálható különböző idevágó szakkönyvekben, másrészt ezt a cikk terjedelme sem tette volna lehetővé. A cikk áttekintést kívánt tenni a vegyiparban rohamosan terjedő üzemi elemző műszerekről, be kívánta mutatni az újabb fejlődést és érzékeltetni kívánta, milyen hatékony eszközök ezek a gyártási eljárások fejlesztésénél. A műszaki fejlesztés várható meggyorsulása során ezen üzemi mérési módszereket a lehetőség felső határáig ajánlatos kihasználni.

Végül örvendetes tényként kell regisztrálni, hogy szép számmal számolhattunk be olyan újabb hazai műszerek kifejlesztéséről, amelyek a nem távoli jövőben beszerezhetők lesznek.

IRODALOM

[1] *Kulakov—Scsepkin:* Avtomaticseszkije kontrolno-izmerityelnüe pribori dlja himicseszkih proizvodsztv, Moszkva, goszhimizdat, 1961.

[2] *Kehoe, T. J.:* Chem. Eng. *72*, No. 12, 165. (1965).

[3] *Curth, W.:* Vegyiüzemi méréstechnika, Budapest, Műszaki Könyvkiadó, 1964.

[4] *Hengstenberg—Sturm—Winkler:* Messen und Regeln in der chemischen Technik, Berlin, Springer-Verlag, 1964.

[5] *Lündik—Motuzova:* Priborosztrojenie *21*, No I. 24. (1966).

[6] *Fraade, D. I.:* Inst. Cont. Syst. *39*, aug. 75. (1966).

[7] *Lőrinc I.:* Vegyi- és rokonipari mérőműszerek. 3. kiadás. Budapest, Műszaki Könyvkiadó. 1967.

[8] *Engelhardt, H.:* ATM Lieferung *362*, R45. (1966.)

[9] *Berend R.:* Mérések elektronikus kompenzográffal. Budapest, Műszaki Könyvkiadó. 1966.

[10] *Lőrinc I.:* Magy. Kém. L. *22*, 301. (1967).

[11] *Lovelock, J. E.:* Nature. *187*, 49. (1960).

[12] *Wigniewski—Mikkelsen:* Facts & Methods, *7*, dec 3. old. (1966).

[13] *Kalisch, A.:* Chem. Rundschau. *19*, 679. (1966).

[14] *Kürner, H.:* Siemens-Zschr. *35*, 430. (1961).

[15] *Kürner, H.:* Nachrichtentechn. Zschr. *15*, 579. (1962).

[16] *Considine, D. M.:* Chem. Eng. *72*, No. 12, 142. (1965).

[17] *Oehme, F.:* J. Electroanal. Chem. *33*, 317. (1966).

[18] *Grenter, E.:* Chem. Ing. Techn. *37*, 1067. (1965).

[19] *Fuhrmann, H.:* Saertrykk av tidsskrift for kjemi bergvesen og metallurgi, *10*, 221. (1962).

[20] *Berényi L.:* Mérés és Automatika *13*, 248. (1965).

[21] *Lukács Gy.:* Refraktometriai Kézikönyv. Budapest, Közgazdasági és Jogi Kiadó, 1955.

[22] *Joffe, B. V.:* Refraktometricseszkije metodü himii, Moszkva, Goszhimizdat, 1960.

[23] *Beringer, L. B.:* Inst. Cont . Syst. *39*, aug. 89 (1966).

РЕЗЮМЕ

Отличительной чертой развития химической промышленности является распространение применения производственного анализа (измерение состава материи). Статья сообщает о большой разновидности производственных приборов конструированных для этих целей. Они могут заменять лабораторные анализы, которые медленные и требуют ручного применения пробы. Производтвсенные аналитические приборы, которые являются элементами оборудования, непрерывно или часто указывают состав материи в производстве и могут быть использованы как элементы автоматических регулирующих устройств.

SUMMARY

A characteristic feature of the development of chemical industry is the wide-spread use of on-line analysis (measurement of composition). The paper describes the wide range of process instruments made for this purpose. These may replace the relatively slow laboratory analyses involving manual sampling. The on-line analytical instruments which are parts of the plant continuously or in frequent intervals indicate the composition of the materials in the process but may also be used as parts of control-loops.

LAPUNK PÉLDÁNYONKÉNT MEGVÁSÁROLHATÓ

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

hírlapboltokban

Marie Curie
(1867—1934)

HAAS ÁRPÁDNÉ

November 7-én lesz 100 éve annak, hogy Varsóban egy leányintézeti igazgatónő és egy matematika—fizika szakos gimnáziumi tanár ötödik, legfiatalabb gyermekeként megszületett Marya Sklodowska, a későbbi Madame Curie, az egyetlen ember, aki kutató munkásságának elismeréséül kétszer kapta meg a legmagasabb tudományos kitüntetést: a Nobel-díjat. Az elsőt, egy fizikai Nobel-díjat 1903-ban megosztva, egyrészt Henry Becquerel professzor, másrészt férje Pierre Curie francia fizikus és közötte, a radioaktivitás tényének a polónium és rádium-elemeknek a felfedezéséért. A másodikat, egy kémiai Nobel-díjat önállóan nyert el 1911-ben a tiszta rádium fémállapotában való előállításáért és atomsúlyának meghatározásáért.

Vannak laboratóriumi felfedezések, amelyeket a nagyközönség egyáltalában nem ismer. Ez fordul elő leggyakrabban. De nem így van a rádium és a a radioaktivitás felfedezésével. A Curie név az egész világon a radioaktivitás ismeretétől elválaszthatatlan. A radioaktivitás nevet Marie Curie adta annak a jelenségnek az elnevezésére, amelynek során bizonyos elemek, (amelyeket radioaktív elemeknek nevezett), sugarakat bocsátanak ki, minden emberi beavatkozás nélkül, éjjel-nappal, napokon, heteken, hónapokon, éveken keresztül szakadatlanul anélkül, hogy energiájuk kimerülne. Ezt a természetes radioaktivitást Becquerel az urán-érceken figyelte meg, Marie Curie pedig a tórium sugárzó képességét fedezte fel. A megfigyelések kezdeti szakaszában a jelenséget észlelték, anélkül, hogy módosítani tudták volna. Ez a felfedezés megmutatta, hogy bizonyos elemek atomjai minden külső befolyás nélkül, sugárzás közben önként szétesnek, a radioaktív bomlás és sugárzás az atom tömör magjában végbemenő jelenségek, a bomlás közben felszabaduló energia az atomenergia. A Curie házaspár a természetben előforduló, önként elbomló atommagok sugárzását vizsgálta.

A Curie házaspár felfedezése új korszakot nyitott meg a természettudományokban, sőt az emberiség történetében. A kivételes nagyságú emberek életével és életművével való foglalkozás erkölcsi haszonnal jár. A példa mindennél meggyőzőbb ereje lelkesedéssel tölt el.

A következőkben szeretném áttekinteni a kiváló tudós asszony életének alekulását, jellemezni őt mint embert és ismertetni munkásságát. Kövessük nyomon a nagy tudóst családi élete körében, felfedezése pillanatában, hazájáért és az emberiségért vívott harcában.

A lengyel eredetű Sklodowska Mária még 11 éves sincs, amikor tüdőbeteg édesanyját elveszti, megfosztva az anyai gyengédségtől, magárahagyottan nő fel, igen nehéz légkörben, mert az apa szerény keresetéből csak úgy tudja nagyszámú családját ellátni, ha kosztosdiákokat tart. Az apa szabadgondolkodó, nagyon művelt ember, jól beszél németül, franciául, oroszul, kitűnő belső kapcsolat van apa és gyermekei között, így a jövendő kutató értékes családi légkörben nevelkedik. Az ebédlő üvegszekrényében nap-nap után apja fizikai műszereit látja. Szenvedélyes kutatásvágyát is apja oltotta bele. Amikor 1883-ban 16 éves korában érettségit tesz, aranyérmet nyer és bár két évvel fiatalabb társainál, első az osztályban, kitűnő tanuló. Szelíd, félénk, minden iránt érdeklődő, de rendkívül visszahúzódó természet, akit a kristályos tiszta lélek, a szellem magas törhetetlen lendülete, a jellem szilárdsága jellemez. Remek emlékezőtehetsége van, figyelmét tökéletesen tudja összpontosítani s a gimnázium elvégzése után beszél németül, oroszul, franciául, angolul. Szeretne továbbtanulni, de a varsói egyetem szabályzata nem engedi meg a nők felvételét az egyetemre. Mária álma, hogy a kilométerek ezreit maga mögött hagyva, Párisba menjen tanulni a Sorbonne-ra.

Mivel a családfő jövedelme alig elég lakásra, élelemre, a gyermekek vállalják a házitanítók keserves életét. A tanulásért sok áldozatot kell hoznia. Hat évet nevelőnőként tölt egy jószágigazgatónál. Szabadidejében cselédek, parasztok, munkások gyermekeit írni-olvasni tanítja, megtakarított pénzéből irkákat, tollszárakat vásárol nekik. De inkább tanulni szeretne, mint tanítani. 24 éves már, amikor 1891 novemberében megérkezik Párisba és beiratkozik a Természettudományi Karra. Az első hetekben előre nem látott akadályok torlódnak elébe. Azt hitte, tökéletesen tud franciául, csalódott, azt hitte, elegendő tudományos készültséggel jött, de hatalmas hézagokat fedezett fel tudásában. A Quartier Latin-ba, Páris diáknegyedébe megy lakni, az egyetem, a laboratóriumok, a könyvtárak közelébe. Kitörli programjából a szórakozásokat, a baráti összejöveteleket, az emberekkel való érintkezést. Közlekedésre nem költ. Teljesen belemerül tanulmányaiba. Kézügyessége lassanként tökéletesedik és a tudományos kísérletek szigorú pontossága a vérébe megy át. Az egyetemen kiváló eredménnyel dolgozik, 1893-ban első a fizika, 1894-ben második a matematika alapvizsgán. A szegénység kínozza, az erős munka elcsigázza, de azért ezeket a szavakat írja egyik levelében: „Az élet egyikünk számára sem könnyű, de nincs semmi baj, ha az embernek van kitartása és főleg önbizalma. Hinnünk kell, hogy tehetségesek vagyunk valamiben, s hogy ezt a valamit bármi áron is el kell érnünk". 1894 elején ismerkedik meg az akkor már kutatói múlttal rendelkező kiváló fizikussal, Pierre Curie-vel. Pierre Curie Párisban született 1859. május 15-én. Második gyermeke Eugene Curie doktornak, aki orvos és elszászi származású protestáns orvosi családból származik. A Curie-k valamikor szegénysorsú polgárok, lassanként tanult emberek, tudósok lettek. Az apa, aki kénytelen orvosi gyakorlatot folytatni, hogy megkeresse kenyerét, szenve-

délyes kutató, szabadgondolkodó tudós, minden anyagi és erkölcsi szolgaság ellensége. Eszes, értelmes, könnyen mérgelődő, emellett azonban végtelenül jó ember. Az anya ügyes háziasszony, tele életkedvvel és vidámsággal.

Két fiukat szabad szellemben nevelik és kifejlesztik bennük a megfigyelés örömét és a természettudományokhoz való vonzódást. Érdekes talán megemlíteni, hogy a századforduló egyik legkiválóbb fizikusát ki kellett venni az iskolából és otthon külön taníttatni, mert lassú gondolkodása miatt nem tudott iskolatársaival lépést tartani. Főleg a szépirodalmi tárgyak okoztak neki nehézséget. Curie doktor ezt a rendkívüli fiút először maga oktatta, majd kiváló tanár gondjára bízta. Így volt ideje szemlélődni. A szabadszellemű nevelés meghozza gyümölcsét, 16 éves korában, érettségi után az egyetemen kedvenc tárgyaival, kémiával, fizikával, kristálytannal foglalkozik és itt derül ki, hogy képtelen a felületes ismeretszerzésre és a lassú gondolkodás mögött pontos megfigyelőtehetség, éles logika, finom tudományos érzék rejtőzik.

Fivérével, aki szintén egyetemi tanársegéd, egy új, eddig ismeretlen jelenséget, a piezoelektromosságot fedezik fel. Ez a jelenség mint ismeretes abban áll, hogy a szimmetriával nem rendelkező kristályok, mint pl. a kvarc nyomásra a fő kristálytengelyük két végén ellentétes elektromos töltést nyernek. Egy új készüléket is állítanak elő, a piezoelektromos kvarcot, amely elsősorban arra szolgál, hogy pontosan meg lehessen mérni elenyésző mennyiségű elektromosság jelenlétét. Megszerkeszt egy rendkívül érzékeny mérleget, a „Curie-mérleget".

1883 óta „Páris Város Fizikai és Kémiai Iskolájá"-nak nevezett főiskolán, ahol az ipar számára képeznek mérnököket, a kísérleti gyakorlatok vezetője. Hallgatóinak barátja, társa, mestere. A tudományos kutatás annyira érdekelte, hogy minden világi kapcsolatról, minden pihenésről lemondott érte. Őszintén önzetlen, végtelenül egyszerű. Amit gondolt, azt mondta. Megvalósította, amit célul tűzött ki magának. 1895-ben a tudományok doktora lesz s ugyanakkor gyakorlatvezetőből professzor Páris Város Fizikai-Kémiai Iskolájában.

Máriával megismerkedve elkápráztatja a leány munkaszeretete, jelleme és bár Pierre Curie a házasságot és a tudománynak szentelt életet soha sem tartotta összeegyeztethetőnek, úgy érezte, hogy a fiatal fizikusnőben csodálatos munkatársra talált, s 1895. július 26-án feleségül veszi. Házasságuk napjától kezdve sem eszme, sem érzés, egy nap sem választotta el őket. Közösen végezték munkájukat, együtt kísérleteztek, együtt vitatkoztak, együtt pihentek.

A következőkben idézem a Curie házaspár idősebb lányának, az ugyancsak Nobel-díjas Iréne Joliot-Curie asszonynak feljegyzését szüleiről: „Apám jelleme nagyban különbözött anyámétól, de nagyszerűen kiegészítették egymást. Közös munkájuk tökéletes volt. Anyám gondolkodásmódja gyakrabban hajlott az azonnali cselekvés felé, még a tudományos területen is." „Abban is egyezett az ízlésük, hogy vágytak megszökni a városból vasárnap, vagy szünnapokon, hogy biciklin vagy gyalog hosszú sétákat tegyenek. Együtt töltött életük 11 éve alatt azt mondhatnám, egyetlen napra sem hagyták el egymást, sem a munka alatt, sem szabadságuk idején."

1897 szeptemberében megszületik első gyermekük, a jövendő Nobel-díjas kis Iréne s ugyanebben az évben, 3 hónap múlva Mária közli első kutatásainak eredményét. Az a gondolat, hogy választani kellene a tudományos munka és a családi élet között, nem is jut eszébe. Egyszerre szerető feleség, anya és tudós, és mindhárom kötelességének becsülettel megfelel. A doktorátust szeretné megszerezni, termékeny és eredeti kutatómunkát kíván végezni és doktori értekezése tárgyául azoknak az „uránsugarak"-nak a vizsgálatát választja, amelyekről 1896 folyamán Henry Becquerel beszámolt a Tudományos Akadémián.

Az „uránsugarak" megnyilatkozása abban áll, hogy átlátszatlan testeken áthatolnak, hatnak a fényképező-lemezre és a gázokat elektromosan vezetővé teszik. Ezek a sugarak nagyon izgatják a Curie házaspárt. Honnan jöhet az energia, amelyet az uránvegyületek állandóan kibocsátanak magukból sugárzás alakjában? Milyen természetűek ezek a kisugárzások? A Fizikai Kémiai Intézet földszintjén, egy raktárnak és gépteremnek használt túlzsúfolt gőzös helyiségben, amelyben semmi kényelem nem volt, kezdte meg Curie-né kísérleteit. Mérte, hogy az uránium sugár milyen mértékben tudja vezetővé tenni a levegőt. Ezekhez a mérésekhez pedig Pierre Curie által évekkel ezelőtt szerkesztett elektrométert és a piezoelektromos kvarcot használta és segítségükkel kitűnő módszert dolgoz ki.

A radioaktív elemek felfedezésében egyformán osztozik a két házastárs. Három kis laboratóriumi jegyzetfüzet, amely 1897 decemberében kezdődik és 1899 július felé végződik, lehetővé teszi, hogy kövessük szoros együttműködésük történetét a polónium és rádium felfedezésében. Az első hónapok alatt látni lehet a jegyzetfüzet első oldalán Marie rendes és tiszta írását, esetenként széljegyzetként Pierre néhány odavetett vázlatát vagy kísérleti görbéit, vagy néhány általa végzett mérést, amelyek mutatják, hogy milyen állandó érdeklődéssel követte a munkát. Sokszor mindkettőjük írását látni lehet a jegyzetfüzet ugyanazon oldalán s így követni lehet bensőséges együttműködésüket. 1898 júliusában, alig 6 hónappal azután, hogy kutatásaikat megkezdték, bejelentették a polónium felfedezését és 1898 decemberében a rádiumét. Pierre Curie szenvedélyes érdeklődéssel kísérte a kísérletek gyors haladását. Az elért eredmények annyira meghökkentik, hogy abbahagyja egészen másirányú kutatásait és minden erejével Marienek segít észrevételeivel, tanácsaival, az új anyag feltárásában.

45 hónappal a rádium valószínű létezésének bejelentése után 1902-ben sikerült egy tizedgramm tiszta rádiumot előállítani és az atomsúlyát meghatározni.

Mivel jövedelmük kevés, Mária megpályázza a Sévres-i Tanárképző Intézet fizika tanári állását és a megbízást elnyeri (1900—1905-ig tanít ott).

1899-től 1904-ig Curie-ék részint közösen, részint külön-külön valamelyik kollégájuk közreműködésével 32 tudományos dolgozatot tettek közzé. 1900-ban a Fizikai Kongresszus számára általános jelentést adnak a sugárzó elemekről. 1900-tól kezdve az egész világ tudósaival levelezésben állnak. A sugárzásról a Curie házaspár megállapítja, hogy elpusztítja a beteg sejteket, viszont meggyógyítja a rák bizonyos formáit. Ezt a gyógyulási módot Curie-terápiának nevezik. Az új elem előállításának tehát nemcsak kísérleti jelentősége van, — nélkülözhetetlen és jótékony. Az első gramm rádiumot 8 tonna szurokércüledék feldolgozásával nyerték. Perrin fizikai Nobel-díjas szerint „nem túlzott azt mondani, hogy ez az a sarokkő, amelyen a radioaktivitás épülete nyugszik. Nem kétséges, hogy az összegyűjtött anyagnak köszönhető, hogy 1934-ben Joliot Curie-ék felfedezhették a mesterséges radioaktivitást."

A rádium a világ egyik legdrágább anyaga, grammonként 1 millió aranyfrank-nál értékesebb. Curie-né „Kutatások a radioaktív anyagok köréből" c. munkájáért 1903-ban a Párizsi Egyetemen a fizika doktora címet nyeri el.

Most már nagymértékben akarják az ő gyártási módszerükkel a rádiumot előállítani. A Curie-házaspár többszörös milliomos lehetett volna, ha szabadalmaztatják felfedezésük kiaknázását és a rádiumgyártás megvalósítását. Két megoldás volt: egyik, hogy minden feltétel nélkül leírják kutatásaik eredményeit, másik, hogy a rádium tulajdonosainak, felfedezőinek tekintik magukat s így bebiztosítják magukat, szabadalmaztatják eljárásukat. Ez a szabadalom sok pénzt, gazdagságot, kényelmet jelentene, de elvetik: „Nem, összeférhetetlen lenne a tudományos szellemmel."

1903 júniusában a Londoni Royal Society a Dawy-éremmel jutalmazza meg őket, decemberben pedig a fizikai Nobel-díj felerészét nyerik el.

1904. december 6-án megszületik a második kislány, Éva.

1904-ben Pierre Curie az általános fizika tanára lesz a Sorbonne-on. Marie Curie-t pedig kinevezik ugyanakkor a tanszékre tanársegédnek.

1905-ben Pierre akadémikus lesz.

1906-ban azon dolgoznak, hogy a rádium pontos adagolását megállapítsák s ennek a munkának vet véget az 1906. április 19-én bekövetkező szörnyű baleset. Pierre Curie, a rádium felfedezője, a kocsiúton áthaladva, oly szerencsétlenül tér ki az úton végighajtó hintó előtt, hogy közben egy súlyos teherkocsi alá kerül s a lovak végiggázolnak rajta, összetörik koponyáját, mellkasát.

Férjének hirtelen és borzalmas halála súlyos csapás Máriára.

1906. május 13-án az egyetem tanácsa elhatározza, hogy a Pierre Curie számára állított tanszéket fenntartja és annak vezetését „megbízott előadó"-i címmel Máriára bízza. Ez az első eset, hogy Franciaországban nő kerül egyetemi tanszékre.

Amikor Pierre meghalt, Curie-nének rendelkeznie kellett annak az 1 gramm rádiumnak tulajdonjogáról, melyet kísérleteik során saját kezükkel állítottak elő. A család tiltakozása ellenére a laboratóriumnak ajándékozza a nagy értéket.

1906. november 5-én tartja Mme Curie az első előadást.

Gondjai megsokszorozódnak, két kis gyermeket kell felnevelnie, önmaga életéről gondoskodni és becsülettel kell megfelelnie a rábízott egyetemi tanárságnak és laboratóriumot kell berendeznie, ahol fiatal kutatók majd továbbfejlesztik a radioaktív kutatás tudományát.

1908-ban rendes tanárrá nevezik ki. Ő tartja a világon az első és abban az időben egyetlen előadássorozatot a radioaktivitásról. 1910-ben közzéteszi alapvető munkáját, ebben a témakörben. Kutatómunkáját folytatja. Önálló munka eredményeképpen talál egy eljárást, amellyel a rádiumot a kibocsátott sugarak mértéke alapján adagolhatja. Elkészíti a rádium első nemzetközi mintamértékét, ez szolgál majd mintául mind az öt világrészben végzett mérésekhez. Egyéni hírneve futótűzként terjed, tiszteletbeli doktori diplomákat kap, külföldi akadémiák levelezőtagjául választják.

1909-ben az Egyetem és a Pasteur-Intézet felállítja közös költséggel a Rádium-Intézetet, ennek az igazgatója lesz Curiené.

1911-ben a stockholmi Tudományos Akadémia Curienének ítéli az 1911. évi kémiai Nobel-díjat, hogy elismerje azt a ragyogó munkásságot, melyet férje halála óta kifejtett. Sem azelőtt, sem azóta nem történt meg, hogy valakinek kétszer ítéljék oda a Nobel-díjat. Hallatlan ünneplésben van része.

Az 1914-es világháborúban megnyilatkozik kezdeményező készsége. Miután a laboratóriumában levő 1 g rádiumot megmenti a háborús pusztulástól, a röntgenkezeléshez használható készülékeket állít össze, automobilban helyezi el őket s ezekkel a mozgatható segélyállomásokal kórházról kórházra jár.

1921-ben két lánya kíséretében Amerikába megy, itt Harding elnöktől 1 g rádiumot kap ajándékba. Ezt azonban nem tartja meg magának, csak a laboratórium számára, tudományos munkára valófelhasználásra fogadja el.

1922-ben a Francia Tudományos Akadémia tagja lesz. Ő az első női akadémikus. 1922. május 15-én a Népszövetség egyhangúlag a szellemi együttműködés nemzetközi bizottságának tagjául választja. 1923-ban a rádium felfedezésének 25. évfordulóján a francia állam nemzeti ajándékképpen 40 000 frank életjáradékot szavaz meg neki. Ez a nemzeti kegydíj megszünteti anyagi gondjait. Varsóban Rádium Intézetet teremt, a tudományos kutatások és a rákgyógyítás központját.

Életének utolsó éveiben meg volt az az öröme, hogy látta laboratóriumában dolgozó tanítványai, idősebb leánya, Iréne Joliot Ciurie és veje, Frederic Joliot Curie sikerét, akik felfedezik a mesterséges radioaktivitást. Azt már nem éri meg, hogy ezért a felfedezésükért a kémiai Nobel-díjat elnyerik 1934-ben. Ismeretlen betegség, vészes vérszegénység lép fel nála, magas lázzal. 1934. június 6-án hal meg egy szanatóriumban a francia Alpokban. Azoknak a sugaraknak az áldozata, amelyeket felfedezett. Csendben temetik el férje mellé Sceaux-ban. Élete nemcsak a tudomány évkönyveiben, hanem nemzedékek szívében is nyomot hagyott.

РЕЗЮМЕ

Седьмого ноября с. г. исполнится сто лет со дня рождения (в Варшаве) ученой Марии Кюри, награжденной два раза Нобелевской премией. Первая нобелевская премия была в 1903 г. присуждена в поделенном виде ей, ее мужу, и профессору Беккерель, за открытие факта радиоактивности, а также — элементов полония и радия. Вторая Нобелевская премия по химии была присуждена ей в 1911 г. за самостоятельную ее работу по получению чистого радия в металлическом состоянии и за определение атомного веса радия. Первые экспериментальние работы были выполнены ею вместе с ее мужем. После неожиданной смерти мужа 19-ого апреля 1906 г. она продолжает самостоятельно свои научные исследования и обучает сотни студентов этой новой науке. Она становится профессором Сорбонна и членом Академии Наук Франции. Ученики, ее дочь и зять обнаруживают искусственную радиоактивность, за что они получают Нобелевскую премию 1934 года по химии.

SUMMARY

On the 7th November will be the hundredth anniversary of the day when Marie Curie, who won the Nobel prize twice, was born in Warsaw. She received the first Nobel prize in 1903, divided between herself, her husband and professor Becquerel for discovering polonium and radium. The second, this time chemical Nobel prize she received in 1911 alone for preparing pure radium metal and determining its atomic weight.

At the beginning she has done her research work together with her husband, and after his sudden death on the 19th April 1906 she continued her work alone and taught the new science, radiochemistry to hundreds of students. She was appointed to professor of the Sorbonne and member of the French Academy of Sciences. Her students, her daughter and son in law discovered artificial radioactivity and won the chemical Nobel prize by it in 1934.



A kémia és a világnyelvek*

LARS GUNNAR SILLÉN**

A tér és az idő általunk áttekinthető részében mindenfelé ugyanolyan fajta atomokkal és ugyanazokkal a természeti törvényekkel találkozunk. Amikor majd egy napon az első kezdetleges kísérleteket tesszük, hogy gondolatokat cseréljünk távoli világokkal, valószínűleg a természetnek ez az egységessége lesz a kiindulópont. Bárki, aki a kémiában vagy fizikában tett új felfedezéséről kíván beszámolni, valójában a jövendő idők minden országában dolgozó specialisták számára ír. De kérdés, hogyan tudnak ezekről a beszámolókról tudomást szerezni?

A kémiában *J. J. Berzelius* Årsberättelserjei (évi szemléi) óta a kivonatokat készítő folyóiratoknak olyan kifinomult szervezete alakult ki, amely felkutat gyakorlatilag minden kémiai érdekességű írott anyagot — könyveket, dolgozatokat, doktori értekezéseket, szabadalmakat stb. —, hogy azután gyorsan publikálja ezek kivonatát. A publikációk száma növekszik az évek múltával. 1830-ban, megindulásának évében, a Chemisches Zentralblatt 403 kivonatot tartalmazott. Az amerikai Chemical Abstracts, amely 1907-ben jelent meg először, 1909-ben 11 000, 1929-ben 30 000 és 1960-ban 132 000 kivonatot tartalmazott. Az 1955-ben megindult szovjet Referativnüj Zsurnal sorozat a tudomány és a technológia minden területét át szándékozik fogni, kivéve az orvostudományt és az építészetet, amelyeknek külön szovjet referáló folyóirataik vannak. A Referativnüj Zsurnalokban 1962-ben közölt több mint 700 000 kivonatból mintegy 160 000 kémiai vonatkozású.

E referáló folyóiratok, valamint a korábbi évtizedek tapasztalatait összegező kézikönyvek segítségével gyakorlatilag az emberiség egész kémiai ismerete hozzáférhető az érdeklődő specialisták számára, egy megszorítással. Nevezetesen, amikor a kémikus felkutatja az eredeti közleményt, felmerül a kérdés, vajon számára hozzáférhető nyelven van-e írva a dolgozat?

Amit a következőkben a nyelvi problémákkal kapcsolatban fejtegetünk, az elsősorban a kémiával kapcsolatos, de lényegében nyilván ugyanez a helyzet a tudomány és a technológia más ágaiban is. A kémia az a tudományág, amely a messze legnagyobb számú közleményt adja. A kémia ugyanakkor alapvető fontosságú számos iparág számára, és művelése csak viszonylag olcsó felszerelést igényel. Következésképpen, amikor egy ország éretté válik tudományos kutatások végzésére, a kémia egyike a legelső tudományterületeknek, ahol a kutatás megkezdődik. És amint láttuk, jónéhány tapasztalt referáló vállalkozás verseng egymással, hogy felkutassanak és feltárjanak minden kémiai érdekességű közleményt az egész világon. Ennélfogva a statisztikai adatok teljesebbek és valósabbak a kémiában, mint a legtöbb más területen.

Amikor 1779-ben *Torbern Bergman* közzétette kémiai munkáinak gyűjteményét, természetes volt számára ezt tenni „singulorum, alia lingua compositorum, translationem in Eroditorum vernaculam" (a más nyelven írottakat a tudósok számára otthonos nyelvre fordítva). 2000 évvel korábban a latin a parvenük nyelve volt, a műveltek görögül beszéltek, viszont 1800 körül a latint a különböző nemzeti nyelvek szorították ki a természettudományi irodalomból.

A XVIII. század utolsó két évtizedében a kémiai irodalom igen jelentős részét francia kémikusok, az 1794-ben guillotin alatt meghalt *A. L. Lavoiser* vezetésével franciául írták. Talán ezzel magyarázható, hogy amikor 1869-ben *Adolphe Wurtz* könyvét (Dictionnaire de chimie pure et appliquée) ezekkel a híressé vált szavakkal kezdte „La chimie est une science francaise" (a kémia francia tudomány), ennek a kijelentésnek már csak igen csekély reális alapja volt, a vezető szerepét már régóta más nemzetek fiai vették át.

1909-ben a Nobel-díjas *Wilhelm Ostwald* „Grosse Männer" című könyvében megkísérelte lemérni és összehasonlítani a különböző nemzetek teljesítményét. Rámutatott arra, hogy a modern értelemben vett természettudományok Olaszországból indultak ki, és azután Franciaországon, Hollandián és Anglián keresztül terjedtek el, majd súlypontjuk Németországban alakult ki, bár néhány évtizedig egyetlen személy, *Berzelius* képes volt a kicsiny Svédországnak megszerezni a kémia területén az egyeduralmat.

Amikor *Ostwald* könyvét írta, úgy látszott, hogy Németország vezető szerepe a tudományban biztosítva van. A német akadémiai egyetemi kutatás és a német kémiai ipar közötti gyümölcsöző együttműködésnek köszönhetően mind a két terület megerősödött, és diákok és tudósok mentek a világ minden részéből a német kutatólaboratóriumokba tanulni és új eszmékre szert tenni.

Ostwald egyáltalán nem volt vak a jövő veszélyeit illetően. „Igen figyelemreméltók a régi kultúrnemzetekre, Franciaországra és Olaszországra vonatkozó kedvezőtlen arányszámok. Mindkettő nemcsak Németország, hanem Anglia mögött is jelentősen elmaradt ... Ez mutatja, milyen gyorsan el lehet veszíteni az egyeduralmat a tudományban." *Ostvald* szerint a francia tudomány hanyatlásának legfőbb oka az I. Napoleon bevezette centralizáció volt.

Azonban *Wilhelm Ostwald* úgy vélte, hogy bizakodva tekinthet a német tudomány jövője felé, különösen az akkor nemrégen bevezetett oktatási reformok után, amelyek lehetővé tették a tudo-

* A „Festskrift tillägnad Carl Kempe 80 År" c. kötetben angol nyelven megjelent közlemény fordítása. Sajtó alá rendezte: *Beck Mihály*, József Attila Tudomány Egyetem.

** Kungliga Tekniska Högskolan Institutet för Oorganisk Kemi Stockholm (Királyi Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémiai Intézet)

mány elsajátítását az értelmes ifjak nagy tömegei részére: „Így bizonyos valószínűséggel számolhatunk azzal, hogy a németek részesedése a tudományok összességében tovább növekszik a következő évszázadban. Ezen a téren a legjelentősebb versenytársak az északamerikaiak, akiknek azonban még igen nagy lépést kell megtenniök, hogy egy sorba kerüljenek más kultúrnemzetekkel."

Nem kellett azonban egy évszázad sem, hogy a kép megváltozzék. Valamennyi 1909-ben megjelent kémiai közlemény közül Németországból származott 45%, ez a szám 1929-ben 27%-ra és 1960-ra mindössze 8%-ra csökkent. Ezek a Chemical Abstracts alapján gyűjtött adatok olyan évekre vonatkoznak, amelyeket viszonylag nem zavart meg a háború. Ugyanebben az időszakban Franciaország részesedése a kémiai tárgyú közlemények „világtermeléséből" az 1909-beli 13%-ról 1960-ra 5%-ra csökkent. Angliáé valamelyest növekedett, 13%-ról 14%-ra, az Egyesült Államoké pedig jelentősebben megnőtt: 20%-ról 27%-ra. Különösen jelentős növekedést értek el Oroszország, ill. a Szovjetunió az 1909. évi 1%-ról az 1960. évi 19%-ra és Japán (0,3%-ról 8%ra), valamint „a kis nemzetek összessége" 7%-ról 19%-ra [1].

Hogyan oszlanak meg ezek a dolgozatok a különböző nyelvek között? Úgy tűnik nem rendelkezünk semmiféle szélesebb körű statisztikai adatal 1958-at megelőzően. A tudományos folyóiratok néhány országban, különösen a nagyobbakban, főképp az ország saját nyelvén közölnek, míg más országokban (mint pl. Svédországban) gyakran olyan idegen nyelven jelentetik meg a közleményeket, amely várhatóan a legnagyobb számú specialista számára teszi lehetővé a megértésüket. 1900 körül a legtöbb svéd kémikus németül írt. Manapság a legtöbb angolul közöl. A fenti alapokon meglehetős biztonsággal mondhatjuk, hogy 1909-ben a kémiai irodalom több mint fele németül jelent meg. Ezután azonban a németet először az angol, majd az orosz nyelv is megelőzte. A Chemical Abstracts által kivonatolt dolgozatok megoszlása 1958-ban a következő volt: angol 50,5%, orosz 16,8%, német 9,7%, japán 6,1%, francia 5,5%, olasz 3,6%, cseh 1,6%, lengyel 1,5%, spanyol 1,0%, az összes többi (21 nyelv) 3,7% [2].

Ezekből az adatokból kitűnik, hogy számos kémiai közleményben a nem angol nyelvű országokban is az angol nyelvet használják. A Szovjetunióban az orosz a tudományos közlemények nyelve, még olyan területeken is, ahol az nem a nemzeti nyelv; pl. az igen termékeny ukrajnai kutatásokról gyakran orosz és nem ukrán nyelvű közlemények jelennek meg. Más nyelvek, mint a német, japán, olasz, francia, főképpen csak saját nyelvterületükön használatosak.

Mit várhatunk a jövőre nézve? Nincs hiány olyan angol megnyilatkozásokban, amelyek ugyanannak a meggyőződésnek adnak kifejezést az angol nyelvet illetően, mint amit *Ostwald* vallott annak idején a németre vonatkozóan. Íme egy példa: „Dr. *Lawrence* (az angol nyelv) fölényét részben az Egyesült Államok rendkívüli gazdasági presztisének és ipari erejének, részben pedig a brit és amerikai nép magasabb oktatási színvonalának tulajdonítja. Ha ez így van, akkor minden okunk megvan annak feltételezésére, hogy az angol nyelv jelenleg eléggé nyilvánvaló fölénye folytatódni fog, és egyre kifejezettebbé válik mindaddig, amíg egyetemesen el nem fogadják, hogy a tudomány nyelve az angol" [3].

Ha lehet egyáltalán tanulni valamit a történelemből, akkor az az, hogy milyen nehéz a jövőt megjósolni; a jövendölő azt vélheti, hogy százszázalékosan megalapozott megállapítást tett, mégis gyakran előfordul, hogy néhány tényezőt figyelmen kivül hagyott.

Voltak azonban az Egyesült Államokban óvatosabb szemlélők is, akik rámutattak, hogy az általánosan kötelező szovjet középiskola sokkal alaposabb képzést nyújt a nyelvek (beleértve az anyanyelvet is), a természettudományok és humán tárgyak területén, mint az amerikai főiskola [4], és hogy a Szovjetunióban több tudóst és mérnököt képeznek ki, mint az Egyesült Államokban. Valóban, a magasan minősített szakemberek nagy tömege egyike a legmélyebb benyomásoknak, amelyeket szovjetunióbeli kollégáink látogatásakor szerezhetünk. Ha a jelenlegi irányzat nem változik, elvárhatjuk, hogy az orosz nyelv helyzete egyre erősödik az eljövendő évtizedek során. Nem elképzelhetetlen, hogy egy napon éppúgy megelőzi az angolt, ahogyan az angol megelőzte a németet.

Az 1958 utáni statisztikák mutatják, hogy az orosz nyelv még mindig előretör; a szervetlen kémia területén 1962 volt az első év, amikor több dolgozatot közöltek oroszul, mint angolul [5]. A német nyelv a második világháború után bizonyos mértékben előretört. A német nyelvterületen folyó kutatások magas szintjének és a német nyelven megjelenő számos fontos kézikönyvnek köszönhetően, ez a nyelv még mindig viszonylag előkelő helyet foglal el a kémiai irodalomban.

A japánt, a kémiának ma negyedik nyelvét, tekintik az idegen számára legnehezebben érthetőnek. A közönséges japán nyelvű kémiai közlemény négyféle írásjel keverékét tartalmazza: kínai ideogrammákat, a hiragana és a katakana szótagírás jeleit és a latin ábc betűit. Még ma is sokan nehezményezik, hogy a japán tudósok azokon a területeken, amelyeken vezető szerepet visznek, részletes közleményeiket japánul írják, és angol nyelven írt beszámolóik túlságosan vázlatosak ahhoz, hogy az olvasónak felvilágosítással szolgáljanak.

A szovjet kémikusok számára is a japán jelenti messze a legnagyobb nyelvi problémát. Ugy mondják, hogy bár a Referativnüj Zsurnál számára dolgozó kivonatolóktól általában szigorúan megkövetelik a határidők betartását, de ha a késlekedő kivonatoló történetesen japánul olvas, akkor csak szerényen érdeklődnek, milyen módon tudná kissé gyorsabban elkészíteni a kivonatokat a jövőben. Jelenleg arra törekszenek, hogy elegendő számú szovjet kémikust és mérnököt buzdítsanak a japán nyelv tanulására. Nyugaton ez a probléma nem olyan lényeges, mivel minden nagyobb kutatási központban található néhány japán kutató.

A spanyol és méginkább a kínai nyelvet igen sokan beszélik, és lehetséges, hogy egykor ezek is

igen jelentősek lesznek annak ellenére, hogy jelenleg a háttérben vannak.

A vegyésznek vagy bármilyen más területen dolgozó tudósnak vagy mérnöknek, aki a saját területén folyó fejlődéssel lépést akar tartani, manapság néhány nyelvet feltétlenül ismernie kell a vonatkozó irodalom olvasására. Különben vagy nem vesz tudomást sok új eredményről, vagy pedig csak hosszú késéssel és másodkézből kap hírt róla. Még az Egyesült Államokban is a kémiában megszerezhető doktori fokozat (amely megfelel a svéd licenciátusnak)* elnyerésének egyik feltétele, hogy a jelölt képes legyen kémiai szövegeket németből és egy másik idegen nyelvből lefordítani. Ez a második nyelv manapság sokkal gyakrabban az orosz, mint a múltban.

A Szovjetunióban ugyancsak 2 idegen nyelvet kell elsajátítania a tudósnak, egyet a középiskolában és egyet az egyetemen. Vegyészek számára ezek a nyelvek gyakorlatilag kizárólag az angol és a német. Bár az idegen nyelvek beszélése tekintetében a képzés viszonylag gyenge, az olvasási készség jó (lényegesen jobb, mint az Egyesült Államokban), és tapasztalatom szerint a szovjet kémikusok alaposabban ismerik a nyugati tudományos eredményeket, mint amennyire a nyugati tudósok ismerik a szovjet eredményeket. Tehát mind az Egyesült Államokban, mind a Szovjetunióban igen fontosnak tartják az idegen nyelvek ismeretét, annak ellenére, hogy a könyveket és folyóiratokat nagy számban fordítják oroszról angolra és viszont. — Másrészről, úgy tűnik, Franciaországban a tudomány sokat vesztett nyelvi önellátottságából: a francia kémikusok nem fordítottak annyi gondot az idegen nyelvek tanulására, mint kívánatos lenne, és az idegen vegyészek nem tanultak franciául.

Kérdés, vajon van-e mindezeknek valamilyen befolyása a svéd iskolákban az idegen nyelvek oktatására? Sok más egyéb oka is lehetne a nyelvek tanulásának, mint az az igény, hogy saját szakterületen folyó fejlődést kövessük, akár tudósról vagy mérnökről, akár tanárról vagy orvosról van szó. Pl. a nyelvtudásnak nagy hasznát veheti bárki mint turista, mint üzletember vagy mint az irodalom rajongója. Úgy tűnik, manapság azok, akiknek elég pénze van, körülutazhatják a világot anélkül, hogy többet tudnának egy idegen nyelven mint azt, hogy „mibe kerül?", azonban sokan vannak, akik úgy gondolják, hogy érdemes lenne kapcsolatot teremteni az általuk meglátogatott országok népeivel is. A ma „léglökéses" turistája magasan repül el régi közép-európai államok felett távolabbi célok felé. Megérkezésekor beszélni szeretne (az angol mellett) olaszul, spanyolul, görögül, arabul és néhány év múlva talán japánul is.

A svéd üzletember számára az angol után a német a legfontosabb nyelv, de ha valóban szíves kapcsolatba óhajt kerülni latin ügyfeleivel, neki vagy megbízottjának tudnia kell beszélni franciául, olaszul, portugálul vagy spanyolul.

Természetesen az igen hasznos volna, ha meg tudnánk tanítani diákjainknak több nyelven beszélni, de az elemi, általános és középiskolában rendelkezésre álló idő aligha elegendő többre, mint egy, legfeljebb két nyelv viszonylag jó elsajátítására. Megkérdezhetné valaki, vajon nem nyernénk-e többet azzal, ha növelnénk az oktatott nyelvek számát, de azok mindegyikét csak felületesebben tanítanánk. Még ma is a legtöbb svéd tanul valamennyit norvégül és dánul az iskolában, sokan még latint is, úgyhogy mi tudunk olvasni ezeken a nyelveken; ámbár nem követelmény, hogy magunkat ezeket a nyelveken ki is tudjuk fejezni. Egy tudós gyakran kerül olyan helyzetbe, hogy valami módon meg kell értenie egy „szokatlan nyelven" (olasz, holland, lengyel) írott közleményt. Ezt meg lehet tenni a szótár segítségével és más hasonló nyelvekre vonatkozó ismeretek birtokában.

Talán a jövőben az oktatás egyik célja lesz a diákokat megtanítani egy nyelven jól beszélni és egy másik nyelven viszonylag jól és további három vagy négy más nyelven tűrhetően olvasni. Ha ez megvalósítható lesz, ezeknek a másodlagos nyelveknek csak a helyes kiejtését kellene elsajátítani, de nem szabad megkövetelni ezekben a folyékony beszédet. Aki el akarja sajátítani a jó beszédkészséget további — harmadik vagy negyedik — idegen nyelven, ezt mindenképpen az iskolán kívül kell megtennie.

Diákjaink tetemes hányada a természettudományokat és a mérnöki tudományokat fogja tanulmányozni, és lényeges, hogy képesek legyenek területük fejlődését követni. Ebből a szempontból az angol mint első idegen nyelv indokolt oktatása iskoláinkban jól megalapozott. Milyen más nyelveket kell ismernünk? A legsúlyosabb kérdésnek nem az tűnik, hogy a németet vagy a franciát részesítsük-e előnyben (a választás könnyű egy mérnök vagy tudós számára). A leglényegesebb hiányossága jelenlegi nyelvtanításunknak az, hogy túlságosan kevés diák tanulja az orosz nyelvnek még az elemeit is.

A világ nagy részében az orosz máris a legfontosabb nyelv. Számos területen az angolt követően a második nyelv a tudományban, és jogosnak tűnik a jóslat, hogy jelentősége növekedni fog a következő évtizedek során. Ha az orosz ismeretlen nyelv marad Svédországban, kizárjuk magunkat a világfejlődés jelentős részének követéséből.

Végül feltehetjük a kérdést, milyen mértékben alkalmasak a világnyelvek a tudomány számára szerkezetüknél és szókincsüknél fogva. Ésszerű követelmény a nemzetközi tudományos nyelvtől, hogy könnyen és világosan kiejthető legyen, és a gondolatokat pontosan, egyszerűen fejezze ki. Az angol kiejtés zavarossága és sokfélesége sok félreértés forrása még a különböző, angolul beszélő országok népei között is. Az angol nyelv szókincse inkább teher, semmint előny, amikor a nyelvet használók jelentős része nem tudja a szavakat megfelelő módon alkalmazni.

Az amerikai tudományos irodalomban a szavak jelentésváltozása, sőt a nyelvrontás egyre gyakoribbá válik, pl. „a fair agreement" manapság gyakran az elmélet és a kísérlet közötti elég jó egyezést jelzi, és „to postulate"-ot gyakran abban az értelemben használják, hogy a tényekből bizo-

* Nincs megfelelő magyar tudományos fokozat. Megközelíti a magyar kandidátusi fokozatot.

nyos következtetést levonni, az eredeti jelentés helyett: valamint igaznak feltenni, anélkül, hogy bizonyítva volna.

Az orosz nyelvnek meglehetősen világos és egységes kiejtése van és — ellentétben az angollal — az írás szoros viszonyban van a beszélt nyelvvel. Másrészt a nyelvtant egy csomó csökevény terheli, és a mai tudományos oroszt gyakran jellemzi a felesleges bőbeszédűség. Ez utóbbi irányzat egyébként megvan más országokban is, például az Egyesült Államokban és Németországban.

A német nyelv kiejtése világos, és a franciához hasonlóan képes a gondolatok világosabb és pontosabb kifejezésére, mint az angol. Azonban aligha várható, hogy akár a német, akár a francia vezető világnyelvvé váljék a közeljövőben.

A kínai és japán nyelvet ismerők szerint mindkét nyelven — nyelvtani korlátaik miatt — csak igen nehéz az egzakt tudományokban szükséges logikus gondolatmenet kifejezése. Egy japán kémiaprofesszor mondta nekem, hogy bár ő élvezettel olvassa és tökéletesen megérti Kantot eredetiben, lehetetlen volna számára japánra fordítani.

Minden élő nyelv többé-kevésbé véletlenszerűen alakult ki, és szókincse számos félreérthető, illogikus, tartalom nélküli szót és szólást tartalmaz; e megállapítás igazolása nagyszámú anekdotában, szigorúan szószerinti fordításban megtalálható. Joggal mondható, hogy az, aki nincs birtokában legalább két nyelvnek, valójában egyet sem tud igazán helyesen alkalmazni, mivel nincs tudatában azoknak a buktatóknak, amelyek a gondolat kifejezését a saját nyelvén is zavarhatják. Az élő nyelv fogyatékossága az egyik döntő oka annak, hogy egyre többen kívánnak valamilyen mesterséges tudományos nyelvhez folyamodni. A jelenlegi mesterséges nyelvek, pl. az eszperantó és az interlingua, nem teljesen mentesek az említett hiányosságoktól, de nincs egészen kizárva, hogy bizonyos jövendő politikai döntések következtében valamelyikük még utóvirágzásnak fog örvendeni.

Hosszú távlatban pillanatnyilag a legnagyobb reményt a nagy teljesítményű elektronikus számítógépek alkalmazásához fűzhetjük a tényanyag rendezésére és az egyik nyelvről a másikra való fordításra. Ezzel kapcsolatban viszont az elvek meghatározásában és az egyértelmű nyelvi jelentés megállapításában sokkal logikusabb gondolkodásra kényszerülünk, mint korábban. Tegyük fel, hogy valaki célul tűzi ki tényszerű szövegnek gépi fordítását bármely két nyelv között a 100 legfontosabb nyelv valamelyikéből pl. a svéd és a kínai, vagy a szuaheli és a litván között. Nem volna észszerűtlen egy speciális programot készíteni mindegyik elképzelhető nyelvpárra vonatkozóan, ez mintegy $100 \cdot 100 = 10\,000$ független programot követel meg. Egy közbülső nyelv (X) használata lehetségessé teszi a fenti munka elvégzését 200 független programmal, pl. svédről X-re és viszont, kínairól X-re és viszont.

Ha X-ként egy élő nyelvet, mint pl. az angolt választanók, kockáztatnók a szükségtelen félreértések bevezetését az angol (vagy bármilyen élő nyelv) üres, kétértelmű és illogikus szavai miatt. Helyesebbnek tűnik egy ésszerű közbülső nyelv szerkesztése, amelyen minden egyes szónak csupán egy jelentése van, és nincsenek töltelék szavai. Talán lehetséges ezt a létező nyelvek alapján megszerkeszteni, lehetséges, hogy az első valóban használható megoldás egy olyan szimbolikus nyelv lesz, amelynek nem is lesz kiejtése. A távolabbi jövőt tekintve pedig ennek a közbülső nyelvnek jó alapnak kell lennie egy egyszerű és logikus tudományos világnyelv számára is.

Valószínű, hogy X nagyon hasznos, de meglehetősen unalmas nyelv lesz. Ha el akarjuk kerülni a jelentés megváltozását, nem szabad megengedni, hogy ez a nyelv mindennapi használati nyelvvé váljék. Természetesen be lehetne vezetni a szavaknak egy osztályát, amelyek érzelmeket és indulatokat fejeznének ki, de aligha lehetne elkerülni az élő nyelvek költészete, szójátékai jelentős részének elvesztését. Az elsődleges cél a tények közlése és a logikus gondolkodás feltételeinek biztosítása lesz. Másodlagos kérdés, vajon X-nek kell-e tartalmaznia megszépítő és enyhítő kifejezéseket (amelyeket nagyon pontosan kellene meghatározni különleges értelmező szótárakban) vagy pl. egy politikai beszédet, szerelmi vallomást a maga tényszerű nyerseségében kell-e kifejeznie?*

IDÉZETT IRODALOM

[1] *Baker, D. B.:* Chem. Eng. News *39*, 29, 78 (1961).

[2] *Heumann, K. I.* és *Bernays, P. M.:* J. Chem. Education *36*, 478 (1959).

[3] *Savory, T. H.:* The Language of Science, London (1953).

[4] *Thore, A. S. Jr.:* What Ivan knows that Johnny doesn't. New York (1961).

[5] *Trimble, R. F.:* J. Chem Docum. *3*, 79 (1963).

* *Pjotr Leonyidovics Kapica*, a híres szovjet fizikus mesélte el nekem ezt az állatvilágból való történetet. Én Pjotr Leonyidovicsot a természettudományok minden ágában kiváló tekintélynek tartom s úgy gondolom, hogy a történet számot tart nemcsak a tudósok és mérnökök, de a politikusok, üzletemberek és sok egyéb foglalkozást űzők érdeklődésére is.

Egy macska egeret üldözött és az egér alig tudott bemenekülni a falban levő lyukba. Hamar észrevette azonban, hogy a lyuknak csak egy kijárata van. A macskának nem volt sietős a dolga, lefeküdt a nyílás elé, és várta, hogy az egér ismét kijöjjön. Az egér érthető okokból ugyancsak nem sietett elhagyni rejtekhelyét azon a nyíláson át, amelyen bejött. Így azután mindkettő türelmesen várta, hogy a másik távozzék.

Hosszú idő múltán az egér megkönnyebbülten vette észre, hogy egészen közel a lyukhoz éles kutyaugatás hallatszik. Mivel ismerte a kutya és a macska közötti viszonyt, joggal hitte, hogy a macska most elhagyja őrhelyét. Ezért kis idő múlva csendesen kisétált a lyukból. Amint kilépett, a macska, mely egész idő alatt nyugodtan a lyuk előtt őrködött, bekapta és megette.

Befejezvén lakomáját, megtörölte bajszát és elégedetten szólt: „Ebből is látszik, milyen hasznos az idegen nyelvek ismerete!" (Az esetnek két magyarázata is lehet: valóban jött egy kutya, de ugatása barátságos volt; vagy pedig: kutya egyáltalán nem sétált arra, de a macska nemcsak értett a kutya nyelvén, hanem ugatni is tudott. A macska megjegyzése azonban mindenképpen helyénvaló.)

РЕЗЮМЕ

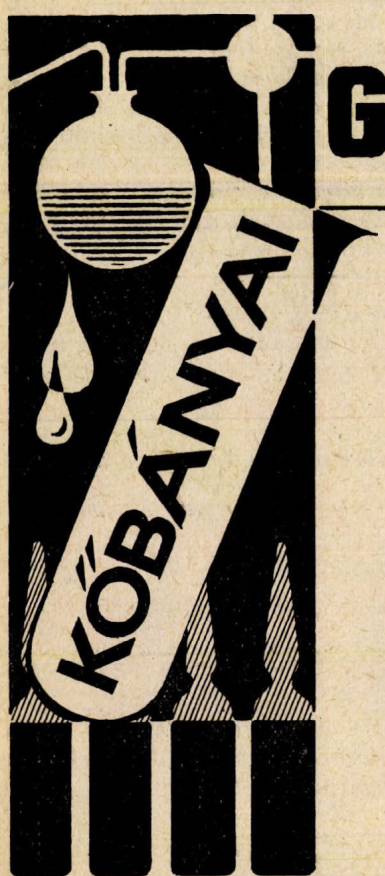
После краткого обзора развития реферирования химических публикаций автор указывает на то, что в различных периодах различные языки играли решающую роль в опубликовании. В настоящее время английский язык доминирует но значение русского языка все время возрастает. Из за этого возникает необходимость, чтобы в преподавании иностранных языков в средних и высших учебных заведениях русский язык получил больше внимания.

Тщательно анализируется способность применения высокомощных электронных вычислительных машин для перевода химических текстов. Указывается что применение этих мащин требует создания языка-посредника. Такой язык-передатчик может стать основой будущего всемирного языка науки.

SUMMARY

After a brief survey of the development of abstracting service of chemical papers it is pointed out that in different periods different languages have played a dominant role in the chemical communications. Although at present English is the most frequent language in the field of chemistry, the importance of Russian continuously increases. This requires a greater care in the teaching of Russian in the middle schools and universities.

The suitability of the different languages for scientific communications and the application of electronic computers for translation of chemical texts is analysed in detail. It is stressed that the application of computers requires the construction of an artificial intermediate language. Perhaps it may be the basis of a scientific world language.



GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTI-
KUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

Adiabatikus abszorpció

CZERMANN JÁNOS* — RÁCZ GYŐZŐ*

Az abszorpciós művelet adiabatikus változata nem újkeletű. *Gossage* már 1836-ban szabadalmat tett közzé. Szabadalmának lényege az volt, hogy kőlapokból épített, koksszal töltött abszorpciós toronyban közbenső hűtés nélkül 20—28 s%-os sósavoldatot állított elő vízből és sósavgázból. *Gossage* készüléke volt az első, úgynevezett adiabatikus abszorber. Az első adiabatikus abszorber megjelenése óta hosszú idő telt el és csak a legutóbbi években kezdték el az adiabatikus abszorberek alkalmazását olyan gázok abszorpciójára, amelyek könnyen kondenzálódó szennyező alkotórészeket tartalmaznak és amelyek oldódásakor nagy mennyiségű hő szabadul fel. Izoterm körülmények között végzett abszorpció esetén a szennyeződések az abszorberből távozó folyadékba kerülnének.

Az adiabatikus abszorpció fogalma

Az adiabatikus abszorpció lényege az, hogy olyan esetekben, amikor tekintélyes mennyiségű abszorpciós hő szabadul fel, az abszorbenst az abszorpció folyamata során nem hűtik, így az abszorpció az abszorbens forráspontjához közeli hőmérsékleten játszódik le. Az abszorpciós hő egyrészt felmelegíti az abszorbenst, másrészt az abszorbens egy részét elpárologtatja. Az adiabatikus és az állandó hőmérsékleten lejátszódó, izoterm abszorpció között tehát a lényeges különbség az, hogy míg az izoterm abszorpció esetén az egyensúlyi görbét konstans hőmérséklet mellett kell megszerkeszteni, addig az adiabatikus körülmények között végzett számítások figyelembe veszik az abszorber felmelegedése következtében az egyensúlyi görbe eltolódását. Így az oldószer hőmérsékletét a toronyban pontról-pontra számítani kell.

Az adiabatikus abszorpció tehát lényegesen bonyolultabb, összetettebb művelet, mint az izoterm abszorpció. A gáz oldódásakor felszabaduló hő — amely függ a koncentrációtól — megoszlik a belépő gáz és az abszorbens felmelegítése, valamint az abszorbens egy részének elpárologtatása között. Ez a felszabaduló hőmennyiség visszahat a folyamatra. Hatása kétirányú. Egyrészt a hőmérséklet növekedtével az izoterm egyensúlyi görbe a nagyobb gázkoncentráció felé tolódik el, ezáltal csökken a hajtóerő és ezen keresztül az abszorpció sebessége, másrészt a diffúzió folyamatára a koncentrációgradiensen kívül a hőmérsékletgradiens is befolyással lesz. Ebből következőleg a folyadék és a gáz hőmérséklete csak a kolonna egy pontjában lesz azonos és mivel az anyagátmenet kétirányú és nem equimolekulás, a munkavonal egyenes helyett görbe lesz.

Az adiabatikus működés feltétele, hogy a kolonna hő-egyensúlyát a folyadékban felszabaduló abszorpciós hő által elpárologtatott oldószer hőelvonása biztosítani tudja. Ennek magyarázata az, hogy a toronyba belépő gáz entalpiája és a kilépő oldat entalpiája a gáz nagy abszorpciós hője következtében nem azonos. Az így adódó entalpiakülönbséget a kilépő véggázok hőmérsékletváltozása nem tudja kompenzálni, ezért szükséges, hogy a hőmérleg egyensúlyát az oldószertöbblet elpárolgás entalpiája kiegyenlítse és így a torony teteje és alja között is fennálljon a kalorikus egyensúly.

Lényeges tényező a gáz és folyadék hőmérsékletének változása a torony mentén, ez befolyással van a gőz sűrűségére, a parciális nyomásokra és a gáz térfogatára, valamint bizonyos mértékben a párolgáshőre is. Ez az anyagátmenet sebességét befolyásolja az áramlási sebesség növekedésén keresztül.

Az adiabatikus abszorpció bonyolultsága következtében a folyamatos anyag- és hőátvitel differenciálegyenleteinek együttes megoldása analitikusan nem lehetséges, csak közelítő módszerek alkalmazásával.

Az adiabatikus abszorpció folyamán a folyamat egyesített anyag- és hőmérlegét, az alábbi megfontolások alapján állíthatjuk fel:

A számításokban figyelembe kell venni az abszorbeálandó anyag elnyeletése folytán felszabaduló hőt, a folyamat során a párolgás következtében elnyelt hőt, és a rendszeren keresztül áramló anyagok szenzibilis hőjének változását.

Az abszorpciós hő dQ_A (kcal/h) a dF (m^2) felületelemen G (kg/h) anyagból felszabaduló hőmennyiség, ha az összes nyomás P (at), az elnyelődött gázkomponens koncentrációjának változásából adódó parciális nyomásváltozás dp (at) és a fajlagos abszorpciós hő q_A (kcal/kg), vagyis:

$$dQ_A = q_A G \frac{dp}{P} \text{ kcal/h} \qquad (1)$$

Mivel dp/p a dF felületelemen létrejövő koncentrációváltozás, ezért

$$G \frac{dp}{P} = K_g (p - p^*)\, dF \qquad \text{kg/h} \qquad (2)$$

és az abszorpciós hő

$$dQ_A = q_A K_g (p - p^*)\, dF \text{ kcal.} \qquad (3)$$

Az elpárolgott oldószer által elvont hő

$$dQ_p = q_p G \frac{(dp)_0}{P} \text{ kcal/h} \qquad (4)$$

$(dp)_0/P$ itt is a dF felületelemen létrejövő koncentrációváltozás, azonban itt a folyadékból a gázba történik anyagátmenet, tehát:

$$G \frac{(dp)_0}{P} = -K_{g_0} (p - p^*)_0\, dF = K_{g_0} (p^* - p)_0\, dF \qquad (5)$$

* Vegyiműveket Tervező Vállalat

és ebből

$$dQ_p = q_p K_{g0}(p^* - p)dF \text{ kcal/h} \quad (6)$$

A szenzibilis hő változását a következő egyenlet fejezi ki:

$$dQ_{sz} = k(t_f - t_g)dF \text{ kcal/h} \quad (7)$$

A fentiek alapján a hő- és anyagmérleg összevont egyenlete

$$q_A K_g(p - p^*)dF = [q_A K_{g0}(p^* - p)_0 + k(t_f - t_g)]dF$$

illetve

$$dQ_A = dQ_p + dQ_{sz} \quad (9)$$

Az adiabatikus abszorpció alkalmazási területe

Adiabatikus abszorbert olyan esetekben alkalmazzunk, amikor az abszorpciós hő igen tekintélyes. Ilyenkor az abszorpciós hő az abszorbeáló folyadékot annyira felmelegíti, hogy annak egy része az elnyeletŏ oszlopban elpárolog.

A párolgással elvont hő megakadályozza az oszlop túlmelegedését és a szennyező szerves anyagokat gőzzé alakítva, eltávolítja a rendszerből.

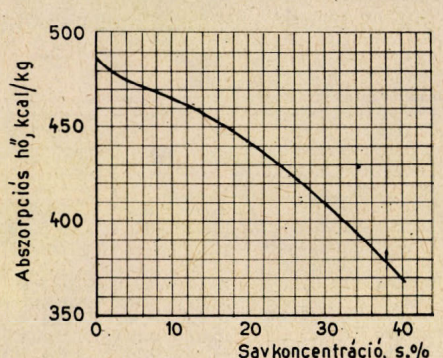
A szerves vegyiparban gyakori eljárás a vegyületek halogénezése, főleg klórozása. A szubsztitúciós klórozás alkalmával bevitt klórral ekvivalens mennyiségű sósavgáz szabadul fel, általában 90% feletti töménységben. Ez a sósavgáz a parciális nyomásnak megfelelően a szerves anyag gőzével szennyezett. A hulladék sósavgáz a szabadba engedve szennyezi a környezetet, ugyanakkor ez a helyzet gazdasági szempontból is hátrányos. Ilyen sósavgázból a szennyező szerves anyagoktól gyakorlatilag mentes, technikai minőségű sósavat lehet adiabatikus abszorpció segítségével előállítani.

Alkalmazható az adiabatikus abszorpció ammónia elnyeletésére is, mivel ammónia elnyeletése esetén is tekintélyes hő szabadul fel. Izoterm körülmények között végzett elnyeletéshez az oldat hűtésére nagy hűtőfelülettel rendelkező oldatvisszahűtőre van szükség.

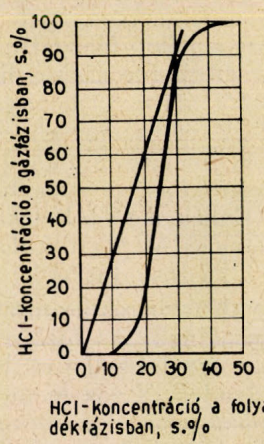
A készülék méretezése

Az adiabatikus abszorber méretezése a szokásos méretezési módszer szerint történik, a méretezés egyes fázisai azonban a folyamat természetéből adódóan különböznek.

A leglényegesebb a munkavonal helyes megszerkesztése. Mivel az abszorpciós és párolgási hő a



1. ábra. Az integrális abszorpciós hő (q_A) változása a koncentráció függvényében HCl-gáz sósavban való oldásakor



2. ábra. HCl egyensúlyi görbéje P = 740 torr nyomáson

torony magassága mentén pontról-pontra változik, az elnyelt komponens és az elpárolgott abszorbens mennyisége is változó. Az abszorpciós hő változását sósavgáz esetében a koncentráció függvényében *Perry* [1] nyomán az 1. ábra mutatja be. A munkavonal megszerkesztéséhez a tornyot metszetekre kell bontani és minden metszet belépő-, ill. kilépő koncentrációját külön meg kell határozni. A munkavonal szerkesztése annál pontosabb, minél több metszetre osztottuk a tornyot.

Ez azonban viszonylag bonyolult, ezért egyes szerzők [2] a munkavonal szerkesztésére analitikus módszert javasolnak. Az ajánlott módszer azonban közelítő, mivel feltételezi, hogy a torony teljes magasságában az elnyelt komponenshez viszonyítva az elpárolgott oldószer mennyisége konstans, vagyis figyelmen kívül hagyja az abszorpciós- és párolgáshő különbségét, hőmérséklet- és koncentráció-függését. A munkavonal megszerkesztése után az egyensúlyi görbét a mindenkori hőmérséklet-emelkedés figyelembevételével kell megszerkeszteni, ill. a gyakorlati számításokhoz elegendő pontosságú, ha az egyensúlyi görbének az anyag desztillációs egyensúlyi görbéjét használjuk. A desztillációs egyensúlyi görbét [3] alapján a 2. ábrán mutatjuk be. Használata annyi elhanyagolást jelent, hogy a desztillációs egyensúlyi görbe a forrásponton mért mindenkori gáz—folyadékkoncentrációk összetartozó értékeit ábrázolja, míg az adiabatikus abszorpció néhány °C-szal a forráspont alatti hőmérsékleten játszódik le. Gyakorlati számítások azonban ily módon is lényeges eltérés nélkül elvégezhetők.

Az abszorpcióhoz szükséges toronymagasság megállapítása vagy lépésről lépésre történő számítással, vagy pedig analitikus módszerrel történhet, az átviteli egységek számának meghatározásával, amelyet a *Baker* [9] vagy *Adolphi* [10] módszerrel, ill. grafikus integrálással végzünk. Az átviteli egységmagasságot az anyag abszorpciójára nézve specifikus képlet, ill. diagram [7] [8] alkalmazásával, vagy pedig az általánosított anyagátbocsátási együtthatók alkalmazásával más anyagokból, a diffúziós állandók alapján átszámítva [11] [12] határozzuk meg.

Megjegyezni kívánjuk, hogy a McCabe—Thiele, valamint a Ponchon—Savarit módszer al-

kalmazása gyakorlati szempontból nem használható, mivel az egy elméleti fokozattal egyenértékű töltelékmagasság meghatározása, csak adott rendszerre kimért adatok alapján lehetséges. Ismeretes, hogy a H. E. T. P. érték (egy elméleti tányérral egyenértékű töltelékmagasság) függ a töltelektől, a folyadék és a gáz áramlási sebességétől, valamint a koncentrációtól. Ennek oka a töltelékes és tányéros oszlopok működésének alapvető különbségében, a folyamatos, ill. szakaszos érintkezésben keresendő.

Adiabatikus abszorberekhez általában töltelékes oszlopot használnak. Az oszlop átmérőjének meghatározásakor ügyelni kell arra, hogy az oszlopon áthaladó folyadék és gáz mennyiségének viszonya az oszlopban nem állandó és nem is egyértelműen változik. Gondoskodni kell arról, hogy semmilyen körülmények között sem következzék be az oszlop egy-egy pontjának elárasztása.

Az oszlopban fellépő maximális gőzsebességet közelítőleg az alábbi módon határozhatjuk meg:

$$v_{ki} = v_{be} \frac{q_A}{q_p} \cdot \frac{M_g}{M_0} \cdot \frac{T_{ki}}{T_{be}} = \text{Konst.} \; v_{be} \frac{T_{ki}}{T_{be}} \; \text{m/s} \qquad (10)$$

Az izoterm abszorpcióban szokásos nedvesítési tényezővel kapcsolatban érdemes megemlíteni azt, hogy egyes szerzők az adiabatikus abszorpció esetén lényegesen kisebb folyadékmennyiség alkalmazásával is tökéletes nedvesítést találtak [2].

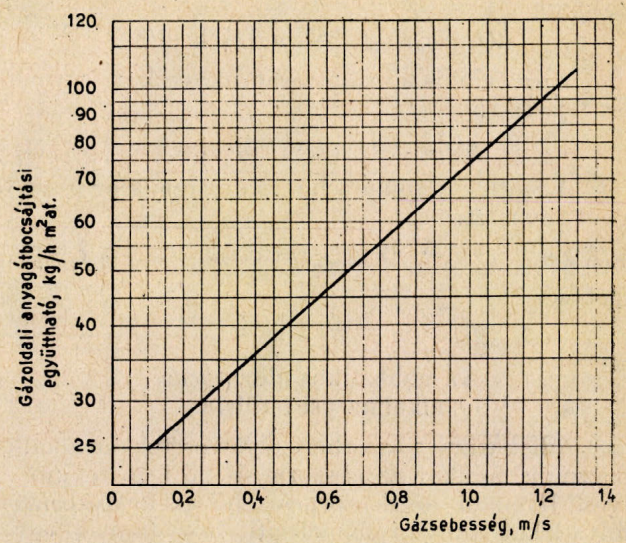
Az oszlop nyomásesésének meghatározása a szokásos módszerekkel történik.

Az adiabatikus abszorpció számítási módszerét a sósav-elnyeletés példáján szemléltetjük:

A sósavgáz elnyeletési példája az adiabatikus módszer bemutatására kiválóan alkalmas, mivel a gáz vízben jól oldódik és az oldódás következtében nagy mennyiségű hő szabadul fel. A sósavgáz elnyeletését az irodalomban *Hunter* [4] *Oldershaw* [5], *Schmidt* [6] és *Kantyka* [2] ismertették.

Példánkban olyan abszorber méretezését ismertetjük, amely 133,5 kg 97,4%s HCl-t tartalmazó sósavgázból, 32 súly%-os sósavat állít elő. Az abszorpcióra kerülő gáz 0,8 s% vizet és 1,8 s% vízgőzzel illó szerves anyagot tartalmaz.

A munkavonalat kétféle módszerrel határoztuk meg, egyrészt elvégeztük a lépésről lépésre végzett számítást, másrészt pedig közelítő módszert alkalmaztunk, amely feltételezi azt, hogy az abszorbeálandó sósavgáz és az elpárolgott vízmennyiség aránya konstans.



3. ábra. A gázoldali anyagátbocsájtási együttható változása

Egyes szerzők [2] szerint egy kg sósavgáz abszorbeálása esetén 0,8 kg vízgőz párolog el és ebből a munkavonal alábbi egyenlete állítható fel:

$$y = \frac{y_{be} G_{be} - L_{be} Z}{G_{be} + 0{,}62 L_{be} Z} \qquad (11)$$

ahol $z = \dfrac{y_{be} - x}{1 + 0{,}62x}$

Az elnyeletéshez töltelékes abszorpciós oszlopot alkalmazunk. Az analitikus képletből szerkesztett munkavonal véleményünk szerint a biztonságot csökkenti, mert az az egyensúlyi görbétől távolabb esik és kisebb oszlopmagasságot eredményez. Az átviteli egységek számát ezért a szakaszonkénti számítással felvett munkavonalból határoztuk meg. A szükséges gázoldali anyagátbocsátási együttható értékeket az irodalomban [2] ismertetett grafikus összefüggés alapján szerkesztett 3. ábrából olvastuk le.

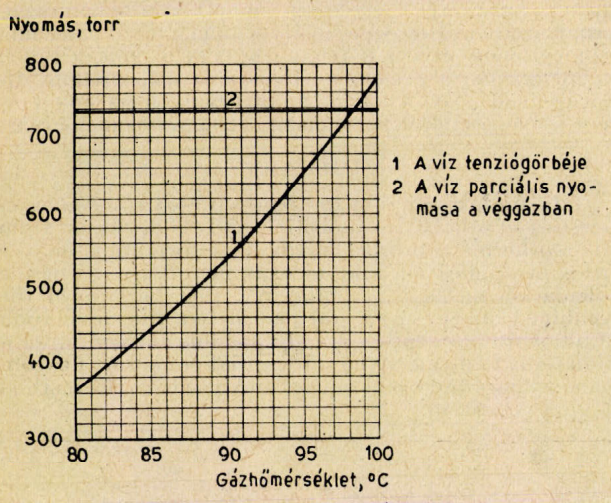
Ez a grafikus számítás és a táblázatos formában ismertetett részletes számítás jól egyező eredményeket adott. A számítás eredménye az 1. táblázatban található.

