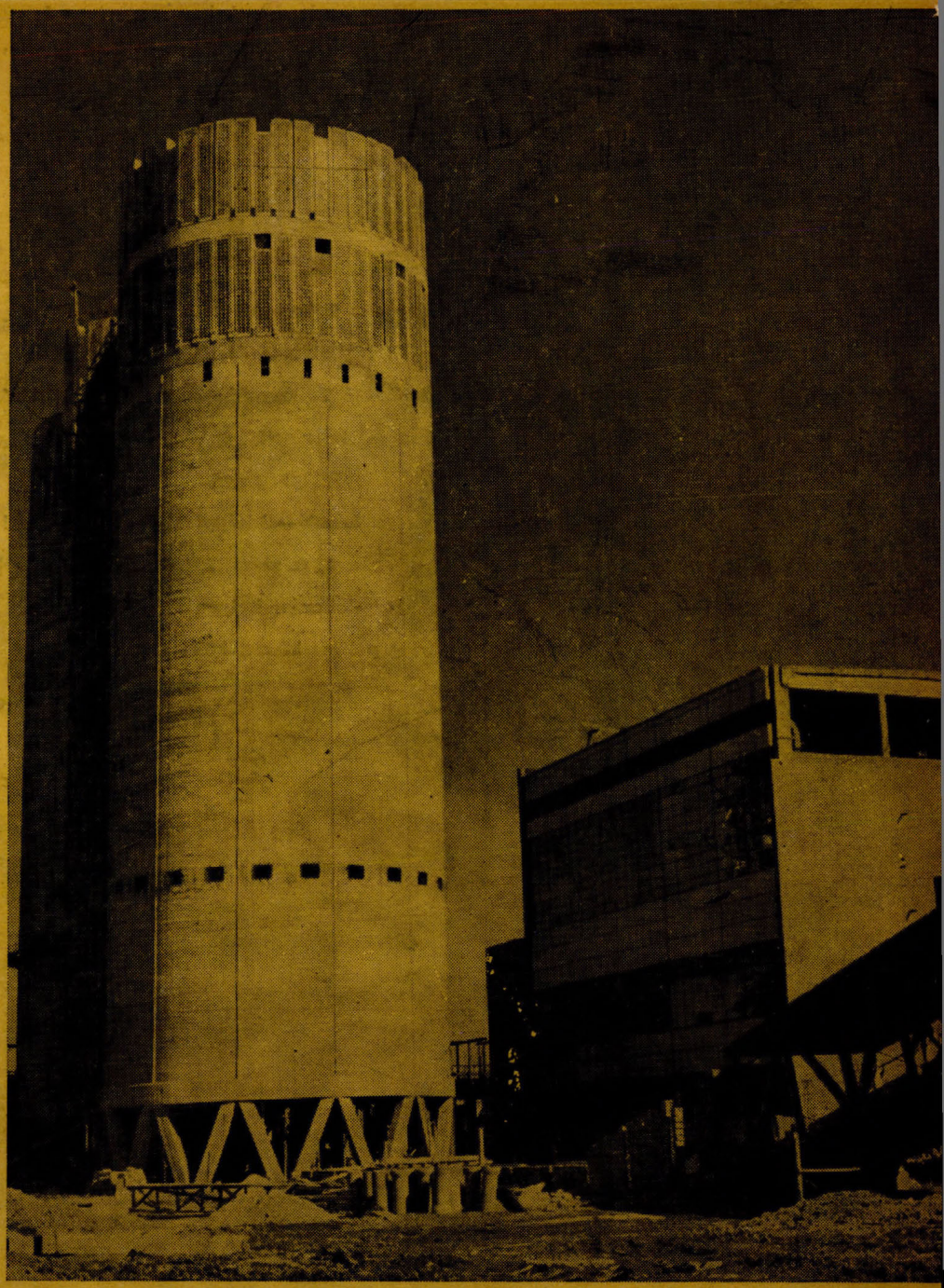
MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A TISZAI VEGYI KOMBINÁT ÉPÜLŐ MŰTRÁGYA-SZÓRÓ TORNYA

(FOTÓ: MTI KÉPSZOLGÁLAT)

1

XIX. ÉVFOLYAM 1. SZÁM. 1—56 OLDAL BUDAPEST, 1964. JANUÁR

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:

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

*

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

Felelős kiadó:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

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

Megjelent 1700 példányban
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 átntalás a MNB 08 folyószámlájára
64.2-17484 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 1. SZÁM 1964. JANUÁR

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

TARTALOM

Szekér Gyula dr.: A hazai vegyipar fejlesztésének legfontosabb műszaki irányzatai a távlati terv időszakában (1961—1980) 1

A vegyipar 1963. évi főbb eredményei és 1964. évi fontosabb feladatai 10

Ipolyi Károly: A kábeliparban használt polietilén öregedése és stabilizálása 15

Ódor Géza—Ódor Gézáné: A polipropilén-szál stabilizálásának problémáiról 25

Hegedűs Tibor—Németh András—Székely Attila: A lágyítógyártás világhelyzete és várható alakulása 30

Farkasné Tauber Márta: Az irodalmi tájékozódás problémái 36

Csordás Zoltán: Irányítástechnikai alapfogalmak 42

Számítógépi programok ismertetése 46

Varga László—Szilágyi László: Vegyipari készülékekben ébredő feszültségek számítása a különböző szerkezeti anyagú szerelvények csatlakozási helyén 48

Új gépek és készülékek 53

CÍMKÉPÜNKHÖZ:

Címképünkön a Tiszai Vegyi Kombinát épülő műtrágyaszórótornyát mutatjuk be. Az üzem részletes ismertetését az MKL már közölte. [Magyar Kémikusok Lapja: *15*, 225, (1960)] Az üzem beruházása előre láthatóan még 1964. évben befejeződik.