A táblázat 1. és 2. oszlopai tartalmazzák a gőzfolyadék egyensúlyi adatok alapján számított savkoncentráció és a látens hőből számított savhőmérséklet értékeket. A 3. és 4. oszlop a lefelé áramló sav, ill. felfelé áramló gáz anyagmérlegből számít-

1. táblázat

A számított értékek összefoglalása

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
c_s, s%	t_s, °C	L_s, kg/h	$G_ö$, kg/h	G_{HCl}, kg/h	G_v, kg/h	p^*_{HCl}, at	p^*_v, at	P_{HCl}, at	p_v, m/s	v_g, at	K_gHCl, kg/m²hat	F, m²	y	y_e	x
32,0	79	407,0	133,5	0,0	0,0	0,795	0,156	0,951	0,024	0,54	42,2	27,57	0,983	0,983	0,1180
29,2	91	402,8	126,9	11,9	7,7	0,645	0,318	0,859	0,116	0,56	43,4	13,29	0,869	0,864	0,1700
25,7	103	398,5	122,6	15,9	11,6	0,399	0,617	0,694	0,281	0,63	47,5	16,13	0,712	0,702	0,1460
19,4	108	392,0	116,1	26,2	19,7	0,082	0,941	0,472	0,504	0,72	52,4	18,04	0,483	0,467	0,1060
15,2	106	388,3	112,4	17,0	13,3	0,025	1,029	0,344	0,631	0,78	56,3	16,02	0,362	0,334	0,0805
11,3	104	386,4	110,5	15,3	13,4	0,008	1,020	0,239	0,786	0,86	62,3	15,07	0,244	0,253	0,0590
5,6	101	382,8	106,9	21,5	17,9	0,0012	1,006	0,118	0,863	0,94	68,9	14,18	0,115	0,127	0,0294
2,8	100	381,0	105,1	11,5	9,7	0,00003	0,988	0,0517	0,923	0,99	72,3	2,73	0,053	0,064	0,0140
1,0	93	380,6	104,7	7,3	6,6	0,00035	0,978	0,01747	0,958	1,01	74,0	1,35	0,018	0,029	0,0049
0,0	80	376,0	101,7	3,7	—	0,0	0,975	0,0	0,975	0,95	70,0	0,00	0,00023	—	0,0



4. ábra. Véggáz-hőmérséklet számítása

ható tömegáramát tartalmazza. Az 5. és 6. oszlopban az abszorbeált sósavgáz és az elpárolgott vízgőz mennyisége szerepel.

A 7—10. oszlopban a sósavgáz, ill. a víz parciális nyomásait tüntettük fel a folyadékkal egyensúlyban, ill. a belépő gázban. A 11. oszlop adatai az üres oszlopkeresztmetszetre számított áramlási sebességet tüntetik fel, míg a 12. oszlop az anyagátbocsátási együttható értékeit tartalmazza, amelyet az irodalomban ismertetett kísérleti alapon felvett nomogramból [2] határoztunk meg a 11. oszlop adatai alapján. A 13. oszlopban láthatók az 1. oszlopban feltüntetett koncentrációk eléréséhez szükséges összes felület értéke, a 14., ill. 15. oszlop mutatja be a gőzfázis móltörtjeit a részletes számítás, ill. a közelítő módszer alapján, míg a 16. oszlopban láthatók az ezekhez tartozó folyadékfázisbeli móltört értékek, az 1. oszlop koncentrációiból számítva.

A táblázatból kitűnik, hogy a gáz áramlási sebessége és ezzel az anyagátadás sebessége az oszlopban alulról felfelé haladva nő és maximális értékét az oszlop tetején éri el. (A $c_s = 0{,}0$ s%-os koncentrációhoz tartozó adat csak a belépő abszorpciós víz okozta hőmérsékletcsökkenés miatt mutat kisebb értéket). A felületszükséglet alakulása nem lineáris. A 0,0—5,6 s%-os koncentráció intervallumra, ill. az 5,6—32,0 s%-os intervallumra egyaránt kb. a felület 50—50 %-a szükséges. Ugyancsak nem lineáris a gáz-, ill. folyadékfázisbeli móltörtek változása, bár közel sem található akkora ugrás, mint a felületben.

A torony átmérőjét az ismert *Kafarov* egyenlet alapján számítottuk ki, azonban figyelembe vettük az elárasztási gázsebességben azt, hogy a folyadék és gáz mennyiségének aránya az oszlop mentén nem állandó. Ezért a számítást az elárasztás szempontjából a legkedvezőtlenebb folyadékgáz aránnyal, vagyis az oszlop tetején levő értékek figyelembevételével végeztük.

Vizsgáltuk az oszlop nedvesítését és megállapítottuk, hogy a torony töltelék teljesen nedvesítve van [2].

A toronyból kilépő véggáz hőmérsékletét grafikusan, a 4. ábra szerint számítottuk.

A HCl-gáz abszorpcióját izoterm körülmények között csak megfelelően nagy recirkuláció, vagy közbenső hűtés alkalmazásával lehet megvalósítani.

A fenti mennyiségű HCl-gáz elnyeletése esetén a fejlődő hő olyan mérvű, hogy a keletkező sav hőmérséklete az abszorpció végén kb. 250°C lenne. Ha pl. előírjuk, hogy a sav hőmérséklete max. 50°C lehet, ez az abszorpció folyamán kb. nyolcszoros recirkulációt, vagy ami ezzel egyenértékű, a torony nyolc helyen történő megcsapolását és közbenső külső hűtők — vagy beépített belsőhűtőkígyók — alkalmazását tenné szükségessé. Ez a berendezés az üzemeltetési és beruházási költségeket (szivattyúk, hőcserélők, hűtővíz, villamos energia stb.) egyaránt megnövelné főleg, ha figyelembe vesszük a sósav erősen korrozív tulajdonságai következtében fellépő különleges szerkezetianyag követelményeket.

Jelenleg hazánkban adiabatikus sósav abszorber még üzemszerűen nem működik, azonban külföldi ajánlatokból és a megajánlott készülékek méreteiből megállapítottuk azt, hogy számítási módszereink helyesek.

Jelölések:

c	s%	savkoncentráció
F	m^2	felület
G	kg/h	gáz tömegárama
k	kcal/m^2h°C	hőátbocsátási együttható
K	kg/m^2h at	anyagátbocsátási együttható
L	kg/h	folyadék tömegárama
M	kg/kmól	molekulasúly
p	at	parciális nyomás
P	at	nyomás
q	kcal/kg	abszorpcióshő, párolgáshő
Q	kcal/h	hőmennyiség
t	°C	hőmérséklet
T	°K	abszolút hőmérséklet
v	m/s	áramlási sebesség
x	kmól/Σkmól	móltört a folyadékban
y	kmól/Σkmól	móltört a gőzben
Z	—	konstans

Indexek:

A	abszorpciós
be	belépő
e	elméleti
f	folyadék
g	gáz
HCl	sósav
ki	kilépő
o	oldószer
ö	összes
P	párolgási
s	sav
sz	szenzibilis
v	víz
*	egyensúlyi

IRODALOM

[1] *Perry, J. H.:* Chem. Engineers Handbook 3rd. ed. p. 697, McGraw-Hill Co., 1953.
[2] *Kantyka, T. A.—Hincklieff H. R.:* Trans. Instn. Chem. Engrs. *32* 236 (1954).
[3] *Kirschbaum, E.:* Destillier und Rektifiziertechnik 2. Aufl., Springer-Verlag, 1950.
[4] *Hunter, F. L.:* Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. *37* 741 (1941).
[5] *Oldershaw, C. F.:* Chem. Eng. Progr. *43* 371 (1947).
[6] *Schmidt, A.:* Chem. Ing. Techn. *25*. 455 (1953).

[7] *Treybal, R. E.:* Diffúziós vegyipari műveletek 229. old. Műszaki Könyvkiadó, 1961.
[8] *Preisich M.:* Vegyészek zsebkönyve, 2. kiadás, 674. old. Műszaki Könyvkiadó, 1959.
[9] *Baker, T. C.:* Ind. Eng. Chem. *27* 977 (1935).
[10] *Adolphi, G.:* Chem. Techn. *14* 516 (1962).
[11] *Norman, W. S.:* Absorption, Distillation and Cooling Towers, p. 78, Longman's, 1961.
[12] *Sherwood, T. K.—Pigford, R. L.:* Absorption and Extraction 2nd. ed. p. 61 McGraw—Hill, 1952.

РЕЗЮМЕ

В вступительной части сообщения описаны сущность адиабатической абсорбции и ее отличие от абсорбционного процесса, протекающего при изотермических условиях.

Авторы установили, что расчет адиабатического абсорбционного процесса из-за совместного влияния прочих параметров возможен лишь путем приближенных расчетов. Выведены дифференциальные уравнения непрерывной массо- и теплопередачи и описан метод приближенного решения. Приведена информация относительно возможностей применения, и на конкретном числовом примере показано использование метода.

SUMMARY

In its introduction the paper presents the characteristics of adiabatic absorption and its deviation from the isothermic absorption, giving information on the fields of application and an example of the use of the calculation method. It points out that because of the combined effects of several parameters the calculation of adiabatic absorption is only possible through approximation. It deduces the differential equations for continuous mass and heat transfer and discusses the method of approximation.

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

A furfurol katalitikus hidrogénezésének újabb terméke: a metil-furán

HAIDEGGER ERNŐ*—KINCSES GYULA**—KRIZA DÁNIEL***—SZEILER BÉLA**

A furánvegyületek gyakorlati jelentősége a vegyipar általános fellendülésének megfelelően ugrásszerűen nőtt az utóbbi évtizedben. Jellemző, hogy az alapvegyületnek tekinthető furfurolból a világtermelés 1959-ben 72 000 t volt, és napjainkban mind több ország kapcsolódik be a furfuroltermelésbe. A világtermelés megosztása 1959-ben a következő volt (az adatok a Römpp: Kémiai Lexikon 1966-os kiadásából származnak [1]):

Egyesült Államok	80%
Szovjetunió	8%
Olaszország	4%
Egyéb	8%

Az amerikai Quaker Oats cég monopolhelyzetben van, mert a teljes mennyiség 62%-át állítja elő.

A furfurol egyike azon igen kevés szerves intermediereknek, melynek előállítására nagyiparilag elterjedt petrolkémiai módszer nem ismeretes. Ennek tulajdonítható, hogy ellentétben az egyéb intermedierekkel a furfurol ára az 1960—62. évi 250—300 $-ról 1965—66-ra 400—500 $-ra emelkedett.

Közismert, hogy a furfurol szintéziséhez kizárólag növényi hulladékot (pl. kukoricacsutka, cukornád, napraforgómaghéj, nádtörmelék, fűrészpor stb.) használnak, amelyekből pentóztartalmuk függvényében légszáraz állapotra számolva 8—14% furfurol állítható elő. A gyártás legnagyobb problémáját a nagyvolumenű nyersanyagok összegyűjtése és ennek a technológia során való mozgatása képezi.

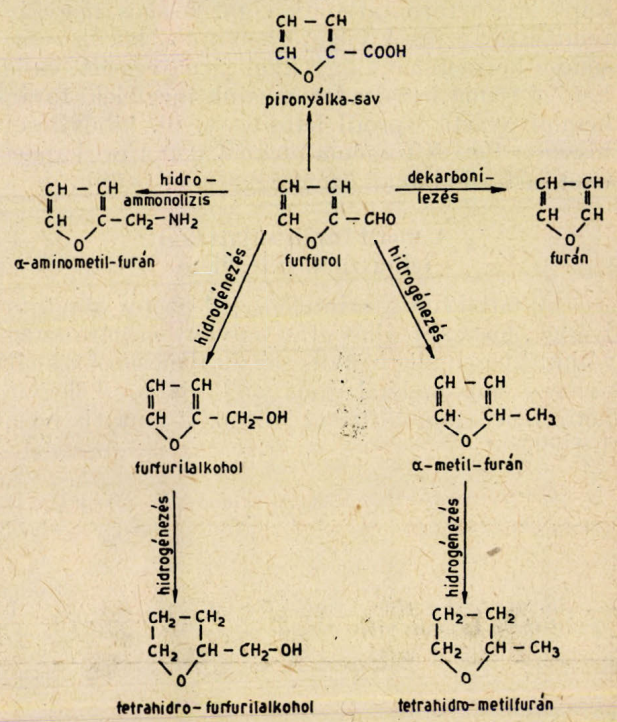
Ismereteink szerint a franciaországi Agrifurane cég kukoricacsutkából 3000 t furfurolt állít elő évente. A Zólyomban (CSSZSZK) levő furfurol üzem bükkfa fűrészport dolgoz fel. A jugoszláviai Újvidéken 1000 t/év kapacitású furfurol üzemet létesítettek, melyben üzemszerű termelést másfél év óta technológiai nehézségek miatt nem sikerült megvalósítani. A Kínai Népköztársaságban Tiencsinben van nagyobb furfurol bázis, ahol a gyapotmag kérgét használják fel nyersanyagként. A furfurolt egyrészt közvetlen felhasználják, másrészt a furán és származékainak nyersanyaga.

A hazai mintegy 1000 t/év furfurolfelhasználás megoszlása az alábbi:

63% furfuril-alkoholként,
25% kenőolajfinomításhoz,
12% oldószerként.

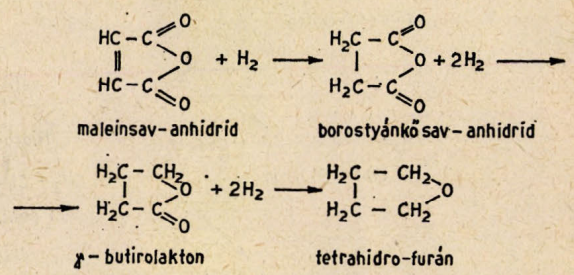
A legjelentősebb közvetlen felhasználási terület a kenőolaj gyártás, ahol a furfurolt szelektív extraháló oldószerként alkalmazzák. Az extrahálás hatására a kenőolajok viszkozitási indexe nagymértékben nő, oxidációs stabilitásuk javul, kokszosodási hajlamuk csökken és egyidejűleg a kéntartalmuk is kisebb lesz.

A furfurolból számos gyakorlati jelentőségű vegyület állítható elő. Ezek közül a legfontosabbakat az 1. ábrán tüntettük fel [2, 3].



1. ábra. A furfurolból előállítható legfontosabb vegyületek

A furán származékai közül petrolkémiai úton mindeddig csupán tetrahidro-furánt és néhány rokon vegyületet sikerült gazdaságosan előállítani 1,4 diolok (pl. bután-diol 1—4, pentán-diol 1—4 stb.) dehidratálása révén. Teljesen újszerű a maleinsav-anhidrid katalitikus hidrogénezésével történő tetrahidro-furán előállítás [4].



2. ábra. Maleinsav-anhidrid redukálása tetrahidro-furánná

A legfontosabb furánszármazékok világpiaci árai 1964-ben (a Chemical & Engineering News 1964. februári árjegyzéke alapján):

* Nehézipari Minisztérium
** Péti Nitrogénművek
*** Nagynyomású Kísérleti Intézet

Megnevezés	USc/lb	Árindex furfurolra vonatkoztatva
Furfurol	11,5	—
Furfuril-alkohol	16,5	1,42
Tetrahidro-furfurilalkohol	21	1,82
Furán	35	3,02
Tetrahidro-furán	36	3,12

A furfurol gyártása adottságaink alapján rendkívül gazdaságosnak látszik. Két különböző telephelyre tervezett, egyenként 2000 t/év kapacitású furfurol üzem nyersanyagellátása kukoricacsutka bázison könnyen megvalósítható, és ez a gyártási kapacitás vitathatatlanul a gazdaságos nagyságrendbe tartozik. A világtermelés 4% körüli részesedése kétségtelen előnyökkel járna együtt, és lehetővé tenné hazai adottságaink megfelelő furánkémiai gyártási profil létesítését, ill. kibővítését, hiszen a Péti Nitrogénműveknél 600 t/év kapacitású furfuril-alkohol üzemmel rendelkezünk.

A metil-furán sajátságai felhasználási területe

A metil-furán színtelen, jellegzetes szagú folyadék, hosszabb állás után halvány sárgára színeződik. Vízben alig oldódik, az általánosan használt szerves oldószerekkel általában korlátlanul elegyíthető. Lényegesebb fizikai jellemzőit mutatja be az 1. táblázat.

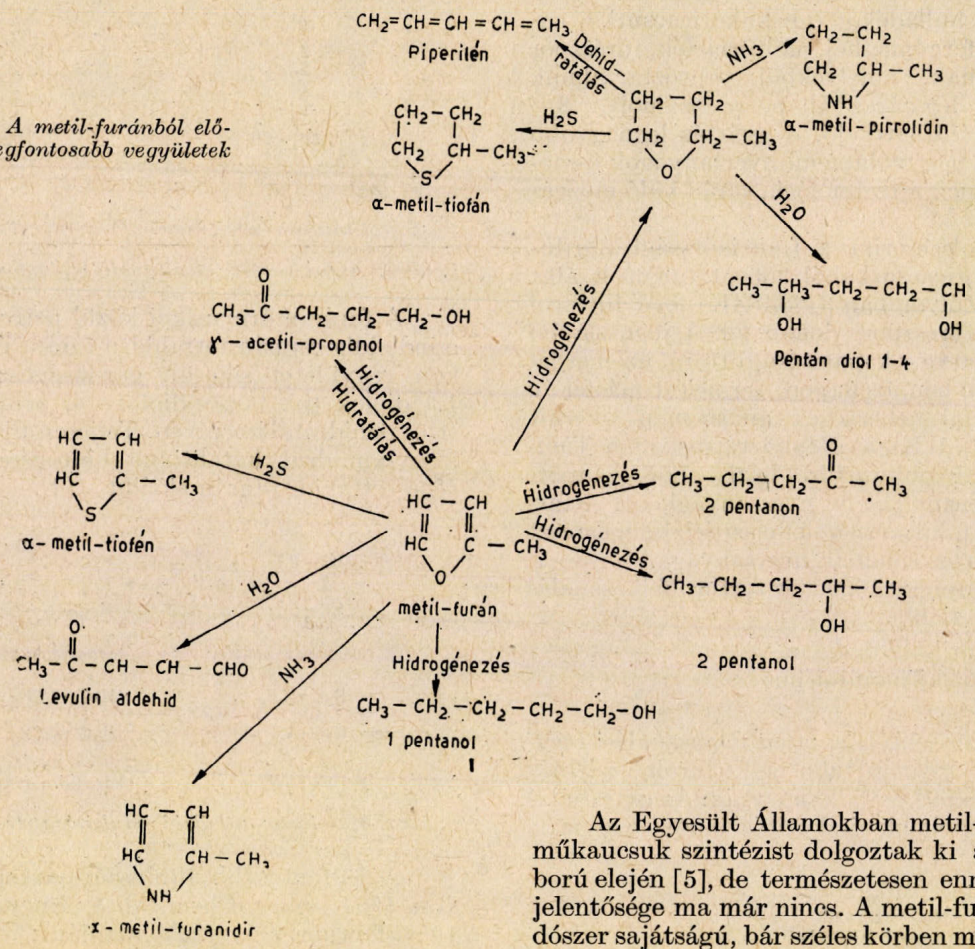
1. táblázat

A metil-furán fizikai jellemzői

Jellemzők	Adat
Molekulasúly	86
Forráspont	61—63°C (738 torr)
Sűrűség	0,915
Törésmutató n_D^{20}	1,4338
Gőznyomás 30°C-on	216 torr
25,6°C-on	179 torr
25,0°C-on	174 torr
20,0°C-on	139 torr
15,0°C-on	110,5 torr
Metil-furán-víz azeotrop:	
forráspont	57,3°C
összetétel	víz: 14 s%
	metil-furán: 86 s%
Képződéshő (számított)	27,0 kcal/mól
Párolgáshő (számított)	8,8 kcal/mól

A metil-furán gyantásodásra kevésbé hajlamos, mint általában a monoszubsztituált furán származékok, azonban az állás közbeni elszíneződése erre vezethető vissza.

A metil-furán a B_1-vitamin szintézis egyik olcsó kiindulási anyaga, amelyből első lépésben acetil-propil-alkoholt állítanak elő. Ebből nyerhető az egyik fontos közbenső termék a γ-klór-γ-acetil propil-alkohol. Ennek előállításához még nagyrészt az aceto γ-butiro-laktont használják, a metilfurán azonban ha nem is terjedt el általánosan, kedvezőbb kiindulási anyagnak tekinthető.



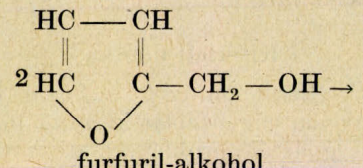
3. ábra. A metil-furánból előállítható legfontosabb vegyületek

Az Egyesült Államokban metil-furán bázison műkaucsuk szintézist dolgoztak ki a II. világháború elején [5], de természetesen ennek gyakorlati jelentősége ma már nincs. A metil-furán kitűnő oldószer sajátságú, bár széles körben még nem terjedt

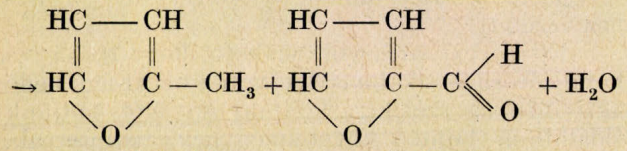
el. Viszonylag egyszerű reakciók révén belőle sok, gyakran alkalmazott vegyület állítható elő. Ezeket mutatja be a 3. ábra [2, 3].

A metil-furán előállítás lehetőségei

A metil-furán előállítására kínálkozó lehetőségek közül kiemelkedően legjelentősebb a furfurol katalitikus hidrogénezése. Folytak ugyan kísérletek furfuril-alkohol diszproporcionálása révén történő metil-furán előállítására az alábbi reakció alapján [6, 7]:



furfuril-alkohol



metil-furán furfurol

Ennek az előállítási módnak azonban nincs technológiai jelentősége.

A furánvegyületek szelektív hidrogénezésének feltételeit *Balangyin* és *Ponomarjev* [8, 9] részletesen vizsgálták. Nikkel katalizátorral végzett kísérletek szerint az egyes kötések hidrogénezéséhez szükséges aktiválási energia a következő:

	kcal
1. Olefin kötés	2,2
2. Karbonil kötés	7,6
3. Furán gyűrű kettős kötése	8,2
4. Furán gyűrű éter kötése	8,9
5. Spirán képződése furfuril alkoholból	11,8
6. C és O közötti kötés vízlehasadással	12,6
7. C és C közötti kötés	36,4

A sorrend a hidrogénező reakciók végbemenetelének viszonylagos gyorsaságát mutatja nikkel katalizátoron. Alacsonyabb hőmérsékleten azok a reakciók játszódnak le gyorsabban, melyek aktiválási energiája kicsi. Látható, hogy a 2, 3 és 4 pontban levő hidrogénező folyamatok aktiválási energiái egymáshoz közel esnek, ezért várható, hogy ezek közül néhány párhuzamosan megy végbe, sőt esetleg fordított sorrendben. Jól érzékelhető, hogy ilyen esetekben mennyire lényeges a katalizátor szelektivitása. Kísérletileg is bizonyított, hogy furángyűrűben levő C=C kötések hidrogénezése nikkel katalizátoron bizonyos esetben előbb mehet végbe, mint a karbonil-csoport redukálása az oldalláncban. A gyűrű C—O—C kötése is gyakran előbb hidrogéneződik, mint a gyűrűben levő kettős kötések telítődése. Egyelőre azonban nem ismert olyan katalizátor, mellyel a furángyűrűt telíteni lehetne, mielőtt az oldalláncban levő aldehid-csoport redukálódna, így nem állítható elő a furfurol tetrahidro származéka. Természetesen az oldallánc szerkezete észrevehetően befolyásolja a gyűrű stabilitását, hidrogénezhetőségét.

Balangyin és munkatársának eredményei hasznos támpontul szolgálhatnak bár igaz, hogy megállapításaik csak erősen körülhatárolt feltételek mellett érvényesek.

Bremner és munkatársa [10] a furfurol katalitikus hidrogénezésének mechanizmusát tanulmányozták. Megállapításuk szerint a következő folyamatok játszódnak le a metil-furán képződéskor:

$$\text{I.} \quad \psi CHO + H_2 + M = \psi CH_2 - OH + M$$

$$\text{II.} \quad \psi CH_2OH + H + M = \psi CH_2^+ + H_2O + M^-$$

$$\text{III.} \quad \psi CH_2 + \psi CH_2OH + M = \psi CH_3 + \psi CH_2O + M$$

$$\text{IV.} \quad \psi CH_2O \rightarrow \psi CHO + H$$

ψ = furil gyök; M = katalizátor

A II. egyenlet szerinti elektron transzfer reakció a leglassúbb, tehát sebességmeghatározó lépés. A hidrogénező folyamat egyértelműen furfuril-alkoholon át vezet metil-furánhoz.

Topcsjev [11] valamint *Swadesh* [12] gyakorlati jelentőségű furánvegyület, a dihidrometil-furán előállításának lehetőségeiről tesznek említést. *Topcsjev* szerint a metil-furán hidrogénezés egyik közbenső terméke a dihidro vegyület, bár ennek elkülönítését nem végezte el. *Swadesh* és társai a furán gyűrű rezonancia energia adatainak ismeretében nem tartották lehetségesnek, hogy ez a vegyület képződhessen a hidrogénezéskor, mert könyebben hidrogéneződik, mint a kiindulási vegyület. Behatóbb vizsgálatok azonban később kiderítették, hogy savas-alkoholos közegben a metil-furán hidrogénezésének sebessége körülbelül megegyezik a dihidro származékával, tehát ez a vegyület is megjelenik a termékben.

Valójában keveset tudunk az ipari jellegű metil-furánt gyártó létesítményekről. A Quaker Oats Company félüzemi nagyságrendben termel metil-furánt [13] minden valószínűség szerint gőzfázisú hidrogénezéssel réz-kromit katalizátoron [14]. A II. világháború folyamán végzett amerikai kísérletek metil-furán előállításra — mellyel a műkaucsuk gyártásnak kívántak nyersanyag bázist biztosítani — rézkromit katalizátorral folytak, azonban a közzétett eredmények nem túlságosan kedvezőek [15, 16]. Eszerint egy 0,5 kg/h furfurol hidrogénezésére tervezett berendezésben csupán két napig volt használható a katalizátor, ezalatt a kezdeti 90%-os metil-furán hozam 10% alá csökkent.

Valószínűleg a rendkívül exoterm reakció (34 kcal/mól) folytán a helyi túlmelegedés teszi tönkre a katalizátort. A Quaker Oats Co a régebbi közleményekkel ellentétben [15, 16] szokatlanul nagy hidrogén arányt használ (50:1) és a hidrogénezést két lépésben végzi (furfurol,-furfuril-alkohol,-metil-furán). Ily módon sikerült elérni, hogy a rézkromit katalizátor élettartama több ezer órára megnőtt [14].

A furfurol katalitikus redukciójának másik igen szelektív hatású katalizátora a Raney-réz. Különösen előnyös metil-furán előállításához, melyet angol kutatók figyeltek meg először [10, 17]

A Raney-réz kedvező sajátságait csak a legutóbbi időben ismerték fel és kiderült, hogy az széles körben alkalmazható és a Raney-nikkellel versenyképes anyag.

Stanfield és *Robbins* [18] megállapítása szerint a Raney-réz aktivitása a Raney-nikkelhez képest kb. 70%-os, vagyis ugyanolyan reakciósebesség el-

éréséhez Raney-rézből 30%-kal nagyobb mennyiség kell. Csak néhány hidrogénező reakció esetében tapasztaltak gyengébb hatást, pl. gyűrűben levő kettős kötések telítése esetén.

A Raney-réz használatának előnye, hogy az alapötvözet előállítása kevésbé költséges, mivel a réz olcsóbb, kb. egyharmada a nikkel árának. Az öntvény bárhol elkészíthető, mert az összeolvadás már 800—1000°C-on megtörténik és ehhez elegendő a legegyszerűbb ellenállás fűtésű kemence. A Raney-réz aktivitását huzamosabban megőrzi; a készítés után mutatott aktivitás 5 hónap alatt mindössze egyharmaddal csökken, míg a Raney-nikkel ilyen mérvű aktivitáscsökkenése már tíz nap alatt bekövetkezik.

A Raney-réz alkalmazását megkönnyíti, hogy a dezaktiválódás után viszonylag könnyen regenerálható. (Szerves oldószeres tisztítás, esetleg újabb lúgos kezelés.) A leghatásosabb a Raney katalizátoroknál általában nem javallt levegővel végzett leégetés. Ha gondoskodunk, hogy 400—500°C fölé ne emelkedjen a hőmérséklet, többször is használhatóvá tehető a katalizátor. A leégetést hidrogénes redukció követi, ezután a katalizátor ismét használatba vehető. Raney-réz a levegővel érintkezve nem károsodik olyan gyorsan, mint ahogy a Raney-nikkelnél tapasztalható.

Rendkívül erősen befolyásolja a Raney-réz aktivitását a kiindulási ötvözet összetétele. A legaktívabb a 40% Cu-t és 60% Al-t tartalmazó ötvözet, de a harmadik komponensként Ni, Cd vagy Zn van jelen a katalizátor hatékonysága rohamosan csökken [18]. Ezzel némileg ellentétes *Szultanov* és *Maszlennyikova* [19] megállapítása. Szerintük a furfurol hidrogénezése metil-furánná a legkedvezőbben olyan Zn—Cu—Al ötvözetből készült Raney-réz katalizátorral vihető végbe, amelyben ezeknek a komponenseknek aránya 17:33:50. Cu-Al ötvözetből kiindulva (a komponensek aránya 44:55) csak gyenge hozamokat tudtak elérni.

Döntő jelentőségű az ötvözet lúgos kezelésének körülménye. Egyes szerzők által közölt adatok és megállapítások merőben eltérnek egymástól [18, 19, 20]. Ezek alapján szinte lehetetlen egységes álláspontot kialakítani. A legfontosabb paraméterek a kioldás hőmérséklete, a felhasznált lúg töménysége és aránya a fémhez képest, és a lúgos oldást követő mosáshoz használt víz mennyisége az ötvözethez viszonyítva, valamint a tartósításhoz használt védőfolyadék fajtája.

Valószínű, hogy ezeket a körülményeket minden hidrogénező folyamathoz külön meg kell állapítani és a tapasztalatokat esetleg csak korlátozott mértékben szabad általánosítani.

A furfurol hidrogénezése metil-furánná körülbelül azonos hőmérsékleten történik, akár rézkromit, akár Raney-réz katalizátort használunk. Jellemző, hogy egy bizonyos hőmérsékleti küszöb alatt (kb. 190°C) jelentősen megnő a furfuril-alkohol képződés, de megfigyelhető egy felső határ is, melynek elérése után szintén furfuril-alkohol képződés lép előtérbe (kb. 260°C). A felső határ felett a katalizátor gyorsuló dezaktiválódása okozza a furfuril-alkohol megjelenését a termékben, mert visszahűtés után is változatlanul kedvezőtlenül alakul a metil-furán hozam [15].

A hidrogén: furfurol mólarányt 10:1 körül tartják általában. Bizonyos, hogy a nagyobb gázarány kedvezően befolyásolja a katalizátor élettartamát. A metil-furán előállításról szóló közlemények általában csak atmoszférikus nyomáson végzett kísérletekről számolnak be. A hozamok és a szelektivitás kielégítő, így nem indokolt a túlnyomás alkalmazása, melynek hatására a reaktorban gáz-folyadék fázis alakulhat ki, ami a gyantásodási veszélyt növeli.

Kísérleti munka

A Péti Nitrogénművek a hazai B_1-vitamin szintézis nyersanyag bázisát kívánta biztosítani a metil-furán gyártás problémáinak megoldásával. A részletes kísérleti munka több értékes eredményhez vezetett.

Elsősorban arra volt szükség, hogy fix ágyas katalizátornak alkalmas, kielégítő szilárdságú kellő aktivitású és szelektív kontakt anyagot tudjunk előállítani. Fontos követelménynek tekintettük, hogy az aktív periódus lehetőleg hosszabb legyen, mint amelyek az irodalmi közlésekben találhatók (10—100 óra) de ne kelljen emiatt különösen nagy gázarányt alkalmazni. A hidrogénezéshez elsősorban a helyi 25% N_2 tartalmú szintézisgázt vettük számításba, így mindenképp jelentős ballaszt gázzal kell számolni, amely a gáz-folyadék szétválasztást nehezíti.

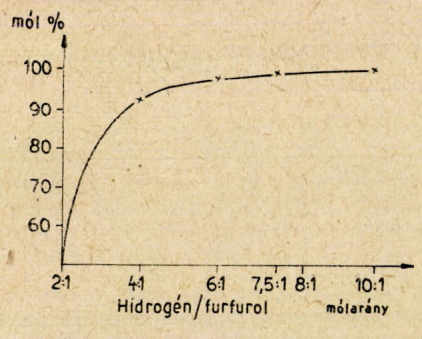
A bevált katalizátorok közül a darabos Raney-rezet tartottuk alkalmasabbnak, elsősorban szelektivitása miatt, de a reaktor ágy belső hővezetési tényezője is jobb és kisebb a túlmelegedés veszélye, mint az oxid katalizátorok esetében (pl. réz-kromit).

Egyébként néhány kezdeti kísérlet folyamán rézkromit katalizátort is használtunk. A zsíralkohol gyártáshoz készített üzemi katalizátor pasztillázva került a reaktorba. Átlag 40—60%-os konverziót sikerült elérni, a metil-furán hozam maximálisan 30% volt és a katalizátor teljes dezaktiválódása 8—10 óra alatt következett be.

A kísérletek tapasztalatai szerint a kedvező paraméterek körülbelül megegyeznek az irodalmi értékekkel. Kísérleti munkánkat 400 ml-es üvegreaktorban végeztük.

A katalizátorágy hőmérséklete 210—250°C között változott, ebben a tartományban kaptuk a legjobb eredményeket. A betáplált elegy moláris hidrogén: furfurol aránya jelentősen befolyásolja a 2-metilfurán hozamot, ezt az összefüggést mutatja a 4. ábra. Látható, hogy a már 7—8-as mólarány esetén nagyon jó kihozatal érhető el. A katalizátor ágy terhelhetősége szintén döntő tényező, mert végső soron ez a berendezés termelékenységét jelenti. A betáplálás mennyiségének az átalakulásra gyakorolt hatását szemléltei az 5. ábra.

Megfigyeléseink szerint a legfontosabb tényező a katalizátor készítésének módja. A körülmények gondos megválasztásával sikerült elérni, hogy teljes konverzió esetén a 2-metil-furán kihozatal 97—99% volt, a katalizátor aktivitása pedig 5—



4. ábra. A hidrogénmennyiség hatása a metil-furán hozamra

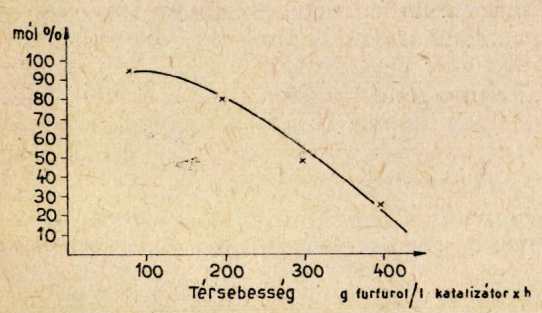
600 órás periódus után is változatlan maradt. A kedvező eredmények alapján egy nagyságrenddel nagyobb kísérleti berendezést szerkesztettünk, melynek teljesítőképessége kb. 2 kg metil-furán/h volt. A reaktor változtatható számú, kötegben elhelyezett csövekből áll, melyeket difilfürdő vesz körül. Ezzel a megoldással az exoterm vizes hűtőn keresztül aktívszenes adszorberekbe kerülnek, majd az adszorberek telítődése után a termék túlhevített vízgőzzel lehajtható.

Ez a berendezés több hónapon át kifogástalanul üzemelt, a nyers metil-furánból egyszerű flash desztillációval 97—98%-os tisztaságú terméket sikerült kinyerni. Az anyag gyógyszeripari felhasználásra közvetlenül alkalmas.

A CHINOIN Gyógyszergyár az elvégzett kísérletei eredményeképpen nem tudta a metil-furánból kiinduló gyártás általuk előzetesen vélt gazdasági előnyeit realizálni, mert a szintézis egyik folyamata nagyon rossz hatásfokkal megy végbe. Ezért jelenleg nem kívánják a B_1-vitamin gyártást metil-furán nyersanyagra átállítani. Ebben közreműködik az a tény is, hogy az aceto-γ-butiro-laktonból kiinduló előállítás kihozatalát a közelmúltban sikerült javítani.

Jelen tanulmányunkkal az általunk kidolgozott technológia ismertetésén túlmenően célunk volt az érdekelt szakemberek figyelmét felhívni arra, hogy a metil-furán hazai gyártásának lehetősége az igény függvényében bármikor realizálható, annál is inkább mert külkereskedelmi szerveink kezdeményezésére 1969-ben Hódmezővásárhelyen az Escher Wyss cégtől vásárolt üzemben a furfurol gyártása 2000 t/év kapacitásban meg fog valósulni.

A kísérleti munka a Péti Nitrogénművek kutatólaboratóriumában készült. A kísérletek elvégzésében való közreműködésért *Jeges* Antal és *Szabadi* Béláné vegyészmérnököknek köszönetet mondunk.



5. ábra. A térsebesség hatása a metil-furán kihozatalra

IRODALOM

[1] *Römpp:* Chemie Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1966.
[2] *Dunlop—Peters:* The Furans, Reinhold, New York (1953).
[3] *Scserbakov:* Furfurol. Állami Könyvkiadó USZSZK, Kiev (1962).
[4] USP 2 772 291; USP 2 772 292; USP 2 772 293 (1957).
[5] USP 2 458 001; USP 2 458 857; USP 2 273 484.
[6] *Paul:* Compt. Rend. *200*, 1118 (1935).
[7] *Paul:* Bull. Soc. Chim. *2*, 2220 (1935).
[8] *Balangyin—Ponomarjev:* Zs. Obscs. Him. *26*, 1146 (1956).
[9] *Belszkij—Zsujkin:* Uszpchi Himii *32* 707—736. (1963).
[10] *Bremner—Kecys:* J. Chem. Soc. 1068—80. (1947).
[11] *Topcsijev:* Dokl Akad. Navk SZSZSZR *19*, 497. (1938).
[12] *Swadesh—Smith—Dunlop:* J. Org. Chem. *16*, 476. (1951).
[13] Ind. Eng. Chem. Int. Ed. *58*, 8. (1966).
[14] USP. 3 021 291 (1962).
[15] *Burnette—Holdern—Hixon:* I & EC *40*, 502—505. (1948).
[16] *Brown—Hixon:* I &EC *41*, 1382—1385. (1949).
[17] BP. 634 079 (1946).
[18] *Stanfield—Robbins:* Act. du 2me Congr. Cat. 1960 Paris. 2579—2599. oldal.
[19] *Szultanov—Maszlennyikova:* Zs. Prikl. Him. *32*, 595—599. (1959).
[20] Csehszlovák Szabadalom, 101 695. (1961).

РЕЗЮМЕ

Фурфурол является важным сырьем в химической промышленности, он может быть использован для получения ряда практически важных соединений. 2-метилфуран является начальным соединением для синтеза витамина B_1, он может быть получен каталитической гидрогенизацией фурфурола. Гидрогенизация — изотермический процесс, поэтому легко может начаться осмоление катализатора. Контактным материалом успешно используют медь-Раней избирательного действия, которая может быть использована сотни часов без регенерации. Гидрогенизацию можно проводить под атмосферным давлением при температуре 190—250°C, молярное отношение водород-фурфурол можно менять в пределах от 5-ти до 10-ти без снижения конверсии или возникновения других отрицательных явлений. Испытание процесса было проведено и на полузаводской установке. Отечественные фармацевтические заводы имеют намерение осуществить синтез витамина B_1 на основе метил-фурана. В случае создания венгерского завода по производства фурфурола дешевое сырье можно считать гарантированным.

SUMMARY

Furfural is an important raw material of the chemical industry and can be employed in the production of several practically important compounds. The starting molecule of the B-1-vitamin synthesis is 2-methylfuran. It can be manufactured by catalytic hydrogenation of furfural. Hydrogenation is an exothermic process, however resinification of the catalyst easily occurs. Raney-copper, a very useful selective catalyst can be used without regeneration being necessary for several hundred hours. Hydrogenation is performed at atmospheric pressure and a temperature of 190—250°C, the hydrogen: furfural mol-ratio can be varied between 5—10 without any decrease in the grade of conversion or any other disadvantageous consequences.

The process was tested also in semi-industrial (pilot plant) scale. The establishment of B-1-vitamin synthesis starting from methyl-furan is considered by the Hungarian pharmaceutical industry. Should the Hungarian furfural-plant be erected, thus a cheap raw material supply is provided for.

Százéves a magyar gyógyszeripar

SPOLARICH JÁNOS*

Az ipari gyógyszergyártás keletkezésének ideje nem rögzíthető pontos dátumhoz, vagy évhez. Születése tulajdonképpen már akkor megkezdődött, amikor egy-egy gyógyszerész a magisztrális készítmények egyikének, vagy néhányának előállítására specializálta magát és azt „sorozatban" kezdte gyártani. Ezeknek a specialitásoknak az előállítására szolgáló berendezések a gyógyszertárak laboratóriumi tartozékait képezték és kézműipari jellegűek voltak.

A XVIII. században gyógyszeriparról még nem beszélhetünk, mivel a gyógyszerészek a gyökerek, kérgek, levelek felhasználásával többnyire olyan készítmények előállítására szorítkozhattak, amelyek nagy része már az ókorban is ismeretes volt.

Az orvosi és kémiai tudomány fejlődése azonban fokozatosan a betegségek tanulmányozása és az ismert gyógyhatású anyagok mellett új hatóanyagok keresése felé fordította a figyelmet. A gyógynövények, drogok széles körű használata kedvező feltételeket biztosított a gyógyszertárak termelő tevékenységének növelésére.

A XIX. század nagy fejlődését *Pasteur* munkássága (1860), baktériumelmélete, az antiszeptikumok, továbbá a kloroform és éter felfedezése jelentette, s főleg a sebészet területét érintette. A szerves kémia, elsősorban a színezékgyártás fejlődése *(Zinyin* 1842-ben szintetizálta az anilint, *Verguin* 1859-ben a fukszint stb.) tette lehetővé a szerves vegyipar és a gyógyszeripar kialakulását. A szintetikus gyógyszergyártás felé egyes színezékek gyógyászati alkalmazhatóságának felfedezése *(Ehrlich)*, a kemoterápia alapjainak lerakása fordította a figyelmet. Az anilinszínezékek gyártása kezdetben a franciák kezében volt, de a németek csakhamar átvették a vezető szerepet és 1875-ben már Németország anilinfestékgyártása több mint négyszerese (30 500 000 frank) volt a franciaországinak (7 000 000 frank).

Németországban 1863-ban, Meister Lucius és társai Griesheimben egy kis gőzkazán, egy 3 lóerős gőzgép, 5 munkás, egy adminisztrátor és egy vegyész segítségével megvetették a *Hoechst*-gyár alapjait. Eleinte az üzem színezékgyártással foglalkozott (5—7 kg napi fukszíntermelés), de hamar újabb épületeket emeltek a Majna partján (anilingyár, savgyár, 1880). Ebben az időben indult meg Ludwigshafenben a *Badische Anilin- und Sodafabrik* (BASF) kontakt kénsavgyártása, az alizarin és indigoszintézis. A *Bayer*-gyár alapítója, Friedrich Bayer 1840 és 1860 között természetes színezékekkel kereskedett. 1863-ban Barmenben alapította a Bayer-céget anilin-színezékek gyártására, és már 1867-ben átköltözött Elberfeldbe egy lényegesen nagyobb területre. 1888-ban vezette be a fenacetint, 1899-ben az aspirint. 1891—95 között bővült a gyár Leverkusenben vásárolt telken.

Franciaországban az 1825-ben alapított *Kuhlmann* és az 1855-ben alapított *Merle*, a mai Péchiney konszern magját képező vegyi gyárakkal,

Angliában az 1823-ban létesített liverpooli szódagyárral, az 1857-ben alapított Perkin and Son színezékgyárakkal és más üzemekkel jelentős vegyipar létesült, de a gyógyszergyártás vonalán mindkét ország jelentősen lemaradt Németország mögött.

Svájcban a francia származású *Alexander Clavel* 1859-től Baselben selyemfestődét üzemeltetett, s később anilinszínezékek gyártására is berendezkedett. 1863-ban Basel területéről a vegyi üzemeket kitiltották, és a városfalon kívül 1864-ben vetette meg a mai *Ciba* alapját.

A *Geigy* cég kis drogériából fejlődött ki, amelyet Johann Rudolf Geigy — Gamuseus nyitott meg 1758-ban Baselben. Néhány évvel később, mikor Bernoulli patikus is bekapcsolódott az üzletbe, kiterjesztették kereskedelmi tevékenységüket színezékekre és gyógyszerekre is. Gyártással csak a XIX. sz. első évtizedeiben kezdett a cég foglalkozni, de iparinak nevezhető módszerekre csak 1857-től került sor, amikor Johann Rudolf Geigy—Merian egy gőzmeghajtású ipari festékmalmot szerzett be. 1859-ben indult meg a fukszingyártás, ezt számos más szintetikus színezék előállítása követte.

Fritz Hoffmann — La Roche alapította 1896-ban Baselben a *Hoffmann—La Roche* céget, amely eredetileg is a gyógyszergyártást választotta profiljául. A személyzete kkor csak egy vegyészből, aki később vezérigazgató és elnök lett, valamint húsz munkásból állt.

Színezékgyártással foglalkozott eredetileg az 1886-ban alapított Kern és *Sandoz* cég is és csak 1917—18-ban egészült ki gyógyszergyártó részleggel.

Amerikában a gyógyszergyárak nagyrészt a századforduló táján, vagy a XX. században keletkeztek, egyedül a Squibb alapítása esik 1858-ra. A Celanese és a Mathieson konszernekhez tartozó vegyi üzemek között található még korai alapítású (Puritan szappangyár 1823, a celluloid felfedezője, J. W. Hyatt 1870-ben alapította a Celluloid Corp. céget).

A gyógyszergyártás ipari méretekben történő megindítása Magyarországon viszonylag korai időszakra esik, ahogy azt az újabban előkerült írásos dokumentumok bizonyítják.

A szabadságharc utáni elnyomással szemben tanúsított passzív rezisztencia a nehezen kivívott kiegyezés idejében lelkes tenni-vágyásban oldódott fel, ami átmeneti gazdasági fellendülést is eredményezett. Hazánk iparának fejlődését azonban nagymértékben gátolta az iparilag fejlettebb Ausztriával közös vámterület, ami miatt a védővámok iparfejlesztő hatása Magyarországra nem volt érvényesíthető. A szabadságharc előtti évek iparpártolási törekvései után, amelyeket a bekövetkezett politikai viszonyok tönkretettek, a kiegyezés utáni kormány ragadta kezébe az iparfejlesztést és ismét élénkülni kezdett az ipari élet, illetőleg az annak fejlesztésére irányuló törekvés.

Wagner Dániel, az első magyar vegyészdoktor* már 1839-ben értékes pályamunkával vett részt a „Magyar Tudós Társaság" alábbi pályázatán:

„Jelentessenek ki azon gyógy- és műtani testek, melyek honunkban is teremnek, vagy ter-

* Gyógyszeripari Tröszt

* A budapesti tudományegyetem kémiai tanszékét 1770-ben alapították és a XIX. sz. hatvanas évekig a Semmelweis (Újvilág) utcában egy régi kolostorban nyert elhelyezést. Az 1860-ban tanszékre került Than Károlynak sikerült elérnie, hogy új intézetet építsenek, amely a Múzeum körúton 1868—1872 között meg is valósult. (A műegyetem kémiai pavilonját 1904-ben nyitották meg.)

meszthetők, 's mind a' mellett részint még ma is külföldről hozunk be, részint mindeddig kivitelre nem fordíttattak."

A 100 nyomtatott oldalas pályaműben, amelyet a bizottság pályadíjra alkalmasnak talált, a szerző elemzi az ország akkori helyzetét. „Honnan van, hogy... oly hátra maradtunk az iparban, hogy még ollyan tárgybeli terményekért is, mellyeket itthon lábbal tapodnak, a külföldnek arannyal fizetünk?" Minden hiba alapvető forrását a feudális kötöttségben látja: „a föld joghiány, mellynél fogva nálunk aránylag kevés ember bírhat teljes joggal földet, tehát csak másoknak túlterhelt haszonbérlője, mely akadályára van iparunknak és termesztésünknek".

1845-ben a Kossuth Lajos által szerkesztett Hetilapban *Wagner* egy korszerű üzem, a Pesti Technikai Vegyészeti Gyár részvénytársaság megalapítására tesz közzé cikket: „általánosan minden vegyészeti gyár, melly időben a' tudomány utolsó fokozata szerint alapíttatik, jutányosabb a réginél".

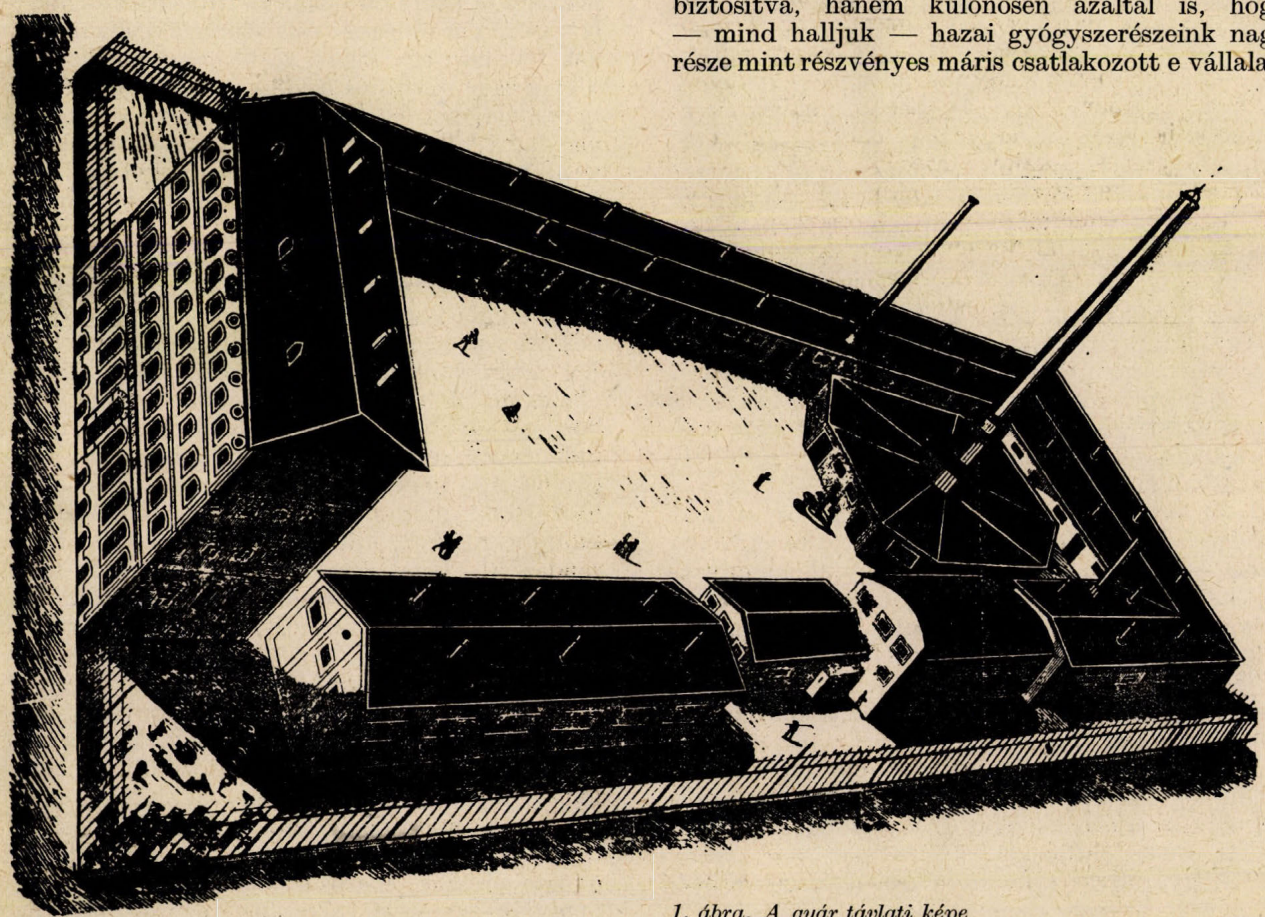
A vagyonos földbirtokosok nem hittek egy ilyen vegyészeti üzem jövedelmezőségében, s az eredetileg tervezett 200 000 pft helyett jóval szerényebb keretek között, 25 000 pft alapító tőkével 1847-ben mégis megindult a vállalat, főleg a Wagner-család ügybuzgalma következtében, s a szabadságharc idejében haditermelésre rendezkedett be soroksári úti üzemében. 1852-ben újabb felhívást tett közzé Wagner a vegyigyár kibővítése céljából a gyár tőkéjének 80 000 pft-ra való emelésére. A kibővített gyár 6 üzemhelyiséggel 1866-ban kezdett üzemelni. Ezt vásárolta meg a Wagner családtól az első magyar gyógyszergyár.

A magyar gyógyszeripar megszületését a Központi Magyar Gyógyszerészeti és Művegyészeti Vállalat R.T. megalapítása jelentette. A Fővárosi Levéltárban lerakott okmányok alapján a részvénytársaság alakuló közgyűlése 1867. június 7-én volt, és a Wagner-féle gyár leltár szerinti átvétele 1867. július 31-én történt, tehát a R.T. működésének kezdete 1867. augusztus 1.

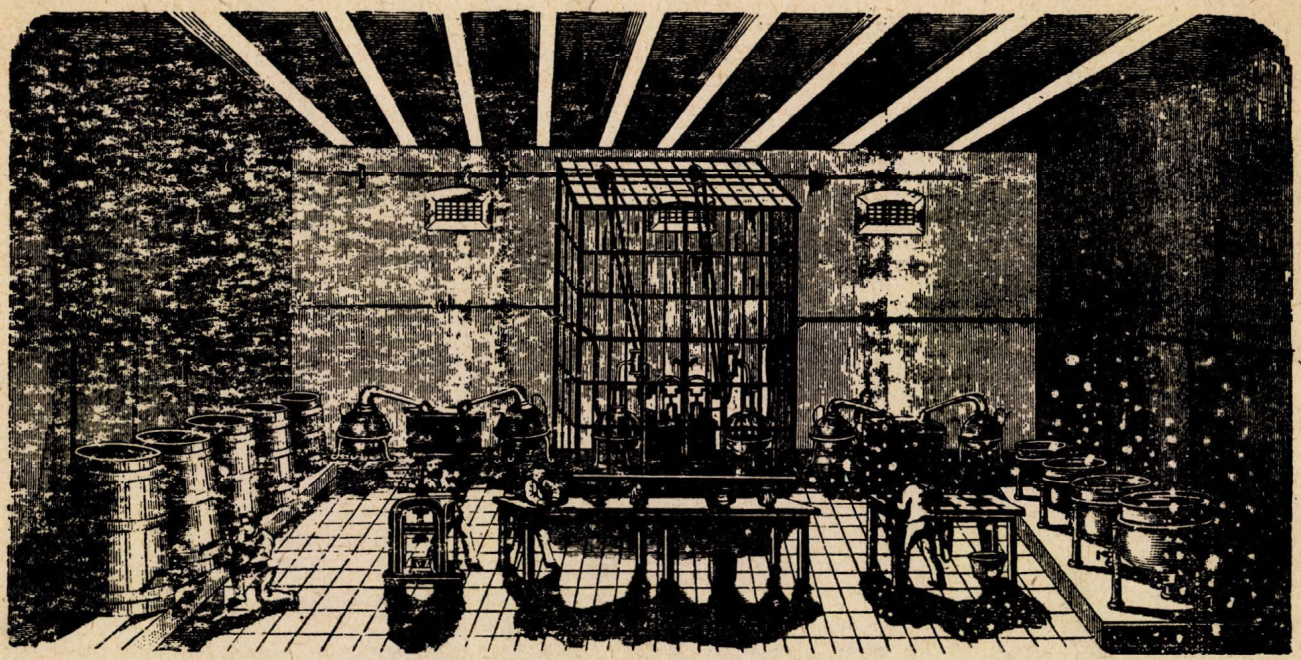
A Pesti Napló 1867. augusztus 30-i száma röviden az alábbiak szerint ismerteti a gyógyszergyár alapítását és tevékenységének célját:

„Központi magyar gyógyszerészeti és művegyészeti vállalat czím alatt egy rt. alakult fővárosunkban, mely tervezete és alapszabályai szerint következő czélokat tűzött maga elé; gyógyítási nyersanyagaink kivitel általi értékesítését, a gyógyszerészet és műipar körébe vágó, hazánkban jutányosan készíthető vegyészeti cikkek gyártását a bel- és külföldi fogyasztásra; végre egy központi raktár alakítását, melyből hazánk gyógyszerészei és nyilvános egészségügyi intézetei legjutányosabban fedezhessék minden üzleti szükségleteiket; tehát olyan czélokat, melyek úgy nemzetgazdasági, mint közegészségi szempontokat felette fontosaknak nevezhetők.

A társulat jövője nemcsak hazánknak gyógyászati nyersanyagokban és a vegyészet és művegyészet számos alapterményeiben gazdagsága által van biztosítva, hanem különösen azáltal is, hogy — mind halljuk — hazai gyógyszerészeink nagy része mint részvényes máris csatlakozott e vállalat-



1. ábra. A gyár távlati képe



2. ábra. Gyógyszergyártó üzemrész

hoz, minek természetes következménye, hogy cikkeinek kelendőségét biztosította.

A vállalat 300 000 Ft tőkével alapíttatik és ez 1500 kétszáz forintos részvény útján szereztetik be; hogy a társulat részvényeinek már több mint kétharmadrésze el lévén helyezve végleg megalakult és bizottságába dr. Zlamál Vilmos min. osztálytanácsost mint elnököt, továbbá Bolemann Ede gyógyszerészt, Braun József gyártulajdonost, Kellner Ede gyógyszerészt, Kiss Imre magánzót, Posner Károly Lajos nagykereskedőt, dr. Siklósy Gyula és dr. Tatay Adolf első orvosokat, Vlaschits Ede, idb. dr. Wagner Dániel és Vass Béla gyógyszerészeket, végre Zichy Domonkos grófot megválasztotta. A társulat alapszabályait a magy. kir. földművelési-, ipar-, és kereskedelmi minisztérium helybenhagyta."

A gyár tulajdonát képező 2208 négyszögöles telek a Soroksári útra nyílt. A gyár távlati képét — egykorú rajz alapján — az 1. ábra, egyik gyógyszergyártó üzemrészét pedig a 2. ábra szemlélteti.

A telepítés indokoltságát a kedvező fekvés, a város közelsége mellett a társaság vezetősége a jó közlekedési feltételekben és a rendelkezésre álló víz jóságában látta.

Az intézet gyárudvara és raktárai közel 2 hold területet vesznek igénybe — folytatja az egykorú leírás —, melyen az országútra négy, de az udvarról ötemeletes épület földszintjén tágas „szállítási helyiségek", az emeleteken pedig kisebb-nagyobb raktárak foglalnak helyet. „A felvonók, valamint az épület közepén minden emelethez csatlakozó lépcső az egyes raktárhelyiségek közti közlekedést önnyűvé teszi.

Ezen raktárépület mellett épülő földszintes épületben kerülnek elhelyezésre a szükséges műhelyek (asztalosnak, lakatosnak, bádogosnak, esztergályosnak, öntőnek).

A gyárudvar különböző gyárrészlegekre oszlik, s a 20 öl magas kémény köré van telepítve a gőzkazán, valamint azon készítmények laboratóriumai, melyek gyártásánál káros vagy mérges gőzök fejlődnek: nevezetesen higanykészítményeknél és vegyileg tiszta savaknál.

Ez a tágas nyolcszegletes épület három oldalról épületekkel van körülvéve, s ezekben vannak: a nyersanyagraktárak a feldolgozásra kerülő áruk számára, a nyers termékek tisztítására szolgáló helyiségek, a szikvízgyár és a szikvízüveggyár, melynek tetejéről egy külön vaskémény emelkedik ki, a gyógyáru aprító és őrlő gyár, a gőzgép-terem, a zsíros olajokat előállító gyárrészleg, a gyógy- és vegyipari készítményeket és gőzzel éther-olajokat előállító részlegek, a nyílt tűznél vegyi árukat készítő osztály külön kéménnyel; az éthergyár teljesen elkülönített tűzmentesített épületben, más gyárépületek, istállók, kocsiszínek stb.

Mindezen részlegek a legújabb és legjobb szerkesztésű gépekkel és készülékekkel vannak és lesznek ellátva, a tudomány mai állásának megfelelően. A gyárban vannk: különböző gőzgépek, a legkülönfélébb malmok, zúzóművek, golyósmalom, különböző vas- és kőhengerszékek, Kollerjáratok, rosták, különböző szeszes-malmok, különböző fa-, fű- és gyökérvágó gépek, körfűrészek, rázó- és keverőkészülékek; hidraulikus sajtolók, röpítőgépek, vákuumkészülékek, kilúgzók; különböző lepárló berendezések, befalazott vasréz és vasüstök, szublimáló, olvasztó és kalcináló kemencék, különböző szódavízgyártó gépek, gőz-, víz- és légszivattyúk stb., stb.

A gyár s egyáltalán az intézet egyike a legérdekesebbeknek, sokrétűségénél fogva a legnagyobb terjeszkedésre hivatott, úgy annyira, hogy a vállalat nem csak Pestre korlátozódik, hanem fejlődése folyamán vidéken leányvállalatokat és gyárakat, külföldön pedig lerakatokat fog létesíteni."

„A vállalat által gyártott termékekeket a gyógyszerészek, iparosok és kereskedők szívesen fogadják, tekintettel arra, hogy az intézmény azok

valódiságára és jóságára nézve messzemenő kezességet nyújt." A vállalat működésétől a társaság Magyarország egészségügyi viszonyainak pozitív irányban történő befolyásolását várta, „mert a gyógyszerészeknek forrást biztosít, melyből szükségletüket megbízhatóan és mérsékelt áron fedezni tudják, ami az orvosnak és az egész közösségnek azért nagyon fontos, mivel a gyógyszerész képtelen minden gyógyárut felülvizsgálni, miáltal az orvos ugyanazon gyógyszerek különféle hatásánál fogva gyakran megalkuvásra kényszerül s így természetesen a beteg, illetőleg a közönség szenved legtöbbet".

A társaság nemes célkitűzéseinek elérését, a gyár naggyá fejlődését a gazdasági és politikai helyzet nem tette lehetővé. A céglajstromból *Wagner Jenő*, a gyáralapító fia 1912. november 9-én törlését kérte, és a társas cégjegyzékből a magán cégjegyzékbe jegyeztette be magát. Az első magyar gyógyszergyár tehát 1912 novemberében megszűnt, de ekkor már működött *Richter Gedeon* gyógyszergyára, amely az 1901-ben alapított kisüzemből kinőve 1907. október 1-én alakult meg. Ennél a vállalatnál kezdte meg működését *dr. Wolf Emil*, aki *dr. Kereszty Györggyel* 1910. szeptember 25-én megalapította az „Alka" Vegyészeti Gyárat, a mai Chinoin Gyár elődjét.

A Központi Magyar Gyógyszerészeti és Művegyészeti Vállalat részvénytársaság alapszabályait tartalmazó füzet, amely 1869-ben Pesten, *Tettau Lázár* nyomásában készült, éppen az alapítás századik évfordulójának évében, 1967-ben került elő *Cseh Győző* gépészmérnök kutatása eredményeképpen, aki az értékes dokumentumot szíves volt a Gyógyszeripari Trösztnek átengedni. Cselekedetét ezúton is megköszönjük.

Az általa rendelkezésre bocsátott eredeti nyomtatvány méltó helyen, a Vegyészeti Múzeumban nyer elhelyezést.

РЕЗЮМЕ

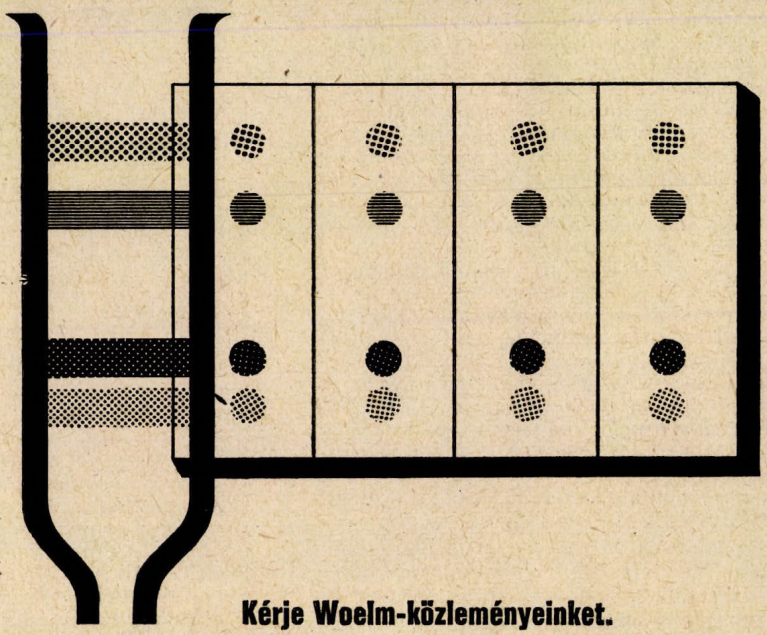
Венгерская фармацевтическая промышленность, проявившая после второй мировой войны огромное развитие, и увеличившая свою продукцию в прибл. 63 раза, в этом году имеет столетие своего существования. Основанный в 1867-ом году первый венгерский фармацевтический завод является доказательством того, что фармацевтическая промышленность Венгрии была создана одновременно с фармацевтической промышленностью западных стран, или даже раньше некоторых из них.

SUMMARY

The Hungarian pharmaceutical industry, which showed a great development after the second world-war and increased its production to about 63-fold, is 100 years old this year. The first Hungarian pharmaceutical works being founded in 1867. demonstrates the fact, that pharmaceutical industry was established in Hungary at the same time, or even earlier, than in most European countries.

WOELM

Adszorbensek oszlopos és vékonyrétegű kromatográfiához, valamint szerves oldószerek tisztításához



M. Woelm, 344 Eschwege
West Germany

Hungary
Medimpex
P.O.Box 34
Budapest 502

Kérje Woelm-közleményeinket.

KÖNYVISMERTETÉS

Bareš—Černý—Fried—Pick: **Fizikai-kémiai számítások.** Egyetemi segédkönyv (543 oldal). Tankönyvkiadó, Bp. 1966. Ára: 64 Ft.

A „Fizikai-kémiai számítások" kidolgozott példák és megoldandó feladatok gyűjteménye, mely az eddig magyar nyelven megjelent fizikai-kémiai példatáraknál átfogóbb, teljesebb, csaknam az egész fizikai kémia tárgykörét magában foglalja feladatok alakjában. A mű eredetije cseh nyelven jelent meg, és a prágai műszaki egyetemek ilyen tárgyú tantervére épült. A két cseh nyelvű kiadáson kívül lefordították már angol nyelvre is. A magyar kiadás „előzménye" a Veszprémi Vegyipari Egyetem Fizikai kémia tanszékén néhány év előtt megjelentetett magyar nyelvű jegyzet volt, mely válogatott feladatokat tartalmazott ugyanebből a munkából. A munka egészének lefordítása és az említett jegyzet több éves használatának didaktikai tapasztalatai vezettek arra a gondolatra, hogy ezt az oktatásban valóban hézagpótló könyvet magyar nyelven megjelentessük.

A könyv tematikailag végigvezet a fizikai kémia egész anyagán. Feladatai a következő fő fejezetekre tagolódnak, illetve az ide vonatkozó fizikai-kémiai törvényszerűségekre és összefüggésekre épülnek: I. *Atomelmélet* (atomszerkezet, az elektron tömegének, töltésének, fajlagos töltésének meghatározása, a *Planck*-állandó; a rendszám meghatározása, a hidrogén színképvonalai, a radioaktív egyensúlyra vonatkozó számítások és feladatok); II. *A tökéletes gázok kinetikus elmélete*; III. *A tökéletes gázok* (gáztörvények, *Dalton-tv.*); IV. *A termodinamika alapjai A)* A termodinamika I. főtételével kapcsolatos számítások (a belső energiára, entalpiára, a fajhő, mólhő, atomhő, reakcióhő, standard-képződéshő hőmérsékletfüggvényére vonatkozó összefüggések alkalmazása; tökéletes gáz izoterm, ill. adiabatikus reverzibilis munkája). *B)* A második főtétel (az entrópia nyomás-, ill hőmérsékletfüggvénye, az entrópia és szabadenergia változása izoterm-, ill. adiabatikus folyamatokban, szabadentalpia-változás). V. *Halmazállapotok. A)* Reális gázok (számítások a *Berthelot*-, ill. a *Beattie—Bridgeman*-egyenlettel; a *Joule—Thomson*-effektus; reális gázok kétféle mólhője; tiszta gáz és gázelegy fugacitása); *B)* Folyadékok (számítások az expanziós tényezővel, az *Eötvös*-törvény és a *Hagen—Poiseille*-összefüggés, valamint *Stokes* törvénye alapján). *C)* Szilárd anyagok (mólhő számítása a *Kopp*-szabály, a *Debye*-elmélet, illetőleg a *Born—Kármán*-elmélet alapján, a karakterisztikus hőmérséklet számítása). VI. *Fázisegyensúlyok A)* Egykomponensű rendszerek (számítások a *Clausius—Clapeyron*-egyenlet, a *Ramsay—Young*-szabály, a *Cailletet—Mathias*-szabály alapján). *B)* Több komponensű rendszerek (gázok oldhatósága, az abszorpciós hő; gőz—folyadék-egyensúly és alkalmazása; *Nernst* megoszlási törvénye); *C)* Ozmótikus sajátságok. *VII. Kémiai egyensúlyok és a termodinamika III. főtétele.* VIII. *Elektrokémia A)* A vezetőképességre vonatkozó számítások. *B)* A *Debye—Hückel*-törvényből következő számítások az aktivitási együtthatóra; sók hidrolízise. *C)* Galvánelemekre vonatkozó számítások. IX. *Reakciókinetika A)* Kémiai kinetika (reakciók rendjének meghatározása. *B)* Fizikai folyamatok kinetikája (a *Fick*-törvény alkalmazása) X. *Fázishatár-jelenségek* és *kolloid rendszerek* (a *Langmuir*-izoterma, a BET-módszer, a *Gibbs*-féle adszorpciós izoterma alkalmazása; az *Avogadro*-szám meghatározása); XI. *Molekulaszerkezet és fizikai sajátságok* (a *Neumann-Kopp*-szabály felhasználása, a parachor mólrefrakció, dipólusmomentum, polarimetria).

A kidolgozott példák és feladatok adatait a szerzők a szakirodalom eredeti közleményeiből válogatták ki, és ezekre minden esetben hivatkoznak is. Ez a könyv szakmai és didaktikai értékét nagymértékben emeli, mert a fizikai kémia fejlődésének, kutatásainak eredeti módszereivel is megismerteti s ugyanakkor a szakirodalom használatára, tanulmányozására neveli rá az olvasót. Ezenkívül pedig módot ad arra, hogy az elvi-elméleti összefüggéseken alapuló számítások eredményeit összevesse a kísérleti eredményekkel, amit a könyv számos kisebb táblázatban tesz közzé.

A „*Fizikai-kémiai számítások*" magyar kiadásában bizonyos fogalmazásbeli és jelölésbeli változtatásokat kellett végeznünk, hogy a magyar egyetemek hallgatói és a könyv más használói a magyar nyelvű fizikai-kémiai szakirodalomban, elsősorban a használatos egyetemi tankönyvben alkalmazott jelölésekkel és konvenciókkal ne kerüljön ellentétbe. Ennek elvégzését és a fordítás szakmai ellenőrzését *Dr. Benedek Pál* egyetemi tanár volt szíves vállalni, aki évekkel előbb a „válogatott" feladatok használatát a Veszprémi Vegyipari Egyetemen bevezette. Neki köszönjük, hogy felhívta a Kiadó figyelmét a könyv értékére és szükségére, és számos megjegyzéssel, értelemszerű javítással vagy kiegészítéssel közelebb hozta a könyvet annak magyar olvasóihoz.