E 674

1964. XIX. 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 LIENERTH ALADÁR • 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: SOLT SÁNDOR

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

NÉVMUTATÓ

A

Almássy Gyula, Zádor György, Antal János, Barossné Papp Livia: Kőzetek katalitikus feltárása kationcserélő gyantával ; a katalitikus feltárás technikai alkalmazása..... 256
Almássy Gyula—Gáti Ferenc—Scheiber Gábor: Kísérletek lassan ható nyomelemes műtrágya gyártására 571
Andrásffay Ernő: Nagy hőmérsékleten üzemelő berendezések szilárdsági méretezésének újabb módszerei 277
Andriska Viktor: Triazin alapú gyomirtószerek 584
Antal János : l. Almássy Gyula..... 256

B

Babos Barnabás : l. Farády László 453
Badzinsky Miroslav: Szemcsés anyagok kifolyása tartályokból 111
Bakos Miklós: Az új nemzetközi mértékrendszer bevezetéséről 229
Bakos László—Szabó Elek: Reaktortisztaságú uránvegyületek előállítása 433
Baktay György—Bukoszáné Bárán Mária: Az aeroszol csomagolás kémiai vonatkozásai .. 465
Dr. Balló Rudolf 80. születésnapjára 238
Barossné Papp Lívia : l. Almássy Gyula 256
Bárd Oszkár nekrológ 66
Bognár János: Katalitikus hatáson alapuló elemzési eljárások 489
Dr. Blaskó György nekrológ 14
Bontó László: Néhány adat a magyar vegyipar történetéhez 1930-tól a második világháború végéig 250
Bukoszáné Bárán Mária : l. Baktay György 465
Burger János: Keverőelemek keverési hatásosságának vizsgálata folyadék—szilárd—gázfázis együttes jelenléte esetén 481

C

Csorba Lőrinc—Kerti József: Tüzelőanyag elemek
I. 189
II. 240
Csordás Zoltán: Irányítástechnikai alapfogalmak. 42
Csordás Zoltán: A szabályozott szakasz 148
Csordás Zoltán: A vegyipari szabályozott szakaszok jellege és osztályozása 211
Csordás Zoltán: Irányítástechnikai szervek..... 270
J. Czajka: l. T. Hobler 89
Czuppon Alfréd: Fényszóródásmérő fotométer makromolekulák vizsgálatára 204

D

Dokadkin B. A.: l. Taraszova Z. N..... 354
Domsa Károly : l. Menyhárt Józsefné 669

E

Enyedi Béla: Kapacitásnorma meghatározása matematikai-statisztikai úton ammónia-szintézis üzem példáján 555
Erdeyné Schneer Anna: A kőzet- és ásványelemzés néhány újabb módszere 325

F

Farády László—Matolcsy Kálmán—Újhidy Aurél —Babos Barnabás: Gáz—folyadék kétfázisú áramlása csővezetékben 453
Farkasné Tauber Márta: Az irodalmi tájékozódás problémái 36
Fodor Miklós: l. Szabó Elek 413
Földiák Gábor: Magkémiai kutatások és radioaktív izotópok vegyipari alkalmazása Magyarországon 397
Dr. Freund Mihály 75 éves 239
H. Fürst: Fluidizációs modellberendezések a szerves vegyiparban..... 108

G

Gáti Ferenc : l. Almássy Gyula 571
Gáti Ferenc—Mikes János: Kísérletek polimerekkel erősített műtrágyák és talajjavító anyagok előállítására..... 597
Gór Nagy Sándor—Szántó András: A nitrogénipar fő fejlesztési irányai hazánkban..... 509
Görög Sándor: Technikai kalcium-malonát analitikai vizsgálata 675
Grétsy László: Egy „terjedést mutató" nyelvi hibáról 35
Grétsy László: Szóképek és képzavarok..... 389
Grétsy László: Beszélhetünk-e sok új gépek-ről ? 605
Grétsy László: Matematika a fogalmazásban 156
Gusztáv András: A cseppfolyós műtrágyák elterjedése és alkalmazása 560
Győrffy Sándor: Tervek a magyar vegyipar jövőjéről a Tanácsköztársaság idején 138

H

Haidegger Ernő : l. Hódossy Lajos..... 196
Halász Aurél: Beavatkozó szervek 315
C. J. Heckmann: Tudomány és gyakorlat a vegyipari gépgyártásban 67
Hegedűs Tibor—Németh András—Székely Attila: A lágyítógyártás világhelyzete és várható alakulása 30
T. Hobler, R. Krupiczka és J. Czajka: Turbórácsos tálcák és szitatálcák áramlástani vizsgálata 89
Hódossy Lajos—Péter István—Haidegger Ernő: Új hazai vegyitermék : a furfurilalkohol... 196
Horváth Márton: A hidegtechnika főbb szerkezeti anyagairól 462

I

Iglóy Margit : l. Mizsei Antal 503
Imre Lajos — Nagy József: A Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai—Kémiai Tanszékének új izotóplaboratóriuma..... 141, 185
I. I. Ioffe és *L. M. Piszmen:* Kémiai reaktorok optimális működésének számítása 93
Ipolyi Károly: A kábeliparban használt polietilén öregedése és stabilizálása 15

J

Jancsó Tibor : l. Zalai András 289
Jobaházi Jenő: A klasszikus gázelemzés CO-abszorbenseinek összehasonlító vizsgálata.... 334

K

Keresztes János: A műanyagok gépészeti alkalmazásának egyes kérdései 370
Kerti József: l. Csorba Lőrinc 189
..... 240
E. Kirschbaum—O. V. Nagel: A hőátadás vizsgálata keringető bepárlóban 74
Kiss A. Sándor: Térfogatos meghatározások deadstop végpontjelzéssel. VIII. Elemi kén merkurimetriás meghatározása aktívszénben és ércekben 169
Kiss A. Sándor: Kohósalak adalékanyagú kísérleti nitrogénműtrágya 567
Kiss István—Róder Magda: Sugárkémia és vegyipar 400
Kovács István: A vegyipari gépgyártás fejlesztésének néhány kérdése 57
Kozlov V. G.: l. Taraszova Z. N. 354
Kralovánszky U. Pál: Aminosavak felhasználása gazdasági állatok takarmányozásához 549
Kriston Pál—Wolkóber Zoltán: A klórozott és szulfoklórozott polietilén 262
R. Krupiczka: l. T. Hobler 89

L

Lásztity Radomir—Nedelkovics János: Újabb eredmények a búzafehérjék kémiájának területén 360
Lengyel Tamás—Somogyi György: ^{99m}Tc előállítása és felhasználása 428
Légrádi László: Elválasztási módszer idegen ion jelenlétében történő lecsapással ioncserélő gyanta oszlop segítségével: Alkálifémek meghatározása más fémek mellett 167
Loczka Alajos: Néhány érdekes hazai petrolkémiai próbálkozás 366
Lovasi József: Tömény uránoldatok elektrolitikus úton redukált U^{4+}-tartalmának gyors meghatározása 499
Lőrincz Imre: A mezőgazdaság kemizálásának néhány népgazdasági összefüggése 532
Lukács Dánielné Hágony Piroska: l. Perédi József 330

M

Magyar Károly: Új mikrobiológiai eljárások a mezőgazdaság szolgálatában 535
Majdik Ferenc: Tizenöt éves a Nehézvegyipari Kutató Intézet 516
Matolcsy György: Felszívódó növényvédőszerek 590
Matolcsy Kálmán: l. Farády László 453
Menyhárt Józsefné, Domsa Károly: Fenolanalízis 669
Meskó Gábor: A Veszprémi Vegyipari Egyetem tizenöt éve 527
Mikes János: Újtípusú ioncserélő műgyanták és alkalmazási területeik 303
Mikes János: l. Gáti Ferenc 597
Mizsei Antal—Iglóy Margit—Veress Gábor: Kismennyiségű glicerin meghatározása 503

N

O. V. Nagel l.: E. Kirschbaum 74
Nagy Iván: Szakaszos folyamatok szabályozásának elemei 374
Nagy Iván: Folytonos működésű folyamatok szabályozásának elemei I. 447
II. 475
Nagy József: l. Imre Lajos 141, 185
Nagy Lajos György: l. Schay Géza 173
B. Nagy Sándor: Vegyi műveletek dielektrometrikus nyomonkövetése 217
Nedelkovits János: l. Lásztity Radomir 360
Németh András: l. Hegedűs Tibor 30
Németh András: A petrolkémiai alapú acetilén és acetilén-etilén együttes előállításának fejlődése 349
Nyilasi János: Wartha Vince emlékezete 387

Ódor Géza—Ódor Gézáné: A polipropilén-szál stabilizálásának problémáiról 25

P

Perédi József—Lukács Dánielné Hágony Piroska: Hazai zsíralkoholgyártmányok összetételének megállapítása gázkromatográffal 330
Péter István: l. Hódossy Lajos 196
L. M. Piszmen: l. I. I. Ioffe 93
V. Placák: Vegyipari készülékek rugalmas stabilitása 83
M. Je. Pozin: Habkolonnás eljárás gázok kezelésére folyadékokkal 79
Preisich Miklós: Főtitkári beszámoló a Magyar Kémikusok Egyesülete 1963. évi munkájáról 117

R

Ráskai Béla: A növényvédőszeripar és -kutatás világhelyzete, különös tekintettel a magyar viszonyokra 577
Révész Pál nekrológ 199
Róder Magda: l. Kiss István 400
Röhricht Antal: Eljárás áramoltatásos szemcseanalízisre 309
T. M. B. Rybak: Automatikus adatgyűjtő, tároló és számítógépi szabályozó rendszerek 105

S

Schay Géza—Nagy Lajos György: Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból 173
Scheiber Gábor: l. Almássy Gyula 571
Dr. Schulek Elemér nekrológ 621
Somogyi György: l. Lengyel Tamás 428