A könyv használata elsősorban a vegyész- és vegyészmérnök hallgatók tanulmányainak kiegészítésére, a fizikai-kémiai gondolkodásmód elmélyítésére ad módot. A fizikai kémia összefüggéseinek konkrét esetekre való alkalmazása azonban nemcsak azok begyakorlását segíti, hanem megmutatja a módját a gyakorlatban felmerülő problémák elméleti megoldásának is. Éppen ezért nemcsak a tanulmányait végző egyetemi hallgató, nemcsak az oktató, hanem a gyakorlatban dolgozók is felhasználhatják azt a felmerülő problémák megoldásának megközelítésére, és maguknak a problémáknak a fizikai-kémiai megfogalmazására, illetőleg matematikai alakba öntésére.

Számos feladatot válogathatnak belőle középiskolai fizika- és kémiatanáraink, akár a magasabb osztályok ismétlő óráin az anyag új szempontú összefoglalásaként, akár egyetemre készülő tanítványaik (vagy a szakköri tagok) érdeklődésének kielégítésére, a tananyag elmélyítésére. A *Függelék*-ben közölt táblázatok és diagramok, ábrák a példamegoldásokhoz más segédkönyv használatát nem teszik szükségessé.

A Tankönyvkiadó a könyvet igen szép papíron, szép kiállításban jelentette meg. Igyekeztünk a képletek, egyenletek jól érzékelhető szedésére, az elvi összefüggések és a számítások lehetőség szerinti tagolására, az eredmények kiemelésére, hogy mindezzel is megkönnyítsük és sikeresebbé tegyük a könyv használatát.

Glasner Mária

A II. tihanyi Sugárkémiai Szimpózium jegyzőkönyve (Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry). Akadémiai Kiadó, 1967.

Az 1962-ben megrendezésre került I. tihanyi Sugárkémiai Szimpózium jegyzőkönyvének nagy nemzetközi visszhangja késztette az Akadémiai Kiadót arra, hogy az 1966-os II. tihanyi Szimpózium anyagát is kiadja. Az előadásokat és a vitákat is tartalmazó vaskos kötetnek alig nyolc hónappal a szimpóziumot követő megjelentetéséért külön elismerés illeti a kiadót.

A kötet első része a sugárkémia általános problémáival foglalkozik: ide sorolták a szervetlen és a biológiai rendszerekkel foglalkozó néhány előadást is. Ennek a résznek bevezető előadását a magyar származású *M. Burton* (USA), a sugárkémiai tudományok „nagy öregembere" tartotta, a gerjesztési energia átvitelének és lokalizációjának kérdéséről. Saját kutatásaival gazdagon illusztrált előadásának végkövetkeztetése, hogy a sugárzási energia kondenzált rendszerekben nem-lokalizáltan nyelődik el majd egyes molekulákban lokalizálódik, amelyek az energia eredeti átadásának helyétől távol helyezkedhetnek el.

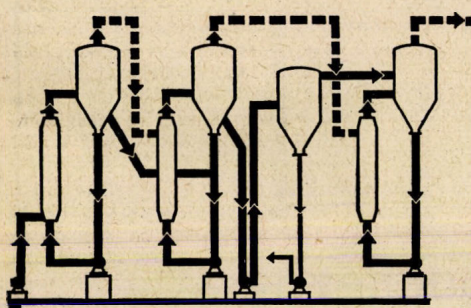
A vizes oldatokkal foglalkozó második rész elsősorban a HO_2, a H- és OH-gyökök keletkezésével és

tulajdonságaival, a molekuláris hidrogén keletkezésével foglalkozik. A reakciók mechanizmusának felderítésére különféle gyökakceptorokat használtak fel és bemutatták a legkorszerűbb technikával, pl. impulzus radiolízissel nyert vizsgálatok eredményeit is.

A szerves rendszerekkel foglalkozó harmadik rész bevezető előadását az azóta elhunyt kiváló szovjet tudós, *V. V. Vojevodszkij* tartotta, a fázisállapotnak a szerves szilárd anyagok radiolizisére gyakorolt hatásáról. Nagy statikus dielektromos állandóval rendelkező, szilárd poláros anyagokban vizsgálta a sugárzás hatására fellépő elektronspin-rezonancia jel alakját és akkumulációját. Megállapította, hogy ilyen anyagokban a fázisállapot erősen befolyásolja a primer sugárkémiai folyamatokat, a töltések stabilizációját, a szabad gyökök hozamát és természetét, vagyis befolyásolja a gyökök képződéséhez vezető reakciókat. A II. tihanyi szimpózium talán az utolsó nemzetközi tudományos konferencia volt, amelyen *Vojevodszkij* professzor aktívan résztvett. A szimpózium jegyzőkönyve a szerves anyagok radiolízisének értelmezése terén végzett úttörő munkásságának, bámulatos vitakészségének és tudományos kérdésekben fáradhatatlan segítőkészségének is emléket állít.

A szimpózium előadásokban leggazdagabb szekciója a polimerekkel foglalkozott. Az általános polimerizációkinetikai előadások közül megemlítjük *S. Okamura* (Japán) professzor bevezető előadását. Különleges szárítási technikával sikerült szobahőmérsékleten, normál körülmények között olyan ionos sugárzásos polimerizációs folyamatot előidézni a sztirol monomerben, amely a közönséges gyökös folyamatnál két nagyságrenddel gyorsabb. Újabb érdekes bizonyíték ez arra, hogy különlegesen gondos munkával és kidolgozott technikával még az olyan, ismertnek és lezártnak tekintett kérdésekben is, mint a sztirol sugárkémiai polimerizációja, alapvetően új jelenségeknek lehet a nyomára jönni. Sok előadás és érdekes vitaanyag foglalkozik a szilárd fázisú polimerizáció, az ojtásos kopolimerizáció és a polimerek sugárzás okozta változásainak kérdéseivel is.

Remélhető, hogy a szimpózium jegyzőkönyve szerte a világon sok sugárkémiai és általában fizikokémiai kutatóhelyre el fog jutni. A szimpóziumon elhangzott száz előadás közül tizenötöt magyar szerzők tartottak. Ezek éppenúgy, mint a vitákról készült jegyzőkönyvek az ilyen irányú hazai kutatások emelkedő színvonaláról tanúskodhatnak. *Somogyi Ágnes*



TERVEZÜNK ÉS ÉPÍTÜNK

kivitelezéstechnikai berendezéseket különböző

kémiai **textilipari**
biokémiai **hűtőipari**
élelmezésipari **sóipari**
acélipari

folyamatok gazdaságos kialakításához

Kristályosító berendezéseket

ammónium-klorid, kálium-klorid, kálium-nitrát, ammónium-szulfát, nátrium-szulfát, vas-szulfát, réz-szulfát, cin-kszulfát, nikkel-foszfát, mangán-szulfát, magnézium-szulfát, nátrium-karbonát, nátrium-citrát, bi-nátrium-szulfát, tri-nátrium-foszfát, bórax, bórsav, anilinsók, borkősav, maleinsav, fumársav, oxálsav kinyerésére.

Berendezéseket ivóvíz nyerésére tengervízből

Berendezéseket konyhasó nyerésére kősóból vagy tengervízből

Acélgáztalanító berendezéseket kokillák, üstök, öntősugár gáztalanítására

Erjesztőberendezéseket organikus savak bioszintéziséhez

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

A földgáz az angol vegyipar szolgálatában

Az angliai Vegyipari Szövetség ankéton tárgyalta meg az Északi Tenger alatti földgázmezőből kitermelésre kerülő gáz hatását az angol vegyiparra.

A megbeszélések folyamán megállapítást nyert, hogy a földgáz 94% metánt és igen kevés nehezebb szénhidrogént (etánt, propánt) tartalmaz. Ezért olefinek (etilén, propilén, butilén, butadien) termelésére kevésbé alkalmas, ezek alapanyaga továbbra is a könnyűbenzin lesz. Szintézisgáz, ammónia, alkoholok és acetilén gyártására azonban kiválóan alkalmas — itt a földgáz árának van döntő szerepe abban, hogy miként tud versenyre kelni az eddigi alapanyagokkal, a könnyű benzinnel és a finomítógázokkal. Utóbbiaknak minden esetre megvan az az előnyük, hogy a meglevő üzemek ezek feldolgozására épültek, földgázbázisra történő átállításuk — ha nem is nagy — de beruházást igényel. Ezt a beruházási igényt összesen 2—3 millió £-ra becsülték.

Kedvez a vegyiparnak a földgázfelhasználás mint energiahordozó is. Kompresszormeghajtó gázturbinák melléktermékként gőzt termelnek, másutt pedig a hőterhelésre kényes kemencék jól szabályozható fűtése jelent előnyt.

Az ankét eredményeként ez idő szerint úgy tűnik, hogy a földgáz, mint fűtőanyag nagyobb veszélyt jelent a szénnek, koksznak és a fűtőolajnak, mint a vegyipari alapanyag a benzinnek és finomító-gáznak. Ebben bizonyára az is szerepet játszik, hogy a finomító-gáz — mint ásványolajipari melléktermék — árban is konkurál a földgázzal.

Vitathatatlan előnyei a földgáznak a következők:

1. Csökkentheti az ásványolajimportot és ezáltal kedvező irányban befolyásolja a külkereskedelmi mérleget.

2. Az olcsó energiahordozó csökkenti a termelési költségeket és ezáltal javítja az angol vegyipar exportlehetőségeit.

3. Vegyi üzemek ipari erőműveiben párhuzamosan termelt villamos energia és gőz kedvezőbb a vegyipar számára, mint erőművi áramvásárlás és saját kazánházi gőztermelés.

4. Viszonylag rövid idő alatt növelhető az energiafogyasztás és ezáltal gyorsan amortizálódhatnak a feltárási és elosztási beruházások.

5. Mivel a vegyipari üzemek cseppfolyós szénhidrogének felhasználására épültek, kis beruházással megvalósítható kettős nyersanyagra (pl. benzin és földgáz) való átállításuk. Így télen a földgáz a lakosság fűtési igényeit elégítheti ki, míg a vegyipar elfogyaszthatja a benzin felesleget, míg nyáron az ipar földgázt fogyaszthat és a benzin megmarad a megnövekedett gépkocsiforgalomnak. Ezáltal egyrészt biztosítható mind az ásványolajfinomító ipar, mind a földgázipar egyenletes terhelése, másrészt csökkenthető a tárolt szénhidrogén mennyisége — tehát a tárolási költség.

6. A földgázfogyasztás növelése a szénfogyasztás rovására kedvezően befolyásolja az ipari körzetek levegőjének szennyezettségét — csökkennek a korrózió okozta károk.

[Petroleum *30*, 19. (1967/1)]

Putnoky János

Sztereokémiai kutatás, térszemléltető kémiaoktatás korszerű segédeszköze az Atomkalott-modell

A magyar gyártmányú heterociklusos vegyületek modellezésére is alkalmas

„EUGON" molekulamodellező Atomkalott-készlet

11 különféle, a szerves kémiában leggyakrabban előforduló atom 31-féle változatát tartalmazza
Léptékszorzó 10^{-8} (1 cm=1 Angström)
Pontosság 0,05 cm

A 220 db-ot tartalmazó készlet már a IV. negyedévi szállításra is kapható. Egyedi kalottmodellek és kellékek külön is rendelhetők. Kisebb darabszámú középiskolai demonstrációs készleteket is szállítunk.

Gyártja: Budai Műanyagfeldolgozó Ktsz II., Mártírok útja 56

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

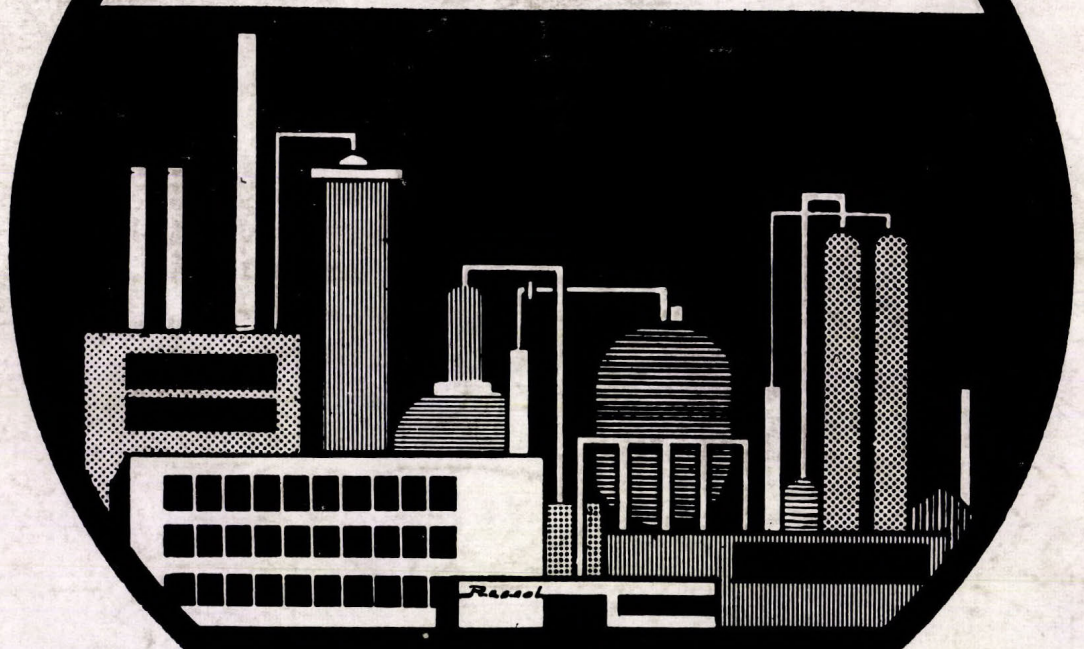
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal

E 674

Magyar Kémikusok Lapja



12

1967

XXII. ÉVFOLYAM

617—680. OLDAL

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A Magyar Kémikusok Egyesülete
mint a Műszaki és Természettudományi
Egyesületek 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

*

Főszerkesztő:
SZEKERES GÁBOR

Szerkesztők:
BAKOS MIKLÓS
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • MACSKÁSY HUGÓ • MAGYAR KÁROLY • MÁZOR LÁSZLÓ • MIKES JÁNOS • NAGY IVÁN • POLINSZKY KÁROLY SZABÓ ZOLTÁN • SZEPESVÁRI IVÁN • VADAS IMRE • VAJTA LÁSZLÓ

*

Szerkesztőség:
Budapest V., Szabadság tér 17.
Telefon: 313-326

Felelős kiadó:
SALA SÁNDOR

*

Kiadja:
a LAPKIADÓ VÁLLALAT
Budapest VII., Lenin körút 9—11.
Telefon: 221-293

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850

A folyóirat külföldre előfizethető: „Kultúra"
P. O. B. 149, Budapest 62

Előfizetési és ügyfélszolgálat:
V., József nádor tér 1. (üzlethelyiség)
Telefon: 183-022
Előfizetési ára:
Egy évre 84,— Ft,
Egyes szám ára: 7,— Ft.
Csekkszámlaszám: egyéni 61 254
Közületi: 61 066, vagy átutalás az MNB 08 folyószámlájára
67. 12. - 6030 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XXII. ÉVFOLYAM 12. SZÁM 1967. DECEMBER

ORSZÁGOS DOKUMENTÁCIÓS KÖNYVTÁR

Címképünk:

A Csepeli Egyedi Gépgyár ACHEMA-n kiállított PKG 2 típusú mechanikus vulkanizálóprése

A PKG 2 típusú présgép elsősorban kis- és közepes méretű műszaki gumiáru nagyszériában történő gyors és gazdaságos vulkanizálására készült. A préselési nyomást megvalósító könyökcsuklós megoldás egyszerű, üzembiztos, és karbantartási igénye minimális.

A préslapokra szerelt vulkanizáló formákat a működtető mechanizmussal összehangolt billentő szerkezet a vulkanizálási folyamat végén kedvező kiszolgálást biztosító helyzetbe hozza.

A vulkanizáláshoz szükséges hőmérsékletet könnyen és gyorsan cserélhető, fűtőpatronokból összeállított villamos ellenállásfűtés hozza létre. A hőfokértékek 50—200°C között állíthatók be. A vulkanizálási hőmérséklet állandóságát korrekciós berendezéssel ellátott hőfokszabályozók biztosítják.

A gép és a villamos berendezés szoros egységet képez. A gép kézi és automatikus vezérléssel egyaránt működtethető.

A vulkanizálási ciklus széles időtartományban programozható, az előpréseléseket (egy vagy kettő) 0—2 perc, a vulkanizálást 5—100 perc határok között lehet beállítani.

Műszaki adatok:

Prés nyomóereje	160 Mp
Szintek száma	kettő
Fűtőlapok mérete	500 × 500 mm
Fajlagos felületi nyomás a fűtőlapokon	64 kp/cm^2
Fűtőlapok közötti távolság (állítható)	60—160 mm
Fűtőlapok maximális hőmérséklete	200°C
Hajtómotor teljesítménye	10 kW
Beépített névleges villamosteljesítmény	20,9 kW
Üzemfeszültség	380/220 V
Prés alapterülete	826 × 900 mm
Prés magassága	2440 mm
Prés súlya	3786 kp

A bemutatott gép nagy sikert aratott az 1967. évi ACHEMA-n.

TARTALOM

Szász Kálmán — Takács István — Farkas János: Gyógynövények korszerű ellenáramú szilárd—folyadék extrakciója 617
Almássy Gyula: Egyszerű és hármas ammonizált szuperfoszfát reverziója 621
Beszámoló az 1967. évi ACHEMA-ról 630
A III. Dunántúli Analitikai Konferencia, Szombathely, 1967. aug. 10—12. 670
A KISz IV. Országos Vegyipari Műszaki Fejlesztési Konferenciája 673

СОДЕРЖАНИЕ

К. Сас — И. Такач — Й. Фаркаш: Современная Противотонная Экстракция лекарственных Растений 617
Д. Альмаши: Реверсия аммонизованных простых и тройных суперфосфатов 621
Обзор од АХЕМА 967 г. 630

CONTENTS

K. Szász — I. Takács — J. Farkas: Modern Equipment for the Solid — liquid Extraction of Vegetable Drugs 617
Gy. Almássy: Reversion of Ammonified Simple and Triple Superphosphate 621
Report on the ACHEMA, 1967 630

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Szász Kálmán, Takács István, Farkas János: **Gyógynövények korszerű ellenáramú szilárd-folyadék extrakciója**

Gyógynövények hatóanyagainak szerves oldószeres kivonatolásánál a folyamatot befolyásoló tényezők más szerepet játszanak, mint egyéb ipari kivonatolások (cukor-, ill. növényolaj-gyártás) esetében.

A folyamatos ellenáramú rendszer folyamatosan és szinkronizálva kell végezzen minél több olyan műveletet, mely a kivonatolási művelethez kapcsolódik, azt megelőzi vagy követi.

Az előzők alapján alakítottuk ki szilárd-folyadék, vibrációs kivonatoló komplex rendszerünket. Rendszerünk útján gyógynövények oldószeres kivonatolásánál 95—100%-os hatásfok érhető el.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 617. (1967)] 661.123.061.4.062:615.32

Almássy Gyula: **Egyszerű és hármas ammonizált szuperfoszfát reverziója**

A szerző a foszfátreverziót befolyásoló tényezők szerepét vizsgálja és az ammonizálás folyamán fellépő kalcium-fluorid-, továbbá fluorapatit-képződés mechanizmusával foglalkozik. Kísérletei alapján empirikus összefüggést közöl a hármas és az egyszerű szuperfoszfát reverziójának számítására.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 621. (1967)]
661.632.23.004.62.002.236:549.753.11:546.16„712.3"

Beszámoló az 1967. évi ACHEMA-ról

A közlemény rövid beszámolót ad az 1967. évi ACHEMA-kiállítás egyes területeiről. Értékeli a kiállítás összességét és az alábbi szakterületeket: szerkezeti anyagok; szerelvények; szivattyúk és kompresszorok; adszorpció; szilárd anyagok keverése (homogenizálás); folyadékkeverő berendezések; szűrők; centrifugák, centrifugális extraktorok; aprítás; desztillálás; szárítás; üzemi műszerek és automatika berendezések; reaktorok; vegyipari eljárások és technológiák; hőcserélők, szállítóberendezések; könyvek és folyóiratok.

[Magy. Kém. Lapja *22*, 630. (1967)] 66.0(061.43) „1967"
061.43 Achema „1967"

Ünnepi Közgyűlést tartott október 26-án Egyesületünk a Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évfordulója alkalmából, melyen a Szovjetunió budapesti nagykövetségének képviselői, Egyesületünk küldöttei és társadalmi munkában kiemelkedő aktivái vettek részt. Egyesületünk elnökének megnyitója után *Dr. Szekér Gyula* elvtárs, a kémiai tudományok kandidátusa, a nehézipari miniszter első helyettese tartotta meg ünnepi előadását. *Dr. Szekér Gyula* előadásában a szovjet vegyipar 50 évéről adott áttekintést, hangsúlyozva, hogy a vegyipar fejlesztése a Szovjetunióban mindig a szocialista építés kiemelkedő feladatai közé tartozott. A korszerű szerveskémiai nagyipar megteremtésének bázisa s szintetikus kaucsuk gyártásának a bevezetése volt. A vegyipar további fejlődését a szakaszos technológiákról a folyamatosra való áttérés, majd az automatizálás biztosították. A szovjet vegyipar hatalmas méreteit számokkal illusztrálta az előadó. A Szovjetunió hatalmas kőolaj készletei a kőolajfeldolgozó ipar fejlődését, méretnövekedését tették lehetővé. Az 1966—70-es tervidőszak ismertetett jelzőszámai a fejlődés további perspektíváit mutatták.

Dr. Szekér Gyula, előadásának a szovjet—magyar vegyipari kapcsolatok fejlődésére vonatkozó részében hangsúlyozta, hogy a hatalmas szovjet vegyipar mindig egyenrangú félnek ismerte el fejlődő vegyiparunkat. Kapcsolatainkat ismertető példák felsorolása után aláhúzta az előadó, hogy a Szovjetunió a felénk irányuló exportot nem csupán kereskedelmi ügyletnek tekinti, hanem a szerződés betűin túlmenő baráti és önzetlen segítségnyújtásnak. Az előadás teljes szövegét lapunk előző száma közölte (Magy. Kém. Lapja 22 561 [1967])

Az előadás után az 1966. évi egyesületi emlékérmék kiosztására került sor. Az Egyesület Elnökségének döntése alapján két kartársat tüntettek ki a Wartha Vince emlékéremmel.

Szász Kálmán, gyógyszerész, okl. vegyész, a Kőbányai Gyógyszerárugyár Kutató Laboratóriumának vezetője új extrakciós berendezést dolgozott ki, melynek segítségével a korábbihoz képest kapacitás és extrakciós hatásfok növekedést ért el, a fajlagos oldószerfelhasználás csökkenése mellett. A berendezés 1966-ban ipari méretű alkalmazásra került.

Dr. Hires József kandidátus, okl. vegyész, a Borsodi Vegyi Kombinát Kutató Laboratóriumának vezetője kezdeményezte és személyesen irányította egy új iniciátor típus kidolgozását a vinil-klorid polimerizációjához. Az új iniciátor-típus alkalmazása a polimerizációs idő 20—25%-os csökkenését eredményezi. Ezzel a módszerrel 1966-ban több mint 2000 tonna PVC-t állítottak elő.

A társadalmi munkában kiemelkedő tevékenység jutalmazására alapított Than Károly emlékérmet *Dr. Gerendás Mihály*nak ítélte oda az Elnökség. Dr. Gerendás Mihály Egyesületünk Biokémiai Szakosztályának vezetőségi tagja és több mint, 10 év óta fáradhatatlan aktivitással végzi társadalmi munkáját. Célul tűzte ki a hazai biokémiai kutatás és termelő ipar napi problémáinak társadalmi szinten történő feltárását, megvitatását és a lehetséges segítségnyújtás módját. Mint e terület kiváló hazai ismerője nagyon nagy súlyt fektetett arra, hogy az ipari jelentőségű alkalmazott biokémia minél nagyobb mértékben szerepeljen az egyesületi rendezvényeken.

A kitüntetések átvétele után *Schay Géza* akadémikus zárószavaival véget ért az Ünnepi Közgyűlés.

Lakk- és Festékipari Szakosztályunk előadói ülést rendezett november 3-án melyen *Szebeni Zoltán* (Szellőző Művek) a nagynyomású, levegőnélküli festékszórás témakörben lefolytatott külföldi tanulmányúton szerzett alkalmazástechnológiai tapasztalatokról számolt be.

Analitikai Szakosztályunk Ásvány-, Kőzet-, Érc és Talajanalitikai Szakcsoportja november 17-i előadóülésén *Barna László* tudományos munkatárs (Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Int.) szilikátok magnézium-oxid tartalmának kelátkomplexképzőkkel történő közvetlen meghatározását ismertette. Előadásában összehasonlította és értékelte a kelátkomplex képzésen alapuló analitikai eljárásokat. A mészkövek, dolomitok, szilikátok $CaCO_3$ és $MgCO_3$ tartalmának közvetlen gyors meghatározásáról *Barna László* és *Udvardi Miklós* számoltak be. Előadásukban rámutattak, hogy a mészkövek, dolomitok minősítésénél eddig használt savban oldhatatlan rész meghatározása nem kielégítő. A megfelelően oldatba vitt Ca, Mg, kelátkomplexképzőkkel közvetlenül meghatározható.

A mágneses magrezonancia spektroszkópia szerves preparatív kémiai alkalmazásáról *Dr. Radics Lajos* és *Neszmélyi András* tudományos munkatársak (KKKI) előadássorozat keretében számoltak be, a Szerves Kémiai Szakosztály rendezésében. Az előadók ismertették a magrezonancia jelenségét, a kapott spektrumok paramétereit, a nagyfelbontású magrezonancia spektrométer működési elvét és számos gyakorlati példán mutatták be az alkalmazás technikáját. Az előadás-sorozatot a KKKI magrezonancia spektroszkópiai laboratóriumába vezetett tapasztalatcsere látogatás fejezte be.

Vitaülést rendezett az Alkalmazott Fizikai Kémiai Szakosztály november 24—25-én. *Pungor Ernő* egyetemi tanár megnyitója után *Kerti József* az aniónos protonmigráción alapuló szulfátsó elektrolízisről, *Szepessy László* a gázkromatográfia alkalmazásának újabb lehetőségeiről, *Takács Géza* a gyógyszerhatás és gyógyszerforma majd a gyógyszerforma tervezésének néhány kérdésről plenáris előadásokat tartottak. A vitaülés 44 előadása 5 szakcsoport munkaterületén végzett kutatások részeredményeit ismertette. Az előadások széleskörű betekintést nyújtottak a műszeres analikai módszerek alkalmazásának terjedéséről és a további lehetőségekről.

Hegyaljai Kiss Géza

Lapunk példányonként megvásárolható:

V., Váci utca 10.

V., Bajcsy-Zsilinszky út 76. sz. alatti

Hírlapboltokban

A minimális fluidizációs sebesség meghatározása

Az A-052 számú nomogram a *J. F. Frantz* által kidolgozott alábbi egyenleten alapszik:

$$G_{mf} = 4{,}45 \cdot 10^5 \frac{d_p \varrho_f (\varrho_s - \varrho_f)}{\eta}$$

ahol G_{mf} a minimális fluidizációs sebesség a teljes keresztmetszetre vonatkoztatva, kg/m²h,

d_p az átlagos szemcseátmérő, mm,

ϱ_f a fluidum sűrűsége, kg/m³,

ϱ_s a szemcsék sűrűsége, kg/m³,

η a fludium viszkozitása, kg/mh.

A nomogram használatánál először a d_p és ϱ_f értékének megfelelő pontokat kötjük össze. Ezután az összekötő egyenesnek az „A" segédvonallal alkotott metszéspontját kötjük össze η értékének pontjával, végül a második szerkesztési egyenesnek a „B" segédvonallal való metszéspontját kötjük össze a $(\varrho_s - \varrho_f)$ érték skálapontjával. Ez az utolsó egyenes metszi a G_{mf} skálán a keresett értéket.

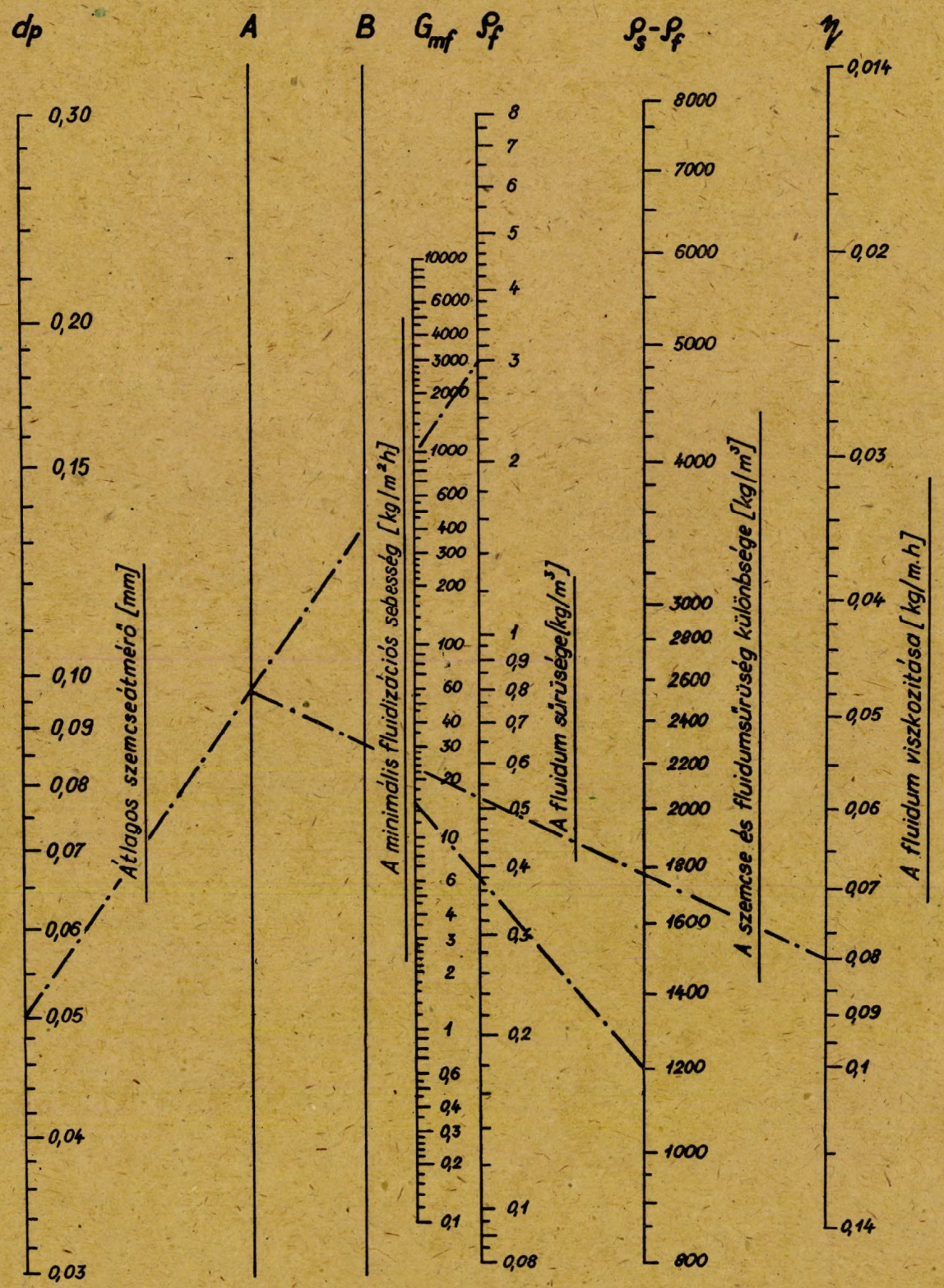
Példa: Mekkora a minimális fluidizációs sebesség értéke, ha $d_p = 0{,}05$ mm; $\varrho_f = 3$ kg/m³; $\varrho_s - \varrho_f = 1200$ kg/m³ és $\eta = 0{,}08$ kg/mh?

Megoldás: A fentiekben leírt szerkesztést elvégezve a minimális fluidizációs sebesség $G_{mf} = 16$ kg/m²h.

FORRÁS: *Chidambaram, S.:* Brit. Chem. Eng. *8*, 1251 (1967).

E67h

Magyar Kémikusok Lapja	A minimális fluidizációs sebesség meghatározása	A-052



1967	Átszerkesztette: Mátéffy Géza	

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXII. ÉVFOLYAM 12. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Gyógynövények korszerű, ellenáramú szilárd—folyadék extrakciója

SZÁSZ KÁLMÁN* — TAKÁCS ISTVÁN* — FARKAS JÁNOS*

Az iparban számos olyan berendezés ismeretes, amelyben szilárd anyagokat vonnak ki vizzel vagy szerves oldószerrel. Ilyen berendezéseket főként cukorgyártásnál, növényi és állati zsiradékok kivonásánál, valamint gyógynövények hatóanyagainak kinyerésénél használnak.

Tanulmányunk célja, hogy rövid áttekintést adjunk egyrészt arról, hogy a megfelelő kivonatoló típus kialakításához milyen szempontok szerinti megoldás szükséges, másrészt bemutassuk a gyakorlatban már alkalmazásba vett gyógynövénykivonatoló berendezéseket és eljárásokat.

Szilárd—folyadék kivonatolást befolyásoló tényezők összehasonlítása

A gyógynövények kivonatolására szánt ipari berendezés tervezésénél, valamint a megvalósításkor figyelembe kell venni azt, hogy a kivonatolási folyamatot befolyásoló tényezők némelyikének egészen más jelentősége van, mint az ismert és említett ipari alkalmazások esetében. A gyógynövények hatóanyagainak kinyerését célzó kivonatolási eljárások főként az alábbi szempontokból térnek el a fontosabb ipari (pl. cukor, étolajgyártás) kivonatolásoktól:

1. Míg pl. a cukor- és olajkivonatolás esetében a kinyerendő értékes anyag a kivonatolandó nyersanyag *20—50%-át* teszi ki, addig a gyógyhatású anyagok rendszerint csupán néhány *ezrelékes* nagyságrendben vannak jelen a növényi anyagokban (pl. 1 t Vincamin levélből kb. 0,2—0,8 kg kristályos Vinca nyerhető ki).

2. A kivonandó zsiradékok az érintkezés pillanatában oldódnak a kivonatolásra alkalmazott oldószerben, ill. korlátlanul elegyednek vele, a cukor pedig már eleve oldott állapotban van jelen a cukorrépában, tehát az *idő nem* játszik szerepet a kinyerendő anyag oldása során. Ezzel szemben a gyógynövények hatóanyagainak oldása esetén az idő igen jelentős tényező, minthogy a hatóanyag sok esetben korlátozott oldhatósága következtében annak oldatbavitele általában csak huzamosabb idő alatt hajtható végre.

3. Az egyéb ipari kivonások esetében a kivonandó anyagok általában nem, vagy csak igen kevéssé hőérzékenyek, ezzel szemben a növényi hatóanyagok többsége igen érzékeny a hővel szemben. Ugyanakkor törvényszerű, hogy a diffúziós kivonást a hőmérséklet emelésével gyorsítani lehet.

Vizsgáltuk a hőmérsékletváltozás befolyását az idő függvényében mért töménységváltozásra és azt tapasztaltuk, hogy a szabad diffúzió sebessége 1°C hőmérsékletemelés hatására mintegy 2%-kal növekedik, hasonlóképpen gyorsul a növényi sejtfalon keresztül lezajló diffúzió is [1]. A gyógynövények hatóanyagainak kivonatolásakor ennek ellenére korlátozott mértékben lehet a hőmérsékletet hatásfokjavítás céljából felhasználni, mert az anyagok többségének hőérzékenysége miatt a kitermelés rosszabbodna.

4. Míg a növényi olaj- és cukorgyártás esetében napi *több száz*, sőt több ezer *tonna* nyersanyag kerül feldolgozásra, addig a növényi eredetű gyógyhatású anyagok előállítása esetében rendszerint csupán napi *két-három tonna körüli* mennyiséget dolgoznak fel.

5. A növényi hatóanyagok rendszerint korlátozott oldhatósága miatt, illetve a lehető legszelektívebb kioldás biztosítása érdekében a növényi drogot a kivonás előtt lényegesen *finomabban kell aprítani*, mint a cukor, ill. zsiradék kivonása céljából feldolgozásra kerülő növényi nyersanyagokat.

Tekintettel a növényi anyagok finomabb őrlésére, melyeket felsorolt szempontok miatt szükséges elvégezni, a kivonatolandó szilárd anyag folyadékáteresztő képessége ugyanakkor lényegesen leromlik.

A más iparágakban alkalmazott szilárd-folyadék kivonatoló berendezések (akár szakaszos, vagy folytonos jellegűek is) a kivonatolást befolyásoló eltérő tényezők miatt közvetlenül nem alkalmazhatók a gyógynövények kivonatolására.

Így hosszabb kísérletezés, tervezés szükséges ahhoz, hogy a legoptimálisabb paramétereket válasszuk ki, valamint a konkrét kivonatolást befolyásoló tényezők figyelembevételével kialakítsuk azt a berendezést, mely legalkalmasabb a kivonatolási feladatunk végrehajtására.

Ipari kivonó rendszerek

Szakaszos ellenáramú rendszerek

Gyógynövények kisebb arányú ipari feldolgozásnál szakaszos kivonatoló készülékeket alkalmaznak. Ezekben a készülékekben a kivonatolás általános menete a következő: az aprított és megfelelően

* Kőbányai Gyógyszerárugyár

előkezelt drogport 8–10-szeres oldószermennyiséggel bizonyos ideig keverünk, a kivonatot a drogról leszűrjük, a visszamaradó szilárd anyagot több ízben új oldószer tételekkel keverjük, minden esetben szűrés útján különítve el a keletkező kivonatokat. Az így nyert kivonatokat egyesítve megfelelő módon tovább dolgozzuk, s a kiszűrt, nedves növényi anyagokból a visszatartott oldószert rendszerint vízgőzdesztilláció útján visszanyerjük. E módszer jelentős oldószer igénye miatt nagyipari célokra teljesen alkalmatlan ugyan, de vannak esetek — kísérletek, üzemesítési, vagy próbagyártások — amikor kénytelenek vagyunk ezt a módszert alkalmazni, mert a műveletet kis arányai miatt az ellenáramú rendszerben megbizhatóan nem lehet végrehajtani.

Szilárd anyagok oldószer általi szakaszos kivonatolását perkolálás útján is végrehajtjuk. Ennek során az oldószernek a szilárd anyagból és oldószerből álló oszlopon való lassú átcsorgatása útján biztosítjuk az állandó lécserét, illetve a teljes kivonást.

A szakaszos és perkolációs kivonatolással szemben valamivel gazdaságosabban oldható meg a töltőlécsere az ellenáramú, szakaszos kivonatoló rendszerben. E rendszerek állhatnak kádsorozatból oly esetben, amikor az oldószer párolgása a gyártás gazdaságosságát nem befolyásolja (pl. mákszalma kivonatolása vizes közegben), de zárt rendszerben követelő gyártási eljárásoknál diffuzőr sorozatból, forgódobos kivonatolókból, vagy perkolátor sorozatból.

A több diffuzőrből álló rendszernél a diffuzőrök közötti lécserét úgy hajtják végre, hogy a friss drogtöltet mindig a viszonylag legtöményebb levet kapja, melynek csapolása viszont telített kivonatot eredményez, azt a diffuzőrt pedig, mely legrégebben volt beiktatva a rendszerbe és rajta fokozatosan hígabb és hígabb lé haladt át, végül is tiszta oldószerrel töltik fel, ami a kivonandó anyag végső nyomainak kioldását célozza. (A Kőbányai Gyógyszerárugyárban jelenleg 5 és 2,5 m^3-es diffuzőrökből álló rendszerek működnek.)

Folyamatos, ellenáramú rendszer

Gazdaságosság szempontjából a töltőlécsere azaz a sejtlé — töltőlé töménységkülönbözetének biztosítása legideálisabban az ellenáramú folyamatos rendszerekben valósul meg. E készülékekben a szilárd anyag folyamatosan halad a folyadékárammal szemben. Így tehát a szilárd anyag ürítéséhez közeli helyben beadagolt friss oldószer a rendszerbe való belépéskor mindig hatóanyag-mentes, majd egyre növekvő hatóanyag tartalmú, végül friss droggal érintkezik, minek következtében a szilárd anyag betáplálási helyéhez közel eső kivonatcsapolón keresztül telített kivonatként távozik a rendszerből.

Az ellenáramú, folyamatos kivonatolási elv előnyösségének felismerése rendkívül nagyszámú gyakorlati kivitelezést eredményezett. A megvalósítások között számos igen szellemes és gyakorlatban jól bevált készülék van, ugyanakkor azonban — valószínűleg szabadalmi szempontokból — a minden áron új megoldások felé való törekvés számos olyan berendezést eredményezett, mely feleslegesen teszi bonyolulttá az elv gyakorlati kivitelezését.

Általában ezeket a napi több száz tonnás növényi anyag kapacitású kivonatoló berendezéseket növényolaj, kisebb arányban cukorgyártás céljaira állítják elő, de sem a szakirodalomban, sem a kereskedelmi piackutatásaink során nem találkoztunk oly készülékkel, mely a nagyságrenddel kisebb és egészen más feltételeket igénylő oldószeres gyógynövény kivonatolás céljait szolgálná. Miután a jelentős kézimunkát igénylő és tekintélyes oldószer-veszteséggel működő, eddig alkalmazott szakaszos ellenáramú kivonórendszert gyógynövények hatóanyagainak ipari előállításnál korszerűbb technológiával kívántuk helyettesíteni, kísérleti úton kidolgoztuk és elkészítettük a gyógynövények kivonatolásos feldolgozásához szükséges gépcsoportot, az ún. vibrációs szilárd—folyadék extraktort.

A folyamatos, ellenáramú, vibrációs szilárd—folyadék extraktor

Kivonatoló rendszerünk az alábbi főbb részekből tevődik össze (1. ábra):

„U"-extraktor-test vibrátorral;
szilárd anyag tároló- és szállítórendszer;
szilárd anyag előkészítő (feltáró) és beadagoló;
szilárd anyag ürítő és drogprés;
szilárd anyag oldószermentesítő.

A kivonatoló rendszer leírása során — példaként — a meténgfű drog (Vinca minor) szerves oldószeres kivonatolását adjuk.

Az „U"-extraktor-test vibrátorral

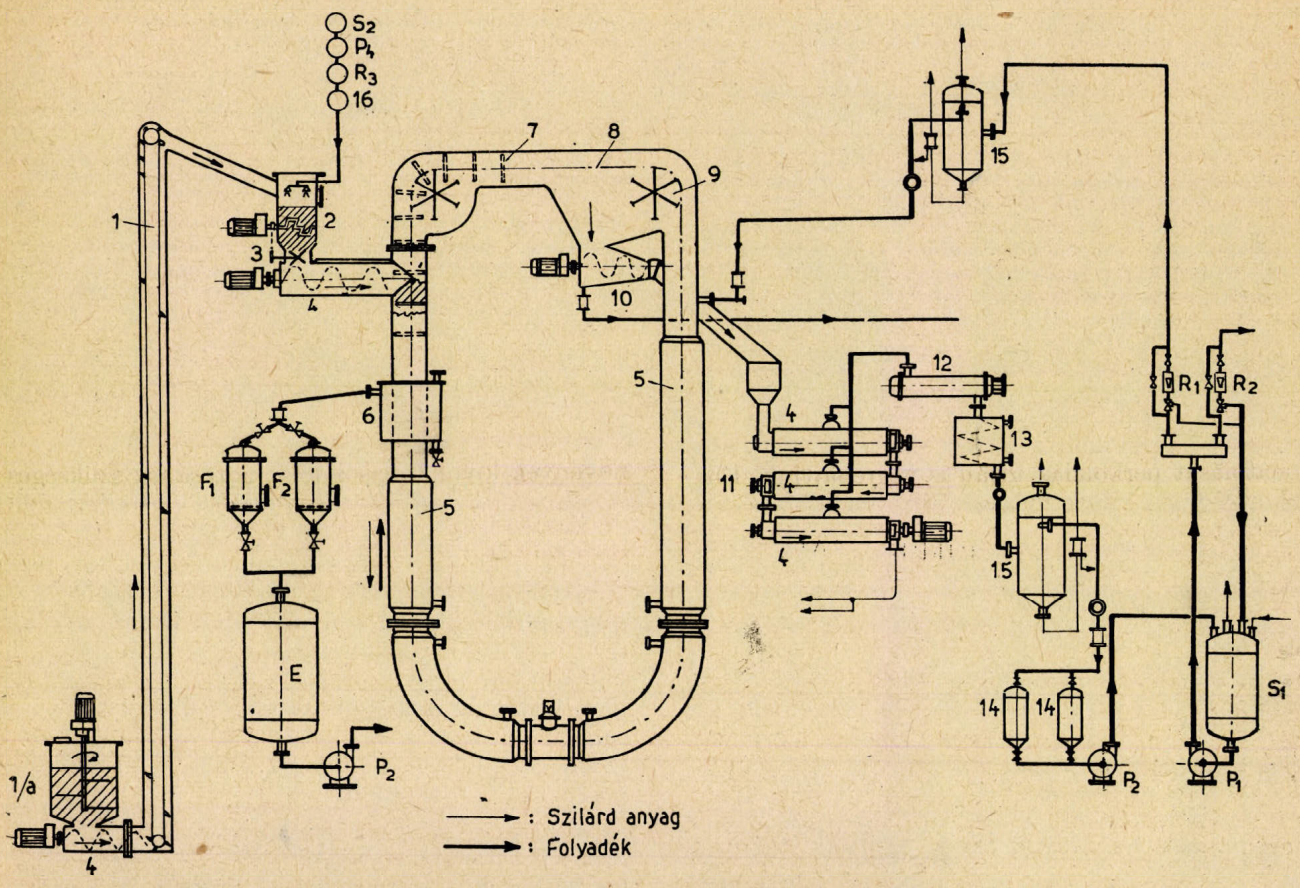
Az *5* extraktor-test „U" alakban meghajlított ∅ 300 mm-es duplikát acélcső, a csőben *8* végtelenített láncra egyenlő távolságra *7* szűrőtárcsa van felfűzve. A tárcsák óra járásával ellenkező irányban kb. 20 mm/min. sebességgel mozognak. A tárcsákkal határolt cellába felaprított kivonatolandó szilárd drogot folyamatosan adagoljuk (kb. 100 kg/h), amely — a tárcsák által továbbítva — egyenletes haladó mozgást végez. Az oldószert a szilárd anyag beadagolási helyéhez viszonyítva az „U"-test ellentétes szárán adagoljuk be, R_1 rotaméterrel szabályozott, egyenletes ütemben. Így tehát a kivonó folyadék a szilárd anyaggal ellentétes irányban áramlik. A folyadék betáplálása és a kivonat elvezetése közötti szakaszon lezajlik a kivonás. Az *5* kivonatolótest alsó pontján *V* vibrátor van elhelyezve. A vibrációval biztosítjuk az anyagátadási folyamat meggyorsítását és a szilárd anyag ellenállásának csökkenését.

A szilárd anyag tároló- és szállítórendszer

A kalapácsos malomtól az „U"-extraktorhoz szállított drogőrleményt a drog-bunker garatjába ürítjük. A bunkerben bolygatók biztosítják a garat aljában levő drog ürítését. Az ürítőcella a drogőrleményt a bunkerben elhelyezett vízszintes szállítócsigába táplálja, mely viszont a negyedik szintre szállító *1* serleges felvonó betápláló garatjába üríti.

A szilárd anyag előkészítő (feltáró) és beadagoló

Az *1* serleges felvonó a drogőrleményt a negyedik szinten a *2* feltáró garatba üríti, ahol megtörténik a drog feltárása — az alkaloidok felszabadítása természetes sóikból — lúgos eleggyel való összegyúrás által. Nagyszámú mérés útján meggyőződtünk arról, hogy a serleges felvonó ±5% pontossággal szállítja a drogőrleményt, mely csúzdán keresztül a *2* feltáró garatba hull. A lúgosan kezelt drog *3* cellás ürítő révén a betápláló *4* szállító csigába jut, mely a feltárt drogot az U-testbe táplálja be.



1. ábra. Ipari folyamatos, ellenáramú vibrációs gyógynövény-kivonatoló rendszer működési vázlata

A szilárd anyag ürítő és a drogprés

Miután a drog az „U"-test hosszában végighaladt és a szembeáramló oldószer által útközben kivonatolódott, a kivont drog az „U"-testből kilépő tálcákról, azok vízszintes irányba való fordulása közben a kigőzölő garatjába vezető csúzdába hull. A kivont drog kg-onként mintegy 2 liter oldószert, ill. híg kivonatot visz magával, mely egyrészt rontja a kivonási hatásfokot, másrészt túlterheli a kigőzölőt. Ezért a kiürült kivont drognak a kigőzölő garatjába való jutása előtt a visszatartott oldószert *10* csigaprés útján kipréseljük, a kipréselt híg kivonatot visszavezetjük az „U"-testbe. Az előpréselés a kivonási hatásfokot és az oldószermérleget jelentősen javítja.

A szilárd anyag oldószermentesítő (11)

A tálcákról lehullt, kivont drog a kigőzölőbe jut. A kigőzölő összesen három, egymás fölé elhelyezett és egymáshoz csatlakozó vízszintes hengerből áll, amelyekben a *4* csigamű továbbítja a kivont drogot felülről lefelé. A hengerek közvetve és közvetlenül gőzzel fűthetők és így azok hosszában áthaladva, a drog oldószertartalma kidesztillál.

Az oldószermentesített drog a legalsó — harmadik — hengerből lép ki.

Az „U" kivonatoló rendszer főbb berendezéseinek szinkronizált együttműködéséhez természetesen egyéb kisegítő berendezéseket is ki kellett alakítani, ilyenek voltak pl.: szabályozható kivonatoló folyadék betápláló rendszer megfelelő *S* tárolóval és adagolóval, F_1, F_2 kivonatszűrő és *E* tároló gépcsoport, valamint a biztonságos üzemeltetéshez szükséges megfelelő műszerezés.

A kísérleti gyártások értékelése

Az U-alakú kivonatoló testben lezajló kivonatolást megelőző és követő műveleteket a kivonatolóval egyeztetve (szinkronizálva) végrehajtó gépeket is magábafoglaló kivonatoló rendszerünkkel számos kísérleti kivonatolást hajtottunk végre 1—10 t szilárd anyag feldolgozásával. A kísérleti gyártások során nyert adatokat kiértékeltük (.1 táblázat). Megvizsgáltuk a kivonási hatásfok és a szilárd—folyadék arány összefüggését.

A kivonási hatásfok az a szám, mely százalékosan fejezi ki a szilárd anyag összalkaloid tartalmának kivonatban kinyert hányadát. A huzamos ideig tartó kísérleti gyártás adatainak megbízható átlagosítása érdekében a belépő és kilépő szilárd anyagból azonos időközökben — pl. negyed óránként — mintát vettünk, a mintákat átlagosítottuk és meghatároztuk az összalkaloid-tartalmát, az általunk kidolgozott módszer alapján [2, 3]. A kísérleti U-kivonatólon végrehajtott eredményes kísérletek esetében a hatásfok 95—100% között volt. A fenti kísérleteknél két ízben sikerült 90% körüli hatásfokot elérni, egy kísérletnél — a szakaszosnak megfelelően — 83,7%, két esetben pedig igen gyenge 67,5, ill. 75,4% volt.

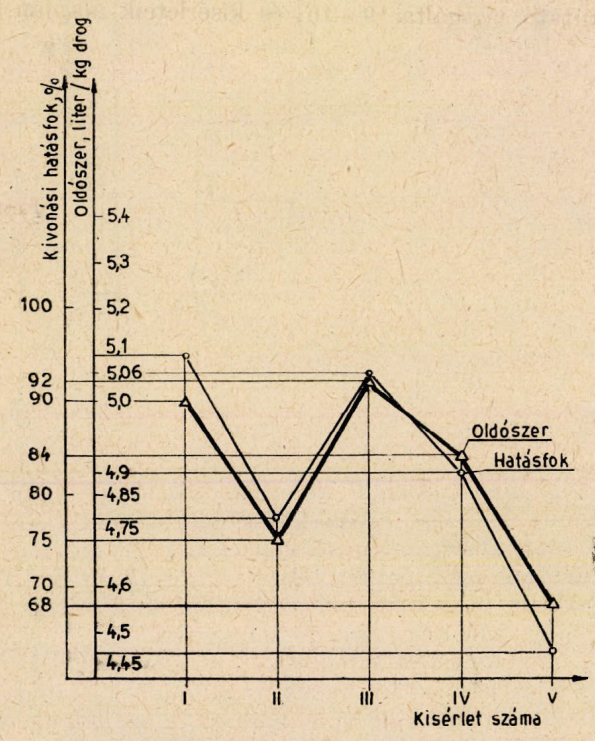
Az alacsony kivonási hatásfok okát keresve, megvizsgáltuk a kivonási hatásfok és a szilárd anyag oldószerarány összefüggését. Grafikusan ábrázoltuk a kivonási hatásfokot, illetve az 1 kg szilárd anyagra eső oldószert a kísérleti gyártások függvényében (2. ábra).

Megállapítható, hogy a kivonási hatásfok teljesen párhuzamosan halad az alkalmazott oldószer mennyiségével. Ha az 1 kg szilárd anyagra eső oldószermennyiség függvényében ábrázoljuk a kivo-

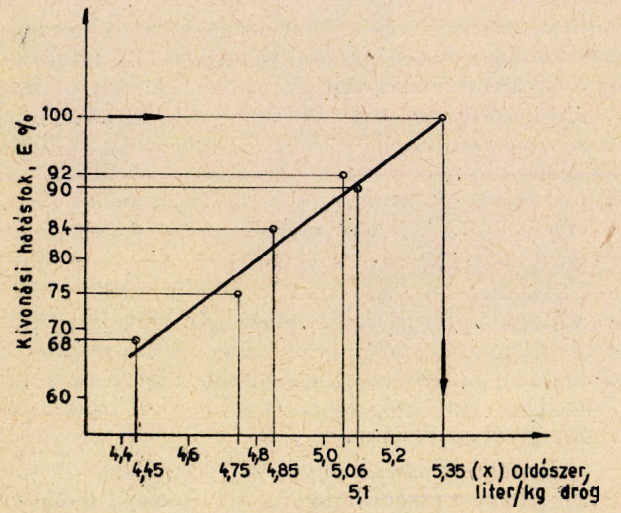
1. táblázat

A meténgfű (Vinca minor L.) drog kísérleti kivonatolása az ipari U-kivonatoló berendezésen

Jellemzők	A gyártások jelölése				
	I.	II.	III.	IV.	V.
1. Drog-betáplálás, kg/h	82,4	82,4	84,2	82,8	93,6
2. Oldószer-betáplálás, l/h	420	390	426	402	415
3. Belépő drog összalkaloid-tartalma, ‰ (súly/súly)	4	3,3	3,8	2,8	3,9
4. Kilépő drog összalkaloid-tartalma, ‰ (súly/súly)	0,40	0,81	0,33	0,46	1,26
5. Kivonási hatásfok, %	90	75	92	84	68
6. Kivonat összalkaloid-tartalma, ‰ (súly/térf.)	0,96	1,13	1,24	1,14	1,19
7. Oldószer szilárd anyag-arány, l/kg	5,10	4,75	5,06	4,85	4,45
8. A nyert kivonat térfogata, l/h	309,0	181,5	235,0	170,0	207,7



2. ábra. Oldószer-ráfordítás és kivonási-hatásfok összefüggése



3. ábra. Kivonási hatásfok az oldószer-ráfordítás függvényében

nási hatásfokot, a 3. ábra diagramját kapjuk. A diagram pontjai egyenest adnak és a kísérleti adatok maximális eltérése attól ±0,8%.

Ez a tény az oldószermennyiség és a kivonási hatásfok összefüggésének törvényszerűségét mutatja, természetesen amennyiben a többi paraméter (hőmérséklet, kivonatolási út, aprítási fok stb.) változatlan.

A diagramból kivetítéssel meghatározható a teljes — 100%-os hatásfokú — kivonáshoz szükséges oldószer-mennyiség, amely a mi esetünkben 5,35 l/kg-nak adódik.

IRODALOM

[1] *Tettamanti K.—Sárkány Gy.:* Vegyipari műveletek. Műegyetemi jegyzet. Jegyzetsokszorosító. Budapest, 1952.

[2] *Lőrincz Cs.—Szász K.:* Acta. Pharm. Hung.: *31*, 106—12 (1961).

[3] *Lőrincz Cs.:* Magy. Kém. Foly. *67*, 414—5 (1961).

РЕЗЮМЕ

Факторы, влияющие на процесс экстракции растительных действующих веществ органическими растворителями, играют совсем иную роль, чем в случае других промышленных экстракций (напр. производство сахара или растительных масел).

Непрерывно действующая противоточная экстракционная система должна проводить непрерывно и синхронно по возможности больше таких операций, которые связаны с экстрак цией, предшествуют или последуют ее.

На основе вышеизложенных создали комплексную, вибрационную систему экстракции твердое вещество-жидкость. Посредством нашей системы можно достигнуть эффективности 95—100% при экстракции лекарственных растений органическими растворителями.

SUMMARY

During the extraction of active ingredients of raw materials with organic solvents the factors influencing the process have quite different role than they have in the case of other industrial extraction processes (e. g. sugar and vegetable oil manufacturing).

The continuously working counter-current extraction system should carry out continuously and synchronised possibly all the operations connecced with the extraction process, preceding or following it.

Our solid-liquid vibration complex-extraction system was developed on the basis of the above mentioned principles. Our system makes possible to extract the vegetable active ingredients with an efficiency of 95—100%.

Egyszerű és hármas ammonizált szuperfoszfát reverziója

ALMÁSSY GYULA*

Az összetett és kevert műtrágyák előállításánál egyrészt közvetlenül a gyártás folyamán, másrészt a tárolás alatt olyan kémiai reakciók mennek végbe, melyek az oldható P_2O_5-tartalom csökkenését, a felhasznált foszfátműtrágya oldható P_2O_5-tartalmának oldhatatlanná való visszaalakulását, reverzióját eredményezik. Így pl. a szuperfoszfátban az utóérés ideje alatt vas- és alumínium-foszfátok képződnek és csökken a műtrágya vízoldható P_2O_5-tartalma. Hasonlóképpen a szuperfoszfát ammonizálásánál (pH > 4) vízben oldhatatlan kalcium-foszfátok képződnek, ami ugyancsak a vízoldható P_2O_5-tartalom csökkenését jelenti. A vas- és alumínium-foszfát azonban, továbbá a dikalcium-foszfát, sőt a hidroxil-apatit is oldódik citromsavban, tehát a növény számára hasznosítható. A foszfátreverzió legnagyobb fokát a citromsavban sem oldható fluor-apatit képződése jelenti, mely ennélfogva a növények számára is hozzáférhetetlen. Dolgozatunkban a foszfátműtrágyák ammonizálásánál bekövetkező foszfátreverzióval, a fluor-apatit keletkezésének körülményeivel kívánunk behatóan foglalkozni.

Irodalmi áttekintés

Ismeretes, hogy a szuperfoszfát ammonizálása folyamán az ammónium-citrátban oldható P_2O_5-tartalom részben oldhatatlan hidroxil-apatittá alakul vissza. A reverzió — részfolyamatokra bontva — a következő egyenletekkel írható fel:

$$2\,CaHPO_4 + CaSO_4 + 2\,NH_3 = \\ = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (1)$$

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = \\ = 2\,Ca_5(PO_4)_3OH + (NH_4)_2SO_4 \qquad (2)$$

McIntire és *munkatársai* [1—4] feltételezték, hogy a szuperfoszfát fluortartalma is résztvesz az ammonizálási reakcióban és fluor-apatit keletkezik. A reakció a legegyszerűbb módon a következőképpen írható fel:

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 = 2\,Ca_5(PO_4)_3F \qquad (3)$$

McIntire és *munkatársai* fetevésüket kísérletileg is igazolták. Kísérleteik alapján, márványból és termikus foszforsavból készített, a hármas szuperfoszfáttal megegyező összetételű, de fluormentes termékben, ammonizálás folyamán nem mutatkozott reverzió, míg a fluortartalmú kereskedésbeli hármas, még inkább az egyszerű szuperfoszfát ammonizálása reverzióhoz vezetett, vagyis a reverzió különösen jelentős kalcium-szulfát jelenlétében.

A fluor — reverzió szempontjából — fontos szerepét hasonló kísérletekkel *Hardesty*, *Ross*, *Adams*, *Rader*, *ifj. Rader* és *Beeson* [5—8] is megerősítették.

Mindezek a kísérletek ellentmondanak az (1) és (2) reakcióknak és a (3) reakció helyességét látszanak igazolni. Az említett szerzők azonban ammónium-citrát oldószert használtak, melyben a fluor-apatit oldhatatlan ugyan, de a hidroxil-apatit is csak rosszul oldódik. Éppen ezért *McIntire* és *munkatársai* [2] a citrátoldhatóságot a csapadék többszöri ammónium-citrátos kezelésével vizsgálták és még a harmadik extraktumban is jelentős mennyiségű P_2O_5-tartalmat találtak. A problémát mindenesetre szelektív oldószerrel lehetne eldönteni, mely a fluor-apatit mellől a hidroxil-apatitot kioldja. Így pl. citromsavban az (1) és (2) reakciók termékei oldhatók, oldhatatlan azonban a (3) reakció terméke, a fluor-apatit.

A reverzió kialakulásának feltételeit számos kutató vizsgálta [9—16] és kísérleteik alapján a P_2O_5 reverziója szempontjából döntő tényezők a következők: fluortartalom, hőmérséklet, tárolási idő, nedvesség, ammonizálás mértéke. Fontos szerepe van továbbá a kalcium-szulfátnak, mely elősegíti a fluor-apatit képződését és ezzel növeli a reverzió mértékét.

Az irodalomban közölt nem egészen egyértelmű kísérletek és következtetések általában csak kvalitatív jellegűek és a fluor-apatit képződésének kvantitatív értékelésére nem alkalmasak. A Budapesti Vegyiművek kutató laboratóriumában mintegy három év óta behatóan foglalkozunk a foszfátreverzió problémájával, a fluor-apatit képződésének mechanizmusával. A kutatások egy részletét a jelen közleményben foglaljuk össze.

Foszfátreverzió ammonizált kalcium-foszfátokban

A reverzió jelenségét mono-, di- és trikalcium-foszfátban külön-külön tanulmányoztuk. Kísérleteinkhez olyan mono-, di- és trikalcium-foszfát (tkp. hidroxil-apatit) készítményeket használtunk fel, melyek 2%-os citromsavban teljes egészükben feloldódtak. Így a reverziót ($R\%$) a citromsavban oldódó P_2O_5-tartalom változásával mértük és kifejezésére a továbbiakban a következő képletet alkalmaztuk:

$$R\% = \frac{\text{összes } P_2O_5 - \text{citromsavoldható } P_2O_5}{\text{összes } P_2O_5} \cdot 100 \qquad (4)$$

A vizsgálatokat 80°C-on végeztük, minthogy a reverzió szobahőmérsékleten csak igen lassú folyamat.

A kísérleti módszer leírása

A kísérletekhez minden esetben 100 ml, P_2O_5-re nézve 0,05 mólos (0,71 g P_2O_5/100 ml) oldatot, vagy szuszpenziót használtunk, amelyet foszforsavból és kalcium-oxidból készítettünk. A CaO/P_2O_5 mólarány változtatásával így mono-, di- és trikalcium-foszfátból álló oldatot, ill. szuszpenziót, sőt a CaO/P_2O_5 mólarányt csökkentve, szabad foszforsavat tartalmazó monokalcium-foszfát-oldatot is állítottunk elő.

Koncentráció-viszonyok a kalcium-foszfát-oldatokban, ill. szuszpenziókban:

* Budapesti Vegyiművek

Savas monokalcium-foszfát-oldat:

$P_2O_5 = 0{,}05$ mól; $CaO/P_2O_5 < 1$;

Monokalcium-foszfát-oldat:

$P_2O_5 = 0{,}05$ mól; $CaO/P_2O_5 = 1$;

Dikalcium-foszfát szuszpenzió:

$P_2O_5 = 0{,}05$ mól; $CaO/P_2O_5 = 2$;

Trikalcium-foszfát szuszpenzió:

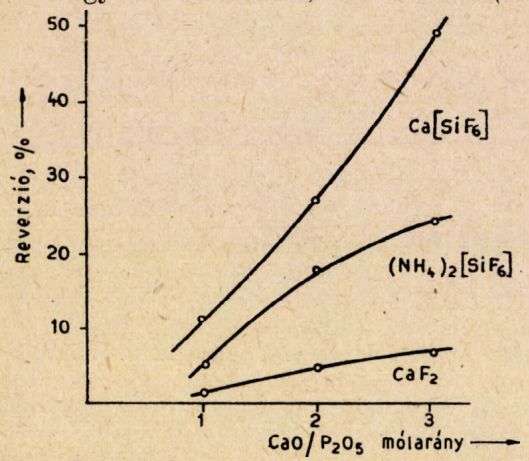
$P_2O_5 = 0{,}05$ mól; $CaO/P_2O_5 = 3$.

A reverziót fluoradagolással idéztük elő úgy, hogy 100 ml oldathoz ,vagy szuszpenzióhoz keverés közben, 80°C-on — 0,5 mól F_2/1 mól P_2O_5 arányban — különböző fluorvegyületeket adtunk. A kísérleteknél a fluort a következő vegyületek formájában használtuk: $(NH_4)_2[SiF_6]$, $Ca[SiF_6]$, CaF_2. A fluorvegyület hozzáadása után az oldathoz ugyancsak keverés közben — 5 mól NH_3/1 mól P_2O_5 arányban — ammónium-hidroxidot adagoltunk, mely mindhárom kalcium-foszfátra nézve nagy feleslegét jelent. Ezután a keverést 80°C-on 10 percig folytattuk. A 10 perc reakcióidő megfelel a gyakorlati ammonizálás időtartamának és ezalatt az idő alatt a reverzió jelensége gyakorlatilag teljes mértékben lejátszódik.

A reakció lezajlása után az oldatokat lehűtöttük és a P_2O_5-oldhatóságot 250 ml térfogatban 2%-os citromsavval vizsgáltuk. A P_2O_5-tartalmat gravimetrikusan, magnézium-pirofoszfát alakjában határoztuk meg. Az eredmények alapján kiszámítottuk a reverziót (fluor-apatittá alakult P_2O_5-tartalom). A számításnál összes P_2O_5-tartalomként a bevitt 0,71 g P_2O_5-ot fogadtuk el, minthogy ez a kísérlet megkezdésekor teljes egészében citromsavban oldható formában volt jelen.

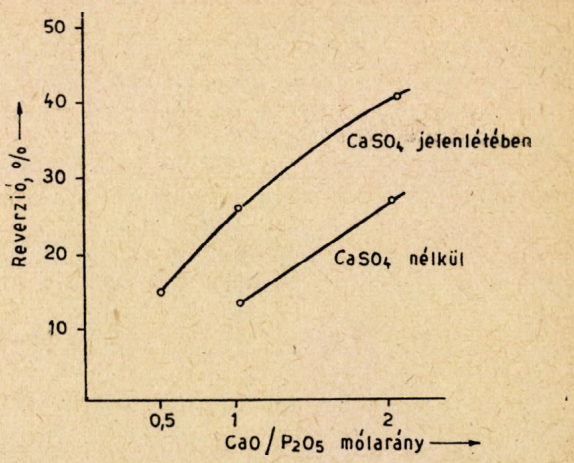
A mért reverziókat mint a CaO/P_2O_5 mólarány függvényét az 1. ábra szemlélteti. Az ábrán mindhárom fluorvegyülettel felvett reverziógörbe szerepel. Az ábra szerint a reverzió annál nagyobb, minél nagyobb a kiindulási oldatban, ill. szuszpenzióban a CaO/P_2O_5 mólarány, vagyis a reverzió a monokalcium-foszfáttól a trikalcium-foszfátig nő.

A reverzióban — az ábra szerint — fontos szerepet játszik a fluorvegyület összetétele. Ha a fluort CaF_2-alakban használjuk, csekély reverzió mutatkozik. Nagyobb a reverzió, ha a fluor $(NH_4)_2[SiF_6]$, legnagyobb pedig, ha $Ca[SiF_6]$ alakjában szerepel. Ammoniával való semlegesítésnél az ammónium- és kalcium-[fluoro-szilikát] elbomlik [17] és a keletkező fluoridionok a jelenlevő kalciumionokkal oldhatatlan, finomeloszlású kalcium-fluoridot képeznek. Ezt a folyamatot egyébként a hidrogén-[fluoro-szilikát] térfogatos meghatározásánál is alkalmazzák [18]. A kalcium-[fluoro-szilikát] alacsony pH-n történő elbomlását a dikalcium-foszfát (precipitát) gyártásánál fel is használják a fluor eltávolítására. Így némely eljárás szerint [19—23] a szuperfoszfát vizes kivonatát mely foszforsavat, monokalcium-foszfátot és kalcium-[fluoro-szilikát]-ot tartalmaz, kalcium-karbonáttal, vagy -hidroxiddal kb. 3 pH-ig semlegesítik. Ekkor a fluornak mintegy 90%-a kalcium-fluoriddá alakul és a csapadékba kerül. A szűrés után nyert oldatból oltottmésszel 0,1%-nál kevesebb fluort tartalmazó dikalcium-foszfát állítható elő.



1. ábra. Különböző fluorvegyületek adagolásával mért reverziók, mint a CaO/P_2O_5 mólarány függvényei

Kísérleteinknél a CaF_2 képződéséhez szükséges kalciumot a monokalcium-foszfát szolgáltatja, miközben ammónium-dihidrogén-foszfáttá alakul. Az $(NH_4)_2[SiF_6]$ semlegesítése több, a $Ca[SiF_6]$ semlegesítése pedig kevesebb kalciumot von el a monokalcium-foszfátból, ennek megfelelően ammónium-[fluoro-szilikát] esetén kisebb lesz az oldat CaO/P_2O_5 mólaránya, mint $Ca[SiF_6]$ jelenlétében. A kisebb mólarány viszont — az 1. ábra alapján — kisebb reverziót, a nagyobb mólarány pedig nagyobb reverziót eredményez.



2. ábra. Kalcium-szulfát befolyása a reverzióra

A kalcium-szulfát hatása

Az 1. ábra görbéiből következik, hogy ha a kis CaO/P_2O_5 mólarányú készítményeknél a — fluor-apatit-képződés szempontjából fennálló — *kalcium-hiányt* kalcium-szulfáttal pótoljuk, reverzió-növekedés várható.

A kalcium-szulfát szerepét a következő komponens-arányok mellett vizsgáltuk:

1 mól P_2O_5 : 5 mól NH_3 : 0,5 mól F_2 (mint $Ca[SiF_6]$). Ezenkívül minden kísérleti minta — 2 mól $CaSO_4$/1 mól P_2O_5 arányban — kalcium-szulfátot tartalmazott. A kísérleteket 80°C-on, 10 perces reakcióidővel végeztük. A mért reverziókat, mint a CaO/P_2O_5 mólarány (kalcium-szulfát CaO-tartalma nélkül számolva) függvényét a 2. ábra mutatja. Az ábrán összehasonlításképpen a kalcium-szulfát-

mentes oldatokkal felvett, 1. ábrán szereplő reverziógörbe megfelelő szakasza is fel van tüntetve. A 2. ábra szerint a kalcium-szulfát hatása szembetűnő és már az 1-es mólarányú minta (monokalcium-foszfát) reverziója is megközelíti, a 2-es mólarányú mintáé (dikalcium-foszfát) pedig csaknem el is éri a kalcium-szulfát-mentes trikalcium-foszfát reverzióját (1. ábra $Ca[SiF_6]$-jelzésű görbe).

Kísérleteink alapján a foszfátreverzió szempontjából nem mindegy, hogy a fluor milyen vegyület alakjában szerepel és számottevő reverzió kialakulásához lényegesnek látszik, hogy a kalcium-fluorid semlegesítés folyamán — ammónium — vagy kalcium-[fluoro-szilikát]-ból képződjön, vagyis reverzió szempontjából nem közömbös a kalcium-fluorid keletkezésének mechanizmusa.