Sz

Szabó Elek: l. Bakos László 433
Szabó Elek—Fodor Miklós: Keramikus és diszperziós típusú reaktor-fűtőanyagok 413
Szabó Zoltán: Új tematikájú szervetlen kémiai előadás a József Attila Tudományegyetemen 341
Szántó András—Torocsesnyikov N. Sz.: A Csódihegyi zeolitok adszorpciós tulajdonságai... 297
Szántó András: l. Gór Nagy Sándor 509
Száva Nándor: l. Vajta László 180
Szekeres László: Az ásványi nyersfoszfátok és a szuperfoszfát műtrágyák kalcium-, foszfát- és szulfát-tartalmának térfogatos, gyors meghatározásáról 321
Szekér Gyula: A hazai vegyipar fejlesztésének legfontosabb műszaki irányzatai a távlati terv időszakában (1961—1980) 1
Szent-Iványi Miklós: Az antibiotikumok felhasználása és előállítása állattakarmányozási célra 540
Szepessy László: A gázkromatográfia helyzete és fejlődési irányai 161
Székely Attila: l. Hegedűs Tibor 30
Szilágyi László: l. Varga László 48
Szőkefalvi Nagy Zoltán: Martinovics Ignác vegyészeti munkássága 200
Szirtes László: A rubidium kémiája és atomreaktorban keletkező radioizotópjai 424

T

Taraszova Z. N.—Kozlov V. G.—Dogadkin B. A.: Kaucsuk egyidejű vulkanizálása kénnel és ionizáló sugárzással 354
Tokai György: Nyomáspróbák kivitelezése a vegyiparban 379
Torocsesnyikov N. Sz.: l. Szántó András 297
Törkő János: Egyszerűen regenerálható Sb—Be neutronforrás 299
Törkő János: Besugárzások a kísérleti atomreaktorban 409

U

Újhidy Aurél: l. Farády László 453
Urbányi László: Kiegészítő elemek szerepe és felhasználása a takarmányozásban 544

V

Vajda László: Titán- és alumínium-alkoxidok fémtartalmának meghatározása 497
Vajta László—Száva Nándor: A kőolajfeldolgozói ipar fejlődése a 6. Kőolaj Világkongresszus tükrében 180
Valchár: Polidiszperz anyagok áramlásos szárítóban történő szárításának dinamikus számításai 100
Varga László—Szilágyi László: Vegyipari készülékekben ébredő hőfeszültségek számítása a különböző szerkezeti anyagú szerelvények csatlakozási helyén 48
Varsányi Iván: Szilárd polimerfilmek diffúziós tulajdonságainak vizsgálata 470
Vámos Endre: Folytonos üzemű gépzsírgyártás 130
Várhegyi Győző: A tisztafémek előállítása és felhasználása a korszerű technika nélkülözhetetlen területen 439
A vegyipar 1963. évi főbb eredményei és 1964. évi fontosabb feladatai 10
Veress Gábor: l. Mizsei Antal 503
Wolkóber Zoltán: l. Kriston Pál 262

Z

Zalai András—Jancsó Tibor: Hidrokrakk eljárások 289
Zádor György: l. Almássy Gyula 256
Zielinski W.: Sugárzással regenerált gumi sajátságai és felhasználása 300
N. M. Zsavoronkov: A vegyészmérnöki tudomány a Szovjetunióban 59

TÁRGYMUTATÓ

A

Abszorbensek 334
Acetilén — etilén előállítása ... 349
Aeroszol 465
Alkálifémek meghatározása ... 167
Aminosavak a takarmányozásban 549
Antibiotikumok az állattakarmányozásban 540
Atomreaktor 409

B

Beavatkozó szervek 315
Beszámoló az ACHEMA-ról 623
Beszámoló az Analitikai Ankétról 170
Beszámoló az 1964. évi Vegyészkonferenciáról 674
Beszámoló a küldöttközgyűlésről 154
Beszámoló a „Színezékek, kolorisztika és rokonterületek" szimpoziumról 505
Búzafehérjék 360

C

Cseppfolyós műtrágyák 560

D

Dielektrometrikus analízis 217

E

Egyesület munkaterve 125

F

Fajlagos felület meghatározása 173
Fenolanalízis 669
Fényszóródásmérő 204
Fluidizációs modellberendezések 108
Főtitkári beszámoló 117
Furfurilalkohol 196

G

Gáz—folyadék áramlása 453
Gázkromatográfia 161
Gépzsírgyártás 130
Glicerin meghatározás 503

H

Habkolonnás eljárás 79
Hazai kémiai irodalomból 166, 203, ... 392
Hidegtechnika 462
Hidrokrakk eljárások 289
Hőátadás bepárlóban 74
Hőfeszültségek számítása 48

I

Ioncserélő műgyanták 303
Irányítástechnika 42
Irányítástechnikai szervek 270
Irodalmi tájékozódás 36
Izotóplaboratórium 141, 185

K

Kalciummalonát analitikai vizsgálata 675
Kapacitásnorma meghatározása 555
Katalitikus elemzési eljárások 489
Kaucsuk vulkanizálása 354
Keverési hatásosság 481
Kén meghatározása 169
Kiegészítő elemek a takarmányozásban 544
Klórozott polietilén 262
Kohósalak 567
Könyvismertetés 24, 210, 158, 170, 249, 216, ... 353
Kőolaj Világkongresszus 181
Kőzet- és ásványelemzés 325
Kőzetek feltárása 256