Kalcium-fluorid képződése ammonizálás folyamán

A kalcium-fluorid-képződés mechanizmusának tisztázása céljából a szuperfoszfát savanyú komponenseinek ammóniával történő semlegesítését külön-külön folyamatban vizsgáltuk és pH-mérő készülék segítségével felvettük az egyes folyamatok semlegesítési görbéit.

A semlegesítés részfolyamatai

Egyszerűség kedvéért elsősorban azokat a részfolyamatokat vizsgáltuk, melyekben kalcium-szulfát nem szerepel. A vizsgált folyamatok a következők voltak.

I. $NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$,

II. $Ca(H_2PO_4)_2 + NH_3 = CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4$,

III. $(NH_4)_2[SiF_6] + 4\ NH_3 + 2\ H_2O = 6\ NH_4F + SiO_2$,

IV. $Ca[SiF_6] + 4\ NH_3 + 2\ H_2O = CaF_2 + 4\ NH_4F + SiO_2$.

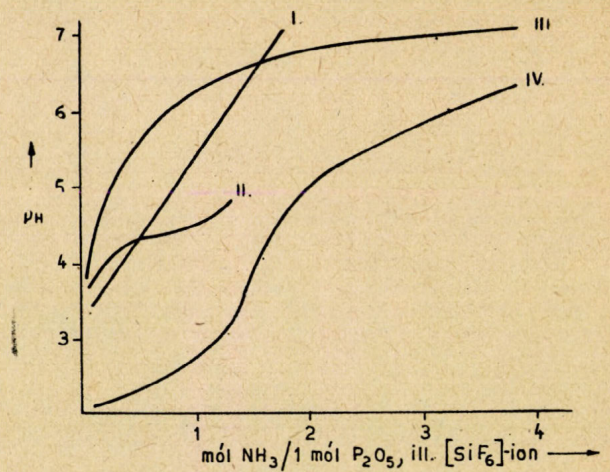
Bár a fenti folyamatok többsége jól ismert, a semlegesítési görbék összehasonlító értékelése céljából mégis szükségesnek tartottuk a folyamatok azonos műszerrel való vizsgálatát.

Az I—IV. folyamatokat P_2O_5-ra, ill. [fluoro-szilikát]-ra nézve 0,05 mólos oldatokban, 21,17 g NH_3/1 koncentrációjú ammónium-hidroxid oldattal, 25°C-on titrálva, tanulmányoztuk. A semlegesítési görbéket a fenti számozással ellátva a 3. ábra tartalmazza. Az ábrán a semlegesítés fokát az 1 mól P_2O_5, ill. [fluoro-szilikát]-vegyület által elhasznált NH_3 mólok száma jelenti.

Az ábra I. görbéje a foszforsav semlegesítését mutatja monoammónium-foszfáttól diammónium-foszfátig. Az ábra IV. görbéje alapján megállapítható, hogy a kalcium- és -[fluoro-szilikát]-ionokat együttesen tartalmazó oldat semlegesítésének kezdetén az oldat pH-ja mindaddig lassan emelkedik, míg az összes kalcium mint kalcium-fluorid le nem vált és csak ezután következik be a pH hirtelen növekedése. A IV. reakció ugyanis a következő részfolyamatokra bontható:

$$3\ Ca[SiF_6] + 4\ NH_4OH = 3\ CaF_2 + 2\ (NH_4)_2[SiF_6] + SiO_2 + 2\ H_2O,$$

$$3(NH_4)_2[SiF_6] + 8\ NH_4OH = 12\ NH_4F + 2\ SiO_2 + 4\ H_2O.$$



3. ábra. Foszfát- és [fluoro-szilikát]-oldatok semlegesítése

Az első részfolyamat jóval kisebb pH-n megy végbe, mint a második [17, 18]. Az egy mól $Ca[SiF_6]$ semlegesítéséhez szükséges 4 mól NH_3-ból 1,33 mól a CaF_2 leválasztására, 2,66 mól pedig az $(NH_4)_2[SiF_6]$ semlegesítésére fordítódik, amit a IV. görbe is szemléltet.

A III. görbe kalciummentes $(NH_4)_2[SiF_6]$ oldat semlegesítését mutatja, ennek megfelelően a görbén elmarad a CaF_2 leválására jellemző alacsony pH-jú szakasz és a semlegesítés mindjárt kezdetben a pH hirtelen növekedésével indul meg. A IV. görbe, 1,33 mól NH_3-tól kezdődően lényegében azonosítható a III.-kal. A IV. és II. görbe összevetésével megállapítható továbbá, hogy a kalcium-fluorid ugyancsak kisebb pH-nál képződik és válik le, mint a dikalciumfoszfát.

A következőkben foszfát-, [fluoro-szilikát]- és kalciumionokat együttesen tartalmazó oldatok semlegesítését vizsgáltuk. A semlegesítési görbéket a következő reakciók alapján vettük fel:

I. $6\ Ca(H_2PO_4)_2 + (NH_4)_2[SiF_6] + 16\ NH_3 + 2\ H_2O = 3\ CaF_2 + 3\ CaHPO_4 + 9(NH_4)_2HPO_4 + SiO_2$,

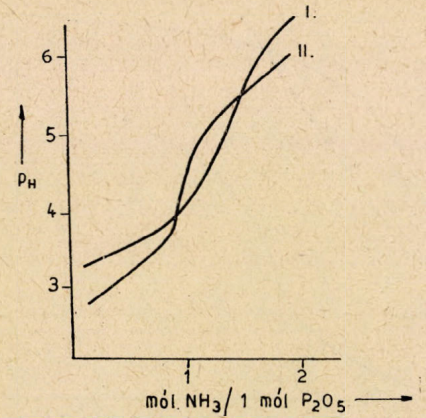
II. $6\ Ca(H_2PO_4)_2 + Ca[SiF_6] + 16\ NH_3 + 2\ H_2O = 3\ CaF_2 + 4\ CaHPO_4 + 8(NH_4)_2HPO_4 + SiO_2$.

A vizsgált oldatok P_2O_5-ra nézve 0,05 mólosak voltak és — 0,5 mól F_2/1 mól P_2O_5 arányban — fluort tartalmaztak. Az I. oldat a fluort $(NH_4)_2[SiF_6]$, II. pedig $Ca[SiF_6]$ alakban tartalmazta. A semlegesítési görbéket a 4. ábra mutatja.

Az ábra alapján a két görbe között a leglényegesebb különbség a semlegesítés kezdeti szakaszában mutatkozik. $(NH_4)_2[SiF_6]$ jelenlétében a CaF_2 képződése és kiválása csak 3 pH felett indul meg (I.), míg $Ca[SiF_6]$ jelenlétében már 2,6 pH-nál megkezdődik a CaF_2 kiválása (II.). Mindkét görbe azt bizonyítja, hogy a kalcium-fluorid a semlegesítés első szakaszában, még a dikalcium-foszfát képződése előtt keletkezik.

A CaF_2 és $CaHPO_4$ leválási sorrendjének analitikai vizsgálata

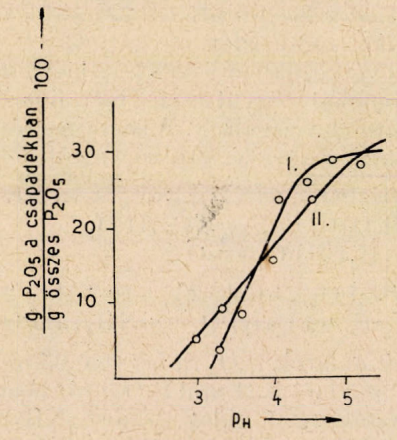
Megvizsgáltuk, hogy a 4. ábra I. és II. görbéjéhez tartozó oldatok különböző mértékű semlegesítésénél milyen mértékű a foszfát és a kalcium-fluorid leválása. A különböző pH-n leválasztott



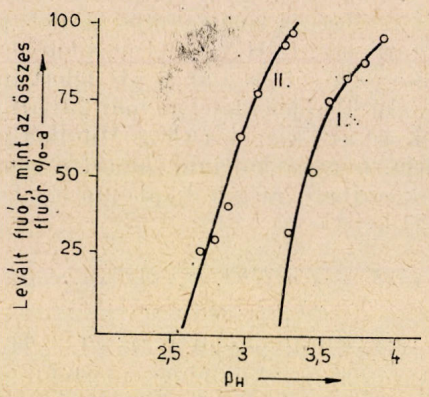
1. ábra. $(NH_4)_2[SiF_6]$ és $Ca[SiF_6]$ befolyása a semlegesítésre

csapadékok P_2O_5-tartalmát gravimetrikusan, fluortartalmát pedig desztillációval, majd a desztillátumban kolorimetrikus módszerrel határoztuk meg [24]. A foszfát-leválást az 5. ábra I. és II. görbéje, a CaF_2 kiválását pedig a 6. ábra I. és II. görbéje szemlélteti a pH függvényében.

Az 5. ábra alapján $(NH_4)_2[SiF_6]$ jelenlétében 3,2 pH-nál (I. görbe), míg $Ca[SiF_6]$ jelenlétében már 2,6 pH-nál (II. görbe) megindul a foszfát leválása. A 6. ábra szerint viszont a fluor $(NH_4)_2[SiF_6]$ jelenlétében (I. görbe) 3,2 és 3,8 pH között, $Ca[SiF_6]$ jelenlétében (II. görbe) pedig 2,6 és 3,3 pH között kvantitatíve csapadékba kerül. Az 5. és 6. ábra görbéi azt bizonyítják, hogy a semlegesítés kezdeti



5. ábra. Foszfátkiválás különböző pH-n történő semlegesítésnél



6. ábra. Kalcium-fluorid kiválása különböző pH-n történő semlegesítésnél

szakaszában P_2O_5- és fluortartalmú csapadék képződik.

Az $(NH_4)_2[SiF_6]$-tartalmú oldattal észlelt eredmények csak elméleti jellegűek, hiszen a gyári szuperfoszfát készítmények (hármas és egyszerű szuperfoszfát) a fluort $Ca[SiF_6]$-alakban tartalmazzák. E készítmények vizes szuszpenzióban — az utóérés mértékének függvényében — 2—3 pH-t mutatnak. A semlegesítési görbék részletezését itt mellőzzük, megjegyezzük azonban, hogy ezek a görbék is mutatják a CaF_2 leválására jellemző pH-intervallumot és a foszfátkiválás az 5. ábra II. görbéjének megfelelően már 2,5 pH körül megindul.

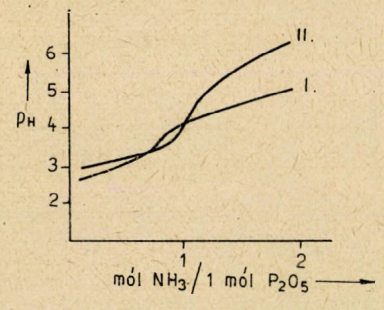
Kérdés, hogy a P_2O_5 és a fluor milyen alakban kerül a csapadékba? Bár a különböző pH-n levált csapadékrészletek teljes elemzését nem végeztük el, a közölt kísérleti eredmények és a szakirodalmi ismereteink alapján, a következő megállapításokat, ill. feltételezéseket tehetjük:

a) Fluormentes monokalcium-foszfát oldatból semlegesítés folyamán csapadékképződés csak 3,5 pH felett indul meg (3. ábra II. görbe) és a csapadék megfelel a $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$ (precipitát) összetételnek. Kisebb pH-n az ammónium-hidroxid beceppenésének helyén válik ugyan ki dikalciumfoszfát, ez azonban keverés hatására visszaoldódik. Kalcium- fluoro-szilikát jelenlétében azonban — lokális lúgosodás következtében — nemcsak $CaHPO_4$, hanem igen kis oldhatóságú CaF_2 is keletkezik, melynek szemcséi a $CaHPO_4$ szemcsék felületére csapódnak és meggátolják annak visszaoldódását. Így feltételezhető, hogy a 2,6 és 3,3 pH között levált csapadék a P_2O_4-ot dikalcium-foszfát alakjában tartalmazza.

b) A fluor a csapadékban kalcium-fluorid és fluorapatit alakjában is jelen lehet. A fluorapatit képződése azonban szobahőmérsékleten jelentéktelen és 3,3 pH-n a fluortartalomnak legfeljebb 1—2%-a alakul át fluorapatittá (lásd később a 8. ábra 2. görbéjét), ami egyúttal azt is bizonyítja, hogy a csapadékban a P_2O_5-tartalom is csak alárendelt mennyiségben lehet fluorapatit formában. A $Ca[SiF_6]$ és CaF_2 oldhatósága közötti nagy különbség (0,321 g $Ca[SiF_6]$ /100 g H_2O; $1{,}63 \cdot 10^{-3}$ g $CaF_2$100 g H_2O [17]) miatt a kalcium-[fluoro-szilikát] sem kerülhet a csapadékba számottevő mennyiségben különösen ha figyelembe vesszük, hogy az oldat a fluort 0,05 mól F_2/1 mól P_2O_5 arányban, azaz a kalcium-[fluoro-szilikát]-ot 0,152 g/100 ml oldat koncentrációban tartalmazta. A csapadék fluortartalma tehát — eltekintve a szobahőmérsékleten jelentéktelen fluorapatit-képződéstől — gyakorlatilag teljes egészében kalcium-fluoridnak tekinthető.

A kalcium-szulfát szerepe a kalcium-fluorid kiválásában

A kalcium-szulfát szerepét a 4. ábra II. görbéjéhez tartozó oldattal vizsgáltuk. Az oldathoz — 2 mól $CaSO_4$/1 mól P_2O_5 arányban — kalcium-szulfátot adtunk és a szuszpenziót keverés közben, szobahőmérsékleten lassan titráltuk ammónium-hidroxiddal. A semlegesítést a 7. ábra I. görbéje mutatja. Az ábra összehasonlító II. görbéje a 4. ábra



7. ábra. Foszfát-oldat semlegesítése kalcium-szulfát jelenlétében

II. görbéjével azonos és a kalcium-szulfát-mentes semlegesítési folyamatnak felel meg.

Az ábrából megállapítható, hogy a II. görbén hiányzik a $CaHPO_4$ leválására jellemző 4—4,5 pH közötti csaknem vízszintes szakasz (3. ábra II. görbe), vagyis a monokalcium-foszfát kalcium-tartalma nagyrészt a CaF_2 kicsapására fordítódik. Az I. görbén mind a CaF_2 kiválására jellemző 2,5—3,3 pH közötti, mind pedig a $CaHPO_4$ képződésére jellemző 4—4,5 pH közötti görbeszakasz megtalálható, vagyis a kalcium-szulfát a CaF_2 és a $CaHPO_4$ képződésében egyaránt résztvehet. Az ábra szerint, kalcium-szulfát jelenlétében valamivel kisebb pH-n válik le a kalcium-fluorid, mint kalcium-szulfát nélkül (I. és II. görbék kezdeti szakasza), ami ugyancsak azt bizonyítja, hogy a kalcium-szulfát résztvesz a CaF_2 leválásában.

A hőmérséklet szerepe

Azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet növekedtével a kalcium-fluorid leválási pH-ja kis mértékben csökken, 60°C-on pl. a kicsapódás már 2,4 pH-nál megkezdődik.

A kalcium-fluorid képződésének mechanizmusa

Kísérleteink szerint a kalcium-fluorid a semlegesítés első szakaszában képződik. Ha a fluor mint $(NH_4)_2[SiF_6]$ van jelen a semlegesítési folyamatnál, a CaF_2 leválása 3,2—3,8 pH között követ, kezik be (4. ábra I. görbe és 6. ábra I. görbe). Ha viszont a fluort $Ca[SiF_6]$ alakjában alkalmazzuk, a semlegesítés a $Ca[SiF_6]$ elbomlásával kezdődik és a kalcium-fluorid 3,3 pH-ig kvantitatíve leválik (4. ábra II. görbe és 6. ábra II. görbe). A kalcium-fluorid leválását mindkét esetben foszfátkiválás kíséri (5. ábra I. és II. görbe) és a csapadékképződés a $CaHPO_4$ kiválásával folytatódik (3. ábra II. görbe).

Megállapítottuk, hogy a kalcium-szulfát a CaF_2 kiválásának pH-ját kis mértékben csökkenti (7. ábra). Ugyancsak kis mértékű pH-csökkenést eredményez a hőmérséklet növelése is.

A nyersfoszfátok feltárása folyamán az apatit fluortartalma hidrogén-[fluoro-szilikát]-tá, majd nagy része kalcium-[fluoro-szilikát]-tá alakul, s így a kalcium-fluorid képződésének mechanizmusára vonatkozóan a $Ca[SiF_6]$ jelenlétével kapcsolatban közöltek érvényesek.

A fluor- és foszfáttartalmú csapadék szerepe a reverzióban

Megvizsgáltuk, hogy a CaF_2 és $CaHPO_4$ együttes kiválása milyen befolyással van a fluorapatit képződésére. A kísérletekhez P_2O_5-re nézve 0,05 mólos monokalcium-foszfát oldatokat használtunk, melyek változó mennyiségű szabad foszforsavat és — 0,05 mól F_2/l mól P_2O_4 arányban — kalcium-[fluoro-szilikát]-ot tartalmaztak. Az oldatokkal a következő kísérleteket végeztük el:

1. Az oldatokat ammónium-hidroxiddal 3,3 pH-ig, az összes fluor kalcium-fluoriddá való átalakulásáig, leválásáig semlegesítettük és megállapítottuk, hogy az oldat P_2O_5-tartalmának hány százaléka vált ki az oldatból. A levált P_2O_5-tartalmat, mint az eredeti oldat P_2O_5-tartalmának függvényét, grafikusan ábrázoltuk (vízoldható P_2O_5-tartalom alapján számított reverzió).

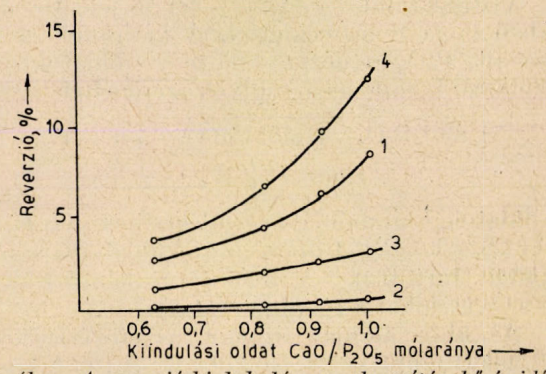
2. A szobahőmérsékleten 3,3 pH-n leválasztott csapadékokat citromsavban való oldhatóságuk alapján vizsgáltuk és a citromsavban oldhatatlan P_2O_5-tartalmakat az eredeti oldat P_2O_5-tartalmának függvényében ábrázoltuk.

3. A 3,3 pH-ra beállított oldatokat keverés közben, 10 percen át, 80°C-on tartottuk, majd meghatároztuk a csapadékok oldhatóságát citromsavban.

4. Az oldatokat ammóniával lúgosra állítottuk be (pH>7), majd 10 percen át 80°C-on tartottuk és mértük a citromsavban oldhatatlan P_2O_5-tartalmat.

A négy kísérletsorozat eredményeként kapott görbéket a fenti számozással ellátva a 8. ábra szemlélteti.

Az ábra 1. görbéje a 3,3 pH-n levált P_2O_5-tartalmat, mint az eredeti oldat P_2O_5-tartalmának százalékát jelenti, vagyis az 1. görbe vízben való oldhatóság alapján felvett reverziógörbe. A 2. görbe annyiban különbözik 1-től, hogy felvétele a 3,3 pH-n levált csapadék citromsavban való oldhatósága alapján történt. A foszfátok közül csak a fluorapatit nem oldódik citromsavban, tehát a 2. reverziógörbe fluorapatit képződését jelenti. A fluorapatit képződése fokozódik, ha a 3,3 pH-ra beállított oldatokat 10 percen át 80°C-on melegítjük (3), vagyis a fluorapatit képződése hő és idő hatására már viszonylag kis, 3,3 pH-n is jelentős. A 4. görbe csupán a semlegesítés pH-jában tér el és az intenzív ammonizálás okozta reverziót jelenti. A 4. görbe a vizsgált hőmérsékleten és 10 perc reakcióidőnél egyúttal a foszfátreverzió (fluorapatit-képződés) kísérletileg talált maximumát is jelenti. Végül a 8. ábra valamennyi görbéje alapján megállapítható, hogy a reverzió a CaO/P_2O_5 mólarány növekedté-



8. ábra. A reverzió kialakulása semlegesítés, hő és idő hatására

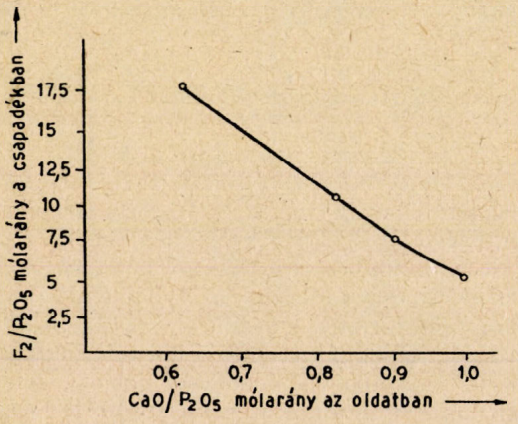
vel, ennek megfelelően a szabad foszforsavtartalom csökkenésével, nő.

A 3,3 pH-n levált CaF_2- és $CaHPO_5$-tartalmú csapadék tehát hő és idő hatására részben (3. görbe), intenzív ammonizálás hatására pedig teljes egészében fluor-apatittá alakul (4. görbe). Ez utóbbi azonban csak akkor lehetséges, ha az oldat monokalcium-foszfát-tartalma is részt veszt a reakcióban:

$$6\,CaHPO_4 + 3\,Ca(H_2PO_4)_2 + CaF_2 + 12\,NH_3 = 2\,Ca_5(PO_4)_3F + 6(NH_4)_2HPO_4 \quad (5)$$

Az F_2/P_2O_5 mólarány szerepe a fluor-apatit képződésében

A 8. ábra 1. görbéjének pontjai 0,5 mól F_2/1 mól P_2O_5 arányú kiindulási oldatra vonatkoznak. Ez az arány a kalcium-fluorid teljes (6. ábra II. görbe) és a dikalcium-foszfát részleges kiválása folytán (5. ábra II. görbe és 8. ábra 1. görbe), a csapadékban megnő. Az 1. görbe pontjai és a fluor teljes leválása alapján kiszámítottuk a különböző szabadsavtartalmú oldatokból kivált csapadékok F_2/P_2O_5 mólarányát és az eredményeket az eredeti oldat CaO/P_2O_5 mólaránya függvényében a 9. ábrán tüntettük fel.



9. ábra. F_2/P_2O_5 arány a 3,3 pH-n kivált csapadékban

Az ábra alapján a CaO/P_2O_5 mólarány növekedtével csökken a csapadék F_2/P_2O_5 aránya, a 8. ábra 4. görbéje értelmében viszont nő a P_2O_5 reverziója. Ez azt jelenti, hogy a reverzió szempontjából a csapadékban kedvezőtlen a nagy fluortartalom.

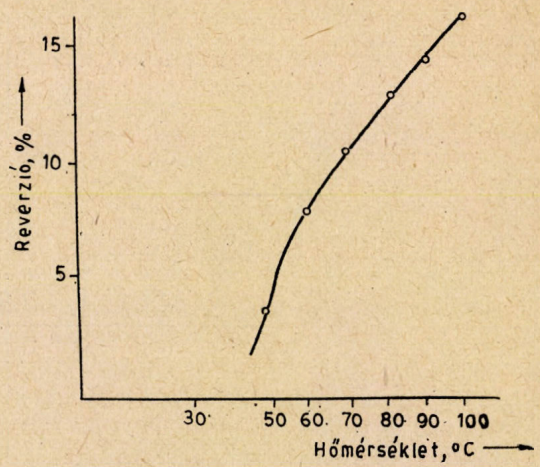
A hőmérséklet befolyása a reverzióra

Vizsgálataink szerint a reverzió jelentős mértékben nő a hőmérséklettel. A kísérletekhez felhasznált, P_2O_5-ra nézve 0,05 mólos oldatokban a következő komponens-arányok szerepeltek:

1 mól P_2O_4 : 1 mól CaO : 0,5 mól F_2
(mint $Ca[SiF_6]$).

Az oldatokat ammóniával semlegesítettük (pH≈8) és keverés közben 10 percen át különböző hőmérsékleten tartottuk. A különböző hőmérsékleten mért reverziókat a 10. ábra mutatja.

Az ábra alapján számottevő reverzió csak 40°C felett mutatkozik, továbbá 60 és 100°C között a reverziónövekedés lineáris.



10. ábra. A hőmérséklet befolyása a reverzióra

A reverzió számítása kalcium-szulfátmentes műtrágyában

A fluor-apatit képződését kalcium-szulfátmentes műtrágyában — szabadsav távollétét és a fluor apatittá való teljes átalakulását feltételezve — a következő egyenlettel írhatjuk fel:

$$29\,Ca(H_2PO_4)_2 + Ca[SiF_6] + 80\,NH_3 + 2\,H_2O = 6\,Ca_5(PO_4)_3F + 40(NH_4)_2HPO_4 + SiO_2 \quad (6)$$

A valóságban az átalakulás nem teljes és a reverziót a következő két szakaszra bonthatjuk:

a) *Primer reverzió*, mely a 8. ábra 1. görbéjével egyenlő. Igaz ugyan, hogy ez a görbe a 3,3 pH-n hidegen levált P_2O_5 mennyisége, tehát vízoldhatóság alapján felvett reverziógörbe, a 3,3 pH-n levált csapadék P_2O_5-tartalma azonban úgy tekinthető, mint amely a további semlegesítés folyamán, hő és idő hatására — feltételezve, hogy az oldat monokalcium-foszfáttartalma is részt vesz a reakcióban (lásd előbb) — teljes egészében citromsavban oldhatatlan fluorapatittá alakul.

b) *Szekunder reverzió*, mely a 8. ábra 4. és 1. görbéje közötti különbséggel egyenlő. A 8. ábra 4. görbéjével kapcsolatban korábban megjegyeztük, hogy az a lúgosított (pH > 7) oldatban kísérletileg talált reverziómaximumot, s így egyúttal az összreverziót is jelenti. A szekunder reverzió tehát, mint az összreverzió és primer reverzió különbsége, számított érték.

A primer reverzió szempontjából fontos 3,3 pH-ig leváló P_2O_5-tartalmat és a lúgosítással (pH>7) mért összreverziót különböző F_2/P_2O_5 mólarányok mellett is megvizsgáltuk. A kísérletek eredményét az 1. táblázat tartalmazza. A táblázatban szereplő szekunder reverziók számított értékek.

A táblázat alapján a primer reverzió, az oldat CaO/P_2O_5 és F_2/P_2O_5 arányától függetlenül az összreverziónak 70%-át (kerekített középérték) teszi ki. A primer reverzió (R_p) ismeretében így a szekunder reverzió (R_s) kiszámítható:

$$R_s = R_p \cdot \frac{30}{70} = R_p \cdot 0{,}43 \quad (7)$$

Az összreverzió ($R\%$) a két reverziós tagból tevődik össze:

$$R\% = R_p + R_s = R_p + (R_p \cdot 0{,}43). \quad (8)$$

Az R_p tag a kísérleti eredmények alapján a következő képlettel számítható:

$$R_p = 100 \cdot \frac{M_1 - M_2}{2} \cdot k_R \qquad (9)$$

ahol M_1 mól CaO/1 mól P_2O_5 a kiindulási oldatban,
M_2 mól CaO/1 mól P_2O_5, mely CaF_2-dá alakul,
k_R reverziós együttható.

Tekintettel arra, hogy a fluor $Ca[SiF_6]$ formájában szerepel, 1 mól F_2 a monokalcium-foszfátból 0,66 mól CaO-ot köt le, vagyis

$$M_2 = M_F \cdot 0{,}66, \qquad (10)$$

ahol M_F az oldat F_2/P_2O_5 mólarányát jelenti.

Az $\frac{M_1 - M_2}{2}$ tört tehát kifejezi, hogy az oldat P_2O_5-tartalmának hányad része csapódhat ki maximálisan. A 3,3 pH-ig leváló P_2O_5-tartalom, s így az R_p értéke is jóval kisebb a maximálisnál, ezért a tört értékét csökkenteni kell. Ezt a célt szolgálja a k_R reverziós együttható.

$$k_R = 0{,}5 \cdot M_F \cdot M_1, \qquad (11)$$

ahol k_R arányos az oldat fluortartalmával és CaO/P_2O_5 mólarányával. Ha $M_1 = 1$, $M_F = 1$, a reverziós együttható 0,5-del egyenlő. Ez esetben k_R a tört értékét felére csökkenti.

Fentiek alapján a 3,3 pH-ig kiváló P_2O_5-tartalom, vagyis a primer reverzió

$$R_p = 100 \cdot \frac{M_1 - (M_F \cdot 0{,}66)}{2} \cdot 0{,}5 M_F \cdot M_1 \qquad (12)$$

A primer reverziót a hőmérséklet nem befolyásolja, a hőmérséklet szerepe csak a szekundér reverziónál nyilvánul meg és az összefüggésben f_t hőmérsékleti faktorral jellemeztük, melynek értelmezése 60 és 100°C között, a 10. ábra alapján a következő:

$$f_t = \frac{t - t_0}{20} \qquad (13)$$

ahol $t_0 = 60$°C, t pedig az ammonizálás hőmérséklete 60 és 100°C között.

A közöltek értelmében az összreverzió a következő összefüggéssel számítható:

$$R\% = R_p + R_s = R_p + \left(R_p \cdot 0{,}43 \frac{t - t_0}{20}\right) =$$

$$= \frac{M_1 - (M_F \cdot 0{,}66)}{2} 50 M_F \cdot M_1 \left[1 + \frac{(t - t_0) \cdot 0{,}43}{20}\right]. \qquad (14)$$

Az összefüggés csak kalcium-szulfátmentes műtrágya esetén érvényes és csakis akkor, ha az ammonizálás pH-ja nagyobb, mint 7, tehát intenzív ammonizálás történt.

A reverzióméréseknél 10 perc reakcióidőt alkalmaztunk. Megállapítottuk ugyanis, hogy a reverzió 10 perc után nem változik lényegesen, ill. a reverzióváltozás nem nagyobb, mint a 10 perc alatt mért reverzió ±10%-a. Ez viszont inkább mérési hibának tekinthető, mint reverzióváltozásnak. Intenzív ammonizálás esetén elképzelhető, hogy 10 perc alatt beáll az ammonizálási egyensúly.

Reverzió hármas szuperfoszfátban

A (14) összefüggést Kola-foszfátból készített hármas szuperfoszfát reverziójának számítására alkalmaztuk. Termikus és extrakciós foszforsavval készült minták összetétele alapján a (14) összefüggés segítségével kiszámítottuk a 80°C-on várható reverziót, majd ugyancsak 80°C-on, 10 perc reakcióidő mellett a két minta reverzióját kísérletileg is megállapítottuk. A számított és mért reverziókat a 2. táblázat tartalmazza.

A táblázat szerint a számított és mért reverziók elég jó egyezést mutatnak és ez a körülmény a (14) összefüggés használhatóságát igazolja.

A reverzió számítása kalcium-szulfát jelenlétében

Kalcium-szulfát jelenlétében a fluor-apatit képződése — a $Ca[SiF_6]$ teljes átalakulását feltételezve — a következő egyenlettel, írható fel:

$$9\,Ca(H_2PO_4)_2 + 20\,CaSO_4 + Ca[SiF_6] + 40\,NH_3 + 2\,H_2O = 6\,Ca_5(PO_4)_3F + 20(NH_4)_2SO_4 + SiO_2. \qquad (15)$$

1. táblázat

Az összreverzió és primer reverzió közötti összefüggés

CaO/P_2O_5 mólarány	F_2/P_2O_5 mólarány	Összreverzió, %	Primer reverzió, %	Szekunder reverzió, % (számított)	Primer reverzió mint az összreverzió %-a
1	0,5	12,2	8,4	3,8	69,5
0,91	0,5	9,1	6,5	2,6	71,5 középérték: 70,5
0,82	0,5	7,0	4,9	2,1	70,0
0,63	0,5	3,7	2,6	1,1	71,1
1	0,33	9,0	6,4	2,6	71,5
0,91	0,33	6,8	4,5	2,3	66,5 középérték: 69,0
0,82	0,33	5,0	3,4	1,6	68,0
0,63	0,33	2,8	2,0	0,8	70,0
1	0,165	5,7	4,1	1,6	71,5
0,91	0,165	4,0	2,7	1,3	67,0 középérték: 69,25
0,82	0,165	2,8	1,9	0,9	68,5
0,63	0,165	1,4	1,0	0,4	70,0
					Középérték: 69,6≈70

2. táblázat

Hármas szuperfoszfát-minták számított és mért reverziói 80°C-on

Minta	CaO/P_2O_5 mólarány	F_2/P_2O_5 mólarány	Reverzió 80°C-on, % számított	Reverzió 80°C-on, % mért
Termikus foszforsavval készült	0,87	0,08	2,03	1,7
Extrakciós foszforsavval készült	0,77	0,21	3,6	3,6

A valóságban az átalakulás nem teljes, a reverziót itt is primer és szekunder reverzióra bonthatjuk. A primer reverzió számításánál azonban figyelembe kell venni, hogy a dikalcium-foszfát kicsapódását a fluortartalom nem befolyásolja. A kalcium-szulfát elegendő kalciumfelesleget jelent és biztosítani tudja a monokalcium-foszfát teljes mértékű dikalcium-foszfáttá való átalakulását, vagyis a fluoridion nem a monokalcium-foszfát kalciumtartalmát csökkenti, hanem kalciumszükségletét közvetlenül, vagy közvetve — monokalcium-foszfáton keresztül — a kalcium-szulfátból fedezi. Így a primer reverzió számítására közölt (9) összefüggésben az M_2 nullával egyenlő. Megállapítottuk továbbá, hogy kalcium-szulfát jelenlétében, 0,17—0,33 mól F_2/1 mól P_2O_5 mólarány intervallumban a fluortartalom változása nem befolyásolja a reverziót. Így közepes $\overline{M}_F = 0{,}25$ mólaránnyal számolhatunk a primer reverzió számításánál.

Végül a nagy kalcium-szulfát felesleg a primer reverzió szempontjából közömbössé teszi az oldat M_1 mólarányát, ill. M_1 úgy vehető, mintha 1-gyel, vagyis a maximummal lenne egyenlő.

Fentiek alapján a primer reverzió számítására közölt (9) és (12) összefüggésben a következő helyettesítéseket kell elvégezni:

$$M_1 = M_1 \text{ max.} = 1;$$

$$M_2 = 0;$$

$$M_F = \overline{M}_F = 0{,}25.$$

A primer reverzió

$$R_p = 100 \frac{M_1 - M_2}{2} \cdot 0{,}5 \overline{M}_F \cdot M_1 =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 50 \cdot 0{,}25 = \frac{12{,}5}{2} = 6{,}25 \quad (\%) \qquad (16)$$

Kalcium-szulfát jelenlétében tehát kisebb a primer reverzió, mint kalcium-szulfát távollétében.

A szekunder reverzió számításánál a kalcium-szulfát hatását a $CaSO_4/P_2O_5$ mólaránnyal (M_{CaSO_4}) vesszük figyelembe. Az M_{CaSO_4} megállapításánál eltekintünk az érlelt egyszerű szuperfoszfát szabadsavtartalmától, vagyis a szuperfoszfátot monokalcium-foszfát és kalcium-szulfát keverékének vesszük, eltekintünk továbbá attól a $CaSO_4$-mennyiségtől is, amely az ammonizálás során a $H_2[SiF_6]$, ill. $Ca[SiF_6]$ kalcium-fluoriddá való átalakulásában részt vesz. Vagyis a nyersfoszfátot trikalcium-foszfátnak tekintjük és az M_{CaSO_4} mólarányt a következő egyenlet alapján számítjuk:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 = 2\ CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2. \qquad (17)$$

Az egyenlet értelmében

$$M_{CaSO_4} = 2.$$

Ugyancsak a szekunder reverzió számításánál figyelembe kell venni az oldat M_1 mólarányát, melynek csökkenésével csökken a szekunder reverzió, egyúttal az összreverzió is. Ezzel szemben a (14) egyenletben szereplő 0,43 szorzószám, mely kalcium-szulfát-mentes műtrágyára érvényes, elmarad.

Végül — kísérleteink alapján — a hőmérséklet növekedtével kalcium-szulfát jelenlétében is nő a reverzió, a növekedés azonban csak 60 és 90°C között lineáris.

Fentiek szerint a reverzió számítását a következő összefüggés alapján végezzük:

$$R\% = R_p(1 + f_t + M_{CaSO_4})M_1 = 6{,}25 \cdot M_1 \left(\frac{t - t_0}{20} + 3\right) \qquad (18)$$

ahol $t_0 = 60$(°C), t pedig az ammonizálás hőmérséklete 60 és 90°C között.

A (18) összefüggés 10 perc reakcióidőre vonatkozik. Vizsgálataink szerint a reverzió kalcium-szulfát jelenlétében 10 perc alatt megközelíti ugyan, de nem éri el az egyensúlyi állapotot, ezért 30 és 60 perc reakcióidőre vonatkozó reverzió kiszámítására időfaktort vezettünk be, mellyel az adott hőmérsékletre és 10 perc időtartamra számított reverziót meg kell szorozni. A különböző M_1 mólarányokra vonatkozó időfaktorokat a 3. táblázat tartalmazza.

A táblázatban szereplő időfaktorok közül mindig azt használjuk, amely a vizsgálati minta M_1 mólarányához legközelebb áll.

3. táblázat

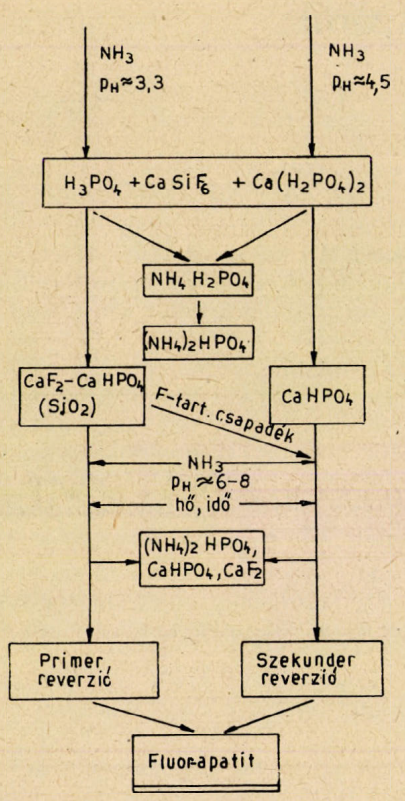
Különböző M_1 mólarányokra vonatkozó időfaktorok

M_1	Időfaktor		
	10 perc	30 perc	60 perc
1	1	1,03	1,08
0,9	1	1,04	1,1
0,8	1	1,06	1,15
0,7	1	1,08	1,2
0,6	1	1,1	1,25
0,5	1	1,13	1,3

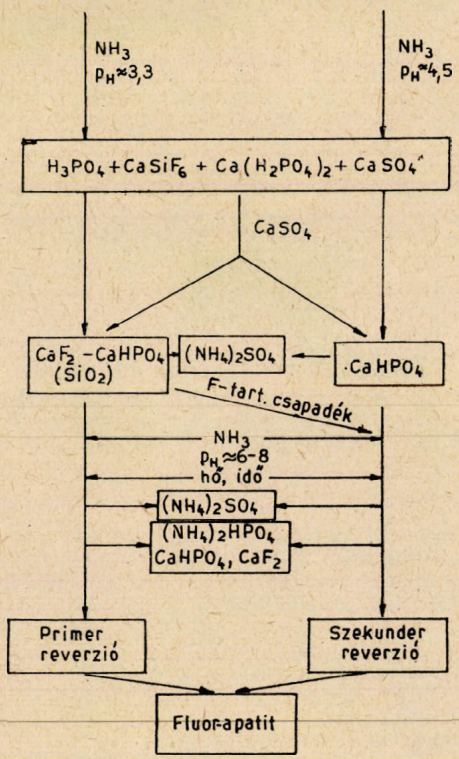
Reverzió egyszerű szuperfoszfátban

A (18) összefüggést Kola-foszfátból készített egyszerű szuperfoszfát reverziójának számítására alkalmaztuk. A 4. táblázat néhány szuperfoszfát minta számított reverzióját tartalmazza, s ugyancsak a táblázatban szerepel a minták M_1 mólaránya is, melynek ismerete a reverzió számításához szükséges. A számítással kapott reverzió értékeket a reverzió kísérleti meghatározásával ellenőriztük. A mért reverziókat szintén a 4. táblázat tartalmazza.

A táblázat alapján a számított és mért reverziók jó egyezést mutatnak, tehát a (18) összefüggés egyszerű szuperfoszfát reverziójának számítására felhasználható.



11. ábra. Fluor-apatit képződése kalcium-szulfát távollétében



12. ábra. Fluor-apatit képződése kalcium-szulfát jelenlétében

4. táblázat

Szuperfoszfát-minták számított és mért reverziója 80°C-on 10 perc reakcióidő esetén

Minta M_1 mólaránya	Számított reverzió	Mért reverzió
	%	
0,91	22,8	21,7
0,87	21,8	21,5
0,79	19,8	20,5
0,68	17,0	15,9
0,52	13,0	11,8

A fluor-apatit-képződés mechanizmusának összefoglalásaképpen a 11. és 12. ábra a fluor-apatit-képződés sémáját mutatja kalcium-szulfát-mentes, ill. kalcium-szulfát-tartalmú műtrágya esetén.

IRODALOM

[1] *McIntire—Hardin—Oldham:* Ind. Eng. Chem. *28*, 48 (1936).
[2] *McIntire—Hardin—Oldham—Hammond:* Ind. Eng. Chem. *29*, 785 (1937).
[3] *McIntire—Hardin:* Ind. Eng. Chem. *32*, 88 (1940).
[4] *McIntire—Marshall—Shank:* J. Assoc. Offic. Agr. Chem. *27*, 413 (1944).
[5] *Hardesty—Ross—Adams:* J. Assoc. Offic. Agr. Chem. *26*, 203 (1943).
[6] *Rader—Ross:* J. Assoc. Offic. Agr. Chem. *22*, 400 (1939).
[7] *Ross—Ifj. Rader—Beeson:* J. Assoc. Offic. Agr. Chem. *21*, 258 (1938).
[8] *Hardesty—Ross:* Ind. Eng. Chem. *29*, 1283 (1937).
[9] *Keenen, F. G.:* Ind. Eng. Chem. *22*, 1378 (1930).
[10] *Keenen, F. G.:* Ind. Eng. Chem. *24*, 44 (1932).
[11] *Beeson—Jacob:* Ind. Eng. Chem. *30*, 304 (1938).
[12] *Beeson, K. C.:* Am. Fertilizer. *81*, No. 10., 5 (1934).
[13] *Keenen—Morgan:* Ind. Eng. Chem. *29*, 197 (1937).
[14] *Datin—Worthington:* Ind. Eng. Chem. *44*, 903 (1952).
[15] *Mazgaj—Baran—Luc:* Przem. Chem. *41*, 561 (1962).
[16] *Kowalski, W.:* Przem. Chem. *41*, 563 (1962).
[17] *Uhl—Klumpner:* Angew. Chem. *53*, 188 (1940).
[18] *Schucht—Möller:* Ber. d. Chem. Ges. *39*, 3693 (1903).
Treadwell, F. P.: Lehrbuch d. anal. Chem. Band II. Wien. 1949. S. 502.
[19] Amerikai szab. 2 722 472 (1956).
[20] Amerikai szab. 2 761 775 (1956).
[21] Amerikai szab. 2 869 997 (1957).
[22] Amerikai szab. 2 889 200 (1957).
[23] Angol szab. 799 489 (1958).
[24] *Fresenius—Jander:* Handb. d. anal. Chem. Band VII. a. a. Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer V. 1950. S. 167—189, 217.

РЕЗЮМЕ

Автор изучает роль факторов, оказывающих влияние на реверсию фосфатов, и обсуждает механизм образования фтористого кальция и фтористого апатита, возникающих в процессе аммонизации. На основе своих проведенных испытаний он дает эмпирическое соотношение, служащее для вычисления реверсии тройных и простых суперфосфатов.

SUMMARY

The role of factors affecting the reversion of phosphates is investigated along with the mechanism of the formation of calcium fluoride and fluorapatite during ammonifying. An empiric equation is given for the calculation of the reversion of simple and triple superphosphate.

Beszámoló az 1967. évi ACHEMA-ról

Általános beszámoló és értékelés*

Látogatottság, kiállítási terület

1967. június 21. és 29. között rendezték Frankfurt am Main-ban a 15. ACHEMA kiállítást.

Az ACHEMA szakadatlan fejlődése jól megítélhető az 1. táblázatban foglalt számadatokból. Ez a hatalmas mennyiségi fejlődés szorosan összefügg a vegyipar rohamos fejlődésével. Figyelemreméltó a külföldi kiállítók részarányának rendkívüli növekedése. Míg 1964-ben az összes kiállítók 26%-a volt külföldi, 1967-ben ez a részarány 35%-ra növekedett. Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy Európában ez a legjelentősebb és méreteiben is minden mást messze felülmúló ilyen jellegű kiállítás, másrészt a cégek számára „rangot" jelent az ACHEMA-n való kiállítás.

1. táblázat

Az 1967. évi ACHEMA főbb számadatai

Megnevezés	1950	1952	1955	1958	1961	1964	1967
A kiállítási csarnokok száma	8	9	13	15	23	20	24
Nettó kiállítási felület a csarnokokban, m²	10 700	14 850	26 548	31 870	39 280	51 667	74 000
Szabadban elhelyezett kiállítási terület, m²	—	—	—	7 500	12 000	10 000	7 000
Összes kiállítási terület (nettó), m²	10 700	14 850	26 548	39 370	51 280	61 667	81 000
A kiállítók száma:							
belföldi	442	508	743	863	1 112	1 187	1 318
külföldi	9	38	106	167	276	419	701
A kiállítók száma összesen	451	545	849	1 029	1 388	1 606	2 019
A kiállító országok száma	10	11	13	16	17	22	23
A látogatók száma	33 613	45 881	76 177	95 055	122 677	131 483	173 000

Feltűnő a látogatók számának egészen rendkívüli megnövekedése a legutóbbi ACHEMA-hoz képest. Ez feltehetően abból a felismerésből ered, hogy az ACHEMA azoknak a szakembereknek a számára is nagyon tanulságos, akiknek nincs konkrét vásárlási szándékuk, de meg akarnak ismerkedni az elmúlt három évben piacra hozott újdonságokkal és ily módon is igyekeznek lépést tartani a vegyipar fejlődésével.

A kiállítással egyidejűleg és ahhoz kapcsolódva rendezték meg az „Europäisches Treffen für Chemische Technik" elnevezésű konferenciát, valamint a Verfahrenstechnische Gesellschaft im VDI ünnepi ülését, a Deutsches Atomforum előadóülését és a Gesellschaft Deutscher Chemiker ünnepi ülését. Ezeken a rendezvényeken 4 ünnepi előadás, 12 plenáris előadás és 242 rövid előadás hangzott el. Ezeknek a rövid előadásoknak a téma szerinti megoszlását a 2. táblázat, országok szerinti megoszlását pedig a 3. táblázat tartalmazza.

Az ACHEMA egész tartama alatt vetítettek műszaki filmeket. Erre külön vetítőterem állt rendelkezésre. 45 különféle filmet mutattak be, egy-egy filmre többször is sor került. A filmeket 7 témacsoportba osztották: vegyipari eljárások; üzemi berendezések és segédberendezések; atomtechnika; laboratóriumi technika; mérés, szabályozás és automatizálás; szerkezeti anyagok; és vegyes.

Lehetőséget biztosítottak 35 üzem és 5 intézet meglátogatására. Ezek legnagyobb részébe többször is, némelyikbe naponta vezettek kirándulást.

Az ACHEMA jelentősége a szakember számára elsősorban abban áll, hogy megismerheti azokat a legújabb gépeket, készülékeket, berendezéseket és

2. táblázat

Az előadások téma szerinti megoszlása

Téma	Előadások száma
Operációkutatás	13
Reakciótechnika	40
Atomtechnika	9
Kishőmérsékletek technikája	23
Méréstechnika	29
Szabályozás és vezérlés	16
Szerkezeti anyag és korróziós problémák	33
Műanyagok a vegyipari készülékgyártásban	13
Tömítési problémák	9
Kromatográfiás módszerek	16
Analitika	14
Aeroszolok	12
Szennyvíz, légszennyezés és ipari hulladék	15
Összesen	242

* *Bakos Miklós*, Vegyipari Tröszt, és *Szekeres Gábor*, Nehézipari Minisztérium

3. táblázat

Az előadások országok szerinti megoszlása

Ország	Előadások száma
Amerikai Egyesült Államok	21
Ausztria	6
Belgium	4
Csehszlovákia	3
Dél-afrikai Köztársaság	1
Franciaország	10
Hollandia	2
India	1
Izrael	1
Japán	2
Jugoszlávia	1
Kanada	3
Liechtenstein	1
Magyarország	8
Nagy-Britannia	14
Német Demokratikus Köztársaság	6
Német Szövetségi Köztársaság	149
Norvégia	1
Olaszország	1
Svájc	5
Svédország	2
Összesen	242

műszereket, amelyeket a vegyiparban alkalmazni lehet, továbbá, hogy közvetlenül össze tudja hasonlítani valamely adott feladatra felhasználható, de más-más cég által gyártott, különböző típusú gépeket, illetve készülékeket. Ezt megkönnyítette az is, hogy a kiállított gépek, készülékek és berendezések jelentős részét működés közben mutatták be.

Általános tartalmi értékelés

Általánosságban megállapítható, hogy az 1967. évi ACHEMA-n a bemutatott technológiák, készülékek, gépek, műszerek és szerelvények nagy száma között nagyon kevés alapvetően új megoldással találkozhatott a látogató. Általános képként alakult ki, hogy azonos célú felhasználásra a gyártó cégek széles skálájú választékkal álltak a vevő rendelkezésére. Az emellett megnyilvánuló törekvés inkább a már meglevő, bevált konstrukciók minőségének megtartásában, alkalmazási területük növelésében fedezhető fel, mint sem annak az üzleti kockázat vállalásában, amely minden új elv gyakorlati megvalósításakor szükségszerűen jelentkezik.

Érdekességként említjük meg, hogy az alapvetően új megoldások egy részéről — éppen újdonságuk miatt — még nem állt rendelkezésre ismertető anyag és ezeket a cégek különben nagyon udvarias képviselői, nem tudták kellőképpen elmagyarázni.

Érdekesen figyelhető meg az egész kiállítás áttekintésével az új technikai elvek térhódítása és elterjedése. Ez elsősorban a vibrációs technikára vonatkozik, amelyet még nem is régen csak kísérleti berendezésekként mutattak be és most már számos nagyüzemi berendezés volt látható, ami ezen az elven működött. Ugyanez állapítható meg pl. a lemezes hőcserélőkről, ami 6 évvel ezelőtt az *Alfa-Laval* cégtől terjedt el, majdnem valamennyi hőcserélővel foglalkozó cégig.

Érdekes módon volt megfigyelhető a specializáció és a kombináció előrehaladása. A specializációt az jellemezte, hogy egyes kis, vagy középméretű cégek egész kis szakmai területtel léptek piacra (mint pl. dobszűrők vezérlő feje, vagy szitaszövet stb.), ugyanakkor nagy vegyipari vállalatok vegyipari termékeken túlmenően, vegyipari berendezéseket is kínáltak. Így a *BASF* nagynyomású berendezéssel lépett piacra, a *HOECHST* műanyag csőhegesztő eljárást ajánlott. Itt kell megemlíteni azt a további szakosodást, amelyet néhány nagy gépipari cég *(Ruhrstahl, Mannesmann, MAN)* a vegyipari gépek, sőt komplett technológiák irányában kifejtett. A *KRUPP* pl. nemcsak komplett centrifuga sort mutatott be, hanem poliészter üzem komplett technológiáját is ajánlotta.

Az eddigi ACHEMA-hoz viszonyítva volumenben megnőttek a komplett üzemajánlatok. Az e területen kiállító cégek — néhány kivételtől eltekintve — viszonylag szűk profilban tettek ajánlatot. A vegyipar alapvető ágaira kiterjedő fővállalkozói cég mindössze csak néhány létezik és ezek a megfelelő apparátussal képviseltették is magukat az ACHEMA-n *(UHDE, LURGI,* HUMPHREYS *and* GLASGOW stb.). A kiállító fővállalkozói cégek csak részben rendelkeznek saját tervező szervezettel, részben a tervező irodák fővállalkozóinak is tekinthetők. A fővállalkozók jelentős része nagyszámú szabadalmi tulajdonossal dolgozik együtt, akiktől egyedárusági jogot, vagy csak bizonyos országokra szóló egyedárusítási jogot kaptak.

Az is megállapítható, hogy az eddigi ACHEMA-hoz viszonyítva megnőtt a külföldi kiállítók száma. Külön kiemelendőnek tartjuk a japánok előretörését és nyilvánvaló piachódítását elsősorban a kőolajfeldolgozás területén. A külföldi cégek különösen a komplett üzemajánlatoknál képviseltették magukat az eddiginél nagyobb mértékben.

Szerkezeti anyagok*

Nagyon nehéz lenne részletes beszámolót írni arról a szerkezeti anyag parádéról, amelyben az ACHEMA-n részünk volt. Még annak a szemlélőnek is, aki az újdonságokat e téren folytonosan szemmel tartja sokkal több újat, érdekességet nyújtott ez a kiállítás, semhogy maradéktalanul reprodukálni tudná a látottakat mind a fémes, mind a nem fémes szerkezeti anyagok és bevonatok területén. Ezért jelen ismertetés csak néhány érdekességre korlátozódhat.

A *fémes szerkezeti anyagok* területén elsősorban a nemesacél művek kiállításairól kell megemlékezni. Előre kell bocsátanunk, hogy a „nemesacél" fogalmán nem különleges ötvözeteket értünk, hanem válogatott nyersanyagból, gondosan betartott technológiai előírásokkal, azaz megfelelően gyártott ötvözetlen, ill. gyengén ötvözött acélokat.

Ezen a területen a nagyszilárdságú, finomszemcsés hegeszthető acélok szerepeltek a legnagyobb választékban. Ebbe a csoportba tartoznak az MSz 6280 szerinti acélok, azzal a különbséggel, hogy hiányzik a garantált melegszilárdsági értékük, továbbá az MSz 1741 szerinti kazánlemezek, ame-

* *Szántay Balázs*, Vegyiműveket Tervező Vállalat

lyeknél pedig a szilárdsági értékük marad el a nyugaton már megszokottnak számító értékek mögött.

A *Deutsche Edelstahlwerke* (Krefeld, NSZK), a *Klöckner-Werke AG.* (Osnabrück, NSZK), a *Hüttenwerk Oberhausen AG.* (Oberhausen, NSZK) stb. acélművek kiállításain az 50—100 kp/mm² szakítószilárdságú, 55—75 kp/mm² folyáshatárú, 18—20% nyúlású, mintegy —80 °C-ig hidegálló, garantált szilárdságú és fizikai tulajdonságú acélmárkák szemléltetik a minőségi fejlődést.

Újdonságként hatott a *HOAG* (Hüttenwerke Oberhausen AG.) cég „Welmonil" márkájú nagy hőszilárdságú, gyengén ötvözött acélgyártmánya, amely 20 °C-tól 400 °C-ig alig változtatja folyáshatárát:

Hőmérséklet, °C	20	200	300	400
σ_{Fm}, kp/mm²	50	48	46	44

Emellett szakítószilárdsága 65—82 kp/mm², nyúlása 18%, és hegeszthető.

Ugyancsak ez a cég gyártja — USA licencia alapján — a COR-TEN (Corrosion-Tension) márkájú acélokat. Ezek szintén gyengén ötvözött acélok. Ötvözői közül legnevezetesebb a kb. 0,5% Cu, amely a többi ötvöző elemmel együtt légköri korrózióval szemben teszi ellenállóvá. Felületén kb. $^3/_4$ év alatt max. 0,05 mm vastag, tömör, jól kötő jellegzetesen vöröses-barna rozsda képződik, amely — az eddigi kísérletek szerint — több mint 30 évig a további korróziótól megóvja és mázolását is feleslegessé teszi. Az acél emellett jó szilárdsági tulajdonságokkal rendelkezik (folyáshatára kb. 36 kp/mm²) és jól hegeszthető. Az Egyesült Államokban acélvázas épületeket készítenek COR-TEN acélból, mázolás nélkül. Az NSZK-ban az idén kezdték meg a távvezetéki oszlopok cseréjét COR-TEN anyagokra, mert 3—4 mázolás költségéből megtérül az új oszlop.

A hideg technológiák elterjedését az acélművek *hidegálló acél* fajtáinak széles skálája dokumentálja. Ezek 1,5-től 10% nikkellel ötvözött, kis széntartalmú ausztenites acélok. Legfejlettebb típusaiknak —195 °C-on még 6—11 mkp/cm² a DVM ütőmunkájuk, kb. 150 kp/mm² a szakítószilárdságuk, — 55 kp/mm² a folyáshatáruk és 30% a nyúlásuk.

Az *ausztenites saválló acélok* vonalán a gyártás a „supra" (C < 0,07%) és az LCS (*L*ow *C*arbon *S*teel; C < 0,03%) minőségek felé tolódott el. A stabilizált acélok területén a Ti-ötvözés helyett mind nagyobb teret hódít a Nb-, ill. Ta-ötvözéses stabilizálás, amely jobban polírozható acélféleségeket eredményez. Meglepő az LCS minőségek kifejlődésével a stabilizálatlan ausztenites acélfajták térhódítása. Ennek oka egyrészt az, hogy pl. az ammónia-szintézisnél ezek az acélok nem hajlamosak a N_2 felvétellel járó ridegedésre, jól polírozhatók. A svéd saválló acélt gyártó művek C < < 0,02%, Cr 17,5%, Ni 24%, Mo 4,7% összetételű ausztenites acélfajtáikat reklámozták, amelyek gyakorlatilag ferritmentesek és így pl. pro anal tisztaságú karbamid, ecetsav stb. gyártására kiválóan megfelelnek.

A magyar szabvány szerinti 0,1—0,12% C-tartalmú acélok a jobb cégek gyártmányai között már nem szerepelnek.

Igen elterjedt külföldön a *ferrit-ausztenites* (vagy félausztenites) acélok alkalmazása főként nem hegesztett szerkezeteknél. A hazánkban az utóbbi hónapokban terjesztett tévhitekkel ellentétben, a 35 ~ 40% ferrittartalmú ausztenites acélok korrózióállósága — a legnevesebb cégek által kiadott táblázatok tanúsága szerint — alig különbözik, sőt többnyire jobb, mint az ún. ausztenites acéloké. Sokkal kedvezőbbek emellett a szilárdsági tulajdonságaik, hátrányuk azonban, hogy huzamosabb ideig nagy hőfokon tartva σ-ferrit képződik, amely rideggé teszi az acélt. Ez utóbbi tulajdonságuk akadályozza szélesebb körű elterjedésüket.

A fenti információkat a *Krupp*, *Böhler*, *Avesta*, *Uddehohn* és *Sandviken* cégek írásbeli és szóbeli felvilágosításai alapján nyertük.

Az eddigieknél nagyobb változatossággal jelentek meg a csökkentett Ni-tartalmú, N_2-vel ötvözött ausztenites saválló acélok. A megnövelt Si- és N_2-ötvözés a Hoko-salétromsavnak kristályközi korróziómentesen ellenálló acélt eredményezett. Ezt mutatta be a *Gebr. Böhler & Co.* (Düsseldorf, NSZK) cég. Ugyanez a cég mutatta be a Cr-Co-W keményfémötvözetek újabb változatát WC-dal zsugorítással előállított felrakó elektródok formájában (Böhler-Antinit Super-Dur W 30, ill. W 40 márkák). Ezek az ötvözetek a megnövelt keménységükön kívül fokozott korrózióállósággal is rendelkeznek.

Az angol *Samuel Fox & Co Ltd.* (Stockbridge-Sheffield, Anglia) cég szintén nitrogén ötvözésű ausztenites acél sorozatot mutatott be „Silver-Box Hi-Proof" néven. A folyáshatár értékeket 400 °C-ig garantálják.

A *Gontermann-Peipers GmbH.* (Siegen, NSZK) 14—16% Si-tartalmú acélötvözetek *megmunkálható* változatát állította ki (az eddig ismert ötvözetek ridegek, nem forgácsolhatók, csak köszörülhetők). Gyártmányuk a „Gopasil" nevű öntvény forgácsolható, nem reped, hősokkra nem érzékeny, ugyanakkor változatlanul jó a saválló sága.

A *plattírozott acéllemezek* területe sok meglepetést és újdonságot tartalmazott. Meglepetésként hatott, hogy a saválló acélfajtákkal plattírozott kazánlemezek jelentősége csökkent. Nem régen még azt hangoztatták, hogy 6—8 mm alaplemezvastagságon alul plattírozott lemezt alkalmazni a drága hegesztés, és a haszontalan hulladék miatt nem gazdaságos. Ma ez a határ a 20—25 mm fölé tolódott el és a plattírozás konkurrensévé vált a szalagelektródokkal történő, többrétegű, elektromos felrakó hegesztés. Pl. a *Reisholz* cég (NSZK) egy ∅ 798 × 40 mm méretű csövet *belülről* rakott fel 10 mm vastagságú KO 35 minőségű réteggel.

Ennek megfelelően nagy számban kerültek bemutatásra az e célt szolgáló felrakó hegesztő automaták.

Újdonságként szolgált e téren, hogy ma már nincs olyan fém, vagy fémötvözet, amelyet ne

tudnának forrasztással, vagy hengerléssel kazánlemezre plattírozni. A sorból eddig csak az alumínium állt ki. Meglepetésünkre a *Röchlingstahl GmbH.* (Wetzlar, NSZK) alumíniummal plattírozott acél készülékeket, alkatrészeket és lemeztáblákat állított ki. A plattírozást a *Dinamit Nobel*-cég NSZK-beli leányvállalata végezte *robbantással.* A robbantást a nálunk folyó kísérletekkel ellentétben nem víz alatt, hanem földhányás alatt végzik. Ily módon 25 mm-es kazánlemezre 10 mm színalumíniumot plattíroztak.

A *Deutsche Edelstahlwerke* (DEW) szintén végzett robbantásos plattírozást, de egyelőre csak az első így plattírozott saválló acél—kazánlemez táblát állította ki. Bővebb felvilágosítást tapasztalat hiányában nem tudtak adni. Közölték, hogy a TÜV (a német kazánfelügyeleti hatóság) ugyancsak tapasztalat hiányában csak atmoszferikus nyomáson üzemelő készülékekhez engedélyezi a robbantással plattírozott lemezt.

A *ritkafémek és ötvözeteik* közül a *titán* alkalmazása szerkezeti anyagként már legalább olyan gyakori, mint a 30-as években a saválló acéloké volt. Feldolgozásra kerül mint szín titán vagy ötvözetként (pl. *Krupp: Tikrután),* de igen gyakori kazánlemezre plattírozva.

Jóformán minden vegyipari készülék megjelent a kiállításon titán szerkezeti anyagból.

A *tantál* szintén meglepő gyakorisággal szerepelt szerkezeti anyagként, de jóval „megfontoltabban" mint a titán, inkább csak vékonyfalú berendezéseknél (pl. csőkígyók). Úgy látszik az ára még beárnyékolja előnyeit.

A fém *molibdén, hafnium, niób* és *cirkonból* készült berendezések szintén megjelentek, bár nagyrészük csak laboratóriumi méretekben pl. a *Heraeus GmbH* (Hanau, NSZK), a *Carl Canzler* (Düren, NSZK) stb. cégek gyártmányaként.

A *Carl Canzler*-cég 300 liter űrtartalmú, 30 att üzemi nyomáson és 200 °C üzemi hőmérsékleten működő autoklávot állított ki 16,5 mm vastag kazánlemezre plattírozott 2,5 mm vastag titán lemezből. A keverő elem és az áramlástörő lemez színtitánból készült.

A *Süddeutsche Armaturenfabrik* (Heidenheim, NSZK) színtitánból kovácsolt szelepeket gyárt NÁ 50 és NNy 64-ig. Ugyanez a gyár tantál- és cirkonszerelvényeket is készít.

A *Fansteel-Hoboken* (Antwerpen, Belgium) számos ritkafém-gyártmányt állított ki. A legimpozánsabb egy 12 m magas, 700 mm átmérőjű és 20 mm falvastagságú reaktor volt, amelyet 2 mm vastag cirkonlemezzel béleltek. A készülékben egy 13 m^2 felületű ∅ 25×2 mm-es csőből készült csőkígyót is beépítettek. A készülékbe összesen 750 kg cirkon volt beépítve, ebből 30 m^2 lemez, 200 fm cső és 10 fm hegesztési varrat alakjában.

Meg kell említeni a kiállításon látott hegesztéstechnikát. Az ismertebb hegesztő berendezés gyárak *(Linde AG; A. Messer GmbH; Knapsack-Griesheim AG* stb.) túl sok újdonságot nem mutattak be, annál feltűnőbb volt azonban a berendezésekkel készített varratok kiváló minősége, ill. kivitele. Ezek lépten-nyomon előbukkantak. A Klöckner-gyár pl. egy kb. 150 mm falvastagságú atomreaktor testet állított ki *metszetben.* A metszeteken a hegesztési varratok helye és alakja csak festéssel volt feltüntethető, mert egyébként a varrat és az alapanyag homogenitása, szemcsézete olyan tökéletes volt, hogy a polírozott metszet felületén csak alig eltérő fénytörést mutattak.

Ugyancsak meg kell említeni, hogy minden acélmű kihangsúlyozta mind a hegesztés utáni feszültségmentesítő, mind a nemesítő hőkezelés fontosságát, mert enélkül az új, nagyszilárdságú ötvözetlen és ötvözött acélanyagok felhasználása lehetetlen. A *Klöckner*-gyárban a nagyszilárdságú ötvözött acélok hőkezelését, nemesítését elemekből összerakott, változtatható átmérőjű és mélységű gázfűtésű vertikális kemencében végzik. A maximális hőkezelhető méret ∅ 6×10 m.

A *nemfémes szerkezeti anyagokból* kiállított hatalmas választék részletes ismertetése már túlmenne egy folyóirat cikk keretein, azért e téren is csak néhány — főként gépész szemmel — újdonság számba menő gyártmányt ismertetünk.

A *Schott & Gen.* (Mainz, NSZK) üveg-gyártmányai bár már a *C. Schott Jena* (Jena, NDK) kiállításairól ismertek, mégis minden alkalommal külön élményt jelent az üzemi méretű üvegberendezések látványa, különösképpen azok, amelyekben mozgó alkatrész van (szivattyúk, keverő stb.).

A *Corning Glass International SA European Branch* (Zürich, Svájc) „Chemcor" néven olyan üvegfajtát állított ki, amely a hajlításnak igen jól ellenáll. A „Corgard" márkájú üvegcső gyártmányuk 10,5 kp/mm^2 nyomószilárdságú. Az ebből készült csővezetékhez különleges rugalmas csőkötést is készít, amellyel szivárgásmentesen méterenként 5 cm-es elhajlás is megengedhető.

A *Deutsche Ton-* und *Steinzeugwerke AG* (Kassel-Bettenhausen, NSZK), ill. a *Deutsche Steinzeug- und Kunststoffwarenfabrik* (Mannheim, NSZK) kiállításán megjelentek a már régen nélkülözött nagyméretű kerámia-lapok 1000×1000×8 mm méretben.

Az impregnált szén- és grafitféleségek vonalán néhány méreteiben ill. kivitelében újszerű berendezéssel jelentkezett a *Sigri-Kohlenfabrikate GmbH.* (Meitingen-Augsburg, NSZK), mint a Hoechst-cég árnyékában újjáéledt Siemens-Plania Fabrik utóda (Durabon, ill. Diabon gyártmányok).

Ugyancsak messzire vezetne azoknak a műanyag gyártmányoknak részletes ismertetése, amelyekkel a *Hoechst, Hüls, BASF, BAYER* stb. gyárak jelentkeztek. Általánosságban elmondhatjuk, hogy vegyipari gépészeti területen az üvegszállal erősített poliészterből készült, ill. ezzel merevített egyéb műanyag berendezések (tartályok, tornyok stb.) szerepeltek a legnagyobb mennyiségben.

Az egyéb műanyag gyártmányok közül meg kell említeni a *Farbwerke Hoechst AG.* (Frankfurt/Main, NSZK) rezgéscsillapító lakkbevonatát. A lakkbevonat felszórással, ecsettel vagy késmasszaként hordható fel acél, ill. fémlemezek egyik vagy mindkét felületére, vagy két lemez közé. A lakk szilárd vinilacetát kopolimer, felülete csontkeményre szárad, belseje azonban zselészerű marad. Az így kezelt lemezek — különösen a szendvics kivitelű — „megkongatva" a rétegelt furnírleme-

zéhez hasonló tompa hangot adnak a fémes csengés helyett. Rezgéscsillapító hatást szemléltessék a következő számadatok: a felfüggesztett, csillapítatlan rezgésű (100—1000 Hz között) acéllemez rezgési veszteségtényezője kb. 0,0001, a rezgéscsillapító lakkal bevont (a lakkréteg a lemezvastagság 20%-a, csak az egyik oldalra felhordva > 0,05, szendvics rendszer esetében pedig > 0,1). Igen elterjedten alkalmazzák ezt a rezgéscsillapítást járművű karosszériáknál, üzemi fémajtóknál, szellőző és klímaberendezések csővezetékeinél.

A *Bayer AG.* (Leverkusen, NSZK) többek között a következő gyártmányait mutatta be. A *Cellidor* (cellulóz-aceto-butirát) fő alkalmazási területe a kivilágítható reklám és útjelző táblák gyártása. A *Novodur* (akrilnitril-butadién-sztirol kopolimer) galvanizálható műanyag. Szebben krómozható, mint a fémek és tisztán ránézéssel meg sem lehet különböztetni egy gondosan polírozott és krómozott fémalkatrésztől. A *Durethan BK* (poliamid-6) igen sokoldalúan felhasználható műanyag. Felhasználható fröccsöntött vagy extrudált, üvegszállal erősített kivitelben sajtolt termékek készítésére. Ideális szerkezeti anyag száraz vagy kenhető csapágyak perselyeként, zajtalan fogaskerekek anyagaként, valamint formatartó gépalkatrészek gyártásához. A *Makrolon* (polikarbonát) üvegszállal erősítve vagy anélkül fröccsöntött, ill. extrudált alkatrészek gyártására alkalmas. Fő felhasználási területe az elektrotechnika.

A műanyagok mellett igen nagy területen jelentkeztek a korrózióálló műanyag bevonatok és lakkok. Újdonságként hatott az a tény, hogy ma már *Teflon* felszórt réteg készítése fémre, betonra nem okoz nehézséget. A *Säkaphen*-féleségek sorozata újabb taggal bővült, a jó hővezető és korrózióálló bevonattal. Ezzel a lakkbevonattal ellátott hőcserélőkhöz felhasználható bordáscsöveket mutatott be az előállítójuk, a *Säureschutz Rheinruhr GmbH.*

Szerelvények*

Újdonságként a már ismert szerkezetek igen változatos szerkezeti anyaga hatott: szelepek, csapok, tolózárak a legkülönbözőbb saválló ötvözetekből, ritkafémekből, műanyagokból, kerámia anyagokból, továbbá fémes anyagokból műanyag (főleg *Teflon)* béléssel.

Feltűnő volt, hogy a nálunk csaknem ismeretlen, de külföldön már általánosan használt *gömbcsapok* sokfélesége mind a névleges átmérők (∅ 4— ∅ 350 mm), mind a nyomásfokozatok (16—160 att), mind a szerkezeti anyaguk tekintetében. A sok változatban történt elterjedésüket nyilván a tömítő anyagok fejlettsége tette lehetővé. Tudvalevőleg a golyóscsapok tömítésére — egy viszonylag igénytelen tömszelencén kívül — csupán két, az átáramlás irányára merőleges síkban a golyó részre felfekvő műanyag gyűrű szolgál. Az egyes konstrukciók legnagyobb részben e tömítő gyűrűk kialakításában, a felülethez szorítás módjában különböznek egymástól.

Hasonló bőségben jelentek meg a *membránszelepek* is, amelyek sokoldalú felhasználhatósága viszont a műgumi membránok tökéletességéből fakad. Az egyes konstrukciók a membrán lenyomásakor keletkezett zárófelület alakjában különböznek (lapos tömlő sík zárófelülettel, félgömb, kúp stb.).