L

Lágyítógyártás világhelyzete .. 30

M

Martinovics Ignác 200
Magkémiai kutatás 397
Mezőgazdaság kemizálása 532
Mértékrendszer 229
Mikrobiológiai eljárások 535
Műanyagok alkalmazása 370
Műszaki-gazdasági érdekességek 140
Műszaki gazdasági szemle 155, 313, 390, ... 608

N

Nehézvegyipari Kutató Intézet 516
Neutronforrás 299
Nitrogénipar fejlesztése 509
Növényvédőszerek 590
Növényvédőszeripar és -kutatás 577
Nyelvi hibáról 35, 156, 389, 605
Nyersfoszfátok meghatározása 321
Nyomáspróbák 379
Nyomelemes műtrágya 571

P

Petrolkémiai próbálkozás 366
Polietilén öregedése 15
Polimerekkel erősített műtrágyák 597
Polimerfilmek 470
Polipropilén-szál stabilizálása 25

R

Reaktor-fűtőanyagok 413
Reaktorok optimalizálása 93
Regenerált gumi 300
Rubidium kémia 424

S

Sugárkémia 400
Szabadalmi szemle 324, 384, 152, 225, 485, 506, ... 610
Szabályozás szakaszos 374
Szabályozás elemei 447, 475
Szabályozott szakaszok ... 148, 211
Szabályozó rendszerek 105
Számítógépi programok 46
Szárítás dinamikus számításai .. 100
Szemcseanalízis 309
Szemcsés anyagok kifolyása ... 111
Szervetlen kémiai előadás 341
Szilárdság méretezése 277

T

Tiszta fémek 439
Titán- és alumínium-alkoxidok meghatározása 497
Triazin 584
Turborácsos tálcák 89
Tüzelőanyag-elemek 189, 240
^{99m}Tc 428

U

Új gépek és készülékek 53, 157, 223, 385, 451, ... 606
Uránoldatok meghatározása .. 499
Uránvegyület 433

V

Vegyészmérnöki tudomány a Szovjetunióban 59
Vegyipar a Tanácsköztársaság idején 138
Vegyipar eredményei 10
Vegyipar fejlesztése 1
Vegyipari gépgyártás 67
Vegyipari gépgyártás fejlesztése 57
Vegyipari készülékek 83
Vegyipar története 250
Veszprémi Vegyipari Egyetem 527
Wartha Vincze emlékezete ... 387