Újdonságként jelent meg a *Jörg Lunau & Co. KG.* (Hamburg, NSZK) cég a csővezetékbe építhető „KARLBOM" nevű folyadéklökés csillapító szerelvényével.

A szerelvény működését tekintve a dugattyús szivattyúk nyomólégüstjéhez hasonló (használható erre a célra is !), de a kiegyenlítő teret egy gumi membrán osztja ketté. A kiegyenlítő tér gömb alakú, két félből összeépítve, űrtartalma 4—220 liter. 10-től 100 att közötti nyomásfokozatokra készítik. A gumimembrán félgömb alakú és a két fél rész közé befogva, terheletlen állapotban az alsó félgömbhöz simul. A folyadéklökés hatására a felsőrész felé nyomódva légpárnát képez, amelyet egyben gáztömören elválaszt a betóduló folyadéktól.

Meg kell még említeni, hogy csaknem minden szerelvény megjelent automatikus működtetéssel is. A különféle motoros, hidraulikus, pneumatikus, elektromágneses nyitó, záró, szabályozó szerkezetek csaknem olyan választékban jelentek meg, mint maguk a szerelvények.

Végeredményben a látottakat abban lehet összegezni, hogy — mint az egyéb berendezéseknél, itt is — a változatosságot, az újdonságot az új szerkezeti anyagok, főleg a műanyagok és kombinációk sokfélesége képviselte.

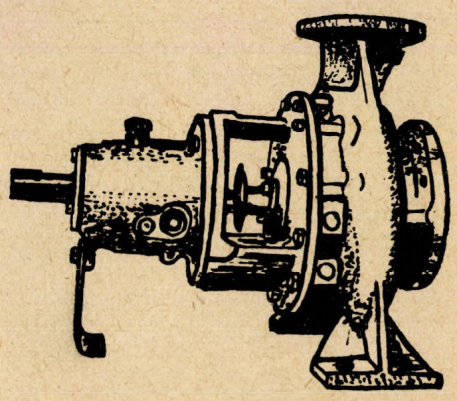
Szivattyúk és kompresszorok*

A folyadékok és gázok szállításának fontosságát az jellemezte, hogy az 1967. évi ACHEMA-n 16 000 m² területen mutatták be a szivattyúkat és kompresszorokat.

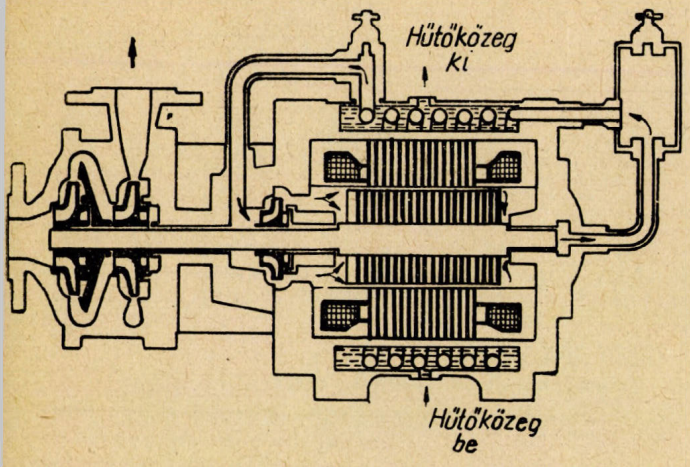
A centrifugál-szivattyúk nagy száma a tervezők és üzemeltetők részéről egyaránt szabványosítási igényeket támasztott a meghatározott szállítóteljesítményű és emelőmagasságú szivattyúk azonos csatlakozó méretei tekintetében. Ezeknek az igényeknek a kielégítésére adták ki — a vízszivattyúkhoz hasonlóan — a DIN 24256 szabványt, amely 4 különböző csapágytartó konstrukcióval 250 m³/h szállítóteljesítmény és 125 m emelőmagasságig 31 lépcsőben rögzíti az egyfokozatú vegyipari szivattyúk főméreteit.

* *Szántay Balázs,* Vegyiműveket Tervező Vállalat

* *Osvay Lajos,* Borsodi Vegyi Kombinát



1. ábra. Process-szivattyú



2. ábra. Nagy hőmérsékletű folyadék szállítására alkalmas hermetikus szivattyú metszete (Hermeticpumpen GmbH, Hamburg, NSZK)

A szabványosított szivattyúk a vegyipar sajátos igényeinek megfelelően úgynevezett „process" kivitelűek. Ennek a kivitelnek legfontosabb jellemzője, hogy a szivattyút nem a csapágybaknál, hanem a csigaháznál erősítik az alaplemezhez, és a szivattyú nyomócsonkja a csigaházhoz nem tangenciálisan, hanem annak középvonalában csatlakozik. Ez az elrendezés szilárdságilag tisztább konstrukciót alkot. Jellemzője továbbá ennek a szivattyú-típusnak, hogy forgórésze a csapágyházzal együtt a csigaházhoz csatlakozó perem oldásával a motor és csővezetékek megbontása nélkül szerelhető. Az 1. ábrán egy ilyen „process" szivattyú elvi elrendezését mutatjuk be.

Az azonos technológiai jellemzőjű szivattyúk méreteinek szabványosításán túlmenően az egyes cégek a nagy sorozat gyártás előnyeinek kihasználására gyártmányaikon belül az építőszekrény elvet alkalmazzák. Ez azt jelenti, hogy különböző célokra szolgáló szivattyúk azonos alkatrészek kombinációjából állíthatók össze. Jellemzőként említhető, hogy a *Klein, Schanzlin u. Becker AG., Werk AM AG* (Nürnbeg, NSZK) cég 39 szivattyútípushoz csak 4-féle tömszelence-kivitelt és 8-féle tengelyt, illetve csapágyazást használ.

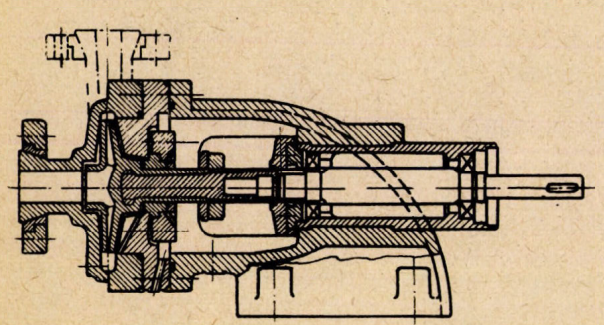
A vegyiparon belül gyakran szükséges a szivattyúk lehető legtömörebb kivitele. Ezt a tömörséget az úgynevezett hermetikus szivattyúk kialakítása tette lehetővé. A hermetikus szivattyúk gyártása ma már nem számítható újdonságnak, de feltétlenül annak tekinthető továbbfejlesztésük olyan irányban, hogy pl. a motoron keresztül haladó folyadékáram hűtésével 450°C-ig (2. ábra) és a hermetikus köpeny speciális kivitelével 350 kp/cm² üzemnyomásig alkalmazható típusokkal találkoztunk.

A legkedvezőbb áramlási viszonyokat eredményező öntvény-kivitel alkalmazhatóságának biztosítása nemcsak krómnikkel acélöntvények, hanem öntött titánötvözetek megjelenését is eredményezte a szivattyú-építésben.

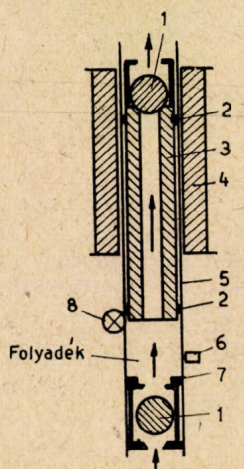
Az igen drága szerkezeti anyagok mennyiségének csökkentésére irányuló törekvésre és ezáltal a szivattyúk árának a versenyképesség miatti leszállíthatóságára jellemző a *Sundstrand-Denver Industrial Products Group* (Denver, USA) titánból és tantálból készült szivattyúinak konstrukciója. Ezek a szivattyúk 23 400 l/min fordulatszám mellett igen kis méretekkel meglepően nagy teljesítmények elérésére képesek (80 m³/h, 150 ata).

A nem fémes szerkezeti anyagok alkalmazása is egyre nagyobb tért hódít. A kisebb szivattyúk teljes egészében kemény PVC-ből vagy polietilénből készülnek — általában nyitott járókerekekkel —, míg a nagyobb gépeknél fémpáncélzatot is alkalmaznak. Nagyobb hőfok esetében nagyobb méretű szivattyúknál is teljesen műanyag kivitelt tesz lehetővé az *N. V. Koninklijke Nederlandsche Machinefabriek v/h E. H. Begemann* (Helmond, Hollandia) szivattyú konstrukciója alapján az üvegszállal erősített epoxigyanta alkalmazása (3. ábra).

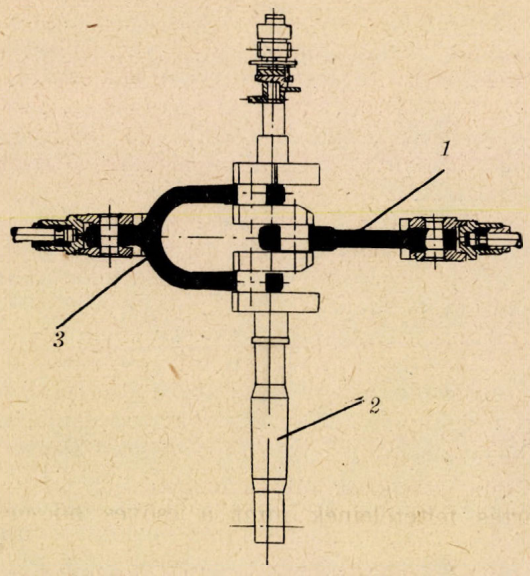
A centrifugál-szivattyúk tömítőelemeként egyre gyakrabbak a csúszógyűrűs tömszelencék, E tömszelencéket speciális cégek szabványosított beépítési méretekkel állítják elő. Említésre méltó, mint újdonság ezen a téren a *Flexibox GmbH.* (Frankfurt/Main, NSZK) gőzfűtésű, magas hőmérséklet-tartományban (450°C-ig) is alkalmazható, illetve teljesen műanyag kivitelű konstrukciója. Érdekes a gőzfűtésű tömszelencék létjogosultságát megalapozó az a kutatási eredmény, mely szerint a szénhidrogének egyrésze gőzfázisban a csúszófelületek károsodása nélkül kitűnően tömíthető.



3. ábra. Műanyag szivattyú (epoxigyanta) (N. V. Koninklijke Nederlandsche Maschinenfabriek v/h E. H. Begemann, Helmond, Hollandia)



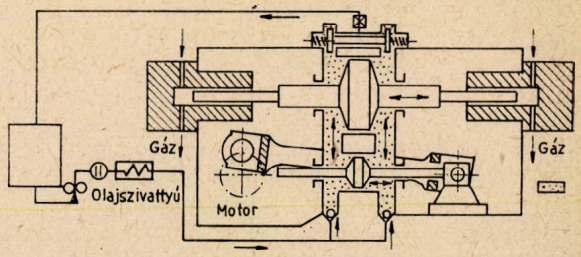
4. ábra. Tömszelence nélküli dugattyús szivattyú (Technique Service Les Pennes, Mirabeau)
1 szelepgolyó; 2 dugattyúgyűrű; 3 dugattyú; 4 elektromágnes; 5 üvegcső; 6 oldógyűrű; 7 ütköző; 8 dugattyúállás mutató



5. ábra. Villás kompresszorhajtórúd (Ehrhardt Sehmer Maschinenfabrik AG, Saarbrücken, NSZK)
1 hagyományos hajtórúd; 2 villás hajtórúd; 3 főtengely

Különlegesen korrozív közeg szállítására alkalmas az elektromágneses elven működő dugattyús szivattyú. A gép (4. ábra) működésének elve a következő:

A csővezeték egy szakaszaként beépíthető üvegcsőben mozog a dugattyú, amelynek emelését a csővezetéket körülvevő elektromágnes húzóereje végzi. A mágnes kikapcsolása után a dugattyú saját súlyánál fogva süllyed le. A folyadék áramlásának egyirányúságát golyós automata szelepek biztosítják. E konstrukciót nemcsak szivattyúként, hanem gázok szállítására kisebb konstrukciós módosításokkal dugattyús kompresszorként is alkalmazzák.

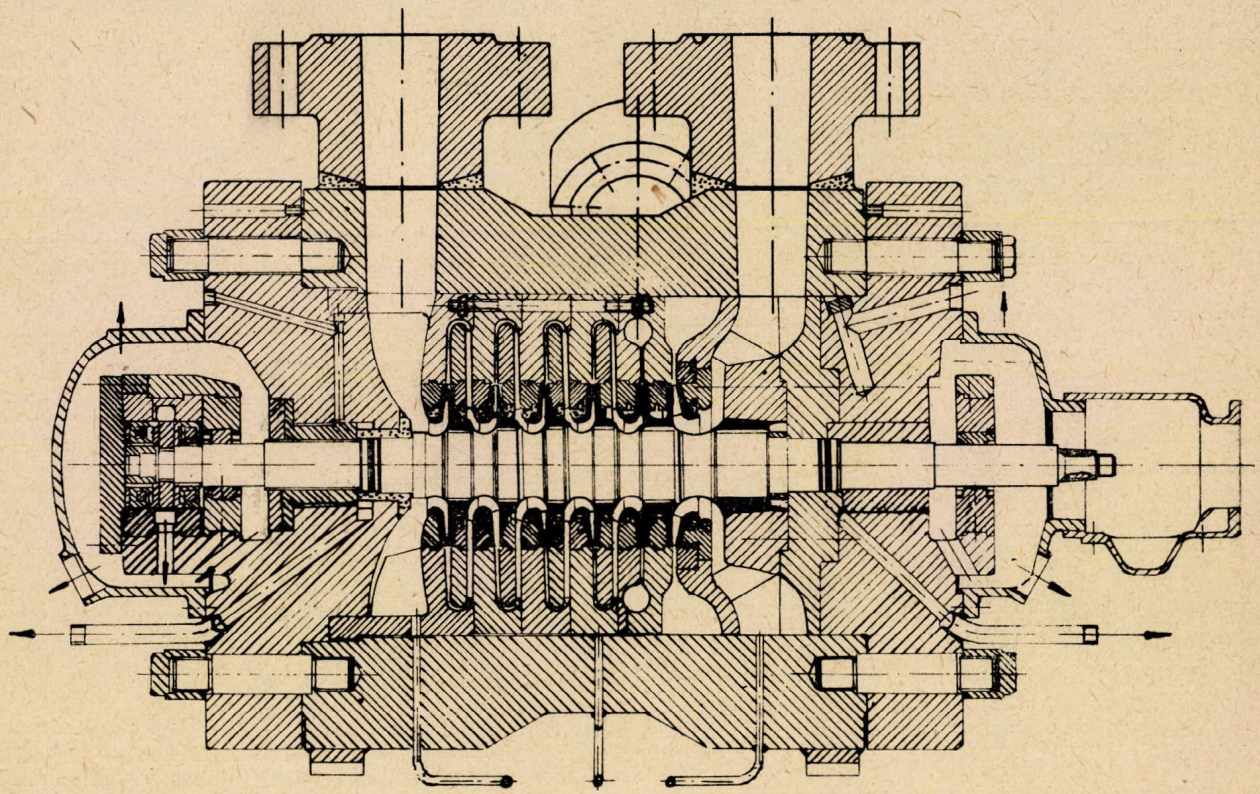


6. ábra. Hidraulikus meghajtású kompresszor elvi elrendezése (Maschinenfabrik Burckhardt AG, Basel, Svájc)

A korszerű nagynyomású vegyipari eljárások gyors térhódítása a dugattyús kompresszorok nagyarányú fejlesztését eredményezte. A fekvő elrendezésű lassújáratú gépek helyett szinte kizárólagossá vált a gyorsjáratú többforgattyús gépek építése. A gyártó cégek igyekeznek a tömegerők minél tökéletesebb kiegyensúlyozására a fordulatszámok növelésére, ami a gépméretek és ezáltal a beruházási költségek csökkentését eredményezi.

A többforgattyús gépek előnyeinek kihasználását jellemzi a „multi service" elv, mely különböző rendeltetésű kompresszorok egy többforgattyús gépbe történő összevonását jelenti. Pl. a *Borsig Aktiengesellschaft* (Nyugat-Berlin) egy gépegységen belül oldotta meg egy ammóniagyár teljes kiszolgálását, ami levegő, ammónia és szintézisgáz kompresszióját jelenti.

A tömegerők és nyomatékok szinte tökéletes kiegyenlítését oldotta meg az *Ehrhardt & Sehmer Maschinenfabrik AG.* (Saarbrücken, NSZK) cég villás hajtórúdkiképzéssel (5. ábra). E kiképzés szerint az egymással szemben mozgó dugattyúkat háromforgattyús tengely mozgatja, egy hagyomá-



7. ábra. Nagy nyomású centrifugál-kompresszor metszete (Nouvo Pignone Industrie Meccaninche e Fonderia S. p. A., Florence, Olaszország)

nyos, és egy ezt villásan kétoldalról körülfogó hajtórúd segítségével.

A polietilén nagynyomású előállítási technológiája az ipari méretű kompresszorok végnyomását 3000 att-ig emelte. E speciális nagynyomású gépegységek általában 250—300 att nyomásról két lépcsőben sűrítenek. Igen érdekes konstrukció e téren a *Maschinenfabrik Burckhardt A. G.* (Basel, Svájc) hidraulikus meghajtású kompresszora (6. ábra). A konstruktőrök itt a fekvő hengerek forgattyús-tengely fölé történő elhelyezésével igen kompakt kivitelt értek el. A hidraulikus erőátvitel lehetővé teszi a viszonylag magas motor fordulatszámot. A közvetítő folyadék nyomásának határolása folyadékütések vagy egyéb rendellenességek káros következményeinek elkerülését és a folyadék töltés változtathatósága a gép fokozatmentes szabályozhatóságát biztosítja.

Az olajmentes gázszállítás problémáját végleg megoldottnak tekinthetjük a hosszú ideig üzembiztosan dolgozó impregnált műszén vagy töltő anyagokkal (üvegszál, grafit, molibdén-diszulfid) kezelt poli[tetrafluor]-etilén dugattyúgyűrűk és tömítőelemek alkalmazásával. Ezeket a tömítőelemeket általában a csúszógyűrűs szivattyúk tömszelencéit gyártó cégek állítják elő. A műanyag dugattyúgyűrűk rugalmasságát a belső oldalukon alkalmazott acélrugók biztosítják. A szárazonfutó gépek általában álló elrendezésűek és gondosan vezetett dugattyúkkal rendelkeznek a gyűrűkre ható erők szimmetriájának biztosítása érdekében.

A centrifugál kompresszorok fejlesztési iránya a magasabb nyomástartományok elérése és ezáltal a forgógépek előnyeinek e területre történő kiterjesztése. Legjobb példa erre a *Nouvo-Pignone* cég turbókompresszor családja, amely 30-tól 350 att nyomásig történő kompressziót tesz lehetővé. E gépek az ammóniatermelést lényegesen olcsóbbá teszik, alacsonyabb beruházási, karbantartási és üzemeltetési költségük következtében. A 7. ábrán e gépcsalád 350 att-s tagját mutatjuk be. E kompresszorba egyébként beépítették a szintéziskör gázát cirkuláltató lapátsort is. A gépek teljesítménye frissgáz oldalon 880—900 m^3/h cirkulációs gáz oldalon 3200 m^3/h. Az egyes gépek kompresszió viszonya 1,5 fordulatszámuk 14 000/min.

Hőcserélők*

Általános helyzetkép

A kiállításon bemutatott hőcserélők alapján leszűrt tapasztalat szerint a fejlődési irány a következő:

a) *Csöves hőcserélőknél* fokozott mértékben alkalmaznak különleges szerkezeti anyagokat, elsősorban titánt, tantált és cirkont, szélesebb körben alkalmazzák a védő bevonatokat pl. Säkaphent.

A gáz—folyadék hőcserélőknél a csöveken gáz oldalon, gáz—gáz hőcserélőknél mindkét oldalon az ún. növelt felületeket alkalmazzák mégpedig: hosszbordát, keresztbordát, méhsejtszerű hossz- és keresztborda kombinációt.

b) *Lemezes hőcserélők* sokkal szélesebb körben terjedtek el. Több gyártó cég állította ki némi módosítással az ez ideig a *Rosenblads*, *Alfa-Laval*, majd *APV* cég által gyártott lemezes hőcserélőket. Az újabb kivitelű hőcserélőkkel jobb hőátadást és kisebb hidraulikai ellenállást kívánnak biztosítani, de nem utolsósorban a változatok oka a szabadalmak megkerülése.

c) A különleges hőcserélők közé sorolhatjuk a *spirál* és a *lamellás* hőcserélőket. Spirál hőcserélőket a már ismert megoldásban láthattunk. A lamellás hőcserélők sokkal szélesebb körű elterjedése várható a jövőben.

Olyan közegeknél, ahol nem kell nagymértékű lerakódási veszéllyel számolni, mindenütt előnyösen alkalmazhatók. Lényegesen kisebb a helyszükségletük és sokkal jobban megfelelnek a sorozatgyártás feltételeinek mint a csöves hőcserélők. Kedvezőbb hőátadás érhető el alkalmazásukkal. Hátrányuk, hogy gyártásuk csak megfelelő felszerszámozással biztosítható.

Érdemes megjegyezni, hogy az *Uddeholm* svéd cég saválló acél anyagból szállít hőcserélő elemként kettősfalú lemez szalagot.

d) A *léghűtők* elterjedése általános jelenség, nyilvánvalóan a jelentkező vízhiány miatt és azért is, mert a környezeti hőmérséklet függvényében 35—45 °C-nál nem alacsonyabb hűtési igény esetén gazdaságosabb az üzemeltetésük mint a vízhűtőké.

Míg az előző vásárokon és kiállításokon néhány cég, a *GEA*, *SERCK* és *BORSIG* cég állította ki léghűtőit, az ez évi ACHEMA kiállításon számos új cég jelent meg bordáscsövű léghűtőivel. A kiállításon bemutatott léghűtők között eltérés azért mutatkozik, mert olcsóbb gyártási megoldásokat keresnek és üzleti okokból kiindulva módosított kivitelekkel kívánják gyártmányaikat propagálni.

Üzemeltetés (hőátadás) szempontjából a legjobb az „Integron" mángorolt cső, gyártási költség szempontjából pedig a különféle eljárással tekercselt keresztbordás cső.

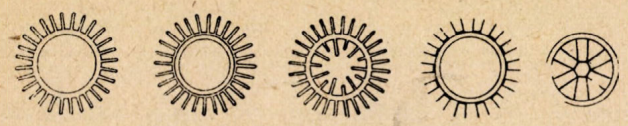
A látott keresztbordák négy kiviteli főcsoportba oszthatók: mángorolt, tekercselt, tekercselt és hegesztett, tekercselt és sajtolt.

A léghűtő bordás csöveit védik szennyezett levegőjű közegben Säkaphen bevonattal (kb. 20% hőátadási tényező romlás). Készülnek még különleges szerkezeti anyagból, éspedig titánból, külső és belső zománcozott kivitelben és grafitból.

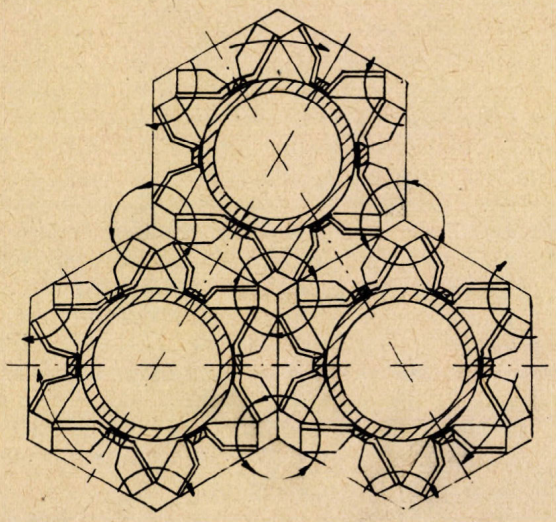
Csöves hőcserélők

Szerkezeti kiképzésben lényegesen újat a kiállítás nem mutatott, eltekintve a növelt felületű csövektől. A *Bertrams* cég által bemutatott hőcserélők kitűntek a kiváló minőségű csőkötegfalba hegesztett csövekkel, a különleges anyagú tantál, titán, cirkon hajtűcsöves hőcserélőkkel és a különleges kétszeres csőátmérőjű körmentén spirálisan megcsavart saválló vagy rézcsövű hőcserélőkkel. Előnyük a kis helyfoglalás, de tisztítási nehézség miatt csak nem szennyező gáz, ill. levegő melegítésére alkalmasak csőoldalon 30 att nyomáson és

* *Barátossy Jenő*, Vegyiműveket Tervező Vállalat



8. ábra. Brown hosszbordás hőcserélő cső
(1 m bordás cső külső felülete egyenlő 8 m sima cső felületével)

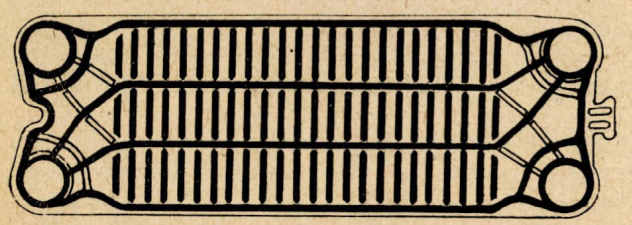


9. ábra. Böhling Turbocal-cső (külső ∅ = 42 mm)

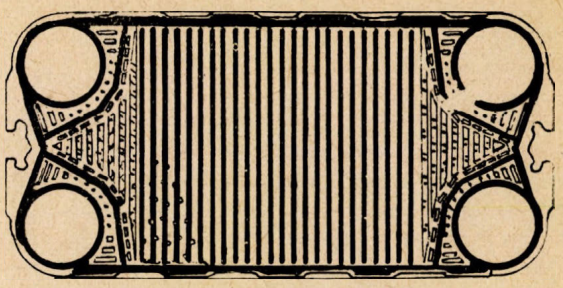
375 °C hőmérsékletig. A *Brown Fintube Ltd-BIRWELCO Ltd* (Birmingham, Anglia) kiállította a növelt külső felületű hosszbordás csövekkel készített hőcserélőit, amelyeknél a gázoldalon a hőleadás kb. 6—8-szorosa a normál csövekkel készült hőcserélőhöz viszonyítva. A hőcserélők elsősorban kettőscsöves kivitelben készülnek. Alkalmazzák a hosszbordás csöveket: tárolótartályok, tartálykocsik, kimelegítőként kiképzett egységként is. Ugyancsak növelt csövekkel készítenek hajtűcsöves és kompenzátoros, valamint tömszelencés kivitelű hőcserélőket (8. ábra).

A *Böhling Apparatebau GmbH.* (Hamburg, NSZK) számos hőcserélő készüléket mutatott be, duplikátorok belső fűtésére és hűtésére mintaszerű kivitelben készült spirál fűtő betéteket. Növelt hőátadó felületű csöveket úgynevezett „Turbocal" kivitelben is bemutattak olaj előmelegítésre és hasonló feladat megoldására.

A csövek ellenálláshegesztésű hossz- és keresztbordás kiképzés kombinációjával nagy hűtőfelületnövelést biztosítanak. A bordák áramlástani szempontból kedvező kivitelük miatt nem túlzott mértékkel növelik a keresztmetszeti ellenállást. A 12 mm belső átmérőjű csövek tisztítását nehézség nélkül lehet biztosítani. A hőcserélők „holt tér" nélküliek és a zsaluszerű bordák nagy áramlási sebességet biztosítanak, ezáltal a szennyeződési veszély csökken. A hőcserélők 50—60 %-kal könnyebbek és 30—50 % kisebb térfoglalásúak, mint a közönséges sima csövű, kettőscsöves hőcserélők (9. ábra).



10. ábra. Ahlborn lemezes hőcserélő elem



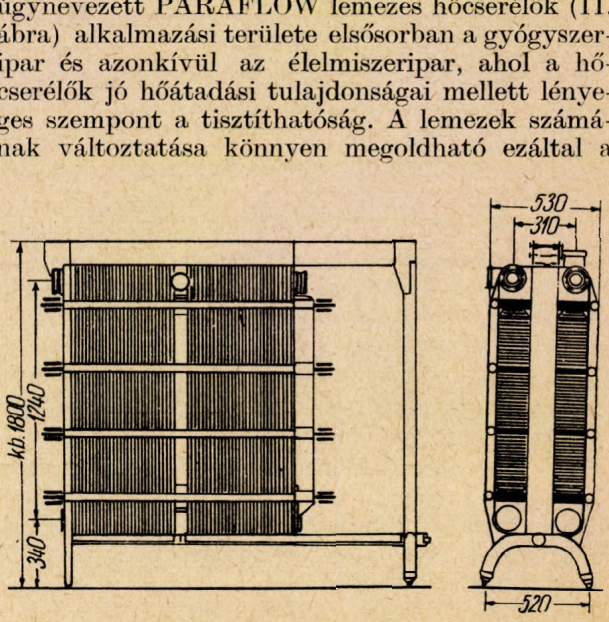
11. ábra. APV lemezes hőcserélő elem

Lemezes hőcserélők

Az *Alfa-Laval* cég által régóta gyártott kis helyigényű könnyen szétszerelhető és tisztítható „Rosenblads" típusú hőcserélők széles választéka volt látható a kiállításon saválló acélból, titánból, tantálból.

Az *Ahlborn A. G.* (Hildesheim, NSZK) féle szabad áramlású lemezes hőcserélő lemezeinek kiképzése olyan, hogy egymás mellett három „csatornában" halad a hűtő, illetve fűtő és a fűtendő, illetve hűtendő közeg (10. ábra). A csatornák a bordás lemezek következtében jó hőátadást biztosítanak és ezáltal lehetővé teszik, hogy kis helyszükségletű hőcserélők vagy bepárlók álljanak rendelkezésre. Például egy lemezpár által biztosított hőátadó felület 0,53 m^3, amelynek súlya 15 kg. A lemezek egymás mellé „fűzésével" képezik ki a hőcserélőt. Széles körben alkalmazzák a készüléket, elsősorban gyógyszeripari és élelmiszeripari területen. Könnyen tisztítható megoldás!

Az *APV Co. Ltd.* (Crawley, Anglia) kiállította a lemezes hőcserélőket. A lemezes hőcserélők általános kivitele saválló acélból készül, kívánságra gyártják titánból, Monel-fémből stb. Alkalmazható 260 °C-ig, viszonylag alacsony nyomásesés mellett átvezethető 550 m^3 folyadék óránként. A maximális üzemi nyomás 21 kp/cm^2. A hőátbocsátási tényező víz/víz esetén 2000—6000 kcal/m^2 h °C. A hőcserélőben kis Reynolds-szám mellett is turbulens áramlás lép fel. Az APV cég által gyártott úgynevezett PARAFLOW lemezes hőcserélők (11. ábra) alkalmazási területe elsősorban a gyógyszeripar és azonkívül az élelmiszeripar, ahol a hőcserélők jó hőátadási tulajdonságai mellett lényeges szempont a tisztíthatóság. A lemezek számának változtatása könnyen megoldható ezáltal a



12. ábra. Összeépített APV lemezes hőcserélő

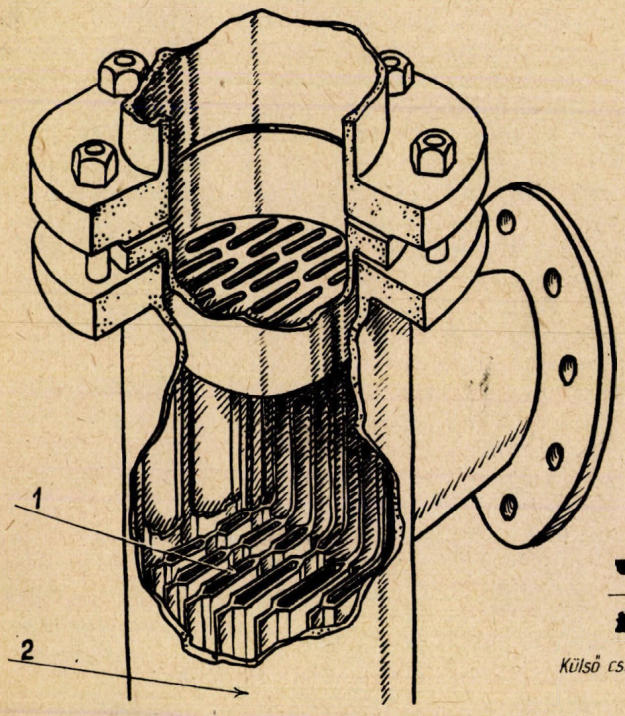
hőátadó felület tetszés szerint határozható meg. Célszerűen alkalmazható olyan helyen, ahol a hűtőben előfordulhat kristályosodás, mert ez esetben a tisztítása gyorsan és egyszerűen megoldható, a lemezek között ui. kristályblokk nem képződik, ezáltal egyszerű melegvizes tisztítás is elegendő. (Pl. nátrium-perborát, titán-dioxid zagy, vagy nátrium-hipoklorit hűtésére alkalmazzák) (12. ábra).

Különleges hőcserélők

Ugyancsak az *APV* Company által bemutatott úgynevezett PLANELLA lamellás hőcserélő előnye a kis helyfoglalás és a kedvező hőátadási, valamint áramlási viszonyok biztosítása. A típushőcserélők hőátadó felülete méterenként az átmérő függvényében 1,6—127 m². A hőcserélő átmérője 100—900 mm. Az átáramló keresztmetszet a lamellák között 21—1950 cm², külső térben 40—2480 cm². A hőcserélők egyjáratúak (13. ábra).

A lamellás hőcserélő méhsejt alak kiképzésére alkalmas sajtolt vékony profillemezekből készül. A közeg áramlását biztosító csatornákat a profillemezek egymással szembehelyezésével és utána hegesztésével képezik ki. A lamella kötegvégét összehegesztéssel „csőkötegfalként" alakítják ki úgy, hogy a lamella csatornák végei nyitva maradnak. A lamellás hőcserélőket saválló acélból és titánból gyártják. Előnyük a jó termodinamikai teljesítmény, kis nyomáscsökkenés mellett. Kis helyszükséglet és súly, a klasszikus hőcserélőkhöz hasonlítva. Könnyű tisztíthatóság. Kis meghibásodási lehetőség. Megfelelő gépgyári felszerszámozás után olcsó gyártás. Elmarad a csőkötegfal és ezáltal a sok forgácsolási munka. A lamellák méhsejt szerkezete nagy merevséget és szilárdságot biztosít, ezáltal nagy nyomás mellett is vékony a lamellák vastagsága.

A *Fritz Voltz Sohn* (NSZK) cég ugyancsak kiállított lamellás hőcserélőket az APV típussal hasonló kiképzésben, de szögletes külső alakban is.



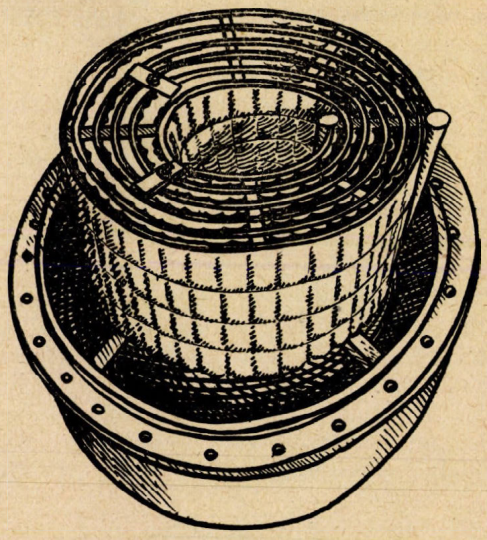
13. ábra. APV lamellás hőcserélő belsőrész
1 hegesztett hőcserélő lamellaköteg; *2* külső köpeny

A szögletes kivitelnek előnye, hogy nagyobb méretű hőcserélők elhelyezése kedvezőbb. A lamella elemekből tetszőleges méretű hőcserélő építhető. A hőcserélők 3—4 att nyomásfokozatra készülnek.

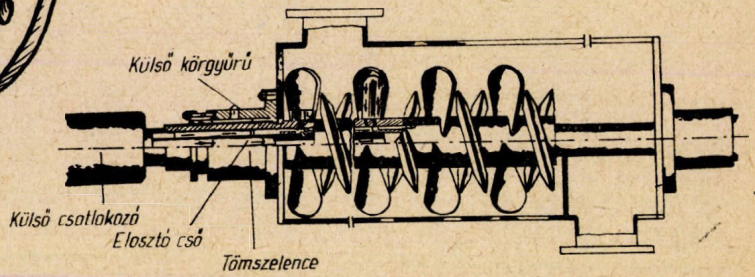
Szerkezeti anyaguk kazánlemez, saválló acél, Hastelloy. A hőcserélő hőátadási tényezője általában 40—100%-kal nagyobb mint a klasszikus csőköteges hőcserélőké. A lamellák lemezvastagsága 3—6 mm. Viszonylag nagy átáramló keresztmetszetet biztosítanak a lapos téglalap alakú csatornák, ezáltal kicsi a nyomásveszteség. Az eddig készített maximális hőátadó felület 700 m² volt. A lamellák sajtolása után összehegesztve nagy merevséget biztosítanak, ezért 40 att nyomás esetén saválló acél hőcserélőnél 6 mm-es falvastagság elegendő. A lamellák a hossz mentén préselt bordákkal merevítettek. A lamellaköteg karimával és különleges tömszelencével kiképezve, különösen nagy hőmérséklet-különbség esetén is biztosítja az alkalmazást, a hőfeszültségek kiküszöbölése miatt.

A svéd *Uddeholms* cég bemutatta választékát a lamellás hőátadó testekből. Új lehetőséget kíván biztosítani a tervezők és a kivitelezők számára a szalag alakban gyártott kettősfalú lamellákkal.

A sajtolással kialakított és hegesztett készülék hőcserélőtest 1, 2, 3 vagy 4 átvezető csatornával készül 95, 180, 260 és 350 mm széles kivitelben. A hőátadó közeget vezető csatorna keresztmetszete 3,6 cm². A hőátadó testből tetszőleges széles és hosszú egységet lehet készíteni összehegesztéssel. A hőátadó testből készíthető üstök oldalfala, spirális hőcserélő, fűthető kád, deflegmátor stb. A hőátadó test saválló acélból készül 1—2,0 mm-es falvastagsággal, 2—8 att üzemi nyomásra. Ötvözetlen acélból nem készül, mert nem tisztítható a lamellák között, így a rozsda vagy egyéb lerakódás nem



14. ábra. Uddeholms hőcserélő testből készült deflegmátor



15. ábra. Csigás hőcserélő

távolítható el. A hőátadó test ellenállása 1,5 m/sec víz áramlási sebesség mellett 0,050 kp/cm² méterenként (14. ábra).

Érdekes, újszerű megoldású két egymás mellett forgó üreges szállító csigából álló hőcserélőt gyárt nagyviszkozitású vagy pasztaszerű anyagokhoz a *B. Thies Spezialmaschinenfabrik* és a *Lurgi Gesellschaft* (NSZK) (15. ábra). A csigás hőcserélő előnyei: folyamatos művelet, igen jó hőátadási tényező, minimális helyszükséglet és a berendezés öntisztító tulajdonsága. Nagy viszkozitási anyagok melegítésére vagy hűtésére kedvezően alkalmazható. A hőátadó közeg az üreges szállítócsigák belsejében van vezetve. Készül 2—13,5 m² csigafelületű kivitelben.

Érdekes megoldású a vákuumbepárlók, szárítók stb. részére szerkesztett forgó nedves keverő kondenzátor.

A berendezés egy különleges kiképzésű folyadékszivattyú segítségével a lapátrendszert körülvevő vezetőgyűrűbe nagy sebességű folyadéksugarakat szivattyúz, amelyek injektorszerűen magukkal ragadják és egyben lehűtik az említett berendezésben levő gőzt. A keverő kondenzátor 10—2500 kg/h teljesítményhatárok között készül és 20°C-os hűtővízhőmérséklet esetén kb. 20 torr vákuum létesítésére képes.

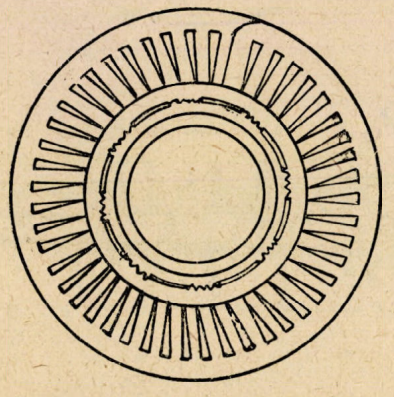
A berendezést a *Kurt Herbert Apparate- und Maschinenbau* (NSZK) gyártja.

Léghűtők

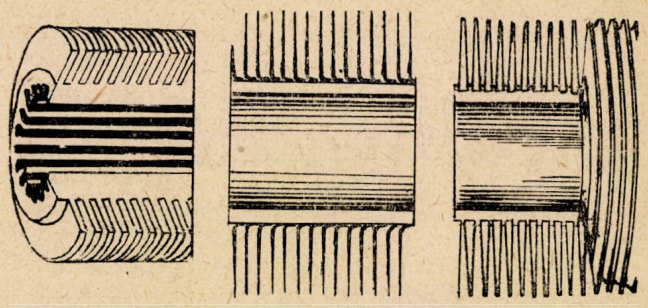
A kiállításon a következő cégek léghűtőit volt alkalmunk megismerni:

Borsig AG. (Berlin, NSZK). A léghűtők keresztbordás csövekkel készülnek. A csövek bordázatát mángorolt alumíniumból vagy sajtolt tárcsákból képezik ki. A léghűtők három elrendezését valósították meg éspedig a vízszintes elrendezésű alsó vagy felső ventillátorú kivitelt, a tető alakú középső ventillátoros kivitelt és a függőleges elrendezésű oldalsó ventillátorú kivitelt. A léghűtő szabályozása állítható szárnylapátos ventillátorral történhet, vagy a hűtő-felület egységeinek átkapcsolásával.

Serck Company (Birmingham, Anglia). A léghűtőkhöz spirál keresztbordás csöveket alkalmaznak tekercselt kivitelben. A bordák keresztmetszete változó. Készülnek sajtolt-bordás kivitelű ellipszis és téglalap alakú csövek úgy, hogy egy bordaegységben három vagy annál több számú cső van elhelyezve. Szennyeződés mentes gázok esetén



16. ábra. Wheelfin bordáscső metszete



17. ábra. Howco G, L típusú külső kereszt- és belső hosszbordás cső

kedvezőbb a kis átmérőjű csövek alkalmazása. A léghűtő elrendezése a Borsig cégnél tapasztaltakkal megegyezik.

A *Wheelfin Ltd.* (Anglia) által bemutatott ún. Wheelfin bordás csövek az „apróborda hatást" kívánják kihasználni és ezért a keresztbordák felületét átvágva kis közbenső bordákat képeznek ki (16. ábra). A bordák alumíniumból készülnek és a csövekre tekercseltek. A mérési eredményeik szerint 10—20%-kal jobb hűtő hatást tudnak biztosítani ugyanazon felület és áramlási sebesség mellett.

Hátránya ennek a léghűtő típusnak a nagymértékű szennyeződési veszély, valamint a vékony lemez bordák, amelyek a legkisebb mechanikai hatás következtében deformálódnak.

GEA (Bochum, NSZK). Az ismert felsajtolt bordás hőcserélőket mutatta be. Az ovális csöveken szögletes sajtolt lemezbordák vannak. Egy-egy bordaegységen 2—3 kisebb átmérőjű cső halad keresztül. Készül ötvözetlen acél bordákkal, acélcső, Hastelloy, saválló acél- és rézcsöves kivitelben. A bordákat védőbevonattal látják el, ha agresszív légtérben állnak (foszfátozva vagy műanyag bevonattal). Normál kivitelben a bordák és csövek horganyozottak. A hőcserélők elrendezése a helyi adottságok szerint általában függőleges vagy tető alakú elrendezés.

Ugyancsak bordás csöveket mutatott be a *TI House* (Birmingham, Anglia) cég. A bordákat a csőhöz automata hegesztőberendezéssel hegesztik. Készül szénacélból, ferrites acélból és ausztenites saválló acélból. A bordák nem profilozottak. A csőátmérő 25,4—76,2 mm, a borda magassága 12—19 mm lehet. Az ún. „HOWCO-L" csövek tekercs profil bordával készülnek. A csövekre a borda „L" alakú talpa fekszik fel. A HOWCO-G kivitelnél a bordák a csőben levő hornyokban futnak és ott zömítéssel biztosítják a fémes kötést (17. ábra).

Korrózióvédelmi okokból készülnek léghűtők kívül belül Säkaphen-bevonattal. A bevonat a léghűtő hőátadási tényezőjét 20—30%-kal rontja, viszont a korrozív légtér és közeg káros hatását megakadályozza, ezért a tervezett hőteljesítményt biztosítja évek múlva is. A bordákat a csőben kiképzett hornyokba tekercselik és ott zömítéssel biztosítják a fémes kötést. A *SÄKA-Rippenrohr GmbH* által gyártott csövek széles választékban készülnek 25—50 mm-es csőátmérővel. A gyengébb hőátadási tényező ellenére elterjedésük valószínű.

Adszorpció*

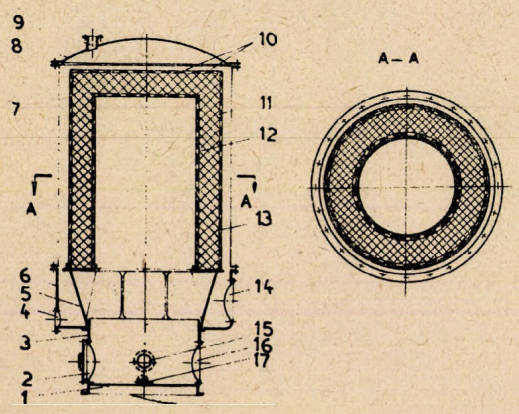
Adszorpciós készülékeket elsősorban a speciális gázszétválasztással és a légtisztítással kapcsolatban lehetett látni az 1967. évi ACHEMA-n. Így klasszikus két testes berendezést mutatott be a *Messer Griesheim* (Frankfurt a. M., NSZK) cég levegő szétbontására, szilikagél töltettel. Fejlesztési munkájukban a fő nehézséget az alacsony (—150 °C) hőmérsékleten való üzemeltetés biztosítása jelentette. *J. F. Mahler* (Esslingen, NSZK) ugyancsak két testes készülékkel oldotta meg a CO_2 elnyeletést tiszta nitrogén előállítására füstgázokból. Az üzemeltetés érdekessége, hogy a regenerálás nem igényel hőt. A telített zeolitot (8~10 Å) 60%-os vákuum deszorbeálja.

Nemcsak egyedi technológiai megoldást, de az adszorpció széles körű alkalmazását és az adszorpciós készülékek korszerűsítését két cég demonstrálta (a *Lurgi Gesellschaft für Wärme und Chemotechnik*, Frankfurt a. M., NSZK, és a *Sutcliffe, Speakman Co.*, Leigh, Lancashire, Anglia). A fejlesztés kettős irányú. A hagyományos, nyugvó adszorbens rétegű készülékek teljesítmény-fokozását egyrészt kis fajlagos készülék keresztmetszet tartása mellett a 18. ábra szerinti kivitellel próbálják fokozni.

A körgyűrű keresztmetszetű és vékony felső záróréteggű adszorbens-tölteten a tisztítandó gáz kívülről befelé halad. Az átmérő 3 m-ig, a készülék magassága 7 m-ig terjed. Az átáramlási felületet kis készülékátmérő mellett sikerült így növelni. A felületnövelés azonban csak elvben nagy, mert gyakorlatilag nehéz biztosítani az azonos rétegellenállást és ezzel az egyenletes felület menti gázeloszlást. Nem egyenletes gázeloszlás pedig idő előtti áttörést eredményez.

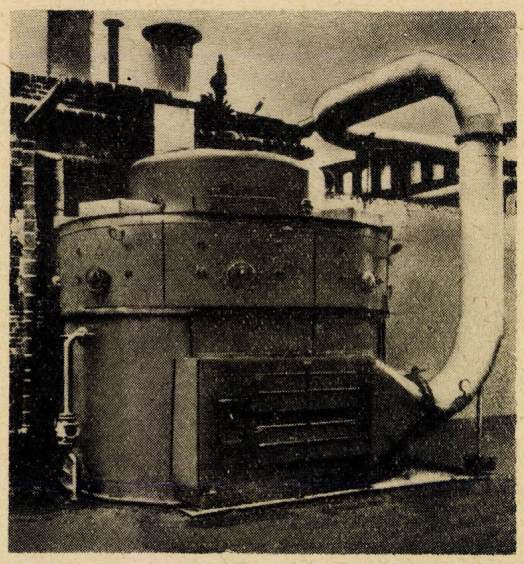
A szakaszos üzemű készülékek üzembiztonságát és gazdaságosságát másrészt automatizálással fokozzák. Így a Lurgi-féle Supersorbon-berendezések elektrohidraulikus és elektro-pneumatikus/hidraulikus automatikával szállíthatók. Ezzel kapcsolatban kifejlesztettek egy Solvomat (Lurgi) elnevezésű folyamatos koncentrációmérő műszert.

* *Németh Jenő*, MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet.



18. ábra. Szakaszos működésű, körgyűrű keresztmetszetű adszorber

1 fenék; *2* kémlelőnyílás; *3* test alsó része; *4* kondenzelvezető csonk; *5* betét tartó; *6—7* a test középső és felső része; *8* tető; *9* biztosítószelep csatlakozó csonk; *10* hálós rács a vízszintes szénréteg részére; *11—12* fémhálók; *13* szénréteg; *14* csatlakozócsonk a gőz—levegő keverék szárító és hűtőlevegő bevezetésére; *15* csatlakozócsonk a vízgőz bevezetésére; *16* csatlakozócsonk a tisztított és elhasznált levegő elvezetésére; *17* csatlakozócsonk a kondenzátum elvezetésére és a víz beadagolására



19. ábra. „Sorbomat", folyamatos üzemű nyugvó rétegű adszorber (Lurgi Gesellschaft, Frankfurt a. M., NSZK)

A műszer működése az éghető komponensek katalizátoron való oxidációján alapszik. Az érzékenységet négyszeres átkapcsolással lehet fokozni.

A fejlesztés másik iránya az adszorpciós készülékek üzemeltetésének folyamatossá tételére vonatkozik.

A vízszintes tengelyű cellás forgó adszorber *(Sutcliffe, Speakman and Co.)* felépítése és működési elve néhány éve ismertnek mondható[1]. A fokozott mértékű gyártás mellett érdekes, hogy a gyártó cég az üzemeltetési és a technológiai igényeket kielégítő különböző aktívszén típus gyártását is elkezdte. Kókuszdióhéjból és különböző szénféleségekből zömmel 7 típust gyártanak 1,2—2,8 mm szemcsemérettel. A különböző kapillár-pórus szerkezetű aktívszenekkel gáztisztítást (oldószervisszanyerést, levegőtisztítást, földgáz és ipari gáztisztítást, egyedi és gázelegy megkötést, cigaretta füstszűrést) és folyadékkezelést (színtelenítést, szagtalanítást, ízbeállítást, szerves oldatok tisztítását, víz- és szennyvíztisztítást, oldószer- és gyógyszertisztítást stb.) vállalnak. Az aktívszén mechanikai szilárdságának és kopásállóságának ellenőrzésére külön mérési módszert rendszeresítettek, amely szitálásból és rázószitába helyezett acélgolyók 5 perces dörzsölő hatásának vizsgálatából áll.

A nagyobb mechanikai szilárdság — aminek a követelménye nemcsak a vízszintes tengelyű forgódobos adszorbernél áll fenn, hanem a fluidizációs készülékeknél is — általában csak az aktívszén aktivitásának csökkenésével fokozható. A gyártás tehát esetenkénti optimum keresésből áll. Az angol cég CS_2 visszanyerésére kialakított egy 850—900 m^2/g belső felületű aktív szenet 9,3 Å közepes pórus sugárral, amelynek az aktivitása (telítődése) eléri a 9%-ot.

A *Lurgi Gesellschaft* — a folyamatos üzem adszorbens körforgatásából adódó aktívszén porlódás, kopás elkerülése céljából — szellemes rend-

[1] *Németh Jenő:* Magy. Kém. Lapja. *21*, 82 (1967).

szert alakított ki (19. ábra). (Sajnos sem a kiállításon, sem az utólag küldött prospektus anyagban nem közöltek keresztmetszetet, vagy hosszmetszetet feltüntető vonalas készülékrajzot. A 19. ábrán látható fénykép azonban következtetni enged a készülék méreteire és elrendezési módszerére vonatkozóan.)

A „Sorbomat" elnevezésű folyamatos üzemű adszorberben az aktív szén ugyanúgy nyugvó rétegben helyezkedik el, mint a szakaszos, több testes adszorbertelepnél. A réteg felett elosztó szerkezet mozog körbe, amely az adszorbeálandó komponenst tartalmazó elegyet, vagy a deszorpcióhoz szükséges vízgőzt az adszorbens rétegbe juttatja. Az adszorbens réteg függőleges válaszfalakkal 8 cellára van osztva. Ha nagy feldolgozandó mennyiségekről van szó, egyidejűleg több cella is telítődésre kapcsolható. Ebben az esetben is az elosztószerkezet negyedóránként elmozdul, miáltal elérhető, hogy az egyes adszorbens rétegek maximálisan telítődjenek. A deszorpció során az elnyelt komponenst az adszorber aljába épített kondenzátor kondenzálja és utóhűti.

Az egyes adszorpciós cellák 3-féle módon kapcsolhatók: a legegyszerűbb megoldás, a kézi kapcsolás. Ezt a módszert elsősorban speciális üzemi viszonyok között javasolják. Abban az esetben, ha a feldolgozandó gázmennyiség és koncentráció az időben keveset változik, egyszerű időkapcsolóval szabályozható az elosztószerkezet mozgatása. Abban az esetben, ha a feldolgozandó gázmennyiség, vagy az elnyelendő komponens koncentrációja az időben erősen változik, akkor célszerű az elosztószerkezet mozgatását közvetlenül folyamatosan működő koncentrációmérő műszerrel vezérelni. Hasonlóképpen végezhető a deszorpció is. Abban az esetben, ha a regenerálás befejeződött — amit külön időórán lehet beállítani pl. — a vízgőz bevezetést meg lehet szüntetni és így kalorikus szempontból az üzemeltetést optimális szinten lehet tartani.

A berendezés elrendezése következtében magán viseli a nyugvó rétegű adszorberek előnyeit, emellett kézi-, vagy egyéb szabályozással folytonos üzemben szabályozható. Mivel az adszorbens nyugvó rétegben helyezkedik el, és még annyira sem mozdul el, mint a vízszintes tengelyű, forgódobos adszorbernél, nincs porlódás, és a rétegmagasság is szinte tetszőlegesen változtatható. Nem lép fel tömítési probléma sem, mivel az elosztószerkezet nem állandóan forog, hanem időszakosan felemelkedik, egy cellával elmozdul és ismét szorosan ráül az adszorber réteg tetejére. Kalorikus szempontból ugyanazok a manipulációk (pl. hőtároló réteg stb.) elvégezhetők, mint a hagyományos nyugvó rétegű berendezéseknél. A berendezés szabályozása aránylag egyszerű. Kis teljesítményeknél (10 000 m³/h alatt) a 19. ábra szerinti készülékelrendezés használható, míg közepes teljesítményeknél (20 000 m³/h-ig) előnyösebb a vízszintes készülék elrendezés.

A készülék működésének hátrányai közül a következőket lehet, mint feltételezetteket megemlíteni. A készülék elrendezés elvéből adódóan az összes gáz-, gőzbevezetés csak felül történhet, ami szerkezeti kialakítás szempontjából jelent bizonyos nehézséget. A készülék teljes keresztmetszetéből csak egy hányad szolgál az adszorpcióra, éppen ezért a megadott teljesítményhatárokat fenntartással kell fogadni. Amennyiben a gázelvezetés a cellák alatt nem szimmetrikus a bevezetéssel, hanem pl. a cellák közepén levő központi csőrendszer oldalfalán helyezkedik el az elvezető szerkezet, akkor az egyes cellák egyenletes telítődése a féloldalas gázáramlás miatt nem látszik biztosítottnak.

Befejezésül megemlíthető, hogy az adszorpciós készülékek gyártásával foglalkozó kisebb vállalatok is [pl. *G. Bischoff KG.* (Essen, NSZK)] rendelkeznek olyan részleggel vagy osztállyal, amelyik a tervezésen túlmenően félüzemi vagy üzemi méretű berendezésekben előkészítő kísérletek végzését vállalja.

Szilárd anyagok keverése, homogenizálása*

A porkeverés területén jelentős fejlődés tapasztalható. A hagyományos keverőkön kívül sok új típust lehetett látni, elsősorban a közepes és nagy sebességű lapátos keverők és a pneumatikus keverők között.

Általában törekvés, hogy lehetőleg minél rövidebb keverési idővel dolgozzanak, még igen nagy keverési arány esetén is. Ezek a keverők általában alkalmasak nehezen keverhető anyagokhoz, valamint kismennyiségű folyadék bekeverésére is.

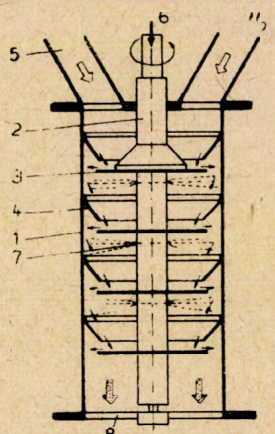
A legegyszerűbb szerkezetű keverőgépeket, a már klasszikusnak mondható keverődobokat több cég is állított ki (kisméretű vagy pedig plexi-modelleket lehetett látni). Mindegyik cég gyártja a kettős kúpos keverőt *(Engelsmann, Hoesch, Netzsch Apex)*. Elterjedt még a ferde hengeres *(Taumelmischer)* és a *V* vagy *Y* keverő. Látható volt a kiállításon az eddig csak az irodalomból ismert *tetraéder* keverő. Gyártja: *R. Engels* (Bochum-Langendreer, NSZK).

Tányéros keverőket két helyen láttunk. Az amerikai „Simpson Mix-Muller" elnevezésű koller-járatos keverőgépet a *Schweisswerk Bülach GmbH.* (Essen, NSZK) mutatta be. Felhasználási területei: szilikátipar, akkumulátormassza előállítás, robbanóanyagipar, papíripar, műanyagipar, élelmiszeripar, erőtakarmánygyártás, festékgyártás.

A *Maschinenfabrik Gustav Eirich* (Hardheim) NSZK) az ismert forgótányéros keverői közül a DZ 29 típusú 3000 literes gépet mutatta be.

A *J. Engelsmann AG.* (Ludwigshafen a. Rhein, NSZK) bemutatta a „Cascamix" elnevezésű tárcsás keverőt, amelyet előnyösen lehet használni porokhoz, száraz szemcsés anyagokhoz kismennyiségű folyadék hozzákeverésére. A készülék vázlatát és működését a 20. ábra mutatja.

* *Fejes Gábor*, Nehézipari Műszaki Egyetem, Miskolc

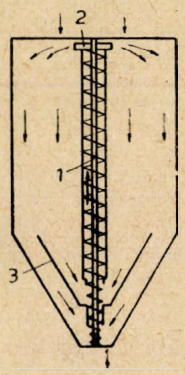


20. ábra. Cascamix tárcsás keverő (J. Engelsmann AG, Ludwigshafen, NSZK)

1 plexi köpeny; *2* csőtengely; *3* szórótárcsák; *4* kúpos terelő betétek; *5* száraz anyag bevezetése; *6* folyadék betáplálása; *7* folyadék porlasztása; *8* keverék eltávozás

A függőleges helyzetű, 272 mm átmérőjű hengeres készülék *1* köpenye plexiből készül. A készülék belsejében a *2* csőtengelyre szerelt *3* szórótárcsák viszonylag nagy fordulatszámmal forognak. A száraz anyagot felül két helyen vezetik be a készülékbe. Az első szórótárcsa szétszórja az anyagot, amely azután fátyolszerűen hullik lefelé a következő szórótárcsához stb. Az anyagáramot a *4* terelő betétek megfelelő irányba terelik. A folyadékot a *2* csőtengelybe vezetik, ahonnan az élessarkú nyílásokon át lép ki elporlasztva a lefelé hulló szilárd anyag tömegébe. A folyadékot nem egy helyen porlasztják be, hanem több fokozatban. Ha egyszeri áthaladásnál nem lehet az egész szükséges mennyiséget bekeverni, a szilárd anyagot visszavezetik a készülékbe. A vegyiparon és a gyógyszeriparon kívül legfontosabb alkalmazási területe pl. az állati takarmány melaszozása (teljesítménye 16 t/h).

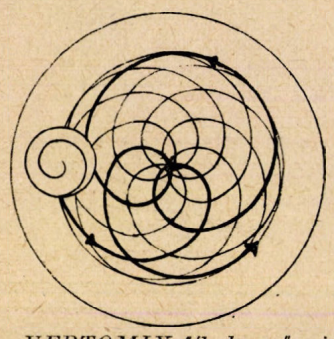
Nagy adagok szakaszos keverésére alkalmas a *Gebr. Lödige GmbH* (Paderborn, NSZK) legújabb „VERTIMIX" elnevezésű függőleges csigás keverője. Ott használható előnyösen, ahol a keverési idő alárendeltebb jelentőségű. 5—100 m^3 hasznos űrtartalom között, 8 nagyságban gyártják. Működését a 21. ábrán látható vázlat mutatja. Az optimális töltés a készülék térfogatának 70—80%-a. A keverési idő 20—90 perc között szokott lenni.



21. ábra. VERTIMIX csigás keverő (Gebr. Lödige GmbH, Paderborn, NSZK)
1 szállítócsiga; *2* elosztószerkezet; *3* kúpos betét

A készülék közepén, vezetőcsőben elhelyezett *1* szállítócsiga felfelé szállítja az anyagot. Fent a *2* elosztószerkezet egyenletesen szétteríti a felszállított mennyiséget. A termék lassan halad lefelé, a csiga szállítóteljesítményétől függően. A készülék alsó részében egy vagy két *3* kúpos betétet helyeznek el. Ezek két vagy (három) részre osztják a lefelé haladó anyagáramot. Az egyes részek egymástól eltérő, különböző sebességgel érik el a szállítócsigát, amely azután ismét felszállítja az anyagot. A keverő fajlagos beépített teljesítmény szükséglete 0,44—0,15 kW/m^3.

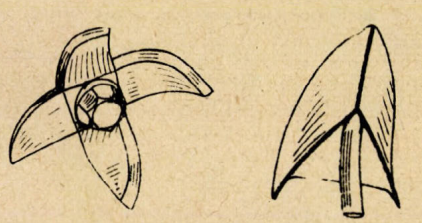
A jól ismert Nauta-keverőn kívül a svájci *Gericke+Co.* (Regensdorf-Zürich) cég mutatta be a „VERTOMIX" elnevezésű kúpos, csigás keverőjét. Jellegzetessége, hogy a csiga nemcsak a kúpos tartály fala mentén, hanem a belsejében is mozog. A 22. ábra mutatja a bolyongó csiga felső végének pályáit. 50 liter és 20 m^3 hasznos űrtartalom között 15 nagyságban gyártják. A töltet a készülék űrtartalmának 16—62%-a. A hasznos térfogatra vonatkoztatott fajlagos beépített motorteljesítmény 31—1,1 kW/m^3. Néhány példa az alkalmazási területekből: brikettmassza, pigmentek, magnéziumpor, katalizátor gyártásnál kalcinált anyag, erőtakarmány, grafit, különféle műanyagok, tejpor keverése.



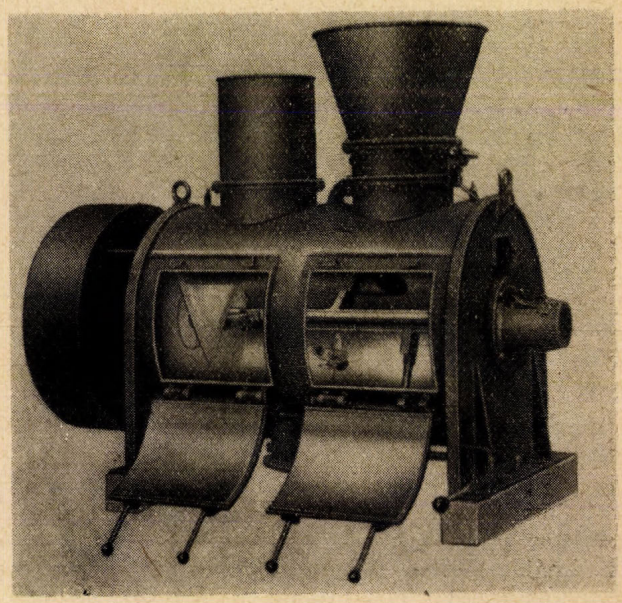
22. ábra. VERTOMIX-féle keverő csigájának pályája (Gericke+Co, Regensdorf—Zürich)

A nehezebb keverési feladatok elvégzésére kiválóan alkalmasak az utóbbi években kifejlesztett *örvénylő keverők*. Közös jellemzőjük a viszonylagosan nagy fordulatszám és a különlegesen kialakított keverőlapátok. A lapátok nemcsak emelik az anyagot, hanem dobják, szórják is.

A *Gebr. Lödige GmbH* (Padernborn) cég vízszintes keverőiben a tengelyre erősített *ekevas alakú* keverő lapátok forognak. A fordulatszám a gépnagyság szerint változik 90—200 min^{-1} között. A 23*a* ábra szemlélteti a különleges kialakítású keverőlapátot a 23*b* ábra elhelyezésüket mutatja be. Ezek a lapátok erőteljes mozgásba hozzák az egész keverendő halmazt és örvénylő szilárd anyag—levegő keveréket hoznak létre. Mivel a szemcsék pá-



a)



b)

23. ábra. a) *A Lödige-féle keverőlapátok*
Ekevas alakú keverőlapát (bal oldalt), négylapátos késes keverő (jobb oldalt). (Gebr. Lödige GmbH, Paderborn, NSZK)
b) *A Lödige-féle keverőlapátok elhelyezkedése (FKM 600 D/2Z típus)*

lyái keresztezik egymást, a szemcsék ütköznek egymással, visszaverődnek a falról és a keverő lapátokról. A Lödige-féle keverők szakaszos üzemben kb. 60%-os, folytonos üzemben kb. 50%-os töltéssel dolgoznak. A cég adatai szerint rövid, néhány perces keverési idővel igen jó minőségű keveréket tudnak előállítani, még 1:100 000 arányú keverésnél is. A hasznos térfogatra vonatkoztatott fajlagos beépített motorteljesítmény 7—29 kW/m³.

Ha a keverendő anyagban nagyobb, keményebb rögök vannak, vagy azok keverés közben képződhetnek (pl. folyadék hozzáadásakor), akkor a keverő tartály aljára négylapátos keverőt helyeznek el a (23*a* ábra) jobb oldala. A percenkénti fordulatszáma kb. 3600, motorjának, teljesítménye 5 LE. A keverőlapátok éles éllel vannak ellátva, hogy az összeállt csomókat, rögöket felnyissák és a nehezen mozdítható, tapadó anyagokat felemeljék az ekevas alakú keverő lapátok hatáskörébe. Ezzel a módszerrel nehéz keverési feladatok is megoldhatók, ha pl. folyadék, paszta vagy zsír adalék bekeverése szükséges a száraz porhoz.

Ha a keverendő anyag olyan tulajdonságú, hogy erősebb nyíróhatás szükséges, a keverő lapátok közé szegmens alakú lemezeket építenek be. Ezek az ún. dörzslemezek lyukasztott lemezből készülnek és a keverő tartály kerületének csak egy részén helyezkednek el. Ezáltal az erőteljes örvénylés létrejöttét nem akadályozzák meg.

Néhány példa a Lödige-féle keverők alkalmazási területeiből: szemcsézett, könnyen oldódó foszfátműtrágya előállítása, a gyógyszeriparban alapanyagok szárazkeverése, folyadékkal történő nedvesítés és granulálás, hintőpor előállítása kis mennyiségű zsiradék hozzáadásával; mosószerek gyártása; pigmentek keverése; tűzoltópor előállítása; kémiai reakciók lefolytatása zárt készülékben, hűtő- vagy fűtőköpennyel; erőtakarnány előállítása; levesporok készítése adalékanyagok bekeverésével; édességiparban különféle keverékek készítése.

Az álló hengeres gyorskeverőket a műanyagok száraz vagy félszáraz keverésére különböző adalék anyagok bekeverésére fejlesztették ki. A fűthető vagy hűthető tartály alján van elhelyezve a több lapátos keverő, amely az anyagot középen szívja és kifelé, felfelé szállít. A *Henschel* cég „Fluidmischer" keverőjén kívül több cég is gyártja. Az ACHEMA-n a *Günther Papenmeier KG.* (Pivitsheide/Detmold) cég jelentkezett a hasonló célra szerkesztett keverőjével.

Porok, szemcsés anyagok keverése megoldható mechanikus keverőszerkezet nélkül is, magában a tároló tartályban (silóban) is, *pneumatikus keverés* alkalmazásával. Nagyobb mennyiségek esetén, ha a homogenitási kívánalmak nem túl szigorúak, használható. Ezek a fluidizáció elvét alkalmazzák: a siló alján levegőt fújnak be, ezzel a betöltött anyaghalmazt fellazítják és megfelelő anyagáramlást létesítenek.

A levegő befúvás érdekében természetesen a siló alján gázáteresztő réteget kell kialakítani. A gyakorlati megvalósításnál öntöttvas kazettákban helyezik el a gázáteresztő lyukacsos anyagot, ami pl. kerámiából, szinterfémből, műanyagból vagy valamilyen tartós szűrőszövetből készülhet.

A halmaz fellazítását és a megfelelő anyagáramlást úgy érik el, hogy a siló alját és ezzel a siló egész töltetét több lazító sávba osztják. Keveréskor az aktív zónákba olyan mennyiségű sűrített levegőt vezetnek, hogy a felette levő anyagmennyiséget fluid állapotba hozza. A többi zónába lényegesen kevesebb levegőt nyomnak be. Azon a részen, ahol a nagyobb mennyiségű levegőt nyomnak be, a fluid réteg térfogatsúlya kisebb, mint a körülötte levő anyagrészeké. Az anyag itt felfelé áramlik, míg alul a nagyobb térfogatsúlyú anyag áramlik a helyére. A létrejövő függőleges irányú áramlások erőteljes keveredést eredményeznek. Bizonyos idő múlva az automatizált szeleprendszer átvált másik zónára stb.

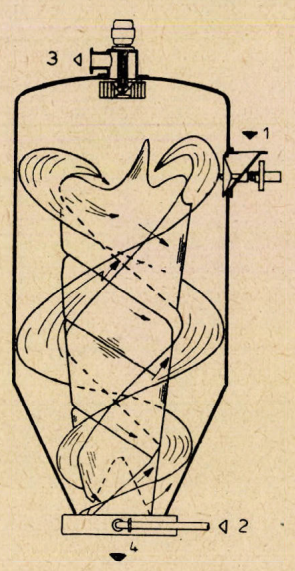
A különböző cégek által gyártott szakaszos üzemű keverő (homogenizáló) silók főleg a silófenék kialakításában és az egyes lazító sávok, zónák alakjában különböznek.

A kiállításon a *Polysius GmbH* (Neubeckum, NSZK) jelentkezett a siló levegőztető és keverő rendszerével. A siló alján levő gázáteresztő réteget 20 mm vastag, porózus műanyaglapok (kisnyomású polietilén) alkotják.

Az ilyen pneumatikus lazítófenékkel ellátott keverő silókat először a cementgyártásnál használták a nyersliszt homogenizálására. Ma már a műanyagiparban is alkalmazzák. Szakaszos gyártásnál ugyanis az egyes adagok nem teljesen egyforma tulajdonságúak. Az ilyen kismértékű ingadozásokat egyenlítik ki a keverő silókban. Az energiaszükséglet a Polysius cég megadása szerint 0,2 kWh/t.

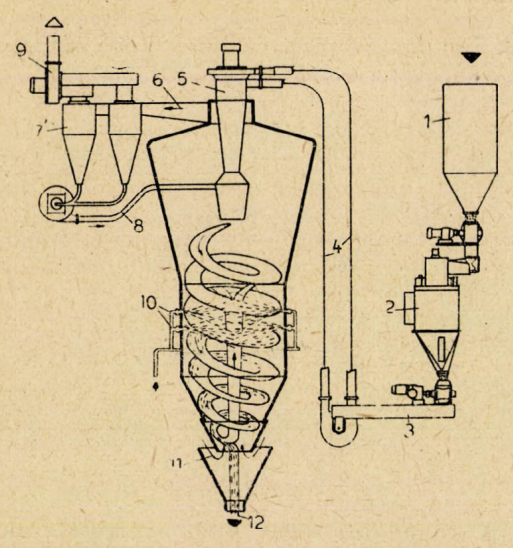
Nagyobb minőségi követelmények esetén a *Gebr. Grün KG.* (Lissberg, NSZK) által gyártott „Airmix" és a „Sprühmix" elnevezésű pneumatikus örvénylő keverőket lehet használni. A készülék vázlatát és müködési elvét a 24. ábra mutatja.

A hengeres, kúpos fenekű edényt kb. 65%-ig töltik meg a keverendő anyaggal. A keverésre szolgáló levegőt,



24. ábra. Airmix pneumatikus (gázsugaras) keverő berendezés elvi vázlata (Gebr. Grün. KG., Lissberg, NSZK)

1 a keverendő anyag bevezetése; *2* sűrített levegő bevezetése (15—35 att); *3* levegő elvezetés; *4* a kevert anyag leürítése



25. ábra. Sprühmix folytonos pneumatikus keverő berendezés elvi vázlata (Gebr. Grün. KG., Lissberg, NSZK)
1 tartály; *2* mérleg; *3* szállítócsiga; *4* pneumatikus szállítóberendezés; *5* beadagoló ciklon ventilátorral; *6* légelszívás; *7* leválasztó ciklonok; *8* leválasztott szemcsék visszaadása; *9* elszívó ventilátor; *10* folyadék befúvása; *11* levegő beszívás; *12* a termék eltávozása

vagy más inert gázt alul fúvókákon keresztül vezetik be. A fúvókák kialakítása és elhelyezése olyan, hogy a levegőnek és vele együtt a szilárd szemcséknek felfelé haladó körmozgást adjon. A levegő a fúvókákból igen nagy, 200—400 m/s sebességgel lép ki. Nyomása 15—35 att. A készülék belsejében a fal mellett nagy sebességű turbulens spirális felfelé áramlás és a közepén lefelé áramlás található. A levegő befúvást 0,5—2 másodpercenkénti időközökben megszakítják. Ezzel biztosítják, hogy a különböző fajsúlyú és nagyságú szemcsék is jól összekeveredjenek. A keverési idő rendszerint 1 percnél kevesebb (20—30 s). A fajlagos levegőfogyasztás 2—5 m^3 egy tonna keverendő anyagra vonatkoztatva. Az anyag nedvességtartalmának növekedésével a levegőszükséglet is nagyobb lesz. Pl. 22% nedvességtartalmú keményítő feldolgozása esetén kb. 10 m^3/t. A keverő berendezés hátránya, hogy a keverésre felhasznált levegőt vagy gázt folytonosan el kell vezetni megfelelő gáztisztító berendezésen keresztül.

Ha a szilárd szemcsékhez folyadékot kell hozzákeverni, akkor a 25. ábrán látható *folytonos üzemű* keverő berendezés *(Sprühmix, Spraymix)* használható. A készülék működése az ábra alapján követhető.

A szilárd anyagot a *4* pneumatikus szállítóberendezéssel viszik a készülék tetejéhez és ott az *5* ciklonnal leválasztva juttatják be. A *6* légelszívás szintén a felső részen történik. A levegővel elvitt szemcséket a *7* ciklonnal választják le és a készülék közepe táján nyomják vissza. A folyadékot az alsó részen a *10* fúvókákon keresztül nyomják be. A betáplálási nyomás a folyadék viszkozitása szerint változik. A fenti elszívott levegőt alul pótolják a *11* alsó nyitott nyíláson keresztül.

A készülék tetején beadagolt szemcsék a fal mellett spirális pályán köröznek lefelé egész addig, amíg nem találkoznak a felfelé irányuló levegőárammal. Ezután már csökkent sebességgel haladnak. Találkoznak a finoman beporlasztott folyadékcseppekkel és megindul az agglomerátumok képződése. Mivel így már nagyobb lesz a súlyuk, lesüllyednek és a *12* nyíláson elhagyják a készüléket.

A Grün-féle keverők alkalmazási területei: instant-liszt készítése; erőtakarmánygyártás; tejpor dúsítása; műanyag granulátumhoz pigmentek hozzákeverése; növényvédő szerek gyártása; műtrágyakeverékek készítése; akkumulátormassza gyártása; mosóporok előállítása; szilikátiparban különböző keverékek előállítása; szinterfém gyártásnál alapmassza készítése; csiszolóanyag gyártánál keverékek készítése.

Folyadék keverő berendezések*

A folyadék keverő berendezésekről általánosságban megemlíthetjük, hogy a keverő elemek tekintetében igyekeznek mindenütt a választékot csökkenteni. A legismertebb keverő szerkezet gyártó cégek 2—3 lassú, ill. gyorsfordulatú keverő elemmel gyártják berendezéseiket. A gyorsfordulatú keverő elemeket a keverő tengely kritikus fordulatszáma alatt járatják.

A keverő hajtóművek területén megtalálhatók voltak a nagyobb kritikus fordulatszámot biztosító magas építésű, és az alacsonyabb kritikus fordulatszámhoz, ill lassú keverőkhöz használható alacsony építésű szerkezetek. Érdekességként hatott, hogy az ékszíjhajtások mellett feltűntek újra a lapos szíjhajtások asztatikus műanyag, ill. műgumi szíjakkal. Indoklás: túlterhelés esetén könnyebb megcsúszás, megcsúszás esetén pedig lényegesen kisebb kigyulladási veszély.

A keverő tömszelencék területén a gyorsfordulatú keverőknél, nyomás alatti vagy vákuum üzemben ma már csaknem kizárólag a csúszógyűrűs tömszelencék találhatók.

A *keverő elemek* tekintetében két említésre méltó újdonsággal találkoztunk. Az egyik a könnyű keverő elemekre való törekvés (a kritikus fordulatszám emelése) ami előtérbe helyezte a műanyagból készült keverő elemeket. A *Theodor Zeise* (Hamburg-Altona, NSZK) cég keverőit kizárólag műanyag propellerekkel gyártja. A másik érdekességet a keverő hajtóművek területén láttuk. Mint újdonságokat, az alábbi keverő szerkezeteket említhetjük:

A *köpülő keverőkkel* eddig csupán az *Andreas Hofer*-cég nagynyomású laboratóriumi, ill. félüzemi autoklávjainál találkoztunk. A francia *Technique Service* (Aix-en-Provence, Franciaország) cég ipari méretű berendezéseknél alkalmas, elektromágneses mozgatású köpülő keverőket állított ki. Szerepeltek az eddig ismertnél szélesebb skálával a svájci *Chemap AG.* „Vibro"-keverői is.

Több cég állított ki kombinált keverőket, amelyeknél egy készülékbe többféle keverőt építettek be. Legjellemzőbb típusuk a svájci *Brogli & Co* (Basel, Svájc) cég „Multi-Homo" nevű gyártmánya volt. A keverő üstbe horgony, propeller és ultrahangos keverő, ill. diszpergáló szerkezet van beépítve, így hatféle keverési művelet (homogenizálás, emulgálás, diszpergálás, oldás, elkeverés, dagasztás) elvégzésére alkalmas. Az egyes keverő szerkezetek egyedi hajtásúak és kiemelhetően vannak állványba építve. A keverő üstök vagy kerekeken mozgók, cserélhetők vagy billenthetők.

A már ismert *Ultra-Turrax* keverők újraalkalmazási területeként jelent meg a *Willems Reactron*, amelyet szintén a *Janke & Kungel KG.* (Staufen) gyárt. A berendezés vízszintes tengely körül forga-

* *Szántay Balázs*, Vegyiműveket Tervező Vállalat

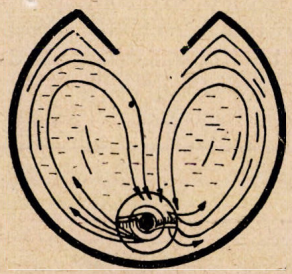
tott egy-, ill. többlépcsős szivattyúként összeépített Turrax-keverőkből áll és 250-től 65 000 l/h folyadék feldolgozására („mechanikus-nagyfrekvenciás kezelés") képes nagyságokban készül.

Új típusú, sok célra felhasználható gyorskeverőt mutatott be a *Maschinenfabrik Hermann Sohn* (Düsseldorf, NSZK) cég (26. ábra). A berendezés fekvő tartály, amelynek alsó részén vízszintes tengely körül különleges kétszárnyú lapát forog. A tartály felső részén ütköző lapok vannak beépítve. A keverő hatás igen intenzív mind hígfolyós, mind erősen viszkózus közegek esetében. 5-től 5000 liter űrtartalomig készülnek ezek a gyorskeverők és beépíthetők átfolyással is folytonos üzem esetén.

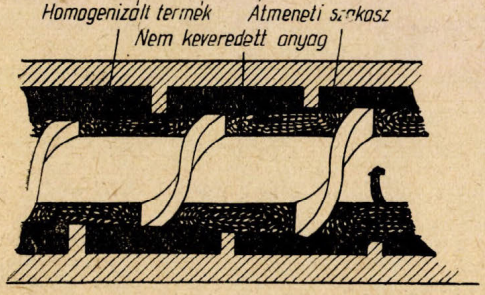
A *Harvey Fabrication Ltd* (London) cég *Intramix* néven extruderhez hasonló csigás keverőszerkezetet mutatott be pasztaszerű anyagok keveréséhez (27. ábra). A fokozott keverő hatást azzal éri el, hogy a csigaház belső falán a csigáéval ellentétes irányú és eltérő emelkedésű csavarmenetből kialakított csatorna van, amely a keverendő anyag állandó részleges visszaáramlását idézi elő.

A *keverő hajtóművek* területén az *EKATO-WERK* (Todtenhaupt) keverőgyár közzétette HWL-típusú szabványos keverő szerkezeteinek 1967. évi katalógusát. A katalógusból kiderül, hogy a keverő szerkezetek optimális csapágytávolságát, minden valószínűség szerint magyar forrásmunkák alapján határozza meg, de ezt a katalógus meg sem említi.

A bevezetőben említett érdekesség a *Stelzer Elektromaschinenbau* (Warburg) cég kiállításán volt látható. Meglepően rövid csapágytávolsággal a hajtómotorban csapágyazott hosszú keverő tengelyű, speciális propeller keverőket mutatott be. A motorok pogácsa formájú, nagy átmérőjű, lapos konstrukciójúak voltak, ún. gyűrűmotorok. A motor csőtengelyébe erősítették a keverő tengelyt. A motor forgórészének csapágyazása a tengelytől távol, a külső peremén volt. A keverő szerkezet tehát úgy



26. ábra. *Gyorskeverő (Maschinenfabrik Hermann Sohn Düsseldorf, NSZK)*



27. ábra. *Csigás keverő (Harvey Fabrication Ltd., London)*

képzelhető el, mint egy peremén csapágyazott tányér, amelynek közepéből, a tányér síkjára merőlegesen nyúlik ki a keverő tengely, most már minden további csapágyazás nélkül. Ily módon csapágyazott 6 m hosszú ∅ 60 csőtengely 500/min fordulattal működött a helyszínen.

Az optimális csapágytávolság kérdésével kapcsolatban megemlítették, hogy a hajtóművek (elektromotor) alatt speciális gumipárnát alkalmaznak, amely az optimális csapágytávolságot a kisebb értékek felé tolja el.

A *keverő tömszelencék* csúszógyűrűs változata igen sokféle változatban szerepelt. Az egyes változatok konstrukcióiban vagy szerkezeti anyagban különböztek egymástól. Az angol *Flexibox*, a nyugatnémet *Huth*, *Merkel*, *Burgmann*, a svéd *Huhn* cégek versengtek a legkorszerűbb típusokkal.

A szériában gyártott és golyóscsapágyként készen beszerelhető csúszógyűrűs tömszelencék mintegy 50 att nyomásig és általában 15 m/sec kerületi sebességig építhetők be, többnyire zárófolyadékkal. A csúszófelületek maximális érdessége 0,5 μ.

Szűrők*

A nagy gyártó cégek, mint a *Niagara Filters* (Alkmaar, USA), a *Davey Paxmann Co.* (Colchester, Anglia), a *Krauss-Maffei-Imperial* (München, NSZK), a *Dorr-Oliver* stb. a Sweetland, Kelly, Clarifil, Niagara stb. típusú táskásszűrők, a hengeres (dob), tárcsás és vízszintes asztalú vákuumszűrők, valamint az azokhoz hasonló felépítésű, de túlnyomással működő nyomószűrők számos típusát mutatták be igen sokféle nagyságban és kivitelben. A berendezések szűrőfelülete táskás szűrők esetében 0,5—150 m^2 (*Niagara-Filters*), a vákum dobszűrőké 0,3—100 m^2 (*Rovac-Filters*, London), a tárcsás szűrőké 1—200 m^2 (*Westfalia Gröppel* AG., Bochum, NSZK) között váltakozik.

Jelentős számban szerepeltek a kiállításon a szakaszos üzemű, de rendkívül nagy szűrőfelülettel rendelkező szűrőprések, valamint a szűrőgyertyás berendezések is. A szűrőprések maximális szűrőfelülete 600 m^2, maximális üzemnyomása 25 att (*Rittershaus Blecher*, Wuppertal, NSZK) volt. A gyertyás szűrők 1—600 db gyertyával készülnek, a szűrhető szemcsenagyság az igényeknek megfelelően 0,5—100 mikron között (*Niagara-Filters*).

A fejlesztési törekvések a szakaszos üzemű szűrők egyes munkafázisainak mechanizálására, a műveletek automatizálására, a szűrési finomság és a teljesítmény növelésére, valamint az alkalmazhatóság kiterjesztésére irányulnak.

A szűrőberendezések jelentős része kieselgur, azbeszt stb. műiszapréteggel is üzemeltethető. A szűrőréteg jobb kihasználását biztosító folyamatos hámozást főleg a vákuumszűrők esetében alkalmazzák, egyéb konstrukcióknál a műiszap túlnyomó részben a szüredékkel együtt kerül kihordásra. Több cég alkalmaz szűrőinél olyan keverő- adagoló berendezést, amelyik folyamatosan szabályozható membránszivattyú segítségével biztosítja megfelelő mennyiségű szűrőiszap adagolását a szűrendő

* *Kozma László*, Biogal Gyógyszergyár

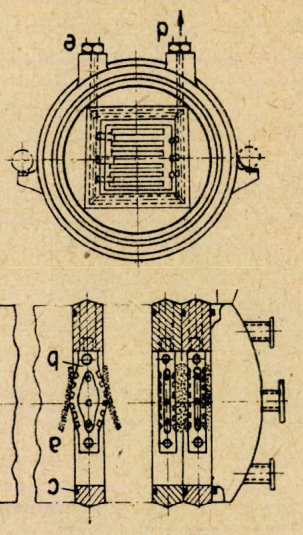
zagyhoz. Egyre több berendezés van ellátva olyan pneumatikus, vagy elektropneumatikus programvezérléssel, amelyik például műiszapos szűrés esetében az iszapréteg kialakításától a szüredék kimosásáig minden műveletet önállóan vezérel.

A szűrőberendezések alkalmazhatóságának kiterjesztése érdekében egyes konstrukciók a szűrésen és a szüredék kimosásán kívül lehetővé teszik a szüredék ismételt mosását, extrahálását, kipréselését, gőzölését, szárítását is. Így például a *Bayerische Berg Hütten und Salzwerke* (Sonthofen, NSZK) cég túlnyomással működő rekeszes dobszűrőjében a mosás, gőzölés, szárítás céljára a dob kerületén több, egymástól tömítetten elválasztott zóna van kialakítva.

A *Schenk Filterbau* (Schwäb. Gmünd, NSZK) olyan centrifugális nyomószűrőket állított ki, amelyek tárcsa alakú szűrőelemeiről a leszűrt iszap eltávolítását, a szűrés befejezése után, a tárcsákat hordozó központi csőtengely forgása által keltett centrifugális erő végzi. A tiszta szürlet (filtrát) a központi csőtengelyen keresztül távozik. A csőtengely hidraulikus kuplung közbeiktatásával van meghajtva, ami szabályozhatóságát biztosítja. Megfelelő kivitelben műiszapos szűrőként is alkalmazható. Az újabban processornak is nevezett, programvezérléssel is ellátható berendezések a leszűrt iszap utókezelésére: mosására, extrahálására, gőzölésére és szárítására is alkalmasak (28. ábra).

Újszerű átmenetet képez a szűrőprések és a táskás nyomószűrők között a *Rittershaus Blecher GmbH*, által gyártott ALD típusú nyomószűrő, amelyik kialakításában szűrőprés és táskás nyomószűrő kombinációja.

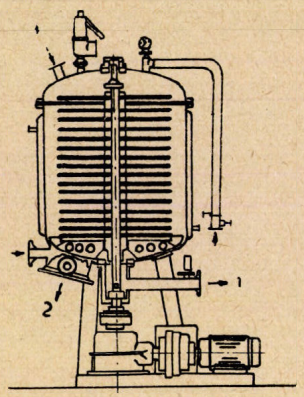
A körgyűrű alakú szűrőkeretek a szűrőprés elemeihez hasonlóan összezárva, egy zárt hengert képeznek. Minden gyűrű belsejében négyszögletes saválló cső rámára vulkanizált, bordázott membránokból álló szűrőbetét helyezkedik el, amely külső oldalán a táskás szűrőhöz hasonlóan szűrővászonnal van borítva. Az összezárt nyomószűrő tehát táskás szűrőként működik, de a rugalmas membránok felfúvása által a szüredék kipréselhető, és a külső gyűrűk széthúzása után a leszűrt iszap gyorsan és könnyen eltávolítható (29. ábra). Az elrendezés lehetővé teszi a szilárd maradék kimosását, préslevegővel való kiszárítását is. A berendezés



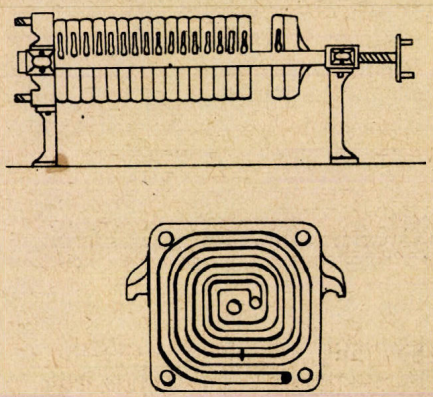
29. ábra. Préskeretes táskás szűrő (Ritterhaus Blecher GmbH, Wuppertal-Barmen, NSZK)
a szüredék; *b* szűrőelem; *c* keret-tömítés; *d* szürlet-elvezetés; *e* préslevegő

nehezen szűrhető anyagok szűrésére is alkalmas, mert lehetővé teszi vékony iszaprétegek kialakítását és a rétegvastagság megfelelő szabályozása által a mosóidő lerövidítését.

Folyamatos iszapsűrítés céljára a szűrőprésekhez hasonló felépítésű, újszerű iszapsűrítőt állított ki a *Rittershaus Blecher* cég. A sűrítőelemeken a szűrőprések betétein alkalmazott bordák helyett spirális alakú járatok vannak kiképezve, amelyeken végighaladva az iszap folyamatosan besűrűsödik. A berendezés alkalmazását a gyártó cég olyan nehezen szűrhető anyagok esetében javasolja, amikor a tökéletes szűréshez szükséges többletidő és munkaráfordítás nem áll arányban az elérhető többletnyereséggel. A Shriver-rendszernek nevezett eljárás alkalmazása tehát az esetben indokolt, ha már kisméretű üledékképződés is erősen akadályozza a további szűrési műveletet. A gyártó cég szerint ez esetben sokkal gazdaságosabb és célszerűbb az anyag besűrítése, és a sűrítmény kimosása a sűrítő berendezésen való ismételt átbocsátása által (30. ábra). A berendezés működése a szűrőprésektől abban is különbözik, hogy lehetővé teszi a tiszta szürlet (filtrát), illetve a mosófolyadék és a besűrített iszap folyamatos kinyerését.



28. ábra. Centrifugális nyomószűrő (Schenk Filterbau GmbH, Schawäb Gmünd, NSZK)
1 szürlet (filtrát) vezeték; *2* szűrőiszap tisztítás; *3* betáplálás



30. ábra. Iszapsűrítő (Rittershaus Blecher, Wuppertal, NSZK)

A szakaszos üzemű szűrőpréseket a korszerű folyamatos üzemű vákuum és nyomószűrők nem tudták kiszorítani a használatból. A nagyobb cégek, amint az 1964. évi ismertetőből is kitűnik, a mechanizált típusok kifejlesztését már régebben megoldották. További korszerűsítésként a *Hoesch Söchne* (Düren, NSZK) cég is bevezette a rugalmas membránbetétek alkalmazását. Amint az ismertető hangsúlyozza, a szüredék ismételt kipréselése membránbetétek segítségével megnöveli a szűrőprés kapacitását, csökkenti a leszűrt iszap szárítási költségeit, a szárításhoz szükséges levegő mennyiségét.

A szűrőprések fejlődésével kapcsolatban megjegyzendő még, hogy míg az 1964. évi beszámoló szerint a korszerű szürőpréskeretek idomacél rácsozattal, hegesztett kivitelben készülnek, most ismét több cég állított ki keménygumi, PVC, polietilén, vagy polipropilénből készített műanyag szűrőprés kereteket (*Hansen Kunststoffe*, Hannover; *Badische Anilin und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen; *Hansens Gummi Packungs Werke*, Hannover stb.),

A vákuumszűrők felépítése, a szűrővászon, egyéb szűrőközegek, mint szalag, rugó anyaga, a leszűrt iszapréteg leválasztásának módszerei nem mutattak jelentősebb változást. Figyelmet érdemel az, hogy a *Paxmann* cég igen nagy fontosságot tulajdonít a legcélszerűbb iszapleválasztó rendszer kiválasztásának. Megfelelő rendszerrel ugyanis már 1 mm-es iszaprétegek is tökéletesen leválaszthatók és a komprimált levegő mellőzése a leválasztás folyamán lehetővé teszi egészen vékony szűrővásznak alkalmazását. Mivel a vékony szövetek egyszerű struktúrájuk következtében kevésbé tömődnek el, ezen az úton a szűrési teljesítmény jelentős mértékben megnövelhető.

Centrifugák, centrifugális extraktorok*

A kiállításon az ülepítő, szűrő, derítő és emulzióbontó centrifugák és a centrifugális extraktorok minden ismert változata szerepelt. Az 1964. évi beszámoló a kiállított konstrukciók ismertetésével kapcsolatban átfogóan tárgyalta az összes használatos centrifuga és szeparátor típus alkalmazási területét, hatásfok és teljesítmény-adatait. Az azóta eltelt időszak alatt bekövetkezett fejlődésről és érdekesebb újszerű megoldásokról az alábbiakban számolhatunk be:

A bemutatott ülepítő centrifugák túlnyomó része az ismert vízszintes tengelyű csigás önkiürítő és a függőleges tengelyű inga, illetve lengődobos ütköző rendszerhez tartozott. A centrifugák és szeparátorok legtöbb típusának gyártásával foglalkozó *Sharples* cég (Duisburg, NSZK) a könnyebben leválasztható szuszpenziók részére hengeres, a nehezen leválaszthatók részére kúpos végződésű csigás ülepítőket állított ki.

A Super D-Canter típusok maximális teljesítménye 100 m³/h, fordulatuk nagyságától függően 5000—1800 /min, rotorátmérő 152—1000 mm, jelzőszám 2100—1800, egyenértékű szűrőfelület 172—2430 m², szilárd anyag leválasztó teljesítménye 0,2—10 t/h.

A centrifugák egyébként a szokásos felépítést mutatták. (A közölt adatok prospektusból származnak.) A *Constructions Guinard* (Courbevoie) az 1964. évben már bemutatott különleges szabadalmazott elrendezésű vízszintes tengelyű csigás ülepítőit mutatta be.

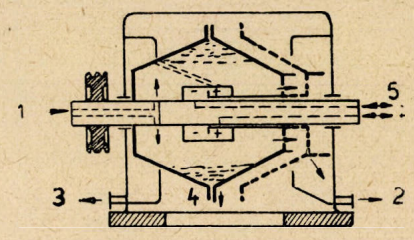
Különlegesen nagy ülepítő térrel rendelkező üzemközben folyamatosan üríthető ülepítő centrifugát állított ki a *Motorenfabrik Otto Wimmer* (Sulzbach) cég.

A vízszintes tengelyű kettőskúp alakú centrifugadob hidraulikus vezérléssel középső legnagyobb keresztmetszete mentén üzemközben szétnyitható a lerakódott üledék eltávolítása céljából. A hidraulikus működtetés a dobtengely közepén elhelyezett henger és a mozgó dobféllel csőtengellyel összekötött dugattyú segítségével történik. A dugattyú két oldala a hajtótengely furatain keresztül menet közben tetszés szerint túlnyomás alá helyezhető (31. ábra). A centrifuga kézi vagy automatikus vezérléssel is készül. A berendezés előnyét egyszerű felépítése és a belső mozgó kopásnak kitett alkatrészek hiánya képezi.

A szűrőcentrifugák főleg az ismert ütköző, inga, függőleges tengelyű kúpos, és vízszintes tengelyű dugattyús megoldásban készülnek. A már említett Sharples cég egyébként a felsorolt összes típus több nagyságban való gyártásával foglalkozik. A vízszintes tengelyű dugattyús centrifugákat több típusban is gyártja, könnyebben szűrhető anyagok részére egyfokozatú, nehezebben szűrhető anyagok részére többfokozatú kivitelben. A centrifugák leválasztó képessége 8 mikron—10 mm, átlagos szemcsenagyság, dobátmérő 200—1400 mm, jelzőszám 1100—390, maximális teljesítmény 80 t/h. A vízszintes tengelyű hámozó centrifugák a betáplálás, szűrés, mosás, szárítás és lehámozás műveleteit program vezérlő berendesel végzik. A Super D Hydrator típus maximális teljesítménye 25 t/h és 10 att-ig nyomásbiztos, illetve 700 Hgmm-ig vákuumbiztos kivitelben is készül.

A függőleges tengelyű hámozó centrifugák már általánosan nagy alsó ürítő nyilással készülnek. Több cég állított ki programvezérléses robbanásbiztos inga centrifugát, hidraulikus meghajtással is. Az *Ellerwerk Maschinenfabrik* (Hamburg, NSZK) cég centrifugájának dobátmérője 1000—1500 mm, fordulatszám a 1100—800 ford/min, jelzőszám a 672—530, töltősúlya 150—450 kg.

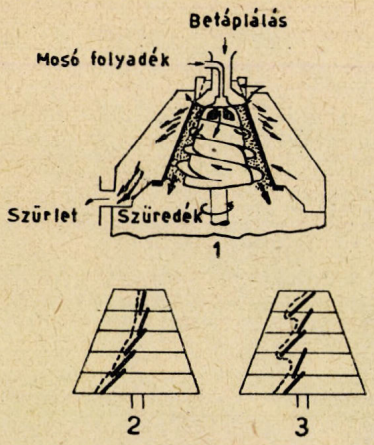
Több érdekes megoldású szűrőcentrifuga típust mutatott be a *Heinkel Motorenbau* (Karlsruhe, NSZK). Mint ismeretes, adott szűrő centrifuga szűrőfelületén különféle tulajdonságú szuszpenziók



31. ábra. Önürítő ülepítő centrifuga (Motorenfabrik Otto Wimmer, Sulzbach)

1 betáplálás; *2* szürlet-elvezetés; *3* túlfolyó; *4* ürítőnyílás; *5* hidraulikus vezérlés furatai

* *Kozma László*, Biogal Gyógyszergyár

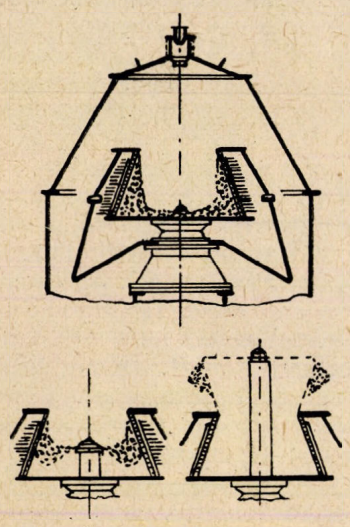


32. ábra. Függőleges tengelyű csigás szűrőcentrifuga (Heinkel Motorenbau, Karlsruhe, NSZK)

szűrése különböző úthosszak megtételét kívánja meg. A szokásos megoldás szerint ezért a függőleges tengelyű csigás szűrőcentrifugák általában cserélhető rotorral és szűrőfelülettel készülnek. A Heinkel-centrifuga terelő lapátokkal ellátott rotorja több egymáson elforgatható részből áll. A forgórészt alkotó csonkakúpok elforgatása által a terelőlapok különböző úthossz megtételére kényszerítik a szuszpenziót a szürőfelület mentén (32. ábra). A csigás szűrőcentrifugák teljesítményében jelentősebb változás nem történt. A Sharples Super Screen típus teljesítménye 0,2—30 t/h szüredék, 0,7—75 m^3/h emulzió, 200—650 mm maximális átmérő, 1800 jelzőszám.

Igen szellemes megoldást mutatott be a Heinkel gépgyár a függőleges tengelyű szűrővászon-betétes ingacentrifugák üledékének üzemközbeni eltávolítására.

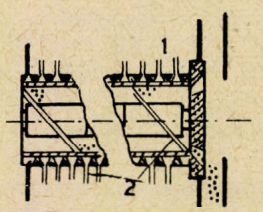
A dobot meghajtó tengely csőszerű kiképzésű és benne hidraulikus úton üzemközben is mozgatható egy olyan belső tengely, amelyik elmozdulása alkalmával a szűrővásznat is felemeli. A belső tengely segítségével tehát a szűrővásznat felemelve a szűrőzsákot ki lehet fordítani (33. ábra). Az ismertetett megoldás további előnye, hogy a tengely, ill. a szűrővászon üzemközbeni mozgatása által a lerakódott üledékréteg ismételten felszaggatható, ami elősegíti a tökéletes kiszárítást.



33. ábra. Önürítő dob szűrőcentrifuga (Heinkel Motorenbau, Karlsruhe, NSZK)

Az ismertetett típusukon kívül a Heinkel gépgyár újszerű kialakítású vízszintes tengelyű szűrőcentrifugát is gyárt finom iszapok leválasztására 10 mikron nagyságrendig.

A szuszpenzió tartózkodási idejét a szűrőhengerben, illetve a dob belsejében a szilárd részecskék kihordását végző beállítható, illetve szabályozható szegmensek szabják meg. Segítségükkel a szilárd rész tartózkodási ideje az optimális követelményeknek megfelelően szabályozható 34. ábra).



34. ábra. Hengeres szűrőcentrifuga (Heinkel Motorenbau, Karlsruhe, NSZK)
1 szűrőhenger; *2* szabályozó szegmensek

A kúptányéros centrifugák (folyadék szeparátorok) alkalmazási területe a szilárd üledékek folyamatos eltávolításanak megoldása óta jelentős mértékben kibővült. Egyaránt alkalmazzák ezt a típust derítésre, emulzió bontásra, szuszpenzió besűrítésére és fajtázására, extrakciós műveletek végzésére. Ennek ellenére a tányérok eltömődése, ezzel kapcsolatban a berendezések ismételt szétszedésének, mosásának szükségessége alkalmazásukat gyakran megnehezíti. A fejlesztési törekvések ezért a teljesítmény fokozásán, az iszapűrítés módjának tökéletesítésén kívül a berendezések szétszedése nélküli tisztításának megoldására, illetve a szétszedések számának lehető csökkentésére irányulnak.

A szilárd üledéknek a dobból való eltávolítására két megoldás alakult ki: folyamatos ürítés cserélhető fúvókák segítségével és szakaszos ürítés az ürítőnyílások periodikus nyitása által. A nagy gyártó cégek általában valamennyien rendelkeznek az iszapürítés egyik vagy mindkét módjára vonatkozó megoldásokkal. Hidraulikus automatikus ürítést alkalmaz a *Westfalia* (Oelde), pneumatikus megoldást a *Sharples* (Duisburg), kombinált hidraulikus rugós megoldást az *Alfa Laval* (Stockholm), hidraulikusat a *Titan* (Koppenhagen) stb.

Az automatikus ürítés megoldásával kapcsolatban új megoldást mutatott be a *Thrige-Titan* (Koppenhagen) cég, amelyik elsőnek dolgozta ki az önürítő rendszert is. Az egyszerű kialakítású, hidraulikus működtetésű rendszer az iszapeltávolítás alkalmával a dobot teljes kerületén megnyitja és az általa alkalmazott megoldás lehetővé teszi a nyílás keresztmetszetének folyamatos, fokozat nélküli szabályozását (Superjector CS 630 típ.).

Annak ellenére, hogy a nagy cégek folyadék—folyadék extrahálás céljára speciális ellenáramú stb. extraktorokat igyekeznek kialakítani, ezek nem tudták kiszorítani a kúptányéros centrifugák hasonló célú felhasználását. Ezért több cég készít többfokozatú extrakció céljára is alkalmas kúptányéros szeparátorokat. Ezek csak annyiban különböznek a derítő, illetve választó típustól, hogy a könnyű és nehéz komponensek továbbítására szolgáló hámozó tárcsákon (Greifer) kívül egy keverő

tárcsával is rendelkeznek, amelyik fölöslegessé teszi több egységnek többfokozatú ellenáramú rendszerben való alkalmazása esetén, a fokozatok közötti keverő szivattyú beállítását (pl. Westfalia OEH típ.).

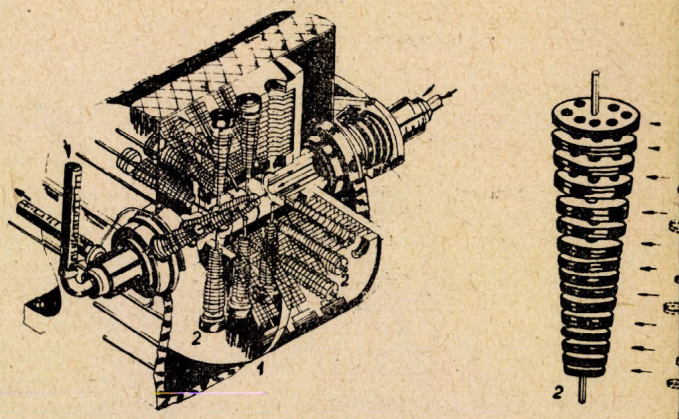
A kúptányéros centrifugák, illetve szeparátorok teljesítmény-adataiban nem volt észlelhető jelentős változás. Így a Westfalia iszapelválasztó szeparátor teljesítménye 20 ezer l/h, a választószeparátoroké 15—20 ezer l/h, a derítő fúvókás szeparátoroké 120 ezer l/h, a koncentrátum visszavezetéses iszapszeparátoroké 50 ezer l/h, a választószeparátoroké 20 ezer l/h. A Sharples derítő szeparátorok teljesítménye maximum 160 ezer l/h, jelzőszámuk 14 000.

A nagy fordulatszámú, kis átmérőjű csőszerű kiképzésű szupercentrifugák felhasználása főleg kis teljesítményük következtében csökken. A kiállításon a Metrimpex a *Budapesti Vegyipari Gépgyár* szupercentrifugáit is bemutatta. Méretben a hazai centrifugák voltak a kiállításon a legnagyobbak, és megemlítendő az Fc típus célszerű megoldása a dobkiemelés szempontjából. A Budapesti Vegyipari Gépgyár centrifugáinak dobátmérője ∅ 45, ∅ 70, ∅ 110, ∅ 150 mm, a *Carl Padberg GmbH.* cégé ∅ 44, ∅ 76, ∅ 105, ∅ 143 mm.

A centrifugális extraktorokat az európai gyártó cégek részéről továbbra is a már ismert De Laval ABE 216. és a *Lurgi-Westfalia* cégek Luwesta típusai képviselték a kiállításon. Ezen típusok adataiban változás nem volt tapasztalható. A De Laval ellenáramú centrifugális extraktorának rotorjában a folyadékok kb. 28 méter spirál alakú utat tesznek meg, a teoretikus fokozatok száma maximálisan 20, teljesítményük 21 ezer l/h. A Luwesta-extraktorok fordulatszáma 4500—6200, maximális teljesítményük 10 ezer l/h.

Az említett típusokon kívül a *Liquid Dynamics* (Chicago, USA) állított ki igen érdekes konstrukciójú, rendkívüli szabályozhatóságukkal és a hordalék anyagok iránti érzéketlenségükkel kitűnő Quadronic elnevezésű extraktorokat. A Quadronic-típusú centrifugális extraktorok vízszintes elrendezésű hengeres rotorral rendelkeznek, amelyekben koncentrikus lemezhengerek vannak elhelyezve a gyűrűkamrás Podbielniak-extraktorokhoz hasonlóan. Az utóbbiakhoz hasonlóan történik az ellenáramú betáplálás is a hajtótengely megfelelő furatain keresztül. Az extraktorok különleges megoldását az képezi, hogy a folyadékok sugárirányú haladása nem a gyűrűpalástokon fúrt, meghatározott nagyságú furatokon, hanem a koncentrikus gyűrűkbe elhelyezett, cserélhető tárcsák furatain keresztül történik. A koncentrikus gyűrűk számának megfelelő tárcsák közös tengelyre vannak erősítve és könnyen kivehető, illetve cserélhető oszlopokat képeznek. A gépek nagyságától függően 4—24 sugárirányban elhelyezett oszlop tartozik egy rotorhoz.

A tökéletesebb megoldás esetében a tárcsák kettős kiképzésűek, és egymáshoz képest elfordíthatók. Ezáltal a 35. ábrán látható módon a tárcsák áteresztő furatainak keresztmetszete folyamatosan, illetve tetszőleges mértékben változtatható.



35. ábra. Quadronic centrifugális extraktor (Liquid Dynamics, Chicago, USA)
1 rotor; *2* szabályozó tárcsák

A közös tengelyre szerelt tárcsasor könnyen kiszerelhető, a készülék egyszerűen tisztítható. A furatok szabályozása által a készülék a különféle oldószer-arányoknak megfelelően beszabályozható. Ellenáramú betáplálással extraktorként, egyenáramú betáplálással szeparátorként, illetve derítő berendezésként is alkalmazható. Többirányú felhasználhatóságán kívül előnye az általunk használatos berendezéseknél nagyobb szabályozási lehetősége, amely lehetővé teszi a legmegfelelőbb diszpergálás megvalósítását a készülék belsejében. A berendezés elméleti fokozatszáma 20, a legnagyobb készülék maximális teljesítménye 400 m³/h.

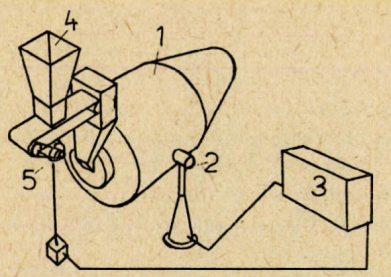
Aprító berendezések*

A kiállított és ajánlott berendezések nagy része jól ismert gép volt. Új berendezéseket alig lehetett látni. Az aprító berendezéseket áttekintve az alábbi lényeges szempontokra kell felhívni a figyelmet.

Általános törekvés tapasztalható a *körfolyamatos őrlés* megvalósítására. Ennek egyik megvalósítási formájának tekinthető az a megoldás, amelynél az osztályozást már a gépben végzik. A másik megoldási módnál külön készülékben osztályoznak. Száraz őrlésnél erre a célra széloszályozókat használnak. Működésük azon alapszik, hogy a nagyobb szemcsék a légáram irányváltozását kevésbé tudják követni, mint a finomabbak. Azonos irányváltozáskor nagyobb a rájuk ható centrifugális erő. Az irányváltozást állítható terelőlemezekkel valósítják meg. A szétválasztás elősegítésére legtöbbször forgó lapátkerekeket alkalmaznak.

Mindinkább elterjed az a módszer, amely szerint *az őrlőtéren levegőt vezetnek keresztül.* A levegővel távolítják el a már megfelelő apró szemcséket. A levegő egyúttal hűtés céljait is szolgálja. Alacsony olvadáspontú anyagok aprítása is megoldható a röpítőmalmokkal (Prallmühlen), amelyekben az ütközéssel hozzák létre a törőerőt. A *Pulverizing Machinery GmbH.* (Köln, NSZK) Mikroatomizer elnevezésű aprítógépe is ilyen elvek szerint dolgozik. Az aprított termék szemcsemérete minden esetben 44 mikron alatt van. Az átlagos szemcsenagyság azonban kisebb ennél. Pl. mészkőnél 8, szulfatiazolnál 6, ólomfehérnél 3 mikron.

* *Fejes Gábor*, Nehézipari Műszaki Egyetem



36. ábra. Golyósmalom töltésének szabályozása (International Combustion Products Ltd., London)
1 golyósmalom; *2* mikrofon; *3* szabályozó; *4* súlyszerinti adagoló; *5* adagoló motorja

Eredményesen aprítható vele pl. kakaó—cukor, vagy kávé—cukor keverék is.

A golyósmalmok töltésének szabályozására a malom zaját használják fel. A 36. ábra az *International Combustion Products Ltd.* (London) cég rendszerének elvi vázlatát mutatja.

Az *1* malom zaját, amely kb. arányos a töltéssel, a *2* mikrofon érzékeli. A mikrofontól érkező jelet a *3* szabályozó összehasonlítja a parancsolt értékkel, a különbségek megfelelően utasítást ad a beavatkozó szervnek, jelen esetben a *4* adagoló *5* motor fordulatszámának megváltoztatására.

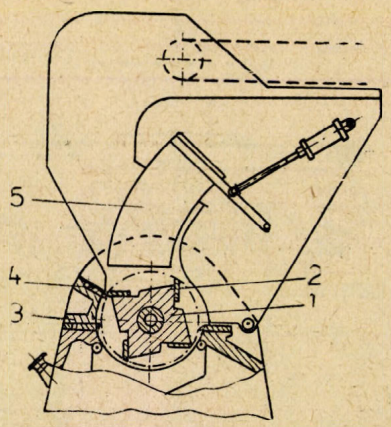
Nagy finomságú aprítás érhető el a *sugármalmokkal*, amelyekben nagy sebességű (200—500 m/s) levegő vagy túlhevített vízgőz áramot használnak aprítás céljára. A nagy sebességet az őrlőtérbe a fúvókákon beáramló nagynyomású közeg expanziójával kapják.

Az őrlés zöme a fúvókák közelében történik, ahol nagy a sebességgrandiens. A kapott termék igen finom szemcseszerkezetű (néhány mikronos), ezzel szemben igen nagy az energiaszükséglete. A fajlagos energiaszükséglet 1-3 kWh/kg. Előaprítással sok energia takarítható meg. Ezért legtöbbször akkor használják, ha a kívánt finomság más eszközökkel nem érhető el. Tipikus alkalmazási területek: gyógyszeripar (pl. antibiotikumok) és növényvédőszerek gyártása.

A sugármalmok egyik jellegzetes képviselője a *Fluid Energy Processing and Equipment Co.* (Lansdale, Pa, USA) Jet-O-Mizer elnevezésű készüléke. Részletes ismertetése megtalálható a Magyar Kémikusok Lapja 1966. évi 12. számában (*Bendefy I.*: A sugármalom szerkezete és működése).

Az *Alpine AG.* (Augsburg) Aeroplex elnevezésű sugármalmának lapos hengeres őrlőtere van. A nagynyomású gáz a kerületen — egy belső kör érintőinek irányában — elhelyezett fúvókákon lép be. Az őrlőtérben expandálva spirál pályán halad a központos kivezető nyílás felé és magával viszi a kellő finomra őrölt szemcséket. A durvább szemcsék a centrifugális erő hatására a kerület felé haladnak. A készülék belsejében történik az osztályozás.

A legújabb aprítási feladat a műanyagok feldolgozásánál keletkező hulladékok gazdaságos újra feldolgozásánál adódik. Pl. a fóliagyártásnál a levágott széleket, a fröccsöntésnél keletkezett hulladékot, selejtet olyan alakra kell hozni, hogy újra betáplálható legyen az extruderbe, fröccsgépbe. Erre a célra szolgálnak a műanyaghulladékok aprítógépei.

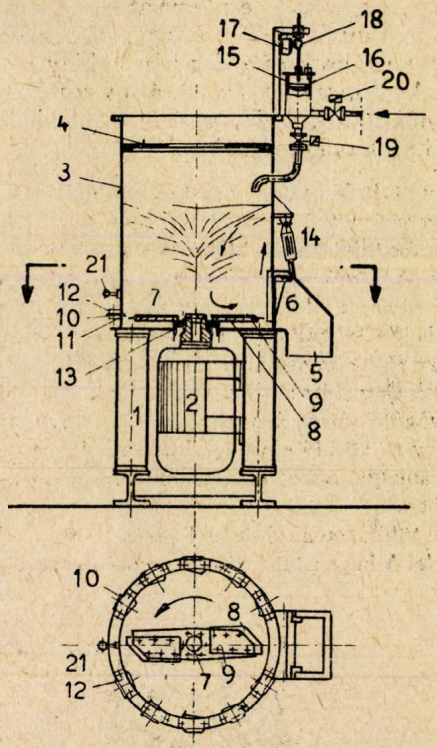


37. ábra. Vágómalom vázlata (Fellner+Ziegler GmbH, Frankfurt/M, NSZK)
1 forgórész; *2* kések; *3* ház; *4* ellenkések; *5* nyomó bélyegző

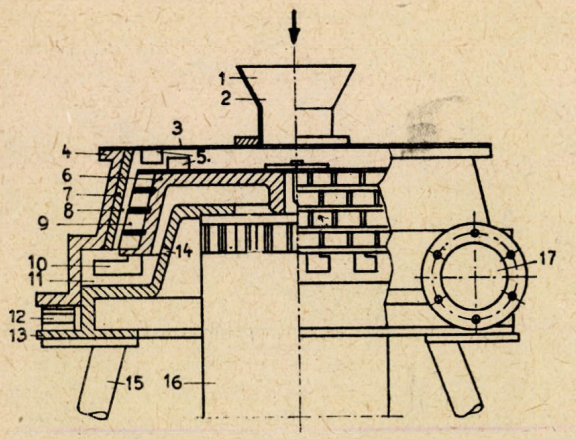
Valamennyi gép közös jellemzője, hogy késekkel, ellenkésekkel dolgozik. A kések kialakítása, száma és elhelyezkedése a feldolgozandó anyag tulajdonságaitól függ. A forgórész viszonylag nagy fordulatszámú.

A Fellner + Zeigler GmbH. (Frankfurt/M, NSZK) cég valamennyi anyagféleséghez megfelelő aprítógépet állított ki. Ezek közül három jellegzetes típust mutatunk be.

A *vágómalmok* szokásos kialakítását szemlélteti a 37. ábra.



38. ábra. Progress-Zerglomat műanyaghulladék (fólia) aprítógép (Fellner+Ziegler GmbH, Frankfurt/M, NSZK)
1 állvány; *2* villamos motor; $N=75$ kW, $n=1450$/min; *3* tartály ⌀1050 ×1500 mm; *4* kivehető fedél; *5* leeresztő csonk; *6* tolózár; *7* forgó késtartó; *8* kés (tépőléc); *9* leszorító léc; *10* ellenkések; *11* és *12* befogó karimák; *13* állító gyűrűk; *14* tolózár mozgató pneumatikus munkahenger; *15* víztartály; *16* úszó; *17* kapcsoló; *18* bütyök az úszó rúdján; *19* vízbeeresztő szelep; *20* mágneses szelep; *21* hőmérő (hőérzékelő)



39. ábra. Asima—Progress malom (Fellner + Ziegler GmbH, Frankfurt/M, NSZK)

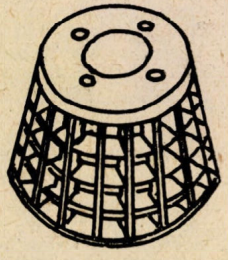
1 töltőnyílás; *2* anyagbevezetés; *3* fedél; *4* ház felsőrésze; *5* előaprító szerszám; *6* forgórész; *7* cserélhető betét; *8* kúpos rés (1—8 mm); *9* őrlőszerszám; *10* ventilátor szárnyak; *11* gyűrű alakú csatorna; *12* alátétek; *13* ház alsó része; *14* pótlevegő bevezetés; *15* lábak; *16* villamos motor, $N = 45$ kW; *17* kihordó nyílás

A forgórészen 2—4 kést helyeznek el, míg a házban 2—3 ellenkést. Az aprítandó anyagot felül töltik be és addig aprítják, amíg az őrlőtér alján elhelyezett (cserélhető) szita nyílásain áthullik. A lyukak mérete (normálisan □ 6 mm szokott lenni) megszabja az aprított anyag finomságát. Az FZK 560 típusnál, amelyet az ábra bemutat, a forgórész négy, a ház három késsel van ellátva. Az őrlőtér átmérője 300 mm, hossza 560 mm. A fordulatszám 510/min. Üreges testek aprításakor célszerűen az ábrán látható *5* bélyegzőt alkalmazzák, amellyel az anyagot bepréselik az őrlőtérbe. Hasonló aprítógépet gyárt az *Alpine AG.* (Augsburg) is.

A „Progress—Zerglomat" elnevezésű aprítógépet vékonyfalú, *hőre lágyuló műanyaghulladék*, különösen fólia *aprítására* lehet előnyösen felhasználni. A gép, amelyet a 38. ábra mutat be, szakaszos működésű. Felépítésében emlékeztet az örvénylő műanyagkeverőkre.

Az ∅ 1050 mm-es tartály alján helyezik el a *7* kétkarú szerszámot, amelyet közvetlen a *2* motorral hajtanak. A fordulatszáma 1450/min, kerületi sebessége kb. 70 m/s. A forgó szerszámhoz közel, fölötte 10 db álló kést erősítenek fel a *3* tartály falába. A forgó és az álló kések helyzete változtatható. A kések élkialakítását a feldolgozandó anyag tulajdonságaitól függően választják meg. Egy töltés átlagosan 60 kg körül szokott lenni. Az anyagot a forgó kés megragadja, felgyorsítja és szétépi. Így rövid idő alatt foszlatott, pelyhes termék képződik, amelyet a forgó szerszám keverőként keringtet az edényben.

A töltet mennyiségével nő a motor teljesítményfelvétele. A bevezetett energia egyre növekvő mértékben meleggé alakul át. Az anyag melegszik, míg végül eléri a képlékenységi határt. Ez az állapot jól felismerhető a jelentős térfogatcsökkenésből és az anyag viselkedéséből. A töltet mozgása lassúbb lesz a melegedés fokozásával. Meghatározott képlékenységi foknál vizet adnak hozzá az anyag lehűtése céljából. Ezzel egyúttal megakadályozzák a képződött granáliák összetapadását. A víz mennyiségét úgy állapítják meg, hogy az teljes egészében elpárologjon.



40. ábra. Asima—Progress malom aprítószerszáma (Fellner + Ziegler GmbH, Frankfurt/M., NSZK)

Ha nem adnak vizet az anyaghoz, akkor az nagyobb darabokba összeáll. Ilyenkor a leeresztett anyagot lehűtés után másik aprítógéppel (pl. vágómalommal) kell feldarabolni.

A nedves eljárással nyert termék (granulátum) térfogatsúlya 300—450 g/l. Egy kb. 60 kg-os adag feldolgozási ideje 6—8 perc. Ezzel a gép teljesítménye 360—480 kg/h.

A vízadagolás automatikáját az anyag hőmérséklete vezérli, amelyet a *21* hőmérő érzékel. Az automatikánál két hőmérsékletet állítanak be. Az elsőnél a berendezés fény- vagy hangjelzést ad a kezelőnek, hogy az anyag betöltését be kell fejezni. A másodiknál a *19* mágneses szelep kinyit, a víz a *15* tartályból befolyik az *1* tartályba. Egyúttal bekapcsol egy időrelét, amely bizonyos idő múlva impulzust ad a *19* szelep zárására és a *6* tolózár nyitására.

Az „Asima—Progress" malom *lágytól a félkemény* (rostos, képlékeny, olajtartalmú és nedves) *anyagok aprítására* alkalmas. A malom szerkezetét és működését a 39. ábrából ismerhetjük meg.

A *13* ház alsó része három *15* csőlábra támaszkodik és hordja a *16* peremes motort. A kúpos *6* forgórészt közvetlenül a motor tengelycsonkjára szerelik. A két- vagy négyfokozatú forgórész *9* aprítószerszáma cserélhető. A ház *4* felsőrész *7* cserélhető betétje hosszanti hornyokkal van ellátva. A *8* kúpos őrlőtér résmérete beállítható 1—8 mm között tetszőlegesen, a ház felső részének függőleges irányú elmozdításával a *12* alátétek segítségével. A *3* fedél zárja le felülről az előaprítóteret, ahová szükség esetén *5* előaprító szerszámokat lehet elhelyezni. A forgórész alsó részére *10* ventillátorszárnyakat lehet felerősíteni. A forgórész közepes átmérője 800 vagy 400 mm, közepes kerületi sebessége 123 m/s. Fordulatszáma 2950, illetve 5900/min.

A *2* aprítandó anyagot az *1* töltőnyíláson vezetik az előaprítótérbe. Innen a centrifugális erő és a beszívott levegő segítségével kerül a *8* őrlőtérbe, egyenletesen elosztva. Itt történik az intenzív aprítás a *9* aprítószerszám és a *7* hornyolt bélés közötti ütközés és a másodlagos ütközés által. (Ellenkező irányban repülő szemcsék ütközése.) A forgórész (40. ábra) kamrás kiképzésű. A kamrákban erőteljes örvények keletkeznek, amelyek egyrészt az esetleg keletkezett agglomerátumokat szétörik, másrészt nagy sebességgel visszaszállítják a *8* résbe. A felaprított termék a levegővel együtt végül a *11* csatornába kerül, amelyet a *17* érintőleges csonkon hagy el. A levegő az anyag hűtését is szolgálja. Normális esetben percenként 15—30 m^3 levegő áramlik át a gépen. Ezt a mennyiséget a *10* ventillátorlapátok beépítésével 50 m^3/min-ra lehet fokozni.

Desztillálók*

A desztillálás területén az utóbbi években az elméleti és kísérleti munkák során ismét számos eredmény született. A fejlesztés egyik célja a kísér-

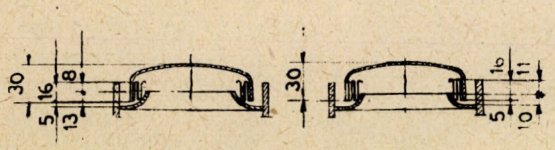
* *Dullien Ferencné, Kovács Kamilla*, Vegyiműveket Tervező Vállalat.

leti mérési adatok alapján megbízható összefüggések és számítási módszerek kidolgozása fizikai-kémiai mennyiségekre, hidrodinamikai és anyagátadási jellemzőkre. A másik cél a desztillálás műveleti jellemzőinek közvetlen vizsgálatával a legalkalmasabb üzemeltetési körülmények és szerkezeti megoldás megtalálása adott elválasztási feladathoz.

Az eredmények részben már testet öltöttek a kiállított készülékekben. A kiállítás anyaga azt a törekvést tükrözte, amely az anyagátadó elemek — tányérszerkezetek, töltet-testek — fejlesztésére irányul. A feladat: egyszerűbb, könnyen gyártható és kis súlyú, tehát olcsóbb szerkezettel nagyobb kapacitású, hatásosabb és kisebb nyomásveszteségű elválasztó berendezés kialakítása. A kiállításon újdonságként szereplő termékekről az alábbiakban számolunk be:

Az *Arbeitsgemeinschaft Chemische Verfahrenstechnik (ACV)* (Köln-Niehl, NSZK) több új tányértípust ajánlott.

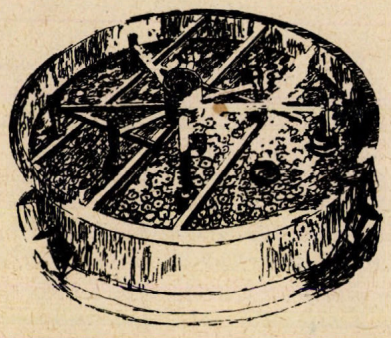
A lapos sapkás tányér hőre érzékeny anyagok elválasztási problémájának megoldása során született. A tányérnak széles terhelési tartományban 2 torr-nál kisebb nyomásveszteséggel kellett működnie. Ennek a követelménynek olyan buboréksapkával tettek eleget, amely a hagyományoshoz képest sokkal „laposabb" volt (41. ábra).



41. ábra. Lapos sapkák max. 2 torr/tányér nyomásveszteségre (Arbeitsgemeinschaft Chemische Verfahrenstechnik [ACV], Köln—Niehl, NSZK)

A kis kémény- és sapkamagasság kis bemerülési mélységgel párosulva (szintkülönbség a rés és a gát felső széle között) a tányéron kis folyadékmagasságot határoz meg. A lapos sapka átmérője 100 mm, résfelülete 30 cm^2, a nyak- és réskeresztmetszet aránya 1,3. Egy javított változatnál ezt az arányt 0,7-re csökkentették; ezzel a sapkával ellátott tányérnak a gőzáramlási területe az oszlopkeresztmetszetnek kb. 20%-át tette ki.

A lapos sapkák legújabb változatánál a réseket úgy helyezték el, hogy a gőz a sapkát elhagyva felfelé irányul, a szitatányérokhoz hasonlóan. A sapkák nagy terhelési tartományban hatásosan és kis nyomásveszteséggel működnek. Ezt a kettős eredményt azáltal érték el, hogy egyrészt a nyak csak kevéssel van lejjebb a rések felső szélénél, másrészt a várható legkisebb gátfeletti folyadékállás szintje kb. 3 mm-rel magasabb a rések felső szélénél. Így az alsó terhelési tartományban is megfelelő nagyságú a bemerülés és a folyadék sem csurog át az alsó tányérra, anélkül, hogy végighaladna a lefolyóig. A sapkákból kilépő felfelé irányuló gőzáramlás 10 mm-nél kisebb sapkaközt és a függőleges síkú résekkel ellátott lapos sapkákhoz képest 1,5-szer nagyobb gőzsebesség alkalmazását tette lehetővé az anyagátadás hatásosságának észrevehető romlása nélkül.

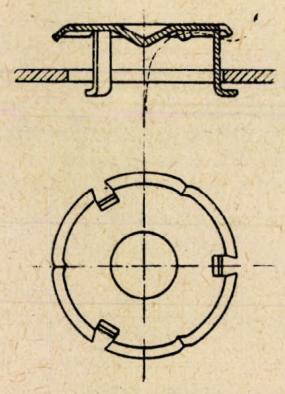


42. ábra. Többhelyes folyadék bevezetés és túlfolyás nagyterhelésű oszlopok tányérjaihoz (Arbeitsgemeinschaft Chemische Verfahrenstechnik [ACV], Köln—Niehl, NSZK)

Nagy átmérőjű, nagy terhelésű oszlopokhoz a tányérokon szokásos kétjáratú áramlás vagy a lépcsőzetes sapkamagasság helyett többhelyes folyadék bevezetést és lefolyást alakítottak ki (42. ábra). A ráfolyási és elfolyási helyek középpontja max. 800 mm-re van egymástól; ezen a távolságon 2—6 sor sapka foglal helyet.

Nagy terhelésű, szakaszos vákuumdesztilláció céljára fejlesztette ki a cég új típusú szitatányérját. Ez a hagyományostól abban különbözik, hogy centrális helyzetű a folyadék befolyás és elfolyás, így kisebb a folyadék úthossza, kisebb a folyadékgradiens. A furatok átmérője max. 6 mm. Igen nagy terhelésekre a lapos sapkás tányéroknál ismertetett soklefolyós megoldást ajánlják. Az *ACV* mérései szerint a szitatányérok 20—100%-os terhelésnél 75—80% hatásfokkal működtek.

A *Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg AG.* (Nürnberg) újfajta szelepes tányért ajánlott. A szelepek sapkakialakítása eltér az eddig ismertektől (43. ábra).



43. ábra. Kúpos szelepsapka (Maschinenfabrik Augsburg—Nürnberg AG., Nürnberg, NSZK)

A *D* átmérőjű sapka közepén kb. 0,4 *D* alapkörű, kúpalakú bemélyedés van, amely a gázáramlás káros turbulenciáját és leválását kiküszöbölve csökkenti a nyomásveszteséget. A hatásosságot a sapkaszélek már alkalmazott lehajlításával okozott intenzív keveredés biztosítja.

Kirschbaum (Karlsruhe, NSZK) méréseket végzett a *M.A.N.* kúpos szelepek és a hagyományos buboréksapkák egy elméleti tányérra eső nyomásveszteségének összehasonlítására. Különösen nagyobb gázsebességeknél bizonyultak jobbnak a kúpos szelepek: egy elméleti tányér nyomásvesztesége

30—38%-kal kisebb, mint a buboréksapkák esetében.

A hagyományos töltet-testek bőséges választéka mellett a szerkezeti anyagok széles skálájában számos új típussal szerepelt a *Fuchs-Letschert Sohn* (Baumbach Westerwald, NSZK), *Dr. Schliebs & Co. Füllkörper-Spezialfabriken* (Baumbach Westerwald) és *Dr. F. Raschig GmbH* (Ludwigshafen am Rhein, NSZK).

Extraktorok*

A folyadék—folyadék extrakció készülékei a néhány éve megindult fejlődési irányt láthatóan igazolják: egyrészt a kielégítően jó anyagátvitel eléréséhez a célszerű cseppméret kialakításának érdekében a fázisok érintkezésének intenzitását szabályozni kívánják — mégpedig a már kialakított extraktorban is, tehát az üzemi körülmények között — másrészt a makacs emulziók megbontásának végső eszköze továbbra is a gravitációs erőtérnek centrifugálással való helyettesítése maradt.

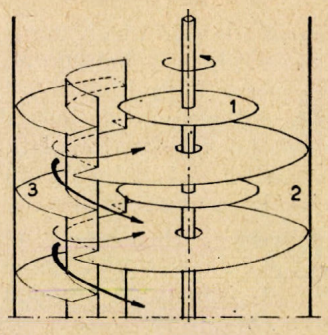
Már klasszikusnak mondható és nálunk is jól ismert folyadék szeparátoros extrakciós készülékeket a *Westfalia Separator AG.* mutatott be. A technológiai kívánalmak szerint az extrakciós lépcső felépíthető keverő és elválasztó (szeparátor, centrifuga) egységekből, vagy beépített előkeverős szeparátorokból. A készülék-nagyságok igen tág határok között mozognak, laboratóriumitól (LG sorozat, 300 l/h) különböző üzemi méretekig (OP sorozat 8000—10 000 l/h, OH sorozat 30 000—50 000 l/h maximális folyadék teljesítménnyel). A Lurgi—Westfalia kooperációban kidolgozott Luwesta-extraktorok két vagy három ellenáramú lépcsőt egyesítenek egy forgórészben. Nagyobb lépcsőszámú extraktorok kialakítását a kapott szóbeli információ szerint nem tervezik, a három ellenáramú lépcső általában kielégíti azokat a követelményeket, amelyeket az extrakciós centrifugákat használó technológiák igényelnek. (A feldolgozható folyadéktérfogat a kétlépcsős egységben 10 000 l/h, a háromlépcsős egység különböző típusaiban 500—2000—7000 l/h maximálisan.)

A difformáló, a folyadékok ellenáramú mozgatására centrifugális erőteret felhasználó extraktorok közül a DeLaval centrifugál-extraktort az 1964. évi ACHEMA beszámolóban lapunk már ismertette.

A difformáló és diszpergáló műveletek kombinációjának látszik a *Liquid Dynamics Quadronic* centrifuga sorozata (ismertetését l. a „*Centrifugák, centrifugális extraktorok*" c. pontban).

Általában érezhető volt az a törekvés, hogy az extraktorok működési körülményei miatt tágabb határok között változtathatók legyenek. Természetesen ez kisebb vagy nagyobb mértékben a gazdaságosság rovására megy, túlméretezést követel. Ennek ellensúlyozására egyre több mérnöki iroda és készülékgyártó vállalat ajánl félüzemi kísérleti berendezést kipróbálásra a felhasználóknak.

Az *A. P. V. Co.* (Crawley) pulzáló kolonnája (44. ábra) alkalmazásának bevezetéséhez kis, könynyen telepíthető félüzemi berendezéssel áll megrendelői rendelkezésére.



44. ábra. Pulzáló kolonna (A. P. V. Co., Crawley)

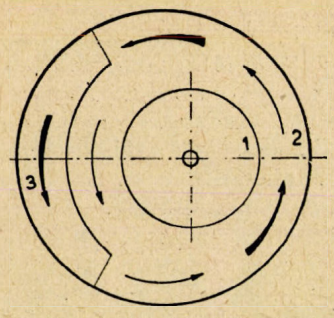
A 100 mm átmérőjű közel hat méter magas töltelékes üvegkolonna és összes kiszolgáló berendezése mintegy 3,5×2 m alaplemezre van szerelve, az egész berendezés súlya mintegy 1200 kg. Nemes szerkezeti anyagai (üveg, saválló acél, Teflon, poliamid) tág alkalmazási területet tesznek lehetővé. A méretek már olyanok, hogy kísérleti üzemi jellegű kísérleteket el lehet végezni és a végleges üzemi méret megválasztása már lehetővé válik. A berendezést kívánalomra bérbe is adják, hogy a felhasználó a saját telephelyén saját nyersanyag és egyéb adottságai között maga győződhessen meg az ajánlott berendezés előnyeiről.

A pulzáló kolonnák egyik fő erényét — hogy a tulajdonképpeni extrakciós anyaggal érintkező részben nincs mozgó, tehát nagyobb felügyeletet, illetőleg gyakoribb javítást követelő alkatrész — használják ki ott, ahol a teljes távvezérlés alapvető követelmény. Ilyen felhasználásról számol be az *Eurochemic* (Mol-Donk, Belgium). Az üzem atomreaktorok „kiégett" urán vagy urán-dioxid fűtőanyagának átdolgozásához használ extrakciós technikát. A fűtőelemeket salétromsavban feloldják majd az urán, plutonium nitrátját oldva a hasadási termékek nitrátjától tributil-foszfátos extrakcióban választják el. További extrakciós lépcsők szolgálnak az urán és plutonium elválasztására, valamint a többi hasadási termék feldolgozására. Az üzemben hét extrakciós kolonna működik, gyártójuk, az Eurochemic-kel együttműködve a konstrukció kialakításában, a *Waagner—Biro* cég (Wien—Graz). A 150 mm átmérőjű és a folyamatban betöltött szerepüktől függően 5,1—11,2 m magas kolonnák napi 350 kg urán feldolgozására alkalmasak.

A forgóbetétes extrakciós kolonna egyik, az iparban is bevált változatáról lapunk az előző kiállítás alkalmából beszámolt. A gyártó vállalat *(Kühni Apparatenbau AG.)* egyik munkatársának később publikált *(Mögli A.:* Chem. Ing. Techn. *37*, 210. 1965) vizsgálatai mutattak rá, hogy az ipari megvalósítás szempontjából figyelembe nem jövő kis terhelési viszonyokat kizárva a keverő fordulatszámának milyen alapvetően fontos szerepe van a hatásfok alakulásában. Az egyenletes diszpergálás érdekében nagyobb átmérőjű kolonnákba a nagyobb átmérőjű keverő helyett több kisebb keverő rendszer beépítése lehet célszerű.

Szintén kettős követelményt (intenzív anyagátadás, jó elválasztás az egyensúly megközelítése után) elégíti ki a *Luwa ARD* forgótárcsás extraktor (45. ábra).

* *Matolcsy Kálmán*, Szerves Vegyipari Kutató Intézet

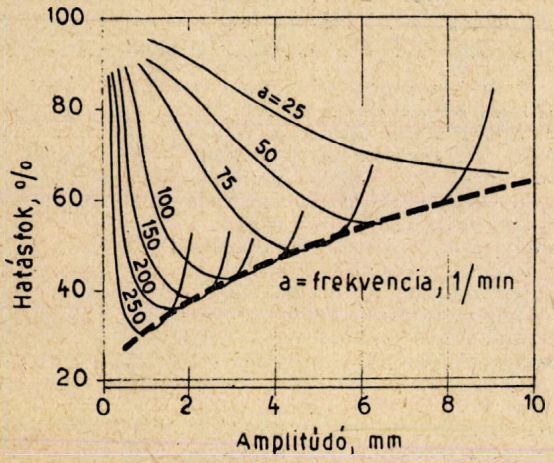


45. ábra. Luwa-féle forgótárcsás extraktor
1 forgótárcsás rotor; *2* keveredési zóna; *3* nyugalmi zóna

A keverést, illetőleg a célszerű cseppméretű diszperzió kialakítását a kolonnában excentrikusan elhelyezett keverőtárcsák végzik. A fokozatokat elválasztó, nyugvó gyűrűtárcsa mintegy 120°-os gyűrű szegmentesen ki van vágva, megfelelően beépített terelőfal és lemez gondoskodik a fázisok továbbításáról a megfelelő fokozatba. A standard típus sorozat 1...2,4 m átmérőjű, 12...14 m magas kolonnával 10...7 elméleti tányérszámnak megfelelő működésre készül. A két folyadékfázis együttes árama 10...75 m³/h. A keverő teljesítmény 0,5...3,2 kW.

Az ACHEMA feladatának megfelelően természetesen a készülékek ismertetése volt a kiállítók célja. Mégis — más területekhez mérve — a folyadék—folyadék extrakcióban viszonylag kevés volt az extrakciós eljárások propagálása. A legtöbb cég ugyan azt a néhány legismertebb példát hozta fel alkalmazási területként (aromások kinyerése reformátumból, benzolrafinálás, kaprolaktám kinyerés és reextrakció) vagy a felsorolásban az alkalmazási terület igen laza megfogalmazását adta. Érthető, hogy a készülék gyártó cég nem teregetheti ki a vegyipar gyártási fogásait, mégis a készülékek bemutatása — kevés kivételtől eltekintve — felhasználásuk speciális előnyei-hátrányai ismertetése nélkül kissé hiányérzetet is keltett. Annál szívesebben szolgáltattak adatokat kísérleti technikáról, mechanikai paraméterek befolyásoló hatásáról (talán itt kellene megemlíteni az *ACV Arbeitsgemeinschaft Chemische Verfahrenstechnik* részletes vizsgálatait a pulzáló kolonna hatásfoka és a pulzálási frekvencia között) (46. ábra).

A folyadék—folyadék extrakció készülék típusainak fejlődési iránya a vonatkozó elméleti megállapításokkal összhangban halad: Az ipari méretű

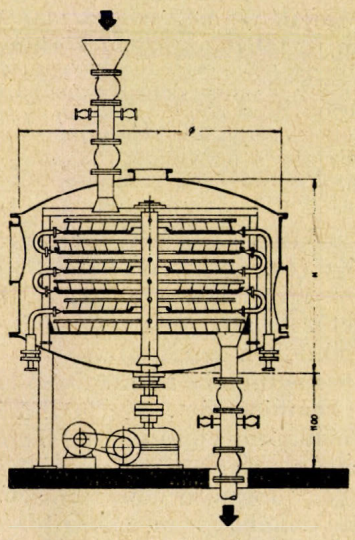


46. ábra. Pulzáló kolonna hatásfoka a pulzálás függvényében (a = percenkénti rezgés)

berendezésekben is az optimális cseppméretek beállítását kívánják elérni, ehhez a készülékeket úgy kell kialakítani, hogy a cseppméret üzemi viszonyok között — lehetőleg folyamatosan — szabályozható legyen.

Szárítók*

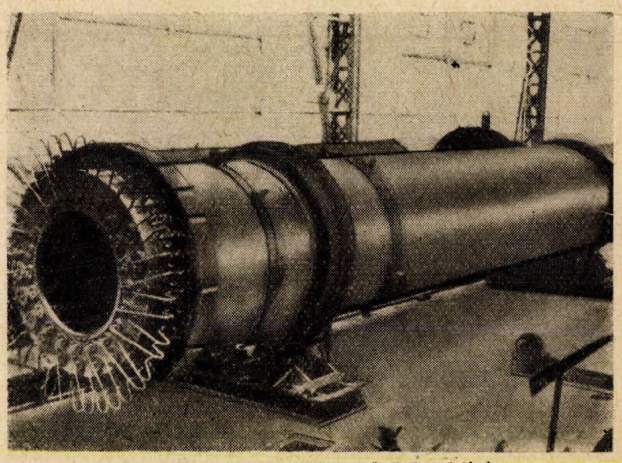
Az előző kiállításokhoz hasonlóan az 1967. évi ACHEMA-n is szép számmal szerepeltek különféle típusú szárító készülékek. A klasszikusnak mondható szekrényes szárító, szalagszárító, henger szárító, tányér szárító gyártásánál a bő méretválasztékot biztosító típus sorok kialakítása volt megfigyelhető. A többi szárítónál elsősorban a nagyobb teljesítményre való törekvés volt jellemző, míg a hő- és energiagazdálkodási kérdések másodlagosak voltak.