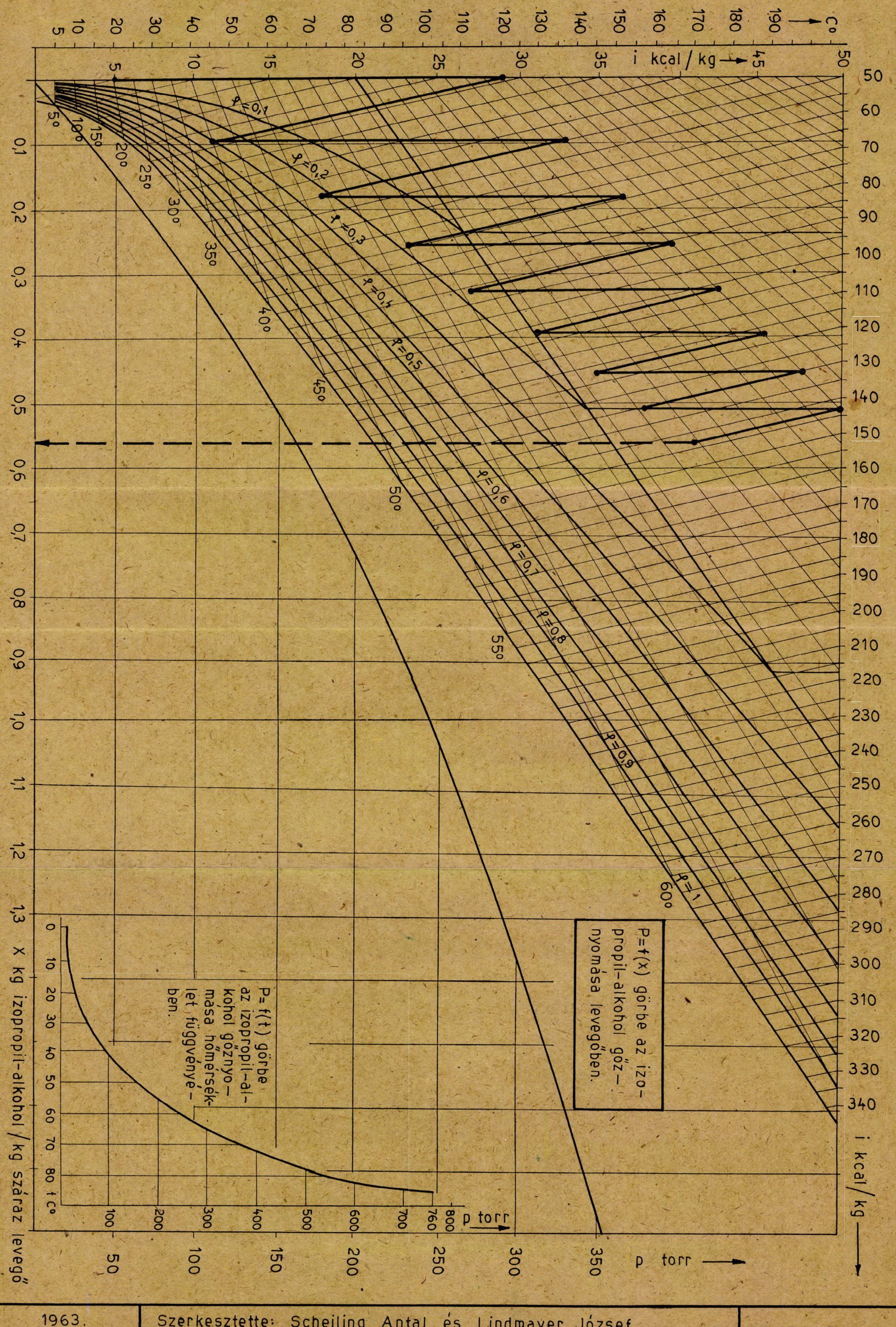
Z

Zeolitok 297
Zsíralkoholgyártmányok vizsgálata 330

M. K. E.,
vegyipari gépészeti
szakosztály

Izopropil-alkohol–levegő elegy i–x diagramja 760 torr nyomáson.

F-053.



1963.

Szerkesztette: Scheiling Antal és Lindmayer József.

Izo-propilalkohol—levegő elegy i—x diagramja 760 torr nyomáson

A levegő izo-propilalkohol-gőz tartalma és a nyomás között a következő összefüggés van:

$$x = \frac{60{,}09}{29} \frac{p_g}{p - p_g}$$

ahol x a levegő izo-propilalkohol tartalma, kg/kg
p_g az izo-propilalkohol gőz parciális nyomása, torr
p a barometrikus nyomás, torr

Az izo-propilalkohol gőz telítési nyomása és a hőmérséklet közötti összefüggést külön görbe ábrázolja.

1 kg izo-propilalkohollal nedvesített levegőnek (tehát $1 + x$ kg nedves levegőnek) a hőtartalmát a következő egyenlet írja le:

$$i = (c_l + c_a x)t + r_a x$$

ahol i a levegő hőtartalma kcal/kg,
c_l a levegő fajhője 0 C°-on, kcal/kg C°,
c_a az izo-propilalkohol gőz fajhője 0 C°-on, kcal kg C°
t a levegő hőmérséklete, C°
r_a az izo-propilalkohol párolgáshője 0 C°-on kcal/kg

$$c_l = 0{,}24 \qquad c_a = 0{,}341 \qquad r_a = 176{,}6$$

Az i = konst. vonalak a vízszintes tengellyel szöget zárnak be. Bármely i = konst. vonal bármely pontjának az x tengelytől mért távolságához $r_a x$-et kell adnunk, hogy a teljes hőtartalmat megkapjuk. Ezek alapján az i = konst. vonal és az x tengely által bezárt szög tangense éppen r_a-val egyenlő

A második egyenletnek csak az első tagja függ a hőmérséklettől és t = konst esetén ez a tag csak x-től függ. (A másik tag egyedül x-nek függvénye.)

Tekintettel arra, hogy a levegő hőtartalmának a hőmérséklettől nem függő része ($r_a x$) az i = konst. vonalak ferdesége miatt az x tengely alá esik, derékszögű koordinátarendszerben az $i = (c_l + c_a x)\,t$ egyenlet illik a t = konst. vonalakra.

A $\varphi = 1$ határgörbe pontjait úgy kapjuk, hogy az első egyenletbe minden hőmérsékletnél a telítési nyomást helyettesítjük p_g helyébe. Az így kapott $x = x_s$ telítési értékeknél húzott függőlegesnek a számolt i = konst. vonallal létrejövő metszéspontjai rajta fekszenek a határgörbén. Másrészről az így kapott valamennyi pont rajta kell, hogy legyen a megfelelő t = konst. és az előbbi x_s = konst. vonal metszésén. A t érték megegyezik az x_s kiszámításánál alapul szolgáló telítési hőmérsékletekkel.

A forrponttal megegyező t = konst. vonal a végtelenben metszi a határgörbét; az ennél nagyobb értékeknek nincs a határgörbével metszéspontjuk.

A φ = konst. (állandó relatív nedvességtartalmú) vonalak szerkesztése a telítési görbe és a $p = f(x)$ görbe segítségével történik a következő összefüggés alapján:

$$\varphi = \frac{p_g}{p_s}$$

ahol p_s a telítési nyomás egy adott hőmérsékleten.

A diagramban x = konst. vonalak mentén követhető a melegítés és hűtés, i = konst. vonalak mentén a szárítás és nedvesítés. A diagram alkalmas arra, hogy az izo-propilalkohollal nedvesített levegő öt paramétere közül (i, x, t, φ, p_g) bármelyik kettő ismeretében a többit meghatározzuk.

Valóságos szárítási folyamatoknál a levegő állapotváltozásának figyelembevételénél tekintetbe kell venni a szárító levegő környezetnek leadott hőjét, vagy a szárítás közben pótlólag közölt hőt.