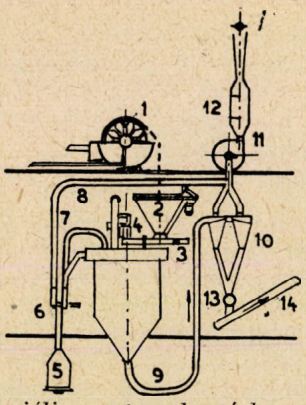
47. ábra. Vákuumos tányérszárító (Krauss—Maffei—Imperial GmbH, München, NSZK
ø 1900—2500 mm, *H* 1570—6580 mm

A nagyobb teljesítményt sok esetben az eddigi szakaszos üzemről a folyamatos üzemre való átállással oldották meg. Példa erre a vákuumos tányérszárító (47. ábra) *(Krauss—Maffei—Imperial GmbH*, München, NSZK).

* *Németh Jenő*, MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet



48. ábra. Kombinált cső-dobszárító (Serapic, Louisville)



49. ábra. Speciális pasztaporlasztó kapcsolási vázlata (Krauss Maffei—Imperial GmbH, München, NSZK)

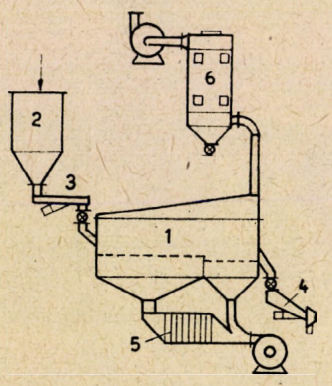
1 szűrő; *2* péptartály; *3* szabályozható péppumpa; *4* porlasztó berendezés; *5* levegő hevítő; *6* gáz; *7* forró levegő bevezetés; *8* kiegyenlítő; *9* száraz termék elvezetés; *10* porleválasztó; *11* szívóventilátor; *12* nedvesség leválasztó; *13* cellakerék; *14* elevátor

A vákuumos tányérszárító olyan tapadó szemcsés anyag szárítására alkalmas, amelyeknél követelmény az alacsony szárítási hőmérséklet, valamint a nedvesítő folyadék (metanol, aceton stb.) visszanyerése. A készülék oldalain elhelyezkedő nagyméretű kezelőnyílásokon keresztül könnyű a tányérok tisztítása. A tányérfelület 3,8—88,2 m², míg az energiaszükséglet 1,1—7,5 kW.

Másik példa a csőszárító dobszárítóval való kombinációja (48. ábra) *(SERAPIC*, Louisville). A csőkötegsor vízzel, hőközvetítő folyadékkal vagy gőzzel fűthető. Az anyag az enyhe lejtést követve halad a forgó dobon keresztül.

Továbbra is divatos a különböző üzemeltetési módszerek kombinációja. A fluidizációs szárító vályú mechanikusan vibráltatva *(Werkspoor*, Utrecht) az anyag egyenletesebb tartózkodási idejét biztosítja. Vagy formázó dob, formázó szita adagolja a paszta csíkokat a szalag szárítóra *(Krauss—Maffei—Imperial*, München) kiterjesztve így a szalagszárító alkalmazási területét nagy kiindulási nedvességtartalmú pasztaszerű anyagokra is. Abban az esetben azonban, amikor a végtermék por, a pasztaszerű anyagok, ill. a különböző szűrőkészülékekről lekerülő lepények szárítására speciális porlasztó szárítók használhatók (49. ábra) *(Krauss—Maffei—Imperial*, München).

A szűrődobról lekerülő lepény pép-tartályba kerül, amelyben kúposan körbeforgó csiga aprítja, ill. adagolja az anyagot a pasztaporlasztó nyomó csigáira. A péptartály térfogata max. 3 m³.



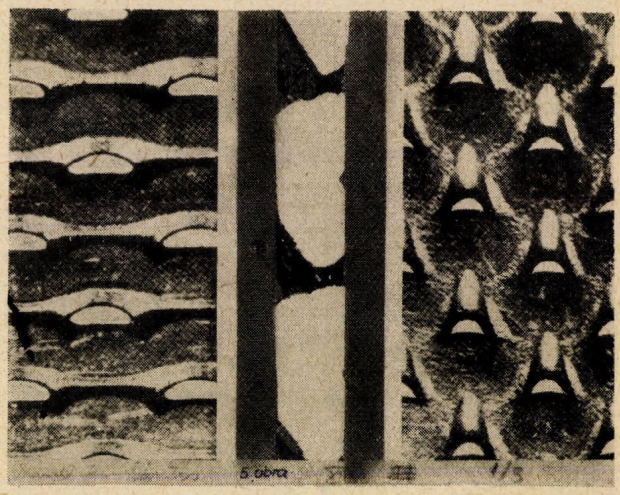
50. ábra. Fluidizációs szárító hűtő zónával (Schilde AG. Bad Hersfeldt, NSZK)

1 szárító; *2* adagoló garat; *3* adagoló vibrátor; *4* kihordó vibrátor; *5* kalorifer; *6* porkamra

Technológiai célfeladat megoldására néhány új szárítókészüléket is láthattunk. Ezeknél is hangsúlyt kapott a nagyobb teljesítményre való törekvés, aminek következtében majdnem kizárólag nagy áramlási sebességgel működő konvekciós szárító típusokat fejlesztettek ki. Ezek közül a következőket érdemes megemlíteni.

A fluidizációs szárítók közül kialakítás szempontjából a hosszúkás, téglalap keresztmetszetű egységeket fejlesztették elsősorban (50. ábra) *(Schilde AG.*, Bad Hersfeld). A folyamatos szárítás szempontjából előnyösebb az 50. ábrán látható készülékalak.

A porszerű, lehetőleg nem nagy szemcseméretű anyag a készülék bal oldalán lép be és a jobb oldalán megszáradva távozik. Ezzel a megoldással sikerült a szemcse visszakeveredés okozta egyenlőtlen tartózkodási időt és az ezzel kapcsolatos gazdaságtalan túlszáradást csökkenteni. Az ábra szerinti kivitelben a hosszabb szárító zónát egy rövidebb hűtő zóna követi. Természetesen az említett két zónán kívül az anyag tulajdonságaitól és a szárítás követelményeitől függően tetszés szerinti számú zónát lehet beépíteni. Így nehezen száradó, vagy hőmérsékletre érzékeny porszerű anyagokat is jó hatásfokkal lehet szárítani. Ha az anyag kiindulási nedvességtartalma a tapadóképesség miatt fluidizációs mozgást nem tesz lehetővé, a fluidizációs szárító előtt különböző előszárítókat kell használni.



51. ábra. Hengerelt, egyirányban réselt szitalemez (Hein, Lehmann & Co. AG., Düsseldorf, NSZK)

Elsősorban a fluidizációs szárítóknál nyerhet alkalmazást az 51. ábrán látható szita-kialakítás *(Hein, Lehmann & Co. AG.*, Düsseldorf, NSZK).

Az ábra közepe a szitát metszetben ábrázolja. Látható, hogy a speciális perforálás elősegíti a desztillációs réselt tányérokhoz hasonlóan az anyag egyirányú mozgatását. Ugyanakkor kevésbé kényes az eltömődésre, mivel minden egyes nyílás alulról felfelé erősen szűkülő kónusz. Újdonság még a szita kialakításánál a felületi hengerlés alkalmazása. Az ábra két szélső felvétele jól szemlélteti, milyen széles intervallumban lehet a perforáció nyílásait elkészíteni. A szita anyaga sárgaréz, vörösréz, alumínium, ill. ötvözött acél. A szita vastagsága 0,35—2 mm, szélessége 600—800 mm, a hossza 3000—5000 mm. A perforálás átmérője 0,06 mm-től 3 mm-ig változhat. A szabad szitafelület pedig 4%-tól 38%-ig. Ezekkel a gyártási lehetőségekkel sikerült biztosítani — amint ezt a kiállítás mintakészülékén látni lehetett — a teljesen egyenletes levegőeloszlást. A sima szitafelületen sehol sem akadt meg az anyag, nem tömődött el. Az indulás és a leállás, a szita részleges borítottsága esetén nem jár nehézséggel. Természetesen ez a henge-

relt szitafélesség nemcsak a fluidizációs szárítóknál, de szűrőkészülékeknél, vagy centrifuga doboknál, ill. szitáknál is alkalmazható.

A pneumatikus szárítók több típusa közül az 52. ábrán látható módosított konstrukciót kell kiemelni *(Karl Fischer*, Berlin).

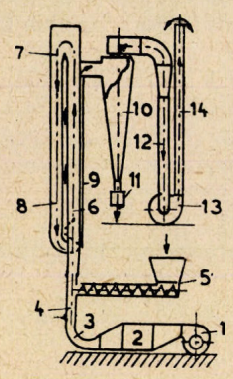
A kettősáramú szárítónak nevezett berendezés szellemesen rövidíti le az eddigi pneumatikus szárítók nagy szerkezeti magasságát. Az anyag szállítócsigával adagolható a függőlegesen felfelé áramló meleg gázáramban. A visszaszálló cső aljáról tangenciálisan lép be a felszálló csövet körülvevő körgyűrű alakú szárító térbe, amelynek tetejéről ugyancsak tangenciálisan lép ki a ciklon felé. Ezzel a megoldással a pneumatikus kettős áramú szárító magassága mindössze 5—8 m. A kezdeti nedvességtartalmát az anyag gyorsan elveszti, míg a hosszú száradási időt igénylő végnedvesség beállítást a lefelé szálló ág és a spirálpályás körgyűrű keresztmetszetű felszálló áramlás biztosítja. Esetenként a körgyűrű keresztmetszetű szárító közepén még egy terelő spirált lehet elhelyezni. Hőgazdálkodási szempontból is előnyös a megoldás, mert a felszálló cső sugárzó melegét is hasznosítani lehet. A kísérleti jellegű szárítón (felszálló cső átmérő 160 mm, köpenyátmérő kb. 220 mm) centrifuga nedves PVC-t szárítottak, 0,2% végnedvesség tartalomra. A hagyományos pneumatikus szárítókészülékeknél ugyanezeket a szárítási feltételeket egy kb. 20 m magas berendezésen lehetett elérni a kísérleti szárító 8 m-es összmagasságával szemben.

Az 1964. évben újdonságként bemutatott fúvókás O-szárítót tovább fejlesztették (53. ábra) *(Fluid Energy Processing & Equipment Co.*, Landsdale, Pennsylvania, USA).

A szárítóberendezést mikro őrlésre is alkalmassá tették. Ezzel a megoldással nagy elemi szemcsés diszperziókat vagy hosszú pigment szálakat lehet a kívánt szemcsefinomságra beállítani a szárítás folyamata alatt. A berendezést gázzal vagy gőzzel lehet működtetni. Az aprítandó és szárítandó anyag követelményeitől függően két különböző fajta gőz vagy gáz bevezetésére is lehetőség van, részint az aprítás, részint a nedvesség eltávolítás biztosítására.

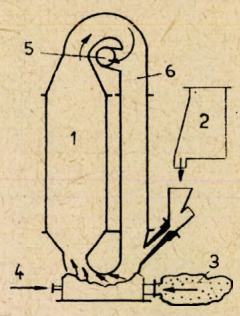
Spirál csőszárító vázlatát mutatja az 54. ábra *(Werner—Pfleiderer*, Stuttgart, NSZK).

A porszerű, vagy finomszemcsés anyagok szárítására alkalmas berendezés újszerűsége a belső és külső fűtésű függőleges spirál. Az ábra szerinti kivitel zárt gázáramot mutat, ami sok esetben technológiai feltétel. A zárt gázáramból a nedvességet vagy oldószergőzt egyszerűen lehet kondenzáltatni. Az anyag a spirál csőszárító alján lép be és kettős erő hatására mozog felfelé. Az anyag felfelé mozgatását részint az alulról befúvott gázáram segíti elő, részben pedig egy kb. 1—4 fordulat/min körforgású spirál. A spirál üreges tengelyű és szükség-



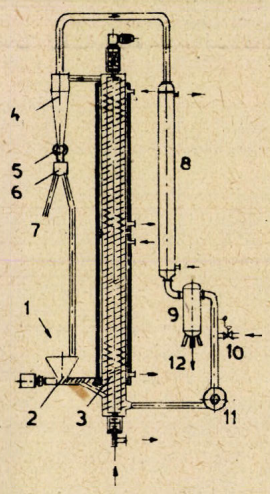
52. ábra. Kettősáramú pneumatikus szárító (Karl Fischer, Berlin)

1 nyomó ventilátor; *2* függőtest; *3* lábcső; *4* betáplálás; *5* adagoló csiga; *6* felvezető cső; *7* fordulókamra; *8* ejtőcső; *9* köpeny; *10* ciklon; *11* elvezető szelep; *12* összekötő vezeték; *13* szívó ventilátor; *14* gőzcső



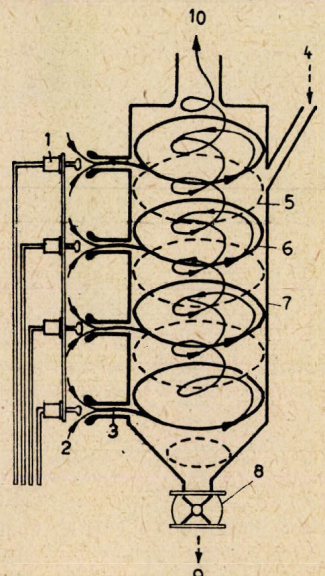
53. ábra. Fúvókás O-szárító és őrlő (Fluid Energy Processing & Equipment Co., Landsdale, Pennsylvania, USA)

1 szárítótér; *2* nedvesanyag betáplálás; *3* forró kisnyomású gáz; *4* nagynyomású gáz (gőz, levegő vagy semleges gáz); *5* anyagelvétel; *6* ejtőcső



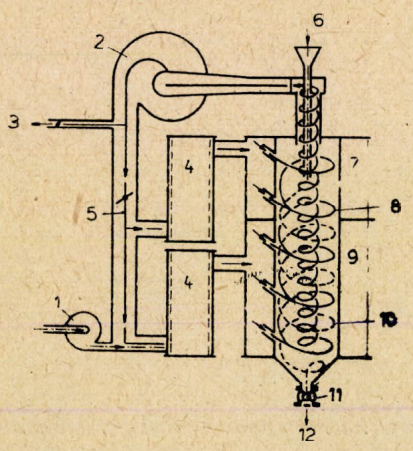
54. ábra. Spirál csőszárító kapcsolási vázlata (Werner-Pfleiderer, Stuttgart, NSZK)

1 nedves anyag; *2* betápláló csiga; *3* spirálcső szárító; *4* ciklon; *5* elvétel; *6* porelosztó; *7* száraz termék a tartályhoz; *8* kondenzátor; *9* cseppleválasztó; *10* védőgáz betáplálás; *11* fúvó; *12* kondenzált folyadék



55. ábra. Csavarvonalas szárító működési elve

1 szelep; *2* belépő légáram; *3* fúvóka; *4* anyagbelépés; *5* anyagpálya; *6* levegőpálya; *7* szárítótest; *8* cellás elvevő; *9* anyagkilépés; *10* légáram kilépés



56. ábra. Csavarvonalas szárító kapcsolási vázlata (Schilde AG., Bad Hersfeld, NSZK)

1 friss levegő ventilátor; *2* keringető levegő ventilátor; *3* távozó levegő; *4* hőcserélők; *5* keringető levegő vezeték; *6* anyagbelépés; *7* első zóna; *8* légáram pálya; *9* kettes zóna; *10* anyag pálya; *11* cellás elvevő; *12* anyagkilépés

szerint fűthető vagy hűthető. A spirál pálya nem folyamatos, hanem menetenként kis eltolással megszakított. Az anyag ezeknél a megszakításoknál függönyként leesik a pár mm-rel alább kezdődő spirálra. Ez a törés részint az anyag keveredését segíti elő, részben pedig növeli a hőleadó felületet. A spirál szélessége 50—100 mm, az anyag a spirál csőszárító tetején tangenciálisan jut egy leválasztó ciklonba. Az ábrán látható spirál csőszárító átmérője 800 mm, összmagassága kb. 30 m. Az anyag szárítási tulajdonságaitól és követelményeitől függően lehet a hőmérsékletet beállítani. vagy két készüléket párhuzamosan vagy sorbakapcsolva használni. 60—100 %-os kiindulási nedvességtartalmú polietilén vagy polipropilén porokat egyszerűen lehetett 0,1 % végnedvességtartalomig szárítani. A szárító teljesítménye 550—1000 kg/h szárazanyag.

A szárítás módszerét tekintve az 55—56. ábrákon látható csavarvonalas szárító volt a legötletesebb. Az 55. ábrán a csavarvonalas szárító működési elve látható, míg az 56. ábra a teljes szárítóberendezés kapcsolási vázlatát tünteti fel *(Schilde AG.*, Bad Hersfeld). A szárító elsősorban nem tapadó poszerű anyagok szárítására alkalmas. A száradási hőmérsékletet ebben a szárítóban is könnyű az anyaghoz igazítva beállítani. Újszerűsége azonban az anyag tartózkodási idejének könnyű szabályozásában áll.

Az oldalirányból befúvott levegő áramlási profiljának megfelelően a szárítandó anyag kör alakú pályán a készülék külső fala mentén szalagszerűen helyezkedik el. Tetszés szerinti időszakokban bekapcsolt lefelé irányuló fúvókákból rövid ideig tartó levegősugarat lehet a készülékbe fúvatni, amelyek az anyagot egy pályával lejjebb juttatják. A kör alakú pályák számával és a lefelé irányuló fúvókák bekapcsolásával szinte tetszés szerinti tartózkodási időt lehet egy-egy készülékben elérni.

Az 56. ábrán látható szárítóberendezés egy friss levegőt szállító és egy keringető ventillátorral működik.

Az anyag a készülék tetején lép be, olyan pontban, ahol a statikus nyomás a külső légtér nyomásával megegyezik. Az anyag száradás után cellás adagolóval alul távolítható el. A két hőcserélő két hőmérsékletű szárítási zóna kialakítását teszi lehetővé. Miután a szárítóban az erőteljes légmozgás miatt nem marad anyag, aránylag könnyű átkapcsolni a készüléket másfajta anyag szárítására is. A kompakt kialakítás miatt az alapterület és légtérszükséglet aránylag kicsi. Alkalmazási területe a szervetlen vegyipar, a gyógyszeripar, a műanyagipar és az élelmiszeripar nem tapadó finomszemcsés anyagai. Nemcsak szárításra, de kalcinálásra, hűtésre, vagy kémiai reakciók lefolytatására is alkalmas a berendezés.

Üzemi műszerek és automatikaberendezések*

A kiállítás műszer és automatikával foglalkozó része ezúttal is igen jelentős volt és a vegyiparban elfoglalt szerepét ezzel is igazolta. E tárgykör fontosságát még az is kiemelte, hogy az Egyesült Államok külön kiállításának témája is az üzemi műszerek és szabályozók volt. A műszerek főként a kb. 15 000 m² alapterületű szakági csarnokokban voltak kiállítva, de ezenkívül a laboratóriumi műszerek között, a víztisztító berendezéseknél és a vegyes profilú csarnokokban is kiállítottak üzemi műszereket és szabályozókat.

Általános helyzetkép

A kiállításra a mérő- és szabályozóműszerek rendkívül nagy választéka volt jellemző. A nagyobb cégek igyekeztek minél teljesebbé tenni gyártási programjukat, ennek következtében azonos feladatok megoldására igen sok gyártmányú és típusú műszert lehetett látni.

Különösen nagy jelentőségű újdonságok nem jelentek meg, de az elemzőműszerek területének kivételével új működési elvek, vagy szerkezetek megjelenése nem is volt várható. Az általános fejlődés minden területen a kisebb tökéletesítések, a gazdaságosabb gyártás és üzemeltetés irányába tart. Az egyes építőelemek könnyű cserélhetősége és sok azonos elem alkalmazása volt a műszertervezők fő szempontja. A megbízhatóság fokozása és az egyszerűbb megoldások keresése is fontos irányzatként volt felismerhető. Az elektronikus műszereknél a félvezetők előretörését tapasztaltuk, így majdnem minden pH-mérő erősítő új félvezetős típusban jelent meg.

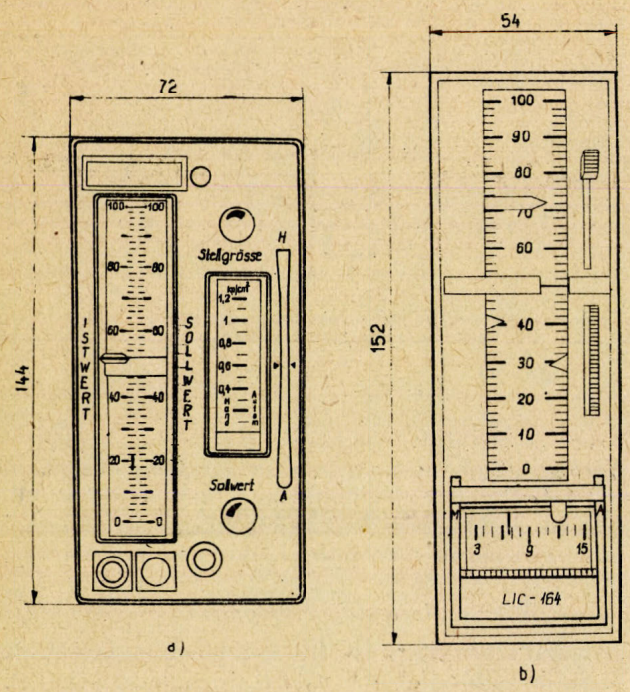
Néhány anyagjellemző mérésére számos, részben újszerű műszert állítottak ki. Ilyen jellemzők voltak pl. a viszkozitás és a nedvességtartalom. A pH-mérők elektródjainál a különböző nehéz üzemi körülményekhez is igazodó típusok fejlesztése volt megfigyelhető.

Az anyagáramok mérése és adagolása volt talán a legnagyobb változatosságú berendezésekkel képviselve. A kiállítás nyomán úgy látszik, hogy az üzemek automatizálásának jelenleg legerősebb irányzata az önműködő adagolás bevezetése mind szilárd, mind folyékony anyagok esetében.

A távolabbi jövő szempontjából igen érdekes számítógépes irányításról csak a kiállításból nem lehetett helyes képet kapni. A gyártók különböző okokból nem hozzák nyilvánosságra eredményeiket. Minthogy e téren a nem meggondolt alkalmazás sok kárt is okozott, az információk részben ezért, részben tapasztalathiány miatt nem megbízhatóak. A jelenleg építés vagy indítás alatt álló berendezések tapasztalatai alapján a következő ACHEMÁ-n már bizonyára bővebb anyag fog rendelkezésre állni.

A beavatkozó szervek területén a lenyűgözően nagy választék volt a kiállítás jellemzője. Mind

* *Nagy Iván*, Vegyiműveket Tervező Vállalat



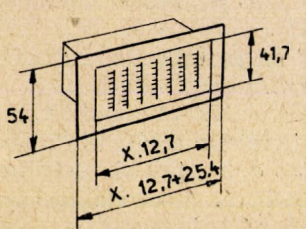
57. ábra. Kisméretű táblaműszerek (Eckardt, Honeywell)

méretek és nyomásfokozatok, mind pedig szerkezeti anyag és kivitel tekintetében széles volt a bemutatott választék. A mozgatószerkezeteknél a számítógépes irányítás követelményeit is figyelembe vevő szerkezeteket fejlesztettek ki. A digitális jelekkel működtethető átalakítók több kiállítónál is láthatók voltak.

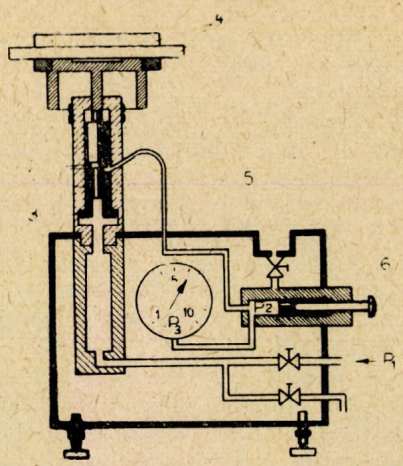
Táblaműszerek és szabályozók

A központi műszertáblák és vezénylőasztalok méreteinek csökkentését lehetővé tevő kisméretű műszerek egész sora volt látható.

A villamos és pneumatikus Quick-Scan rendszer *(Taylor Instruments*, Offenbach) alapgondolata a szokványos regisztráló központi szervek helyett kisebb méretű, szorosan összeépíthető és könnyen áttekinthető mutató műszerek csoportos alkalmazása. Regisztrálási igény esetén egy regisztrálóra (trend recorder) bármelyik mutatóműszerről rákapcsolható az ellenőrző jel. Hasonló rendszert mutatott be a *Motorola* (Bruxelles) is. Az új típusú Currentronik *(Honeywell*, Frankfurt, NSZK) kisméretű műszercsalád ugyancsak ebbe az irányba mutató fejlesztés. Az 57*b* ábra egy pneumatikus központi vezérlőműszert mutat. Az *I. C. Eckardt A. G.* (Stuttgart, NSZK) is ezt az irányzatot tartotta szem előtt új *kompaktszabályozójá-*



58. ábra. Csoportosan szerelt kisméretű műszerek (Parker)



59. ábra. Dugattyús manométer (DRD)
1 dugattyú (felülete *a*); *2* körgyűrűfelületek (felületük $b=9a$); *3* csúszópersely; *4* mérősúlyok (*G*); *5* fordított skálájú manométer; *6* kézi fogantyú az olajszivattyúhoz

nak kialakításakor. Az áttekinthetőség növelésére az alapérték beállítása nem mutató, hanem az egész skála elforgatásával történik és így a mutatóknak mindig középen kell állniuk, ha nincs szabályozási eltérés (57*a* ábra). A pneumatikus szabályozókhoz egyéb elemeket is kiállított, így gyökvonó egységet és áramlásmérőkhöz integrátort.

A Miniscan műszercsaládban *(Parker, Conel A. G.*, Zürich) voltak kiállítva a legkisebb méretű műszerek. Az 58. ábrán látható, csoportosan összeépíthető vertikális skálájú profilműszerek segítségével szemléletessé tehető például egy reaktor hőmérsékleteloszlása. A szabályozási célra is alkalmazható Minitrol-műszer szélessége 22,5 mm.

Az *AEG-Telefunken* (Berlin), a *Hartmann et Braun* (Frankfurt, NSZK) és a *Siemens* (Karsruhe, NSZK) cégek egyaránt kifejlesztették a 48×48 mm méretű mérő és vezérlőelemeket. Az erőművek vezénylőpultjai számára gyártott berendezések méretei ezzel a technikával lényegesen csökkenthetők.

A Nulline elnevezésű egészen újszerű kompenzográf *(Electro-Nite*, Philadelphia, USA) kétfázisú lineáris motorral működik és így nincs forgó alkatrésze. A potenciométer sem kör alakú, hanem egyenesen kifeszített huzal. Egyetlen mozgó alkatrésze az írótollat vivő futómacska.

A műanyagipar részére egyszerű olcsó villamos szabályozó a Plastomatic *(Withof*, Kassel, NSZK), amely mutató és skála nélküli kétállású szabályozó.

Érzékelők, távadók

Nagy átáramló mennyiségek mérésére a *Cycloquant* nevű turbinaszivattyúhoz hasonló felépítésű számlálóműszerét állította ki a *Bopp et Reuther* cég. A műszer mechanikus számlálóművel készül, pontossága $\pm 0{,}5\%$ és legnagyobb névleges nyomása 40 kp/cm^2. Viszkozitásfüggése csekély, ezért kőolajtermékek mérésére ajánlható.

A billenőlemezes áramlásmérő elterjedése növekedőben van. A már régebben ismert elv alapján készített érzékelő az áramló közegbe helyezett tárcsa, melyre kitérítő erő hat. A tárcsa felerősítése olyan, hogy a keletkező nyomaték átvitelére alkal-

mas. Szennyeződésekre nem érzékeny, ezért sűrűnfolyó, iszapos anyagok, latexek áramlásának mérésére is alkalmas.

Nagy választékban készülnek az áramlásjelzők, amelyek majd minden üzemben szükségesek a szolgáltatások áramainak ellenőrzésére, vagy a szellőzés, öblítőgáz áramlásának jelzésére *(Erhardt*, Heidenheim; *Rütschi*, Brugg).

A *Dreyer, Rosenkranz und Droop* (Hannover) érdekes hordozható, dugattyús nyomásmérőt mutatott be, mellyel nagy nyomásokat igen pontosan lehet ellenőrizni. A műszer (59. ábra) egylépcsős dugattyúval ellátott súlyterhelésű nyomásmérő, amely a mérendő nyomás ellensúlyozására nyomófolyadékkal terhelhető. A súlyterheléssel pontosan beállítható ellennyomás és a mérendő nyomás közötti különbséget kis méréshatású, pontos manométerrel lehet mérni.

A körgyűrűfelületeket *(2)* úgy határozzuk meg, hogy azok összege a dugattyúfelület 9-szerese legyen. Ezáltal a mérendő nyomás a feltett súlyból *(4)* az alábbi képlettel számítható

$$p_1 = \frac{G}{a} 10 + p_3 \text{ kp/cm}^2$$

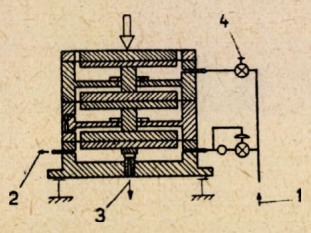
ahol p_1 a mérendő nyomás;
G a feltett súly;
a a dugattyú felülete;
p_3 a műszeren leolvasott nyomás.

Kőolaj- és gáztávvezetékeknél, fúrótornyoknál és vízgépek ellenőrzésénél lehet alkalmazni.

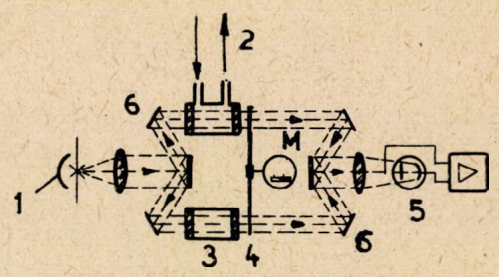
A hőmérsékletmérés területén igen fontosnak tűnik, hogy a *Degussa* cég is gyártásba vette az ásványi szigetelésű védőcsöves, ún. köpenyes hőelemeket. A vékony csövek könnyen beépíthetők és cserélhetők, a vegyi reaktorokba (pl. konverter) tetszőleges hosszúságban szerezhetők be. Időállandójuk csekély, így szabályozási és jelzési feladatokra igen alkalmasak.

A folyadékszintmérők között megemlítendő, hogy az *Eversheed-Enraf* (Solingen, NSZK), melynek nagy pontosságú villamos távadóval ellátott műszereit a hazai ipar is használja, új mechanikus helyi leolvasású, nagy pontosságú szintmérőt mutatott be. A műszert a felhasználó kőolajipari üzemek kívánságai alapján szerkesztették meg.

A kapacitív bunkerszintmérőket gyártó legismertebb német cégek, az *Endress et Hauser* (Meulburg, NSZK) és a *Vega* (Wolfach, NSZK) ultrahangos szintkapcsolót mutattak be olyan helyekre való beépítéshez, ahol a tárolt anyag dielektromos állandója nem teszi lehetővé kapacitív szonda alkalmazását. Az ultrahang a tartály egyik oldalán kialakított nyíláson át lép be és átsugározza a tartályt. Amikor a tárolt anyag szintje eléri az ultrahangsugarat, a tartály átellenben levő nyílására szerelt vevőfejre nem jut energia és jelzést ad. Az elektrosztatikus feltöltődés zavart okozhat, ezért előzetes vizsgálat nélkül nem építhető be.



60. ábra. Pneumatikus mérleg (Kane)
1 táplevegő; *2* kimenőjel (súllyal arányos); *3* lefúvás; *4* tárázó szelep



61. ábra. Higanyszennyeződés-elemző (H. et B. Limas Hg)
1 higanygőzlámpa; *2* mérőküvetta; *3* összehasonlító küvetta; *4* forgó fényrekesz; *5* fotocella; *6* tükör

Mérlegek, poradagolók

A *Toledo Werk* (Köln) automatikus mérlegeit digitális adófejjel és nyomtatógéppel látja el. Lyukkártyás vezérlésű keverékadagoló berendezéseket vagy elektronikus vezérlőrendszerrel (Remocon) vagy digitális pneumatikus rendszerrel kapcsolva szállít. Csomagok, dobozok, zsákok töltetsúlyának ellenőrzésére adagellenőrző mérlegeket (Checkweigher) gyárt, melyek átlagosan 60 db/min sebességgel működnek és a súlyhatártól függően néhány gram pontossággal ellenőrzik a csomagok súlyát.

Adagoló szalagmérlegeket számos cég állított ki, így a régebben is ismert cégek mellett a *Wallace et Tiernan* (Günzburg) és a *Brabender* (Duisburg) is megjelentek szabályozási célokra kifejlesztett mérlegekkel. Ezeken kívül érdemes még megemlíteni a *Brabender* cég tárcsás adagolóját, továbbá a *Miag* és a *Keller S. GmbH* cégek programozható poradagolóit.

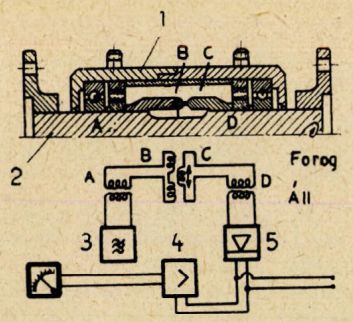
Európában újdonságként hatott a *Kane Air Scale Co* (Glassboro) pneumatikus mérlege. Az erőkompenzációs elven működő erőmérő cella pontossága 0,1% és igen robosztus, tízszeres túlterhelést is elvisel, ezenfelül csekély helyigényű. Mérlegelésnél vagy adagolásnál pneumatikusan tárázható. Metszetét a 60. ábra tünteti fel.

Adagolószivattyúk

A kiállításon olyan sok adagolószivattyú volt kiállítva, hogy indokolt ezekkel külön pontban foglalkozni. Míg néhány éve csak 3—4 ismertebb cég ajánlott adagolószivattyúkat, addig most szinte áttekinthetetlen volt a kiállított adagolószivattyúk száma és típusa.

A *Bran et Lübbe* (Hamburg, NSZK) közismert szivattyúsorozatát kiegészítette nagy nyomású egységekkel is, melyek 3500 kp/cm² nyomásig működnek. A gépek tökéletesítésére új típusú ékes löketállítószerkezetet dolgoztak ki, mely pontosabb beállítást tesz lehetővé. A kezelés egyszerűsödött és a szabályozás lineáris jelleggel kapcsolható rá.

A *Lewa* (Leonberg) rendkívül sokféle típust állított ki különböző szerkezeti anyagokból, más,



62. ábra. Viszkoziméter nyomatékmérője (Controlviscomat, Bruss)
1 álló ház; *2* forgó tengely; *3* generátor; *4* vibrátoros erősítő; *5* demoduláló egység

más szelepfejszerkezettel és meghajtással. Csekély mennyiségek adagolására is kifejlesztettek egy típust, mely lüktetésmentesen adagol. Digitális irányításhoz közvetlen mágnesmozgatású szivatytyút dolgoztak ki.

Az *NGK Insulators* (Mizuho) porcelánból készült adagoló szivattyúkat is gyárt.

Minőségellenőrző műszerek

A Limas elnevezésű új típusú üzemi fotométer *(Hartmann et Braun)* az alkalmazott sugárzótól függően 200 nm-től 2000 nm-ig terjedő hullámhosszú sugárzással működhet. Gázok és folyadékok elemzésére egyaránt felhasználható. Alkalmazási területe például klór, kén-dioxid és nitrogén-oxid kibocsátás ellenőrzése a levegőben.

Üzemek légterében higanygőz jelenlétének kimutatására is kialakítottak egy típust, melynek mérési elvét a 61. ábra mutatja.

A Viscostat *(Contraves*, Zürich) üzemi viszkozitásmérő sorozatban mérő és szabályozó műszerek szerepelnek. A forgó viszkoziméter nyitott tartályokhoz, zárt autoklávokhoz és csővezetékekhez csatlakoztatható szerelvényekkel készül.

Forgó tárcsás üzemi viszkozimétert a Controlviscomat-ot mutatta be *H. K. Bruss* (Düsseldorf), amely forgatónyomaték mérésével működik. A 62. ábrán a mérőrész szerkezete és villamos kapcsolása látható. A különböző viszkozitású anyagokhoz különböző forgórészeket készítenek, így többtárcsás, kúpos, ellentárcsás típusokat.

A gázelemzők sokaságából a teremlégelemzőket kiemelve, legkorszerűbbnek a diffúziós érzékelőfejjel ellátott gázdetektorok ítélhetők. Az *MSA* (Pittsburgh) által kifejlesztett és az *Auerges*. (Berlin) képviselte Model I—500 típusú éghető gáz jelzésére szolgáló műszer az alsó robbanási határra vonatkoztatva 0—100% és 0—10% méréshatárok között állítható. Az érzékelő fej a jelzőműszertől 1500 m-re is lehet.

Az ugyancsak diffúziós érzékelőjű Tox-Ex nevű műszer *(Erdco*, Addison) éghető gázok kimutatására kézi hordozható kivitelben és helyhezkötött kivitelben is készül, utóbbit robbanásmentes szereléssel is gyártják.

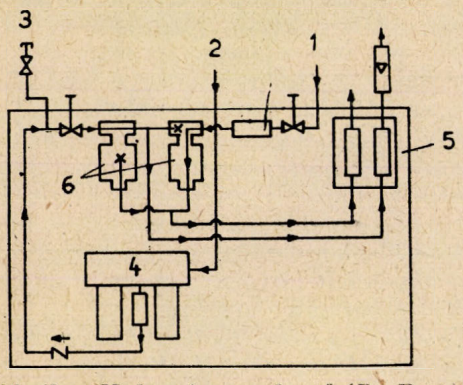
Pormentes helyiségek ellenőrzésére fejlesztették ki a Royco részecskeszámláló porművet *(R. Kratel*, Stuttgart). A műszerek nyomás alatti gázok portartalmának mérésére is alkalmazhatók. A mérési módszer megfelel az USA előírásoknak.

A gáznedvességmérés területén számos,nagyrészt ismert mérési elvek alapján működő műszert állítottak ki. Néhány érdekes műszerre azonban érdemes felfigyelni.

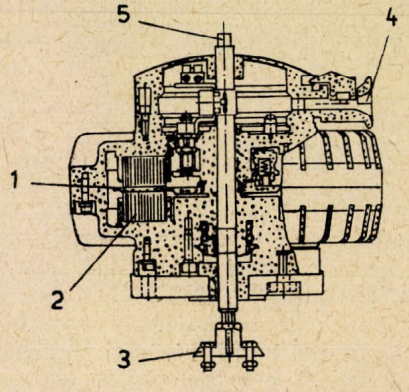
A *Sina* (Zürich), nedvességérzékeny félvezetőkkel felszerelt érzékelőket használ. Levegő nedvességtartalmát a hídba kapcsolt nedvességérzékeny ellenállás segítségével határozza meg. Szilárd anyagok nedvességtartalmát az egyensúlyi nedvességtartalom elve alapján méri. Számos különböző érzékelőtípust alakítottak ki a mérendő anyag tulajdonságaitól és alakjától függően (pl. mozgó papírszalaghoz).

Nedvességnyomok elemzésére különleges műszert gyárt a *Du Pont* vegyi konszern műszerlaboratóriuma, ill. műszergyára. A műszerben két kvarckristályos oszcillátor van elhelyezve, és ezek rezgésszámát hasonlítják össze a higroszkópos anyagbevonat által felvett nedvesség függvényében. Méréshatára 0—5 ppm-től 0—25 000 ppm-ig terjedhet. A műszert az *Esso Research Co.* fejlesztette ki és mérési elvét a 63. ábra mutatja.

A szennyvízkezelés műszerezése is nagy területet foglalt el és számos érdekes pH szabályozó, redoxpotenciálmérő és vezetőképességmérő műszer volt kiállítva. Érdemes külön ismertetni a *Chlorator* (Grätzingen) oxigénelemzőjét, melynek érzékelője kis tutajon úszik a szennyvíz felszínén. A zárt belső



63. ábra. Nedvességnyomelemző (Du Pont)
1 gázbevezetés; *2* nedves segédgáz-bevezetés; *3* száraz segédgázbevezetés; *4* szárítóberendezés; *5* érzékelő cella rezgőkristályokkal; *6* átkapcsoló



64. ábra. Tárcsamotoros szelepmozgató (Gulde)
1 tárcsás forgórész; *2* permanens mágnes; *3* csatlakozó a szelepszárhoz; *4* kábelcsatlakozó; *5* orsó kézi működtetéshez

térben forgó műanyagtárcsák félig a folyadékba merülnek és így a térben állandóan megújuló folyadékfelszín van. A gáztéren propángázt áramoltatnak át, mely az egyensúlyi viszonyoknak megfelelő mennyiségű oxigént vesz fel a vízből. A kiáramló gáz oxigéntartalmát a közismert mágneses oxigénelemzők egyikével határozzák meg és ebből következtetnek a szennyvíz oxigén tartalmára.

Beavatkozó szervek

A *Gulde Regelarmaturen* (Ludwigshafen-Oggersheim, NSZK) tárcsamotorral meghajtott szelepeket állított ki a hozzákonstruált tirisztoros vezérlőegységgel. A szelepek különlegesen gyors működésükkel tűnnek ki a szokványos villamos mozgatású szelepek közül. A löketállítás 10 mm/sec sebességgel történhet, ami a vegyiparban szokványos szelepek esetében 5—6 sec alatti zárási időt ad. A tárcsamotort a licenciatulajdonos *SEA* (Frankfurt), külön is kínálta és más cégek (pl. *Hanemann)* szelepére alkalmazva is bemutatta.

Az *Exner* (Neuss) műanyagból készített pneumatikus tömszelencenélküli szelepeket állított ki.

A különböző szelepgyárak átkonstruált, építőkockaszerűen összeépíthető szelepcsaládokat mutattak be, melyek előnye nem újszerűségükben, hanem könnyű karbantarthatóságukban és gazdaságosságukban rejlik.

Programvezérlés, számítógépes irányítás

Az elmúlt év műszer- és automatikakiállításai már sejteni engedték, hogy a programvezérlés, digitális vezérlés, valamint a számítógépes irányítás a vegyipar berendezéseinek seregszemléjén is jelentős helyet fog elfoglalni. Az aránylag egyszerű lyukkártyás programvezérléstől a közvetlen számítógépes irányításig számos berendezést mutattak be.

A *Chemap* (Männdorf) pneumatikus autokláv vezérlését mutatta be, melyet a Schering gyógyszergyár számára gyárt. A *Sprecher et Schuh* (Aarau), a svájci gyógyszer és festékgyárak részére kidolgozott elektronikus vezérlőszekrényét állította ki.

A *Bäelz* (Heilbronn) festödék automatizálásához gyárt programvezérlő egységeket.

E kisebb automatikák mellett komplett keverőüzemeket is kiállítottak, így az *Oerlikon* (Zürich) lyukkártyaolvasóval felszerelt vezénylőasztallal irányít egy kisméretű 6—12 silóval kapcsolt mérleges adagolós keverőüzemet.

A számítógépes üzemirányítást a *Siemens* és a *Hartmann et Braun* cégek műszereik bemutatása mellett demonstrálták, de üzemi tapasztalataik még nincsenek e téren.

Európa legjelentősebb irányító-számítógép gyártó cége a *Ferranti Ltd* (Manchester) új DDC-rendszert fejlesztett ki, CONSUL (Control Subroutine Language) elnevezéssel. Az elgondolás abból a követelményből indult ki, hogy az üzemi szabályozástechnikust ne kelljen átképezni számológép programozásra. A vezénylőpulton elhelyezett nyomógombok segítségével a kívánt szabályozási kört a rendelkezésre álló 64 szubrutin szerinti irányításra kapcsolhatja. A határértékeket és az azok túllépéséhez rendelt funkciókat ugyancsak beállíthatja. A táblakezelő szükség esetén csak a számára megengedett műveleteket végezheti el, a magasabbrendű beavatkozás csak a kulcsos zárral ellátott kapcsoló feloldása után végezhető.

Az amerikai leányvállalatból átalakult *CAE*, illetve a *C. I. I.* (Párizs) csoport kromatográf önműködő kiértékelését demonstrálta kiállításán egy C 90—10 jelű számítógép felhasználásával. A cégnek sok tapasztalata van vegyiüzemek számítógépes irányításában is. Ismertetőjükben ammóniagyár irányításának gazdaságosságát elemezve azt mutatták ki, hogy a napi 300 tonna NH_3-teljesítmény feletti üzemeknél már érdemes a számítógépet igénybe venni.

A kőolajipari automatizálás tárgyköréből mutatott be két berendezést a *CGA* (Nozay), mely tartálykocsik önműködő töltőállomásait építi számítógépes irányítással. Kőolajfeldolgozó üzemek irányításához DDC-rendszert alakított ki, melynek alapelemeit a kiállításon bemutatta.

Segédberendezések

A segédberendezések közül megemlítendő, hogy a *Hafner* (Basel), fűtéses regenerálás nélküli levegőszárító berendezést állított ki, mely azonos elven működik a VEGYTERV által kidolgozott típusberendezésekkel.

A Moore (Mantua) Dekoron elnevezésű pneumatikus csővezetékei és csőkábelei műanyagborítással tűzálló kivitelben is készülnek. Érdekes gyártmányuk a fűtőszállal egybeszigetelt impulzuscső.

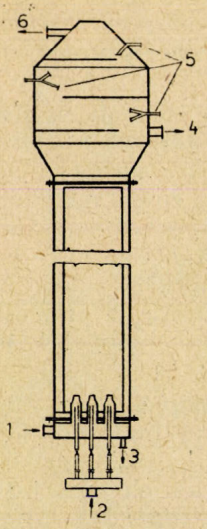
A *Siemens* mozaikszerkezetű műszertáblaelemeket dolgozott ki műanyagból. A különböző vegyipari gépek és készülékek szimbólumai könnyen összeállíthatók. A vasútbiztosító berendezéseknél hazánkban is gyártott Integra Domino rendszerhez hasonlít.

Reaktorok*

Általánosságban megállapítható, hogy az ACHEMA-n nem tükröződött az a nagy fejlődés, amely a kémiai reaktorok elmélete és a konstrukciós megoldások területén az elmúlt években megfigyelhető volt. Ennek egyik oka az lehet, hogy a korszerű módszerekkel tervezett, nagy teljesítményű óriás reaktorokról (NH_3-szintézis, metanolszintézis, CO-konverzió, SO_2-oxidáció stb.) nem kívánnak részletes adatokat nyilvánosságra hozni. Így például az *Österreichische Stickstoffwerke*, a *Topsoe*, az *ICI* és az *Uhde* cég után a *Société Chimique de la Grande Paroisse* (Paris) cég is megjelent a piacon új konstrukciójú, nagy teljesítményű (600—1000 t/nap) NH_3-szintézis reaktorával, de a reaktorról közelebbi érdeklődésre is mindössze annyit közölt, hogy a reaktor a katalizátor rétegbe épített hőcserélőt tartalmaz, s szállítják 180 at és 300—350 at üzemnyomásra.

A *csőköteges kontakt-katalitikus reaktorok* területén a *Krebskosmo GmbH* (Berlin—West) jelent meg újdonsággal. Új ftálsavanhidrid reaktorát

* *Bakos Miklós*, Vegyipari Tröszt



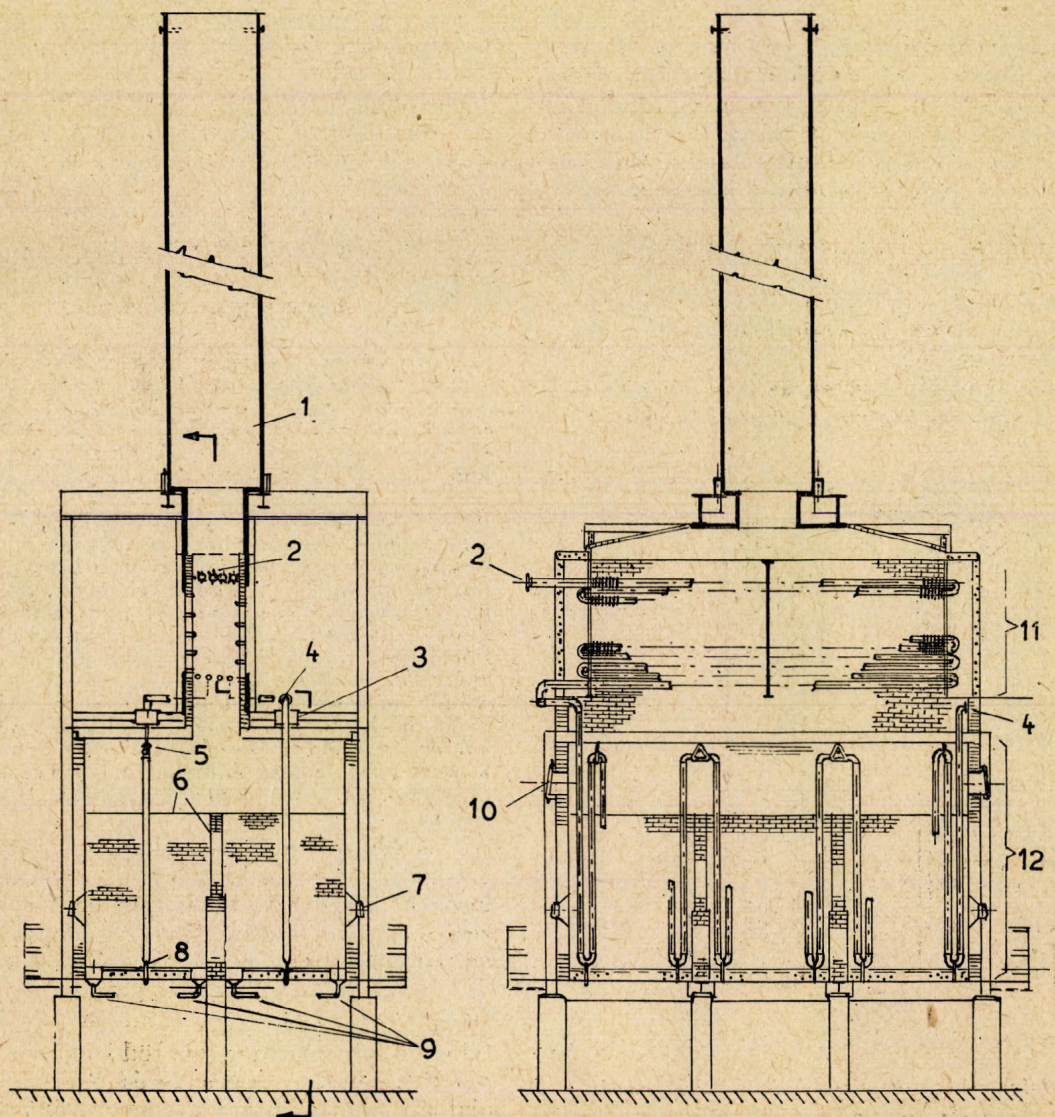
65. ábra. Bitumen-fúvató reaktor (Chemokomplex Külkereskedelmi Vállalat, Budapest)

1 alapanyag-bevezetés; *2* levegő-befúvás; *3* alapanyag-ürítés; *4* termék elvezetés; *5* telített gőz; *6* gőz—gáz elegy kivezetés

ajánlotta, amely 13 000 reaktorcsövet tartalmaz, sóolvadékkal hűthető és teljesítménye 10 000 t/év ftálsavanhidrid. A reaktort a *Ftalital* katalizátorhoz tervezték, amely alkalmas akár *o*-xilol, akár naftalin oxidációjára.

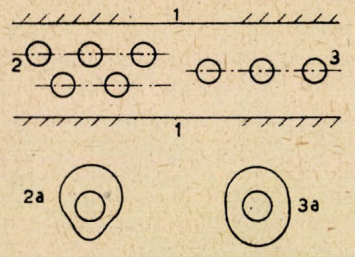
A több fázisú csőreaktorok csoportjában a *Chemokomplex* (Budapest) cég ajánlott új típusú bitumen-fuvató reaktort, amelyet a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet dolgozott ki. A reaktor vázlata a 65. ábrán látható.

A kísérleti üzemben kipróbált reaktor hasznos űrtartalma 3,2 m³, teljesítménye 10 000 t/év 80—85°C lágyuláspontú fúvatott bitumen. A reaktor lényegében két, koncentrikusan elhelyezett csőből és alul felszerelt, új megoldású fúvókarendszerből áll. A bitumen-alapanyag a fúvókarendszeren át jut a reakciótérbe úgy, hogy közvetlenül a belépésnél a befúvott levegő nagyon finom eloszlású habos diszperzióvá alakítja át. A belső reakciótérben ez a habfázis felfelé halad, a reaktor kiszélesedő felső részében azután gáztartalmának egy részét elveszti. Ennek következtében sebessége csökken, sűrűsége pedig nő, s nagyobb sűrűsége miatt a külső térben lefelé áramlik. A belső és külső reaktortér között ily módon folyamatos cirkuláció jön létre. A termék elvezetése túlfolyással történik, ezzel a reaktor folyadékoszlop-magassága



66. ábra. Több-zónás pirolizáló reaktor (Foster Wheeler Co., New York)

1 kémény; *2* nyersanyag-bevezetés; *3* megbontható lefedés a csőkígyó kiszereléséhez; *4* termék-kivezetés; *5* csőfüggesztés; *6* válaszfalak; *7* figyelőablak; *8* cső-alátámasztás; *9* égők; *10* biztonsági csappantyú; *11* konvekciós zóna; *12* sugárzási zóna



67. ábra. A hőáram-sűrűség eloszlása kétsoros és egysoros csőelrendezés esetében (Foster Wheeler Co., New York)

1 sugárzó felületek; *2* kétsoros csőelrendezés; *2a* a felső csősor hőáram-sűrűség-eloszlása (az alsó csősoré ennek tükörképe); *3* egysoros csőelrendezés; *3a* hőáramsűrűség-eloszlás egysoros csőelrendezésben

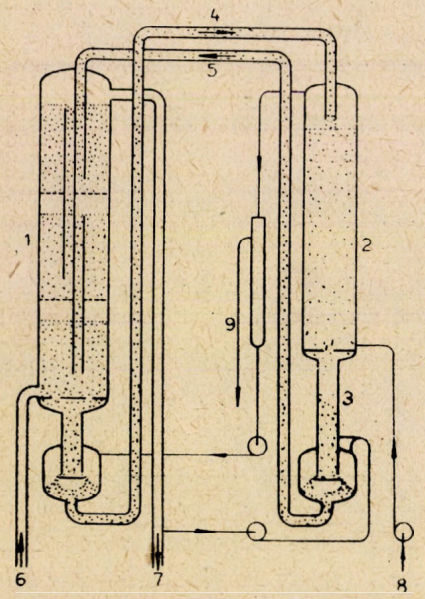
és így működésének egyenletessége biztosítható. A reaktort gondos reakciókinetikai és reaktortechnikai vizsgálatok alapján tervezték. Az eredmények alapján csökkenteni lehetett a kontaktidőt — ezzel a reaktor mérete is csökkent és egyidejűleg fajlagos teljesítménye is sokkal nagyobbá vált — és jobb minőségű terméket értek el: azonos lágyuláspontú termékeket 6—8 egységgel nagyobb penetrációs értékkel és 2—3°C-szal jobb Fraass-törésponttal állít elő, mint a régebbi rendszerek. A fajlagos levegőszükséglete is lényegesen kevesebb, mint a régebbi rendszerekben. Rá szeretnék mutatni arra is, hogy ez a reaktorfajta nemcsak bitumenfúvatásra alkalmas, hanem más folyadék—gáz reakciók megvalósítására is jól használható.

A *homogén csőreaktorok* területén a *Foster Wheeler Co.* (New York) cég jelent meg több-zónás pirolizáló reaktorával. Ezt a típust a cég által korábban épített reaktorok működésének rendszeres vizsgálatának eredményei alapján fejlesztették ki. A vizsgálatok alapján a következő követelményeket állították fel:

a) a hőáram-sűrűség hatásos szabályozása a cső egész hossza mentén;

b) a cső hevítése két oldalról, hogy minél nagyobb hőáram-sűrűséget és minél rövidebb tartózkodási időt érjenek el;

c) a konstrukció egyszerű legyen, hogy könnyen és gyorsan lehessen elvégezni a karbantartást;



68. ábra. Folyamatos, ellenáramú ioncserélő berendezés (MAN A. G., Werk Gustavsburg)

1 ioncserélő reaktor; *2* regeneráló oszlop; *3* mosóoszlop; *4* kimerült ioncserélő gyanta; *5* regenerált ioncserélő gyanta; *6* nyers víz; *7* lágyított víz; *8* sóoldat; *9* sólé elvezetés

d) a hőáram-sűrűség eloszlása egyenletes legyen, hogy minél hosszabb legyen az üzemidő két karbantartás között.

Az e követelményeknek megfelelő reaktort vázlatosan a 66. ábra szemlélteti. A megoldás lényege, hogy a sugárzási zónában egysoros csőelrendezést alkalmaz, s ennek mindkét oldalán sugárzó felületet helyez el, és ezáltal a kétsoros elrendezésnél jelentkező egyenetlen hőáramsűrűség-eloszlást majdnem teljesen kiegyenlíti: a maximális hőáramsűrűség viszonya az átlagos hőáramsűrűséghez a kétsoros elrendezésnél 1,66, az új egysoros csőelrendezésnél 1,2 (67. ábra).

Az üzemi eredmények a várakozásokat mindenben igazolták. Mindegyik fokozat hőmérsékletét külön szabályozzák, így elérik, hogy a kilépési hőmérsékletek eltérése ±2 °F-on belül marad. Az üzemi próbákon az is kitűnt, hogy a kokszképződés is lényegesen kisebb. Ez azzal magyarázható, hogy az egyenletes hőáramsűrűség-eloszlás következtében csökken a gyors kokszképződés lehetősége a cső falán.

A *Gebr. Lödige Maschinenbau GmbH* (Paderborn) cég *forgó fekvőhengeres reaktorokat* ajánlott, amelyeket a legkülönbözőbb hasznos térfogattal szállít 1 l-től 20 m^3-ig. Az üzemnyomás a reaktortérben min. 1 torr, max. 26 at, az üzemi hőmérséklet min. —50 °C, max. 500 °C. A reaktorköpenyben megengedett nyomás max. 26 at. A reaktort korrózióálló béléssel is szállítják. Alkalmas bármely fázisú reakció végrehajtására.

A *Krebskosmo* (Berlin—West) cég másik újdonsága a *permetezőreaktor*, amely folyadék—gáz reakciók végrehajtására alkalmas.

A reaktor lényegében henger alakú edény, amelynek középpontjában, függőleges tengely körül lyukasztott kónusz forog. A kónusz alsó vége a készülék aljában levő kismennyiségű folyadékba merül. A gyors forgás következtében a folyadékot a kónusz felszívja és a lyukakon keresztül finom permet alakjában szétszórja. A cseppek nagy sebességgel csapódnak a készülék falának, miáltal még jobban diszpergálódnak. Így nagy érintkezési felületet lehet létrehozni a folyadék és a gáz között és viszonylag nagy mennyiségű gázt lehet nagyon kevés folyadékkal kezelni. A fordulatszámnak, valamint a lyukak átmérőjének és elrendezésének a megválasztásával, illetve változtatásával lehet egyrészt a készüléket a porlasztandó folyadék fizikai tulajdonságainak megfelelően alakítani, másrészt a folyadékcseppecskék méretét és számát megszabni, illetve változtatni. A készülékben gyakorlatilag nincs nyomásveszteség. Ez a készülék alkalmas pl. klór-dioxid előállítására nátrium-klorát és kén-dioxid reakciójával. Felhasználható gázok mosására és szárítására, továbbá abszorpcióra is.

A cég e készülékével kapcsolatban bevezette azt az egyre szélesebb körű új szolgáltatást, hogy kísérleti készüléket bocsát az ügyfelek rendelkezésére és a vevő kísérleti adatai alapján vállalja a nagyüzemi berendezés tervezését és szállítását.

A *fluidizációs reaktorok* területén a *MAN AG, Werk Gustavsburg* (Gustavsburg) cég mutatta be teljesen folyamatosan működő ioncserélő reaktorát (68. ábra). A berendezés működése az ábra alapján jól áttekinthető. A megkívánt vízminőségnek megfelelően a fokozatok száma a reaktorban növelhető.

Komplett üzemek és technológiák*

Amint az általános tájékoztatóban is megemlítettük, az 1967. évi ACHEMA-n megnőtt a fővállalkozók száma és az ajánlott új vagy kevésbé új technológiák volumene. Nem nyílik lehetőség arra, hogy ezeket még csak vázlatosan is jelen beszámolónkban ismertessük. A következőkben néhány magyar vonatkozásban érdeklődésre számottartó technológia részletesebb ismertetésére vállalkozunk, nagyrészt a cégek által rendelkezésre bocsátott prospektusok alapján.

Benzinpirolízis és etilén-elválasztó

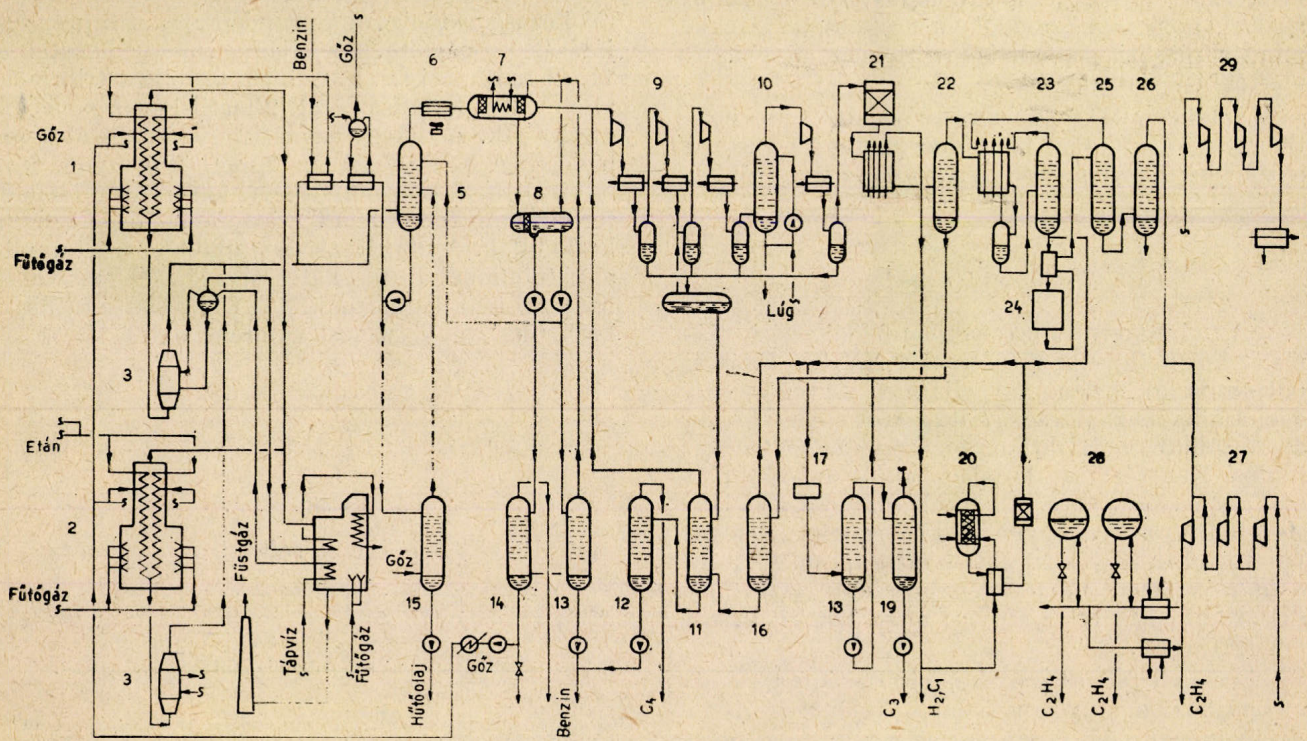
A *Linde AG* (Wiesbaden, NSZK), amely az utolsó 30 évben több, mint 80 mélyhűtéses etilén-elválasztó berendezést épített, újabban komplett pirolízis és gázszétválasztó üzemek szállítását is vállalja saját eljárása alapján. A kiállításon bemutatta a gyártás alatt levő, legújabb, évi 320 ezer tonna kapacitású (99,9%-os etilén) pirolízis üzemének modelljét. A pirolízis alapanyaga benzin, a gázelválasztó üzemrész krakkgázokat is fel fog dolgozni. A pirolízisnél a lehető legnagyobb etilénhozam a cél, ennek érdekében minden etánt recirkuláltatnak. Energiaellátás terén az üzem teljesen önellátó, a meghajtó gőzturbinák még induláskor sem igényelnek külső gőzellátást. A gőztermelésre már nem hasznosítható alacsony hőfokszintű meleget részben levegős, részben recirkulációs vízhűtéssel távolítják el. Az acetilént a C_2-áramból szelektív hidrogénezéssel távolítják el, de lehetőség van a mosással való kinyerésére is. A C_3-frakciót a felhasználási céltól függően hidrogénezéssel acetilénmentesítik, vagy polimerizációs tisztasági igény esetén egy lépésben rektifikálással távolítják el az acetilént és a propánt. Két hűtőkört alkalmaznak, előhűtésre propilénes kört, mélyhűtésre etilénest (69. ábra).

A melléktermékek közül a butadiént a C_4-frakcióból metilpirrolidonnal extrahálják (BASF-eljárás). A butiléneket vagy további butadién gyártására, vagy a propilénnel együtt polimerbenzin gyártására (UOP-eljárás szerint) fordítják. A piro-

4. táblázat

Nyugateurópai országok etiléntermelése nyersanyagforrásának megoszlása

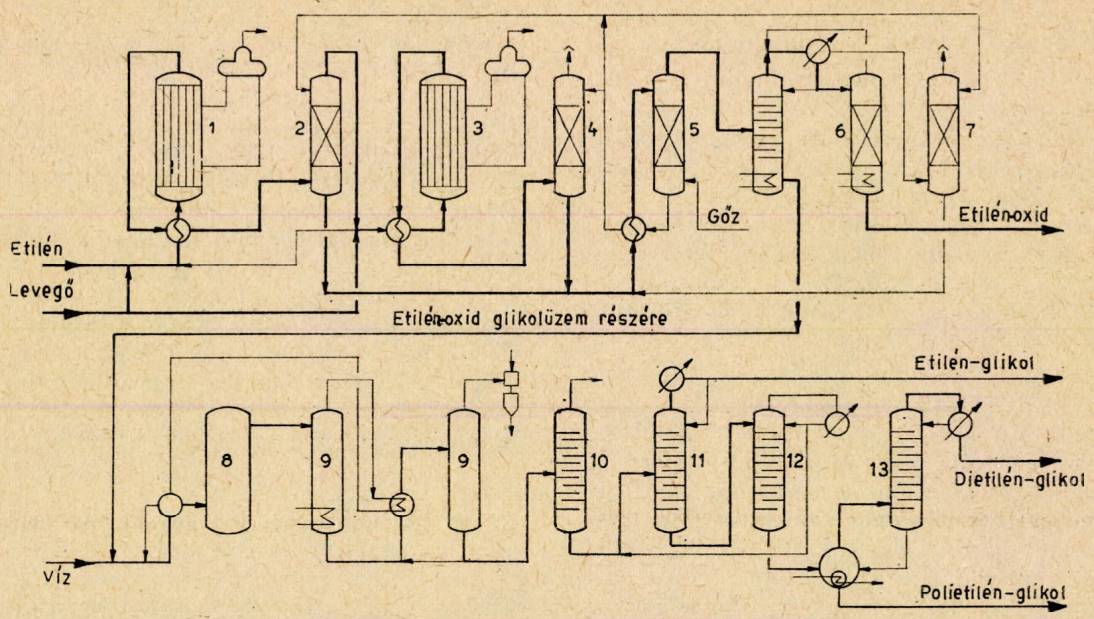
Nyersanyag	1965 végén	1970 végén
	%	
Nyersolaj	8,9	4,1
Középdesztillátum (könnyű olaj, közép olaj és gázolaj)	2,0	0,8
Hosszú végforrpontú benzin	42,4	54,6
Cseppfolyós C_3 és C_4	34,2	33,7
Finomítói gáz	11,2	5,9
Koksz	0,3	0,5
Egyéb	1,0	0,4
Összesen	100,0	100,0



69. ábra. Etilénüzem elvi folyamatábrája (Linde A. G., Wiesbaden)

1 benzinpirolizáló kemence; *2* etánpirolizáló kemence; *3* kvencselő; *4* hulladék hőt hasznosító kazán; *5* olajos mosó-kolonna; *6* léghűtő; *7* vízhűtő; *8* elválasztó tartály; *9* pirogáz kompresszor; *10* szén-dioxid- és kénmentesítő; *11* előhűtő; *12* C_4/C_5 elválasztó kolonna; *13* stabilizáló; *14* technológiai víz sztrippelő; *15* stabilizáló; *14* technológiai víz sztrippelő; *15* fűtőolaj sztrippelő; *16* C_3/C_4 elválasztó kolonna; *17* C_3-hidrogénező; *18* polimert eltávolító kolonna; *19* C_3 sztrippelő oszlop; *20* metanizáló; *21* pirogáz szárító; *22* C_2/C_3-elválasztó; *23* metánt elválasztó kolonna I.; *24* C_2-hidrogénező; *25* metán kolonna 2.; *26* etán- elválasztó kolonna; *27* etilénkompresszor; *28* cseppfolyós etilén tároló; *29* propilén kompresszor

* *Apor Dénes—Szekeres Gábor*, Nehézipari Minisztérium
Vajta László, Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt



70. ábra. Etilén-oxid és etilén-glikol üzem (SNAM Progetti)

1 oxidáló reaktor; *2* abszorber; *3* utóoxidáló reaktor; *4* utóabszorber; *5* sztrippelő; *6* frakcionáló; *7* abszorber; *8* glikolreaktor; *9* többlépcsős bepárló; *10* dehidráló; *11* etilén-glikol torony; *12* etilén-glikol torony; *13* dietilén-glikol torony

lízis benzin értékes termék, de csak akkor, ha szelektív hidrogénezéssel és desztillálással stabilizálják. Felhasználható az aromások kinyerésére is, ebben az esetben a BT-, vagy BTX-frakcióját hidrogénezéssel meg kell tisztítani az olefin-, diolefin-, és kénvegyületektől.

Az ilyen nagykapacitású üzemben igen fontos gazdaságossági tényező a hőgazdálkodás. Igen kedvező, 70%-os termikus hatásfokot értek el azáltal, hogy mind a csőkemencék füstgázainak, mind a pirolízis-gáznak hőtartalmát a maximális mértékben visszanyerik.

A Linde által rendelkezésre bocsátott prospektus érdekes adatokat tartalmaz a nyugat-európai országok etiléntermelése nyersanyag-forrásáról (4. táblázat).

Etilén-oxid-gyártás

A számunkra érdekes etilén-feldolgozási eljárások közül figyelmet érdemel a *SNAM Progetti* (Olaszország) etilén-oxid eljárása. Levegős oxidációt alkalmaznak ezüst katalizátor mellett. A reakció mintegy 20 att nyomáson, 240—300°-on folyik. Két reaktorral dolgoznak, a másodikban csak az elsőben át nem alakult etilént oxidálják. A tekintélyes reakcióhőt dowtherm-cirkulációval vezetik el, a hővel 200 att-s gőzt termelnek. Az oxidációs gázból mindkét reaktor után vizes mosással különítik el az etoxot, majd rektifikálással koncentrálják.