Példa:

Izo-propilalkohollal nedvesített anyagot szárítunk. A kiinduló levegő $x = 0$ nedvességtartalmú, $t = 20$ C°-os. A levegőt a szárító berendezésben többször újra hevítjük. Minden hevítés után 120 C° a levegő hőmérséklete. Az első szárítási (lehűlési) szakasz után a levegő hőmérséklete 40 C°. Valamennyi további szakasznál olyan lehűlést engedünk meg, hogy a szárítási potenciál valamennyi szakaszban azonos legyen. (Szárítási potenciálnak nevezzük az anyag felülete és a levegő hőmérséklete közötti hőmérsékletkülönbséget.)

Kérdés: hétszeri újra hevítés után 1 kg levegővel, mennyi izo-propilalkoholt lehet eltávolítani és mekkora a hőszükséglet? A szárítást i = konst. vonal mentén lejátszódónak tekintjük, és a ϑ = konst. vonalnak az i = konst. vonaltól való eltérését elhanyagoljuk. Az anyag nedvessége nagyobb a kritikus nedvességnél.

Megoldás:

Az $x = 0$ és a $t = 120$ C°-os egyenes metszéspontjából i = konst. vonallal párhuzamost húzunk. Ez az egyenes a $\varphi = 1$ görbét 24,5 C°-nál metszi. Ha a lehűlés csak 40 C°-ig történik, akkor ebben a szakaszban a levegő közepes hőmérséklete (a szakasz felezőpontja)

$$\frac{120 + 40}{2} = 80 \text{ C°}$$

és a szárítási potenciál

$$80 - 24{,}5 = 55{,}5 \text{ C°}.$$

A $t = 40$ C° és $\varphi = 0{,}3$ relatív nedvességtartalmú pontból az x = konst-sal párhuzamost húzunk a $t = 120$ C°-os egyenesig. A kapott metszéspontból i = konst-sal párhuzamost húzunk. Ez az egyenes a $\varphi = 1$ görbét 33,2 C°-nál metszi. Mivel a szárítási potenciál ebben a szakaszban is akkora, mint az előzőben volt, tehát $33{,}2 + 55{,}5 = 88{,}7$ C°-nál van a szakasz felezőpontja. A szakasz hossza $2\,(120 - 88{,}7) = 62{,}6$ C° és végpontja a $120 - 62{,}6 = 57{,}4$ C° egyenesen van.

A kapott pont segítségével a fent leírt módon kapjuk a következő pontokat. Ha a szerkesztést elvégezzük, akkor megkapjuk a szárítási folyamat végén kapott levegő állapotának megfelelő pontot.

Így leolvasható, hogy a szükséges hőmennyiség 136,4 kcal egy kg levegő esetén. Az eltávolított nedvesség 0,56 kg izo-propilalkohol/kg levegő.

IRODALOM

[1] *Perry:* Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill, London 1953.

[2] International Critical Tables McGraw-Hill, New-York and London 1926.

[3] *Likov:* A szárítás elmélete. Nehézipari Kiadó, Budapest 1952.

[4] *Komondy:* Hűtőgépek. Tankönyvkiadó, Budapest 1952.

[5] VDI Wärmeatlas. VDI Verlag Düsseldorf 1957.

[6] *Pavlov—Noszkov—Romankov:* Vegyipari műveletek és készülékek számításai. Műszaki Kiadó, Budapest, 1958.

[7] *Majewszki—Pszarszki:* Vegyipari Nomogramok. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1959.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

ÖSSZEFOGLALÁSOK

r. Szekér Gyula: **A hazai vegyipar fejlesztésének legfontosabb műszaki irányzatai a távlati terv időszakában (1961—1980)** 1

1980-ig a magyar vegyipar nagy arányú fejlesztését irányozzák elő. 1960-hoz viszonyítva a jelenlegi elképzelések szerint a termelési érték 14 és félszeresére nő. Ennek eredményeként a vegyipar részaránya az összipari termelésben az 1960. évi 4,7%-ról 14%-ra nő 1980-ig. A petrolkémiai termékek részaránya súlyban megközelíti a 70%-ot. A műanyagtermelés mintegy ötvenszeresére, a műtrágyatermelés több mint tízszeresére nő a tervidőszak végére. Számos korszerű gyártmány bevezetését irányozzák elő, mint poliolefinek, szintetikus kaucsukféleségek műtrágyaféleségek, petrolkémiai alapanyagok (etilén, propilén, butilén). A gumiabroncs termelés kb. nyolcszorosára, a gyógyszeripari termelés hét és félszeresére nő 1980-ig.

A vegyipar 1963. évi főbb eredményei 1964. évi fontosabb feladatai 10

polyi Károly: **A kábeliparban használt polietilén öregedése és stabilizálása** 15

A polietilén öregedését hőhatás és napfénysugárzás okozza. A hőhatással szembeni stabilizálásra a polietilénnek antioxidációs anyagot kell tartalmaznia. A stabilizáltság mértéke oxigén közegben 140 C°-on hőoxidációs eljárással vizsgálható. Térfogatosan mérjük az oxidációra elhasznált oxigén mennyiségét.
Szabadban alkalmazott polietilént a napfénysugárzás károsítása ellen legalább 2% finom szemcsenagyságú, jól eloszlatott csatornakoromal kell megvédeni.
A hőstabilitás biztosítására a polietilénnek a korom pigment használata esetében is megfelelő antioxidánsokat kell tartalmaznia. Ez esetben antagonisztikus és szinergetikus hatások lépnek fel. Az amin és alkilezett fenol stabilizátorok korom jelenlétében elvesztik hatásosságukat. A koromnal szinergetikus hatású stabilizátorok a tioéterek, a tiolok és a diszulfidok.