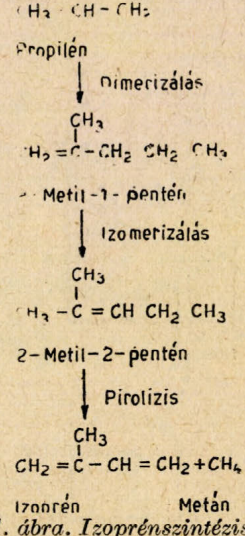
Az így gyártott etox kellő tisztaságú a glikolgyártáshoz, amely nem igényel különösen tiszta nyersanyagot. Az etox hidratálása vízfelesleggel egy reaktorban történik, ahol csak kevés magasabb glikol keletkezik. Az etox átalakulása a reaktorban teljes. A keletkezett glikolokat és a felesleges vizet többlépcsős desztilláló rendszerben mono- és dietilén-glikollá dolgozzák fel (70. ábra).

Az eljárás főbb fajlagosai:

Etilén ..... t/t	0,94
Villamos energia, kWh/t	600
Hűtővíz, m^3/t	750
Kazántápvíz, m^3/t	8
Gőztermelés, t/t	0,5
Fűtőanyag, kcal/t	2×10^6

Szintetikus kaucsuk

A *Scientific Design Co. Inc.* (USA) a *Goodyear*-ral közösen kidolgozott propilén-alapú izoprén eljárását propagálta. Az eljárás ismert menetét a 71. ábra tünteti fel. Eszerint a propilént tripropil-alumínium katalizátorral 2-metil-1-penténné dimerizálják. A dimert savas típusú katalizátor jelenlétében 150—300°C-on 2-metil-2-penténné izomerizálják, ezt brómhidrogén katalizátor mellett termikusan (650—800°C) izoprénre és metánra krakkolják. A dimerizáláshoz újabban a tripropil-alumíniummal azonos hatékonyságú, de más katalizátort is alkalmaznak. A 650—800°-on folyó krakkolásban keletkező izoprént extraktív desz-

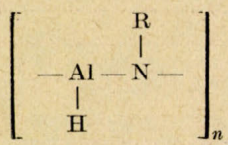


71. ábra. Izoprénszintézis

tillációval nyerik ki és rektifikálással tisztítják. Az ajánló cég szerint az így előállított izoprén önköltsége amerikai viszonyok között a butadién szintjén fog mozogni.

A sztereospecifikus polimerizációra a *SNAM Progetti* (Olaszország) cég ajánlotta eljárását. Az eljárás a megfelelő katalizátorrendszer alkalmazásával mind polibutadién, mind poliizoprén gyártására alkalmas, ugyanabban a berendezésben.

Izoprén polimerizációjánál a katalizátor-rendszer titán-tetrakloridból és egy új polimer alumínium-hidridből áll az alábbi általános szerkezeti képlet szerint:

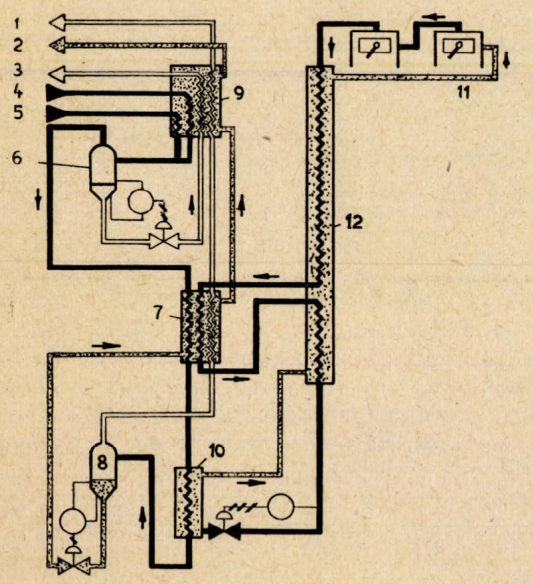


A butadiént háromkomponensű rendszerben polimerizálják, amely alumínium-klórhidrid-éterátból [$AlHCl_2.O(C_2H_5)_2$], alumínium-jodidból és titán-tetrakloridból áll.

A friss monomert szárítják, elválasztják a polimerizáció-inhibitortól, hozzáadják a katalizátor-komplexet — ez in situ keletkezik — és a visszanyert oldószert, majd a polimerizáció reaktorba táplálják. A polimerizációs sor végén a kaucsuk oldathoz polimerizációt megállító anyagot és antioxidánst adnak. A katalizátort vízzel mossák ki. Az oldószert gőzzel hajtják ki, a nedves kaucsukot mechanikusan szárítják, majd bálázzák és csomagolják. Az oldószer-víz elegyet desztillálással elválasztják, tiszta oldószert, változatlan monomert és dimert nyernek.

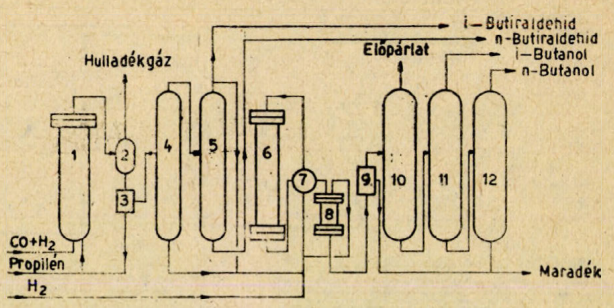
Új hidrogénelőállító eljárás

A hidrogénelőállító eljárások egyre szorosabban kapcsolódnak a kőolajiparhoz. Az eljárások alapelve általában azonos a hidrogéntartalmú szintézisgáz, vagy városigáz előállító eljárásokéval, de sajátosak a finomítógázok dúsításával foglalkozó eljárások. Ilyen eljárással jelentkezett az *Air Products Limited* cég (Anglia) (72. ábra). Miután a



72. ábra. Az Air Products Limited cég eljárása finomítógázok hidrogéntartalmának dúsítására

1 hidrogén; *2* kisnyomású maradékgáz; *3* nagynyomású maradékgáz; *4* gázbetáplálás 1.; *5* gázbetáplálás 2.; *6* fáziselválasztó 1. lépcső; *7* metán elpárologtató; *8* fáziselválasztó 2. lépcső; *9* hőcserélő; *10* folyékony nitrogén elpárologtató; *11* nitrogén keringető kompresszor; *12* nitrogén kondenzátor



73. ábra. Oxo-eljárás folyamatábrája (BASF, Ludwigshafen)

1 nagynyomású reaktor; *2* expanziós edény; *3* katalizátor leválasztó; *4* butiraldehid/butanol elválasztó kolonna; *5* izo és normál butiraldehid szétválasztó kolonna; *6* hidrogénező reaktor; *7* nagynyomású hőcserélő; *8* hidrogén elválasztó edény; *9* kémiai előkezelő; *10* előpárlatot elválasztó kolonna; *11*, *12* izo- és normál butanol szétválasztó

gázok kén-hidrogén, széndioxid- és víztartalmát eltávolították, a szénhidrogéneket és a hidrogént mélyhűtéssel frakcionálják. Egyes esetekben a szükséges hidegenergiát a hidrogén expanziójával teljes egészében fedezni lehet. Ilyen esetben a hűtőkompresszorok elmaradhatnak. A cég közlése finomítógázokból történő hidrogén előállításra igen gazdaságos eljárást ígér.

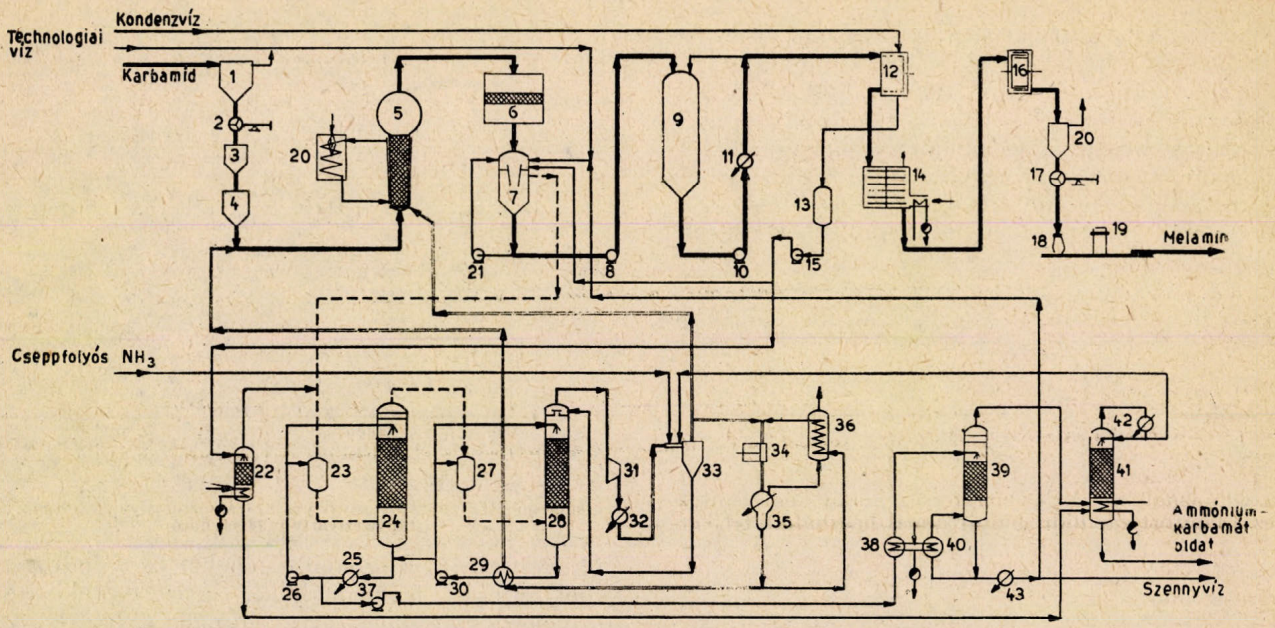
Komplett szintézisgáz előállító és tisztító üzemet számos más cég is szállít, mint pl. *Foster—Wheeler*, *Humphrey—Glasgow*, *Pintsch—Bamag*. Ez utóbbi cég azért is említendő, mert tradícióihoz híven a gázfeldolgozás területén igen sokrétű felkészültséget mutatott. Aktívszén segítségével oldószertartalmú véggázokból történő oldószer visszanyerő eljárása ma már igen széles körben elterjedt annak ellenére, hogy a folyamatos üzemvitelhez legalább két adszorpciós torony szükséges.

Glikolos gázszárítás

A közismert *Pintsch—Bamag* által kiállított és a cég jellegének megfelelő gázfeldolgozó berendezések közül külön említést érdemel a cég fejlesztési munkájának a glikolos gázszárítás területén elért eredménye. Gázoknak di- és trietilén-glikollal történő szárítása esetén a hazánkban is megvalósított abszorpciós technológiát jelentősen egyszerűsítették, aminek következtében a glikolnak a nedves gázzal történő érintkeztetésére már nem abszorbert használnak, hanem a glikolt különleges kiképzésű csőbe injektálják. Emellett egységes glikolregenerálást is kidolgoztak.

Oxo-szintézis

A *BASF* maketten mutatta be oxo-szintézis eljárását. Ismertetésük szerint a nagynyomású oxo-eljárást sikeresen alkalmazzák propil-alkohol, butil-alkohol, 2-etil-hexanol- izo-oktanol, nonil-alkohol és dekanol előállítására. A kiállításon a BASF-nál megvalósított legnagyobb méretű butanol-üzem makettjét mutatták be. A technológia kétlépcsős. Az első lépcsőbe propilénből, oxo-gázból és kobalt sóoldatból nagynyomással butiraldehidet, normál és izobutánt állítanak elő. Ezeket a termékeket szétdesztillálják és a butiraldehidet



74. ábra. Melaminüzem folyamatábrája (UHDE, Dortmund)

1 tárolótartály; *2* mérleg; *3, 4* adagoló; *5* karbamid elgázosító; *6* kontaktkemence; *7* melamin elválasztó; *8, 10, 15, 21, 26, 31, 37* kompresszorok; *9* gyűjtőtartály; *11* hűtő; *12* hámozó centrifuga; *13* tároló; *14* szárító; *16* aprító; *17* mérleg; *18, 19* zsákolás, csomagolás; *20* sóolvadékos fűtőberendezés; *22* előtisztító; *23, 27* tárolók; *24* előmosó; *25, 32, 42, 43* áramlásmérők; *28* második elválasztó; *33* elválasztó edény; *34, 35* ammónia cseppfolyósító; *36* inertgáz elválasztó; *38, 40* nyomás alatti fűtőberendezés; *39* kiforraló; *41* mosókolonna

tetszés szerinti mennyiségben hidrogénezik. Az eljárás 1952 óta üzemel. A butiraldehid 2-etilhexanollá dolgozható fel (73. ábra).

Alumínium-szulfát előállítása timföldből

A *Giulini* (Ludwigshafen) timföldbázisú alumínium-szulfát előállítás szabadalmát, illetve know how-ját kínálta. A technológia rövid leírása a következő:

Alumínium-oxid-hidrátból és kénsavból indulnak ki, amelyet autoklávban reagáltatnak. A megoldásnak az az előnye, hogy a reakcióhoz nem kell külső energia. A reakcionál alumínium-szulfátolvadék keletkezik, amelyet két szakaszban folytonosan vákuumhűtővel 85°C-ra hűtenek le. Ezen a hőmérsékleten 1—2%-nyi alumínium-szulfát liszttel beoltják az ömledéket és az gumi szállítószalagon 30 perc alatt megszilárdul. Ezután a megszilárdult masszát durván törik és egy második szalagon levegővel hűtik 50°C alá. $2^1/_2$ tonna befogadóképességű autoklávegységgel 10 óra alatt 50 tonna alumínium-szulfátolvadékot lehet előállítani. A termék timföldtartalma 0,01%.

Egy tonna 17,5 Al_2O_3-tartalmú alumínium-szulfát nyersanyag igénye:

500 kg kénsav monohidrát (minimális koncentrációja 65%), 270 kg timföld-hidrát kb. 65% Al_2O_3 tartalommal, 25—30 kW villamos energia.

Melamin-előállítás karbamidból

Az *UHDE* (Dortmund) ajánlotta az *Österreichische Stickstoffwerke* technológiáján alapuló melaminüzem szállítását, illetve szabadalmát. Az üzem kapacitása 3—5000 t/év. Az eljárás rövid leírása a következő (74. ábra):

Karbamidot ammónia-gázzal adagolnak be különleges elgázosítóba, ahol a karbamid ciánsavvá és ammóniává alakul. Az elgázosításhoz szükséges meleget közvetve sóolvadékkal viszik a rendszerbe. Az elgázosítóból a termékek gáz formájában kerülnek át a második lépcsőbe, a kontakt kemencébe. A kontakt kemencében a ciánsav melaminná alakul, ami közben szén-dioxid szabadul fel. A gáz alakú terméket leválasztó berendezésbe vezetik, ahol közvetlen hűtéssel finom kristályos melamint állítanak elő. Az elválasztóból gáz formájában eltávozó ammóniát, szénsavat külön e célra létesített feldolgozó berendezésbe vezetik, ahol az ammóniát részben cseppfolyósítják, illetve az ammóniából és a szénsavból karbamátot állítanak elő, amit visszavezetnek a karbamidüzembe.

Az eljárás főbb fajlagosai:

Karbamid	3,36 t/t
Cseppfolyós ammónia	0,35 t/t
Villamos energia	900 kWh/t
Fűtőgáz	6 millió kcal/t
Kondenzvíz	2 t/t
Hűtővíz	380 m^3/t
Gőz 11 at-s	11,3 t/t.

Melléktermékek:

Karbamid-olvadék	3,32 t/t
Kondenzvíz	11,3 t/t

A gyártott melamin 99,9%-os.

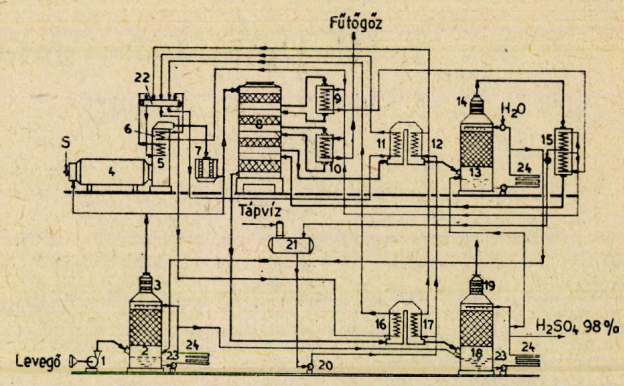
Több fokozatú SO_2-oxidáció

Modellben mutatta be a *Dr. A. Zieren GmbH* (NSZK) több fokozatú kontakt eljárását. Az irodalomból közismert eljárásnak az a lényege, hogy az utolsó kontakt lépcső előtt az SO_3-gázt részlegesen elnyeletik és ezáltal az SO_2-átalakulás hatásfokát 98-ról 99,1%-ra javítják. A közbevetett abszorbció után a reaktorba kerülő gázt túlhevített vízgőzzel hevítik ismét a szükséges hőfokra. A gáz ismételt felmelegítéséhez a kén, vagy pirit égésmelegével termelt gőzt használják fel. A cég állítása szerint a közbeeső abszorbció nem drágítja meg az eljárást, mivel a keresztmetszetek és a hőátadó felületek növekvő gázkoncentrációval csökkennek. Az eljárásnál ugyanis 9,5—10%-os SO_2 gázzal dolgoznak (75. ábra).

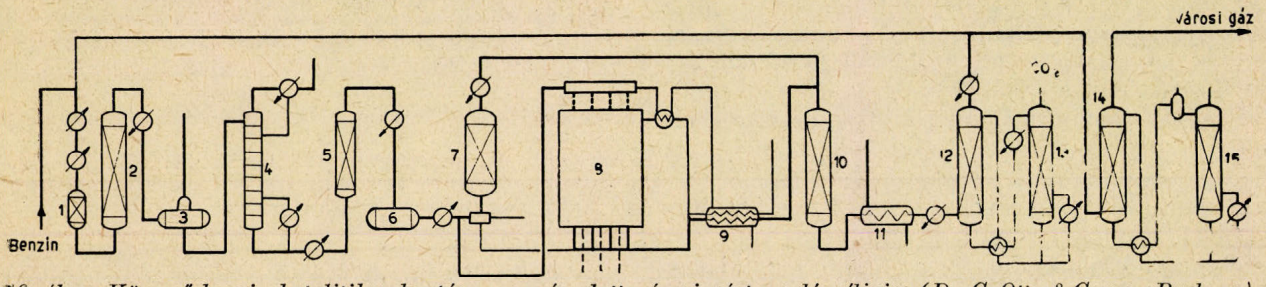
Benzinbázisú városi gázgyártás

Dr. C. Otto (Bochum, NSZK) cég folyamatábrában (76. ábra) mutatta be benzinbázisú nyomásalatti városi gázüzemének ajánlatát.

Az üzem 300°C körüli forró benzin 30 atm-án megvalósított nyomásalatti vízgőzös bontás technológiájával dolgozik. Mivel a bontó katalizátor kénre nagyon érzékeny, a bontás előtt a benzint katalitikusan kéntelenítik. A bontás után a bontott gáz CO-tartalmát vízgőzzel hidrogénné konvertálják és az így keletkezett CO_2-ot kimossák. A technológiai sorba a bontó elé, illetve a rendszerbe párhuzamosan olyan nagynyomású bontót iktatnak, amelynek az a célja, hogy magas fűtőértékű gázt állítson elő a kis fűtőértékű bontott gáz ellensúlyozására. Ehhez is szénhidrogéneket használnak fel, amit gőzzel (nem közölt) nagy nyomáson és 500–700°C között, nagy metántartalmú, magas fűtőértékű gázzá alakítanak át. Az eljárásnak még az az érdekessége, hogy kéntelenítéshez a bontott gáz hidrogéntartalmát használják fel.



75. ábra. Többfokozatú SO_2-abszorpció (Dr. Zieren GmbH)
1 gázfúvó és légszűrő; *2* gázszárító; *3* cseppfogó; *4* kénégető kemence; *5* gőztermelő I.; *6* gőztúlhevítő I.; *7* forró gázszűrő; *8* kontakt kemence; *9* gáztúlhevítő II.; *10* gőztúlhevítő III.; *11* gőztermelő II.; *12* Economiser I.; *13* abszorbciós torony I.; *14* cseppfogó II.; *15* gázelőmelegítő; *16* gőztermelő III.; *17* Economiser II.; *18* abszorbciós torony II.; *19* cseppfogó III.; *20* tápvízszivattyú; *21* tápvíztartály; *22* gőzdob; *23* tápvízszivattyú; *24* savhűtő



76. ábra. Könnyű benzin katalitikus bontása nyomás alatt városi gáztermelés céljaira (Dr. C. Otto & Comp., Bochum)
1 benzinszűrő; *2* hidrogénező reaktor; *3* expanziós edény; *4* sztrippelő kolonna; *5* kéntelenítő kolonna; *6* közbenső benzintartály; *7* dúsgázreaktor; *8* csöves bontókemence; *9* hulladékhő-értékesítő kazán; *10* CO- konverzió; *11* hőértékesítő; *12* CO_2-mosó; *13* CO_2-kihajtó kolonna; *14* abszorber; *15* regeneráló

Könyvek és folyóiratok*

A kiállításon részt vett valamennyi élvonalbeli könyvkiadó is, amelyik nem elsősorban foglalkozik vegyipari könyvek kiadásával. A nagy cégek mellett az eddigiekhez viszonyítva, nagyobb számmal vettek részt könyvkereskedők és dokumentáció árulásával foglalkozó kisebb cégek.

A kiállításon számos újdonságot mutattak be ún. műszaki példányokon. Különösen két területet kell tartalmilag kiemelni, ami mindenképpen az újdonság erejével hat. Ezek a következők:

a) Szűk szakterületekre szerkesztett szakmai kalendáriumok. (Pl. lakkipar, műanyagfeldolgozó ipar, kozmetikai ipar.)

b) Műveleti praktikummal foglalkozó művek. Ezek közül elsősorban

„*Praktikum der Technischen Chemie*" (szerző: Franz Patat és Kurt Kirchner, kiadó: Walter de Gruyter et Co. — Berlin 30) és

„*Grundbegriffe der Verfahrentechnik*" (szerző: Wolfgang Siemens, kiadó: dr. Alfred Hüttig) érdemeltek említést.

Mindkét könyv didaktikai szempontból is érdeklődésre tarthat számot.

Néhány új folyóiratra hívták fel a figyelmet, amelyek közül elsősorban a GDCH (Gesellschaft Deutschen Chemicher, a német kémikusok egyesülete) által kiadott „*Chemie in unserer Zeit*" érdemel említést. Az új gazdasági mechanizmus szempontjából hazai vonatkozásból érdekes lehet a *Technischer Handel* c. folyóirat. Az első folyóirat a kemizálás népszerűsítését tűzi ki célul, míg a második címében foglaltaknak megfelelően, az eladó mérnök szakterületét öleli fel.

A kiállítók teljes dokumentációt is ajánlottak, így havonta kerül kiadásra lyukkártyarendszerben közreboesátva a műanyag alapanyag- és feldolgozó ipar területére szerkesztett *Kunstoff-Dokumentation*. A dokumentáció jól áttekinthető formában és könnyen kezelhető módon tartalmaz információkat az érdeklődők számára. A dokumentációt a DOREC-Verlag AG. (Hergiswil NW—Schweiz) cég bocsátja rendelkezésre a megrendelőnek.

* *Szekeres Gábor*, Nehézipari Minisztérium.

РЕЗЮМЕ

В сообщении дан краткий обзор об отдельных областях выставки AXEMA 1967 г. и дана оценка в общем и по нижеследующим специальным областям: арматуры; насосы и компрессоры; адсорбция; перемешивание твердых веществ (гомогенизация); установки для перемешивания жидкостей; фильтры; центрифуги, центрифугальные экстракторы; дробление; перегонка; сушка; производственные приборы и установки для автоматизации; реакторы; процессы и технологии; химической промышленности теплообменники, транспортные устройства; книги и журналы.

SUMMARY

The paper gives a brief report on the different fields presented in the ACHEMA Exhibition, 1967, and an evaluation of the exhibition as a whole and of the following special fields: construction materials; fittings; pumps and compressors; adsorption; mixing of solid substances (Homogenisation); mixing devices for liquids; filters; centrifuges, centrifugal extractors; crushing; distillation; drying; plant instruments and equipments for automation; reactors; procedures and technologies in chemical industry; books and periodicals.

A III. Dunántúli Analitikai Konferencia

Szombathely, 1967. augusztus 10—12.

Veszprém és Pécs után ez évben a vasi megyeszékhely látta vendégül Dunántúl analitikusait. A MKE szervezésében a Felsőfokú Tanítóképző Intézet termeiben folytak le a konferencia rendezvényei. 157 vendég vett részt a 3 plenáris, illetve a két szekcióban elosztott 49 előadáson.

Az augusztus 10-i ünnepélyes megnyitón a közvetlenül érdekelteken kívül a megye politikai, állami és társadalmi szervezetei is képviseltették magukat. *dr. Küttel Dezső* elnök szívélyes üdvözlő szavai után az Egyesület elnöksége részéről *Szekeres Gábor*, a NIM főosztályvezető-helyettese méltatta a rendezvény jelentőségét. A különböző szervezetek képviselői is üdvözölték a konferenciát; megelégedésüket fejezték ki, hogy városuk vendégül láthatja az új gazdaságirányítási rendszerben fontos funkciókat ellátó tudományág művelőit.

A megnyitás után került sor az 1966-ban Pécsett alapított Dunántúli Analitikai Díj átadására. A kijelölt bizottság döntése alapján ezt a vele járó jutalommal együtt *dr. Upor Endre* kandidátus (Mecseki Ércbányászati V. Laboratóriuma) a nyomelemzés terén végzett fotometriás munkásságával érdemelte ki, aki a díj átvétele után köszönetét fejezte ki munkatársainak is.

Az ünnepi események után hangzott el az általános érdeklődésre igényt tartó három plenáris előadás.

Szepesváry Pál (VSzCs, Veszprém) a kémiai analitika egésze szempontjából nyújtott igen értékes adalékot a munka eredményességének megítéléséhez, a keresett koncentrációk vektorfüggvénye és az alkalmazott jelvektor függvénye közötti mátrixkapcsolat ismertetésével. *Kováts Zoltán* (VVE Központi Könyvtára) a kémiai szakirodalmi ellátottság hazai helyzetét elemezte mélyrehatóan. Ismertette a vonatkozó dokumentációs problematikát, a megoldás legkorszerűbb elveit és felhívta a figyelmet különösen a kutatómunka területén mutatkozó energiapazarlásra, amennyiben a dokumentáció késleltetettsége, hiányossága miatt azonos témákat újra kidolgoznak. *Kacskovics Miklós* (Megyei MVI, Pécs) ismertette *Schulcz* (NSZK) 100 osztályos „Bibliotheca Lactis" szakirodalmi rendszerét, amely — az eddig ismert rendszerezéseket meghaladóan — széles körben oldja meg a tejiparral határos területek (pl. mikrobiológiai problémák, szennyvíztisztítás stb. stb.) dokumentációjának osztályokba foglalását is.

A plenáris előadások befejeztével két szekcióra oszlott a konferencia.

Az első szekcióban a három napon át sorrendben gázkromatográfia, vegyes műszeres analitika, polarográfia fotometria és szervetlen kémiai analitika tárgykörű előadások szerepeltek.

A második szekcióban párhuzamosan szerves kémiai analitika, növényvédőszer-analitika, potenciometria, toxikológia és gyógyszeranalitika szerepelt műsoron.

A naponta 8^{30}—13^{00} órák között tartott előadásokra és diszkussziójukra egységesen 20 perc jutott. Az időbeosztás szigorú kötöttsége lehetővé tette, hogy ki-ki érdeklődési köre, tudományos igénye szerint válogathassa össze az előadások hallgatni kívánt anyagát.

Gázkromatográfia területéről a MÁFKI (Veszprém) fiatal kutató-gárdája tartott öt magasszintű előadást.

Szepessy László az analitikai alkalmazások újabb lehetőségeit ismertette. Részletesen taglalta az oszloptöltetek újabb válfajait, kiemelte közülük a polimer géleket. Korábban problematikusan meghatározható vegyülettípusok szelektív kimutatására használt új detektorok közül említést tett az elektronbefogásos és nátriumionizációs típusúakról. Áttekintette az oszlopokból kilépő termékek kémiai átalakítása (oxidációja vagy redukciója) után alkalmazott másodlagos detektorokat, megemlítette a szekundér módon alkalmazott papír-, vagy vékonyrétegkromatográfiát és a spektroszkópiát. A bevezető és részletessége mellett is kitűnő áttekintést nyújtó első előadást illusztrálta *Gyimesi József*, aki a S, N, O és halogéntartalmú szerves vegyületek elektronbefogásos detektorral történt vizsgálatáról számolt be, továbbá *Iglewski Stanislaw*, aki detektorként *Nier*-típusú tömegspektrométert alkalmazott. *Bálint Tibor* radioaktív izotópcsere és az elegy komponenseinek egyidejű gázkromatográfiás elválasztásáról nyújtott beszámolót. *Kántor Miklós* előtétreaktoros, mikrohidrogénezéses gázkromatográfiával foglalkozott, ennek alkalmazhatóságát kvalitatív elemzési célokra heteroatomos, vagy telítetlen szénhidrogének azonosításában jelölte meg.

Vegyes műszeres analitika összefoglaló tárgykör alatt meglehetősen széles sávban mozgó hét előadás hangzott el.

Mohay Jenő (Gyógyszertári Központ Laboratóriuma, Veszprém) Mg-, Ca-, Mn-, Co-, Ni- és Cu-sók lángemissziós és lángabszorpciós anionzavarási görbéinek párhuzamos lefutását ismertette, s így igazoltnak tüntette fel előidéző okként a fémionok disszociációs folyamatait. *Henrion Günther* (a VVE AKT német aspiránsa) alkáli és földalkáli ionok nemvizes oldószerekben végzett közvetlen meghatározását ismertette oszcillometriás végpontjelzésű csapadékos titrálással. A ± 1 százalékos pontosságú titrálásokat — melyek lehetővé tették Ba—Na, Ba—K, Sr—K és Na—K egymás melletti meghatározását is — a keresett kationok ketonban oldott jodidjain, vagy perklorátjain végezték ugyancsak ketonban oldott LiCl mérőoldattal.

Czukrász Gábor (NyDuVIZIG, Szombathely) Conway-cella sikeres alkalmazásáról számolt be felszíni és szennyvizek NH_4^+-tartalmának mikrodiffúziós meghatározására. *Sarudi Imre* (MMI, Székesfehérvár) teljes ioncsere három élelmiszeranalitikai alkalmazását ismertette: szörpök Mg^{2+}-tartalmának, tej Ca^{2+}-tartalmának, végül gyümölcslevek és szörpök összsótartalmának meghatározásánál. *Pachner Csaba* (NyDuVIZIG), Szombathely) ismert összmennyiségű NaCl-dal kezelt nyílt felszínű, illetve zártvezetésű vízfolyások vízhozamának konduktometriás mérését fejtette ki.

Polarográfiás témakörben négy előadó szerepelt.

Garai Tibor (VVE FKT) a váltóáram második és harmadik harmonikusának felhasználhatóságát tárgyalta, mint lehetőséget az alapfrekvenciával végzett mérésekkel szemben, az alacsony elektródkapacitás

okozta kis érzékenység növelésére. *Szepesváry Pálné* (VVE AKT, Veszprém) szilikongumi bázisú, új típusú szénelektródokkal végzett voltametriás kísérletekről és analitikai lehetőségeiről számolt be. *Fa József* (Remix V. Szombathely) miniatűr Ni-bevonatú rézalkatrészek Ni-rétegvastagságának ellenőrzésére kidolgozott módszerét ismertette, mely egyben lehetővé teszi a Zn kvantitatív meghatározását is. *Kaffehr Béla* (Vas megyei KÖJÁL, Szombathely) CN^- és S^{2-}-ionok Conway-cellában végzett mikrodiffúziós felszabadítás utáni polarográfiás meghatározását ismertette. Az ipari szennyvizekre alkalmazható eljárások közvetve, az abszorbens Cu^{2+}-iontartalmának csökkenése révén adják a keresett komponenseket.

A *fotometria* területéről öt előadás hangzott el.

A Mecseki Ércbányászati V. Laboratóriumának dolgozói ezt az alkalmat használták fel újabb eredményeik közzétételére. *Szalai Józsefné* különféle ércekből végzett nyomelem-meghatározásokról számolt be, kitérve az érc főalkotótól történt elválasztási módokra és a komplexképző reagensekre is. *Görbicz Lászlóné* kőzetek nyommennyiségű Cu-, Zn-, Co- és Ni-tartalmának egy bemérésből végzett 0,0001—0,0005%-os érzékenységű meghatározásáról tartott előadást. *Upor Endre* ritkaföldfémek antagonisztikus extrakciója terén nyert újabb tapasztalatait ismertette.

Halász András (VVE AKT, Veszprém) két új meghatározási módszerről számolt be: a Mo fenilfluoronnal képezett — és védőkolloid jelenlétében kénsavas közegben oldatban tartható — vörös színű komplexének méréséről, továbbá ugyanennek a reakciónak P ultramikro, ppb nagyságrendű mennyiségére történt sikeres közvetett alkalmazásáról.

Szervetlen kémiai analitika összefoglaló tárgykör alatt négy előadás hangzott el.

Szőke Róbertné (MVG Laboratóriuma, Győr) a mangánoxidok gáztérfogatos aktivitásmeghatározásának kombinatív módszerét és előnyeit ismertette. *Klesch Katalin* (MÉV, Pécs) CO_3^{2-}-meghatározási módszerek összehasonlítási vizsgálatáról számolt be, illetve egyszerűbb sorozatvizsgálati módszert is javasolt.

Novák Győző (MÉV, Pécs) hidrolizáló sókat tartalmazó oldatok szabadsavtartalmára szolgáló eljárások kritikai vizsgálatáról tartott előadást és új módszert javasolt, melyben KF a maszkírozószer, fenolftalein végpontindikációval. *Mohay Miklósné* (MÉV, Pécs) a termometriás módszerek alkalmazási lehetőségeit fejtegette a kőzetanalitikában és Si, Al, Ca és Mg meghatározására javasolta.

A második szekcióban időrendben először *szerves kémiai analitika* összefoglaló címszó alatt öt előadás hangzott el.

Flóra Teréz (NEVIKI, Veszprém) a metilfurángyártásnál használt Cu—Zn—Al-katalizátorok derivatográfiás vizsgálatáról számolt be, megállapításai szerint ezek inaktívvá válását a keletkező $Cu(OH)_2$ okozta, aktivitásuk viszont a $Zn(OH)_2$ és $Al(OH)_3$ jelenlétével van összefüggésben. *B. Ambró Irén* (NEVIKI) IDAA elnevezésű kelátképző ioncserélő műgyanták derivatográfiás analízisének eredményeit ismertette. *Kántor Miklósné* (MÁFKI, Veszprém) sajátkészítésű nagyméretű — a használatosaknál mégis kisebb és jobb kezelhetőségű — kromatográfiás oszloprendszert és automatikus frakciószedőt ismertetett nagyobb mennyiségű és sok komponensből álló szénhidrogénelegyek finomfrakcionálására.

A *növényvédőszer-analitika* tárgyköre négy előadást foglalt magába, ebből három a NEVIKI kutatási témáin alapult.

Pfeifer Gyula a ditiokarbamát-típusú fungicidek három nagy típusának — az alkilén-bisz-ditiokarbamátok, a tiurámok és e kettőt együttesen tartalmazó szerek — analitikai problémáival foglalkozott. *Flóra Teréz* a kaptán növényvédőszeren (N-triklórmetil-tio-tetrahidroftálimid) végzett derivatográfiás vizsgálatokról számolt be: kalibrációs görbék alapján sikerrel mutatták ki a technológia alapján feltételezett szennyeződéseket. *Bésán János* előadásában a butilfenolok vékonyréteg-kromatografálásának és infravörös tartománybani spektrofotometrálásának lehetőségeit fejtegette.

Hárfai József (Gyógyszertár, Nagycenk) a Dikonirt, Aretit, Orthocid, Hungazin PK és Krezonit E növényvédőszerek organoleptikus vizsgálatát, pH-ját, átkristályosítását, Op.-meghatározását ismertette. Tapasztalatai szerint a funkcionális csoport kimutatása szerves elemanalízissel lehetővé teszi e készítmények identifikációját.

Potenciometria tárgykörből hét előadás szerepelt a programban. Ezek közül hat a *dr. Pungor Ernő* vezetése alatt folyó, membránelektródok kifejlesztését célzó munkát ismertette, érintette azok konstrukciós-elméleti és gyakorlati-alkalmazhatósági kérdéseit.

Havas Jenő jodidszelektív gumimembránelektród alkalmazásáról számolt be SO_3^{2-}, SO_4^{2-} kvantitatív mérésére, eredményeiket mindhárom esetben közvetve, egyenértékű I^-ionok mérésével nyerték. *Schmidt Erika* előadása tárgyát szulfidszelektív membránelektród előállítása, elektrokémiai jellemzése, analitikai alkalmazhatósága képezte. *Tóth Klára* szervetlen fluoridok közvetlen meghatározására szánt heterogén konstrukciójú membránelektródról számolt be, kitérve az oszcillometriás végpontjelzés alkalmazhatóságára is Ca^{2+}- és La^{3+}-ionokkal végzett titrálások esetén. *György Károlyné* (Kertészeti KI, Budapest) növényi anyagok CN^--iontartalmának meghatározására végzett kísérleti tapasztalatait ismertette jodidszelektív membránelektróddal és külön nagy előnyként emelte ki az előkészítés során a desztilláció elhagyhatóságát. *dr. Küttel Dezső* (Gyógyszertári Központ, Szombathely) halogének egymás melletti meghatározásának potenciometriás problémáit ismertette, az együttes leválást n $NaNO_3$ inert elektrolittal akadályozták meg. Beszámolt Cl^--, Br^-- és I^-ionok azonos koncentrációjú elegyeinek megfelelő szelektív membrán indikátorelektródok és kalomel referenciaelektród alkalmazása melletti sikeres, argentometriás meghatározásáról.

Toxikológia és gyógyszeranalitika területét nyolc előadás érintette.

Zsoldos Tibor (MÉV EÜSz Laboratóriuma, Pécs) sugárzásnak kitett egyének vizeletéből történő természetes urán és ^{210}Po(RaF) meghatározást ismertetett. *Horváth Dezső* (Orvostudományi Egyetem Gyógyszertára, Pécs) két előadás keretében számolt be fém-mérgek (Hg, Pb és Zn) és pszichofarmakonok (főleg fenotiazinszármazékok) vizeletből végezhető gyors kimutatási módszereiről. *Sass Jenő* (MVG Laboratóriuma, Győr) öt különböző CN^--meghatározási módszer összehasonlítási vizsgálatainak tapasztalatait ismertette, *Váczi József* és *Varró Mihály* (Gyógyszertári Központ, Győr) Nipagin (metil-paraoxibenzoát), bórsav, bórax és aszkorbinsav cseppreakciós gyors kimutatási módszereiről tartottak előadásokat, vizsgálataik szerint a legjobb eredményt adó reagensek sorrendben $Hg(NO_3)_2$, karminsav és 2-6-diklórfenol-indofenol voltak. *Simán József* (Gyógyszertár, Lenti) szulfonamidvegyületek hatóanyagtartalmát réz-piridin-komplex alakjában határozta meg, s előadásában ismertette a keletkezett komplex szerkezetét is.

A konferencia fő vonása abban jelölhető meg, hogy keretében a teória és praxis emberei találkoztak egymással. A kutató és felsőoktatási intézmények dolgozói az analitika számos területe elméletének jelenlegi állásáról számoltak be; az üzemi vegyész és gyakorló gyógyszerész pedig felfedte azokat a témaköröket, amelyekben munkájának szín-

vonala érdekében kutatásra kényszerült, illetve beszámolt tapasztalatairól az elméleti munka eredményeként kapott s általa kipróbált új eljárások, műszeres módszerek terén.

Külön eredményként értékelhető a résztvevők vitakészsége az előadások diszkussziója során. Másik jelentős tényezője volt e konferenciának, hogy résztvevőinek közel fele a fővárosból vagy hazánk más területéről jött s így a Dunántúl analitikai problémái, eredményei széles körben ismertté váltak.

Új színfoltot jelentett a két külföldi előadó is, akik kutatómunkájukat hazai intézményeinkben végezték.

A konferencia színhelyén a MIGÉRT-tel közös szervezésben műszerkiállítás nyílott hazai műszerekből, melyen a MOM, a Labor Műszeripari Művek, a MTA KUTESz V. és a Radelkisz mutatta be legújabb gyártmányait. A látványos és gondosan megrendezett kiállítást a résztvevők nagy érdeklődéssel tekintették meg.

Czukrász Gábor

A magyar nitrogénipar kapacitása elérte az 1000 t NH_3/nap értéket!

1967. október 7-én ammóniagyáraink termelése 1006,74 tonna, október 8-án pedig 1036,33 tonna volt. A kerek számok mindig ünnepi erővel hatnak, legyen az évforduló, vagy kapacitásnagyság, darabszám, vagy tonna. Talán azért van ez így, mert az ilyen alkalom ok a visszapillantásra, megtett út vizsgálatára.

35 évvel ezelőtt, 1932-ben indult meg hazánkban az ammóniagyártás. A Péti Nitrogénművek — akkor még „Magyar Ammóniagyár" — szintézis üzeme 18—20 t NH_3/nap kapacitással indult, s az első kerek számot, a napi 50 t NH_3 teljesítményt csak 1943-ban érte el. Az iparág igazi fejlődése azonban csak az ötvenes évek végén kezdődött meg. Az elmúlt közel egy évtized alatt ammóniagyáraink kapacitása a tízszeresére nőtt. A fejlődést — igen röviden — az alábbi kerek számok illusztrálják: 1958-ban indul a Borsodi Vegyi Kombinát és először termelnek szintézisköreink 100 t/nap ammóniát. 1965-ben üzemszerűen termel a Tiszai Vegyi Kombinát, s az iparág kapacitása eléri a napi 500 t NH_3 értéket. Végül, 1967-ben indulnak a Borsodi Vegyi Kombinát és a Tiszai Vegyi Kombinát új üzemei, s október 7-én és 8-án már 1000 tonna felett termelnek ammóniagyáraink.

Az 1967-es évet az 1000 tonnás kapacitás elérésén túl még egy igen fontos esemény teszi igazán ünnepi évvé — ez év májusában indult meg a Péti Nitrogénművek földgázbontó üzeme, s ezzel nitrogéniparunk teljes egészében földgázbázisra tért át.

Terveink elkészítésekor nem volt szándékosság abban, hogy a legnagyobb és talán legfontosabb iparágunk fejlődésének e két igen fontos eseménye éppen a Nagy Októberi Szocialista Forradalom 50. évében realizálódjon. Hogy így történt, ez csak mégjobban aláhúzza ezeknek az eredményeknek ünnepélyességét.

Köszönet illeti mindazon vállalatok dolgozóit, akik munkájukkal járultak hozzá e két nevezetes esemény eléréséhez. *Sz. A.*

A KISZ IV. Országos Vegyipari Műszaki Fejlesztési Konferenciája Veszprém, 1967 szeptember 7—10.

Veszprémben a Vegyipari Egyetemen 1967. szeptember 7-én, a KISZ Központi Bizottsága, a Veszprém megyei KISZ Bizottság és a Magyar Kémikusok Egyesülete rendezésében — a KISZ vegyipari védnökségének keretén belül került sor a IV. Országos Vegyipari Műszaki Fejlesztési Konferenciára. A KISZ ilyen irányú kezdeményezése nem újkeletű. Az 1960-ban megkötött szerződés lehetőséget adott a KISZ szervezeteknek a beruházások segítése mellett a már működő termelő üzemek kutatási, technológiai, üzemszervezési, általánosságban a műszaki fejlesztési feladatokban való aktív részvételére.

A védnökség keretén belül a fiatalok nagyok sok operatív indézkedést tettek, elsősorban beruházások építési ütemének meggyorsításáért. A KISZ KB. Intéző Bizottsága 1963-ban hozott határozata „A KISZ feladatai az ipar termelékenységének emelésében" c. határozatában már felhívja KISZ szervezeteinket, hogy az operatív feladatok elvégzése a diszpécser munka mellett a műszaki fejlesztésre a termelékenységet emelő intézkedésekre is fordítson figyelmet.

Az egyre több helyen megalakuló Fiatal Műszakiak és Közgazdászok Tanácsa (FMKT) jelentős segítséget nyújt a KISZ különböző termelést segítő mozgalmaihoz. Ennek köszönhető, hogy évről-évre növekszik a Kiváló Ifjú Mérnök, Technikus mozgalomban a szakdolgozatok országos pályázatán, a társadalmi tervező irodákban résztvevő fiatalok száma.

A határozat hatására a Veszprém megyei KISZ bizottság kezdeményezésére 1963-ban első ízben rendeztük meg a fiatalok Vegyipari Műszaki Fejlesztési Konferenciáját.

A konferencia jelentősége az előadások és szakdolgozatok tudományos és népgazdasági érdekének növelése mellett abban is jelentkezett, hogy a fiatal műszaki szakembereknek megfelelő fórumot biztosítottunk, ahol továbbfejleszthetik előadói képességeiket, publikálhatják — sok esetben munkaköri kötelességen túl készült — kísérleteik eredményeit, tudományos, gyakorlati elképzeléseiket.

Az 1963-ban először megrendezésre kerülő konferencia természetszerűleg még néhány kezdeti nehézséggel küzdött. Az elhangzó előadások között szép számmal akadt öncélú, minden gazdasági, technikai alapot nélkülöző elképzelés. Az idők folyamán megfelelő irányítással a rendező szervek kiszélesítésével sikerült ezeket visszaszorítani, s ma már kijelenthetjük, hogy a IV. konferencián elhangzott előadások mindegyike egybe esik az országos műszaki fejlesztés irányvonalával. Bebizonyosodott — az utóbbi időben elterjedt nézetek ellenére —, hogy a fiatal műszaki szakembereink nem vonják ki magukat a politikai munkából, a KISZ kezdeményezéseiből, hanem aktív támogatói, szakmai kérdésekben hasznos tanácsadói politikai tömegszervezetünknek.

A fiatalok előtt is jelentős erkölcsi elismerést jelentett az a tény, hogy a konferencia vitaindító előadását évről-évre *Dr. Lőrinc Imre* elvtárs, nehézipari miniszterhelyettes tartja, s hogy a KISZ Központi Bizottság titkára személyesen vesz részt a konferencián.

Sikernek könyvelhetjük el azt is, hogy míg kezdetben a vállalatok gazdasági vezetői nem tekintették a KISZ ilyen irányú munkáját komoly törekvésnek — példa erre, hogy néhány esetben a résztvevő fiatal csak saját szabadsága terhére vehetett részt a 2 napos konferencián — addig ma már a trösztök vezérigazgatói, üzemek, vállalatok igazgatói személyes megjelenésükkel is serkentik saját, de más vállalatok műszaki fiataljait is az aktívabb részvételre.

A legutóbb lezajlott konferencia előkészítésénél az eddigiektől eltérően már szükségessé vált bíráló bizottság létrehozása is. Mivel a beküldött témák, ill. előadások színvonalát emelni kívántuk, ezért csak a jobbak kerülhettek előadásra.

A legjobb három dolgozatot a rendező szervek magas jutalomban részesítették. Az előadásra elfogadott 33 témát két szekcióban adták elő a fiatalok. A kőolaj és gázipari, valamint gyógyszeripari témákat az egyik szekcióban, a vegyipari és alumíniumipari témákat másik szekcióban tartották. E rendszert nem iparági megfontolásból választottuk, hanem az előadások tartamának viszonylagos egyidejűsége tekintetében. A konferencia résztvevőinek lehetőségük volt arra, hogy az általuk érdekesnek tartott előadáson a szekciótól függetlenül részt vehessenek.

Az 1967-es konferencia első helyezettjének *Szabó Zoltán* vegyészmérnöknek (Dunai Kőolajipari Vállalat) dolgozata rendkívül nagy jelentőségű és napjainkban egyre inkább időszerű kérdésekkel foglalkozik. Az optimalizálás a kőolajiparban talán még fontosabb mint a vegyipar egyéb területein, mert hatalmas anyagmennyiségekről lévén szó, a legkedvezőbb körülmények között történő üzemeltetéssel igen komoly megtakarítások érhetők el. Ezt a megállapítást igazolja a szóbanforgó munka is, amelynek eredményeként a DKV vákuumdesztillációs üzemében évi 4—5 MFt-ra tehető megtakarítást.

Nem kisebb feladattal foglalkozott *Pinkavölgyi Attila*, az Ajkai Timföldgyár és Alukohó mérnöke az üzemi kísérlet nagy koncentrációjú aluminát lúg kikeverése című előadásában.

Nincs lehetőség a sok jó előadás ismertetésére, amelyek közül csak az alábbi néhányat említjük: *Hangay György* (Kőbányai Gyógyszergyár) sugárzásos sterilezés ipari alkalmazása, *Bánki Péter* (Budapesti Vegyiművek) a perklór-etilén előállítással kapcsolatos kísérletek és *Ács Sándor* (Biogal Gyógyszergyár) színtelen injekciós készítmények kvalitatív analízisének lehetősége témakörökben tartottak nagysikerű előadást.

Az elhangzott dolgozatok és munkák eredményességén túl igen jelentős az a baráti viszony, mely a konferencia résztvevői között kialakult. E kapcsolatok tovább erősítik, fejlesztik széles körben aktivizálják a fiatalokat, a fiatal műszaki szakembereket. A baráti kapcsolatok sok esetben munkakapcsolatokká is válnak, melynek hasznosságát nem szükséges külön hangsúlyozni.

A fiatal szakemberek Vegyipari Műszaki Fejlesztési Konferenciája az elmúlt idő tapasztalatai alapján bebizonyította eredményességét, éppen ezért a rendező szervek úgy határoztak, hogy a jövőben tovább szélesítik, s ha mód és lehetőség lesz rá, nemzetközivé is teszik.

Köszönetet mondunk mindazoknak a gazdasági és társadalmi szerveknek, akik lehetőséget adtak e nagyszabású munka elvégzéséhez. *Moravcsik Attila*



EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

I. sz. TELEP: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26.
Telefon: 148-506, 331-993, 338-550, 480-940.

II. sz. TELEP: Budapest, X., Újhegyi út 3.
Telefon: 270-640 (volt Kőbányai Műanyaggyár).

III. sz. TELEP: Budapest, X., Fertő u. 5.
Telefon: 270-267, 470-337 (volt Kőbányai Műanyaggyár formaldehid gyára).

IV. sz. TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71.
Telefon: 292-910.

Gyárt ipari vegyszereket, vegyi segédanyagokat, műgyantákat és műanyag-sajtolóanyagokat a

textilipar
műanyagipar
lakk- és festékipar
ásványolajipar
mosószeripar
közlekedés
gyógyszeripar
kozmetikai ipar
mezőgazdaság
bőripar
faipar
fémipar
gumi ipar
papíripar

számára

Minta adás! — Prospektus küldés! — Díjtalan szaktanácsadás!

Vegye igénybe Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk segítségét a II. sz. TELEP címén és telefonszámain.

NOVOMALT

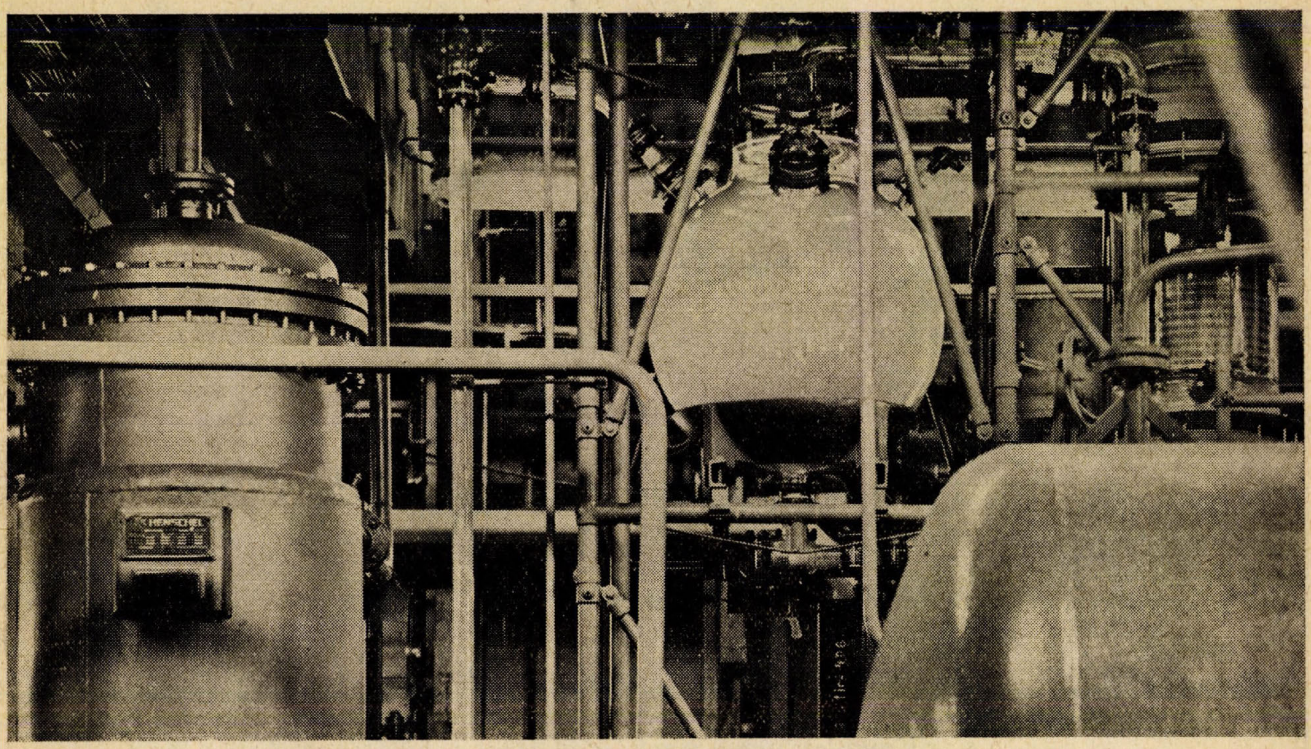
ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

tej, tojás, malátakivonat, búzacsíra
és természetes A,B,B_2,E-vitamintartalmú,
kakaóval ízesített, könnyen emészthető
tápszer, gyermekek és felnőttek részére

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

Komplett vegyipari berendezések a Henschel-cégtől



A Rajnai Acélművek érdekeltségei vegyipari és műanyagfeldolgozó gépeik tervezését és szállítását a mi vállalatunknál összpontosítják.

Henschel tervezi és szállítja a berendezéseket a vegyipar részére, főleg olyan berendezéseket, amelyekkel vegyi alapanyagokat, többek között növényvédő- és rovarirtószereket, polibutadiénokat állítanak elő, továbbá szintétikus műszálak és viszkóz előállítására és feldolgozására szolgáló gépeket és berendezéseket.

Használja fel saját előnyére az egyik legjelentősebb nyugatnémet nagyvállalat, a Rajnai Acélművek, nagy teljesítményeit.

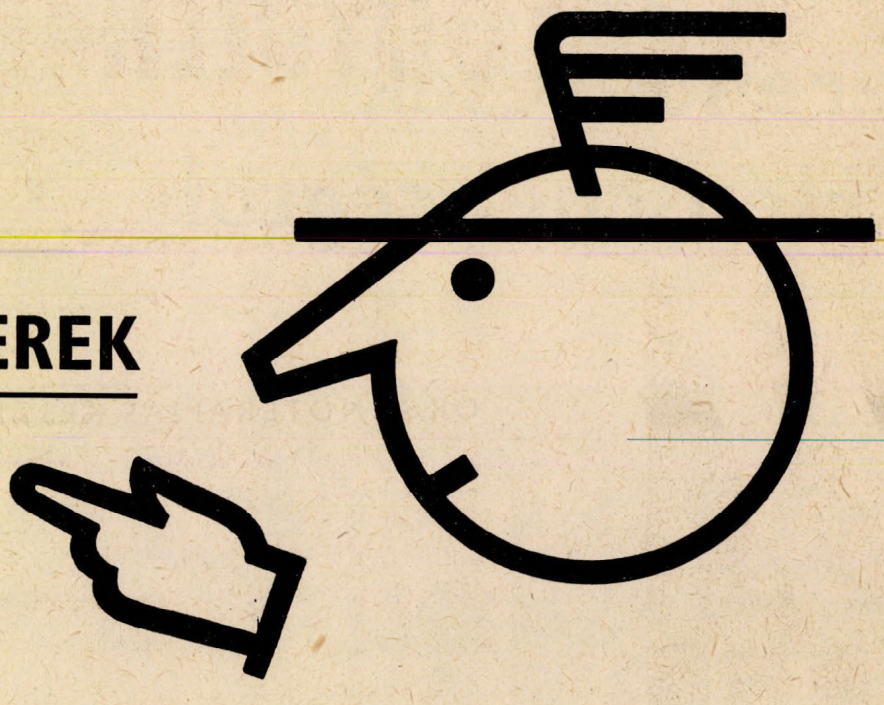
Gyártási programunk: egyedi gépek és berendezések a műanyagipar és vegyipar részére, teherautók, mozdonyok, Diesel-motorok, gőzkazánok, szerszámgépek, alkatrészek, nehézgépek, reaktoralkatrészek, tengelyek és meghajtások.

Részletes tájékoztatást nyújt:

Rheinstahl Henschel AG, 35 Kassel, Postfach 786

HENSCHEL **Rheinstahl Henschel AG**

VEGYSZEREK



— *Szerves és szervetlen vegyszerek*

— *Nagytisztaságú preparátumok laboratóriumi munkákhoz*

— *Speciális vegyszerek és preparátumok biológiai és orvosi kísérletekhez*

— *Vegyszerek lumineszcencia analízishez*

— *Komplex vegyszerek, indikátorok, különleges tiszta anyagok*

— *Különféle vegyszerösszeállítások*

SOJUZCHIMEXPORT

SMOLENSKAJA-SENNAJA, 32/34 • MOSKVA, G-200, • TELEX: 124

TÁVIRATI CÍM: SOJUZCHIMEXPORT MOSKVA

KŐBÁNYAI

GYÓGYSZERÁRUGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

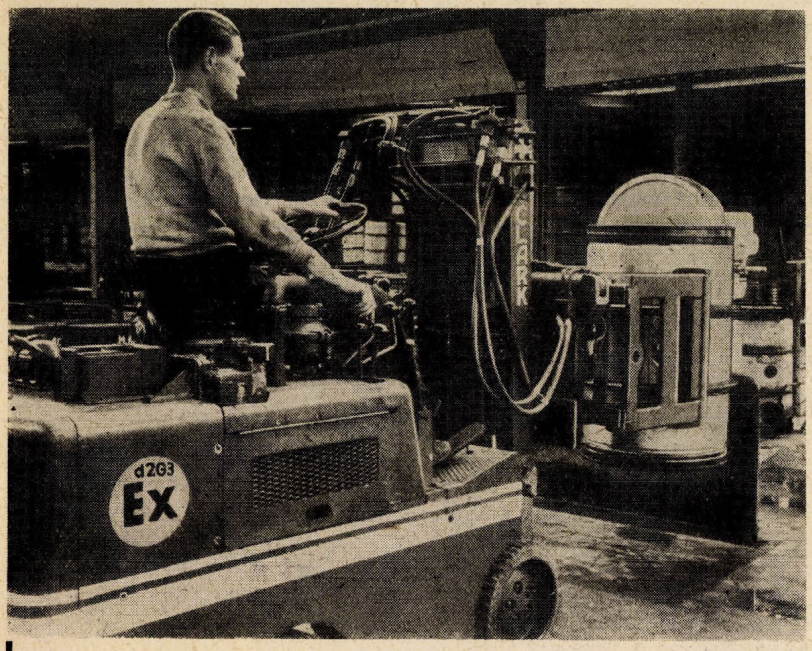
GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK,
ANTIREUMATIKUMOK,
ALTATÓK, ANTITUBERKULOTI-
KUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy



CLARK

A haladásban élenjáró,
szállítási problémáit megoldja,
minden területre kiterjedő ajánlatai
között Ön is megtalálja a szakmájának
legmegfelelőbbet:
villásrakodó, Diesel-, benzin- vagy gáz-
meghajtással, teherbírása: 1 t—23 t,
villás-emelőtargonca és villásrakodó
elektromotorral, teherbírása: 1 t—3,5 t,
portál-emelőtargonca, Diesel- vagy ben-
zinmeghajtással, teherbírása: 5 t—27 t,
ipari vontató, benzinmeghajtással, ter-
helése: 18 t—300 t,

CLARK EQUIPMENT

Európai gyártelepei: Belgiumban, NSZK-ban, Angliában és Franciaországban

CLARK INTERNATIONAL MARKETING S. A.
2. Place du Champ de Mars, Bruxelles 5, Belgium

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ
ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

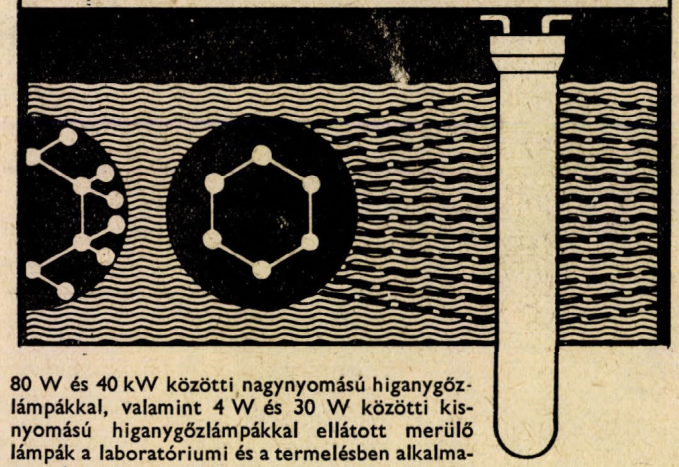
GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE : 1910

Antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



ORIGINAL HANAU
Für Industrie und Labor

TAUCH LAMPEN



80 W és 40 kW közötti nagynyomású higanygőzlámpákkal, valamint 4 W és 30 W közötti kisnyomású higanygőzlámpákkal ellátott merülő lámpák a laboratóriumi és a termelésben alkalmazott fotokémia számára. A reakciós edénybe történő beszerelésre alkalmasak.

Kérjen tőlünk részletes prospektust.
Ezenkívül szállítunk raman-, üreges katód- és deutériumlámpákat is.

Bundesrepublik Deutschland

6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

A 28/1967. sz. kormányrendelet intézkedik a vizek minőségének hatékonyabb védelméről. A

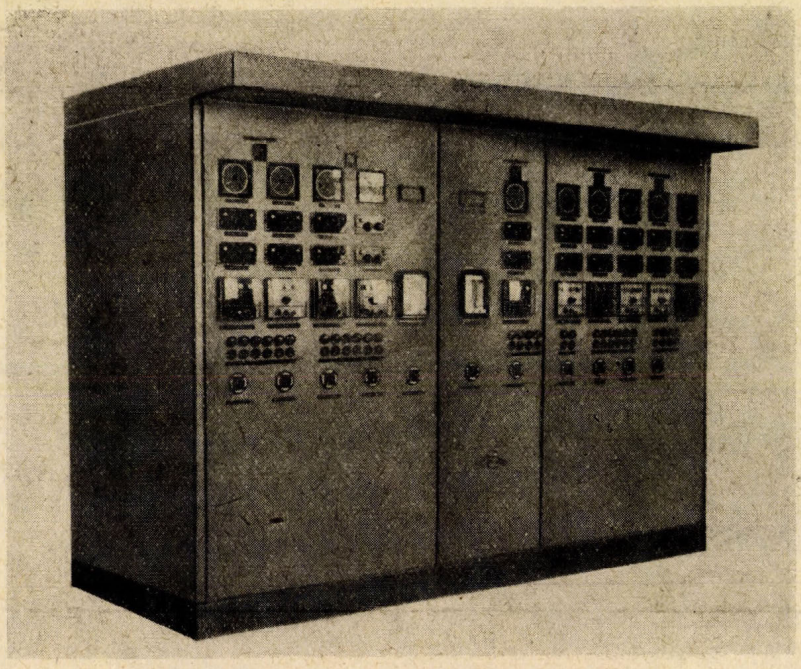
Mechanikai Mérőműszerek Gyára

(Budapest III. Szépvölgyi út 41)

1968. évi szállításra vállalja

szennyvíz-regisztráló és -semlegesítő állomások

tervezését, szállítását, helyszíni szerelését és üzembe helyezését



Mennyiség és hőmérsékletmérés

pH-érték-,
sótartalom-,
ciántartalom-,
krómtartalom-,
zavarosságmérés és -regisztrálás szabályozó berendezések

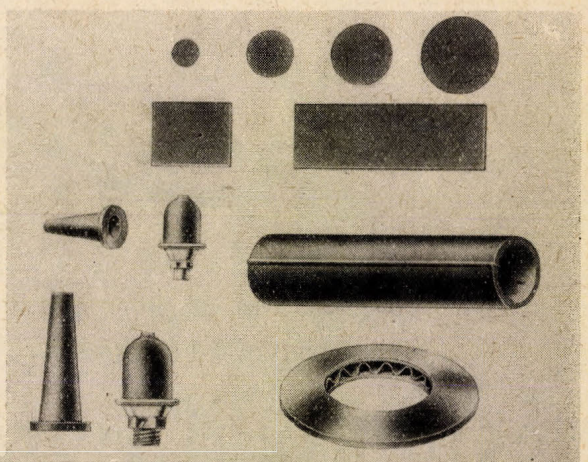
Vegyi, bőr-, papír- és élelmiszeripari vállalatok, galvánüzemek

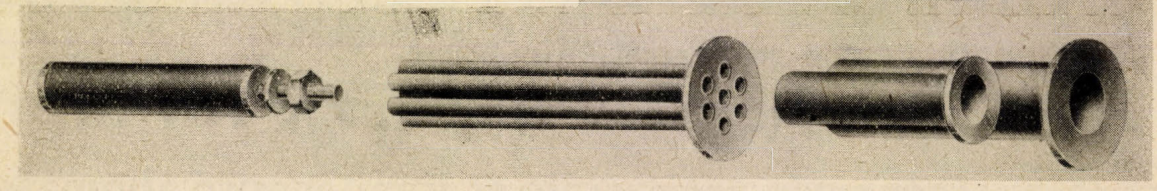
szennyvízelemzése és semlegesítése!

PORAL

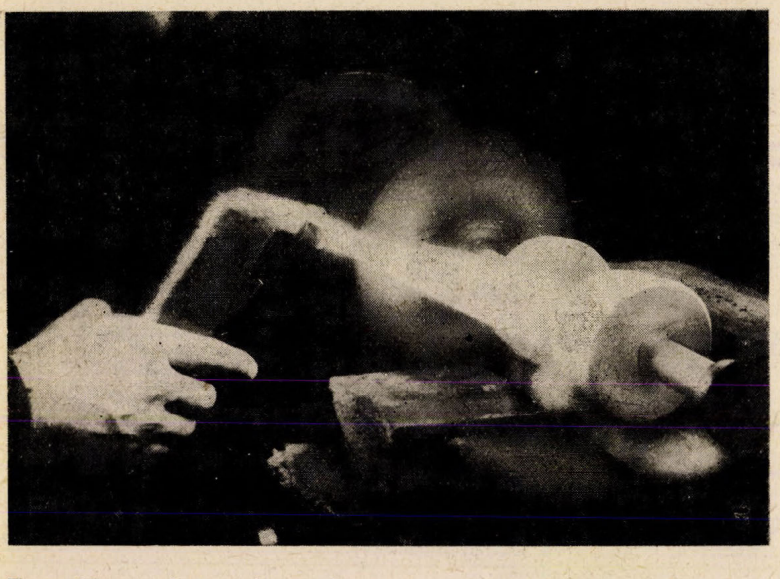
porózus fémelemek

NEM ROZSDÁSODÓ
ÖTVÖZETEKBŐL,
NIKKELBŐL,
MONELBŐL,
BRONZBÓL,
HASTELLOY-BÓL





STELLUGINE ötvözetek kemény bevonatok készítéséhez



KOPÁS,
KORRÓZIÓ,
HŐMÉRSÉKLETI
HATÁSOK ELLEN

SZÁLLÍTÁS:

RÚD, ELEKTRÓD,
ÖNTVÉNY
ALAKJÁBAN

Egyéb gyártmányok:

„ALPO-CALCAR"
önkenő csapágyak
„ACERAL"
szinter-alkatrészek

55 ter rue Ampère 38 Grenoble
Franciaország: Telex: 32 745

Az Ugine-Carbone cég magyarországi vezérképviselete:
Société Sacodec S. A.
Monsieur A. Folian vezérigazgazgató helyettes
20, rue de Madrid 75 — Paris 8ème (France)
Tel.: 522-97-75 **Telex: 28053 Sacodec Paris**

BIOGAL

GYÓGYSZERGYÁR

DEBRECEN, Pallagi út 3—5

Penicillinek és egyéb antibiotikumok,
vitaminokat és oxi-tetraciklint
tartalmazó állattápszerek,
injekciók, kenőcsök, szoluciók és cseppek



Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai,
kutatási
és ipari
felhasználásra

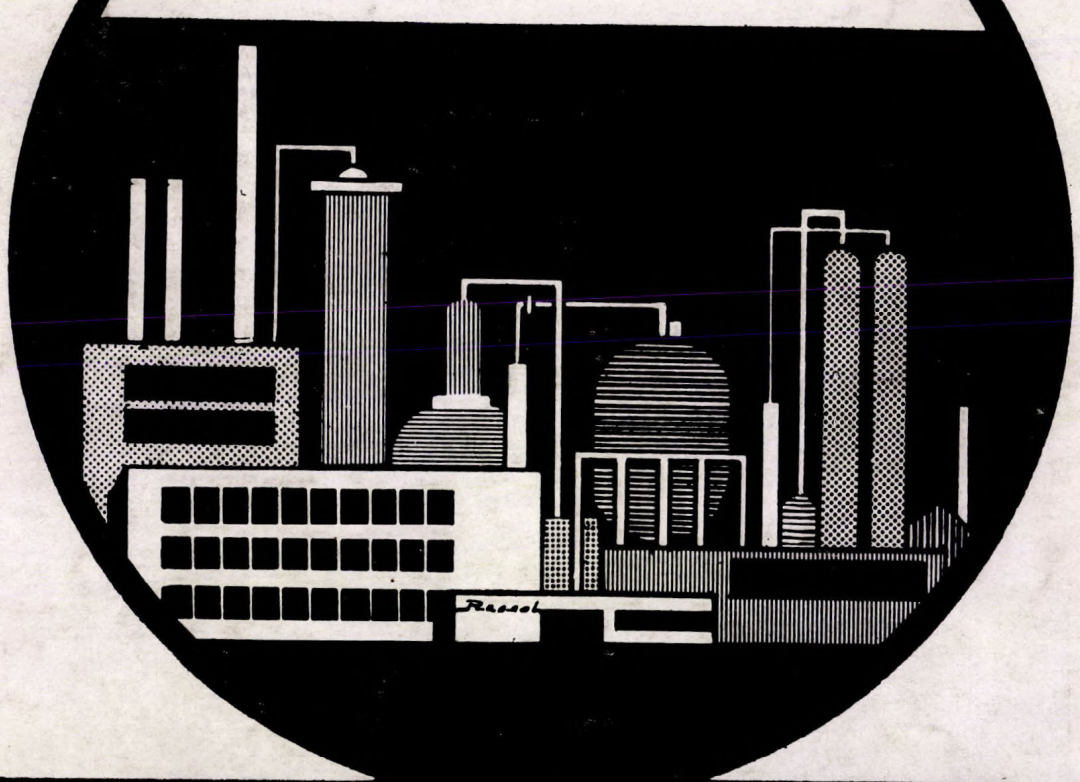
Indikátorok,
„Selecton"-ok
Biokémiai készítmények:

Aminosavak és származékaik
Peptidek és származékaik
Enzimek és koenzimek
Cukrok és cukorfoszfátok
Purin és pirimidin származékok
Nukleozidok és nukleotidok
Tetrazólium-sók
Speciális vegyszer-kollekciók
Orvosi laboratóriumi-reagensek
Mikroszkópiai festékek
Oldószerek
Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-vel jelzett preparátumok

„REANAL"
FINOMVEGYSZERGYÁR
Budapest XIV., Telepes u. 53.
Tel.: 830-530



Reanal