ódor Géza—Ódor Gézáné: **A polipropilén-szál stabilizálásának problémáiról** 25

Egyszerű készülék segítségével 200 C°-on gyorsan megállapítható adott polipropilén minták indukciós periódusa, amiből következtetni lehet a poliolefineknek egyes területen történő felhasználhatóságára, a stabilizátorok jelenlétére, hatására, a feldolgozás folyamán történő változásokra.
Megállapítást nyert, hogy polipropilén fröccsanyagból csak úgy állítható elő kielégítő minőségű polipropilén-szál, ha a szálképzésnél megfelelő hő- és fénystabilizátorokat adagolnak.
A polipropilén granulátumból történő szálképzésnél az anyag hőoxidációs stabilitásának lényeges csökkenésével kell számolni még az oxigén kizárása esetén is.
A hazailag gyártott antioxidánsok közül a fenil-béta-naftilamin kitünően alkalmas polipropilén hőstabilizálásra. Hatása vetekszik az ismert poliolefin stabilizátorok hatásával. A jelenleg ismert és a hazailag kísérleti úton előállított polipropilén-szálak stabilizátorai a ruhatisztításnál használatos szerves oldószerekben oldódnak, ami azt jelenti, hogy a polipropilénből készült anyagoknál tisztítás után bizonyos stabilitás-csökkenéssel kell számolni.
A polipropilén-szálak időjárás ellenállása az eddig ismert szintetikus szálak közül a legkisebb. Stabilizálatlan polipropilén-szálat napra téve 3—4 hét múlva teljesen szétporlik.

Hegedűs Tibor—Németh András—Székely Attila: **A lágyítógyártás világhelyzete és várható alakulása** 30

Összefoglaló elemzésük szerint a műanyaggyártás gazdaságosságának egyre jelentősebb tényezője a lágyítók előállítása és alkalmazása. Igazolja ezt a lágyító termelés- és ár adatainak jelenlegi és várható alakulásának vizsgálata. Elemzésük kiterjed a lágyító-alapanyag és termékgyártás technológiai fejlődésének vizsgálatára is. Megállapították, hogy várhatóan továbbra is a ftalát típusú lágyítókkal fedezik a lágyítószükséglet legnagyobb részét. A minőségi követelmények fokozódása ezzel egyidejűleg a választék bővülését és az egyéb lágyítók — elsősorban a szebacinsav-, adipinsav-észterek, epoxidok, polimérlágyítók — termelésének további növekedését jelzi.

Farkasné Tauber Márta: **Az irodalmi tájékozódás problémái** 36

A szerző a kémiai irodalom asszimilálhatóságának növekvő nehézségeivel foglalkozik. Áttekinti az e téren folyó dokumentációs tevékenységet és elemzi annak gazdaságosságát, elsősorban a vegyésztájékoztató szemszögéből. Körvonalazza a dinamikus igényeknek megfelelő korszerű irodalmi adatgyűjtés módszertani alapelveit. Az információs forráskutatás csak akkor tarthat lépést az irodalom exponenciális növekedésével, ha az önálló irodalmi tájékozódóképesség — a felsőoktatási reform kapcsán — általánossá válik és minden rendelkezésre álló dokumentációs szolgáltatást felhasználnak.

Varga László—Szilágyi László: **Vegyipari készülékekben ébredő hőfeszültségek számítása a különböző szerkezeti anyagú szerelvények csatlakozási helyén** 48

A dolgozat a hengeres készülékekre szerelt gyűrűk okozta hőfeszültségek meghatározását tárgyalja, különböző hőtágulási és hőmérsékleti viszonyok esetén. A tengelyszimmetrikus hajlításelmélet alapján, könnyen kezelhető összefüggések adódtak a köpenyben és a gyűrűben ébredő hőfeszültségek meghatározására. A szilárdsági számítás, illetve ellenőrzés megkönnyítése érdekében közölt diagramokból a hőfeszültségek egyszerű leolvasással meghatározhatók tetszőleges geometriai méretviszonyok és hőmérséklet-eloszlások esetén.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Д-р. Д. Секер : **Важнейшие технические направления развития химической промышленности ВНР в периоде перспективного плана (1961—1980)** 1

До 1980 г. предусмотрено чрезмерное развитие химической промышленности ВНР. Стоимость продукции увеличивается согласно нынешним соображениям в 14,5 раза по сравнению с 1960 годом. В результате этого долевое участие химической промышленности в общей продукции всей промышленности повышается с 4,7% 1960 года до 14% в 1980 году. Долевое участие нефтехимических продуктов в весовых единицах приближается к 70%. Продукция пластмасс к концу планового периода увеличивается до около 50-кратного объема, а продукция минеральных удобрений — больше 10-кратного. Предусмотрено введение многочисленных современных продуктов, как полиолефинов, синтетических каучуковых концентратов, ассортиментов минеральных удобрений, нефтехимических основных материалов (этилен, пропилен, бутилен). Производство резиновых шин в периоде до 1980 г. увеличивается приблизительно в 8 раз, а продукция фармацевтической промышленности — в 7,5 раза.

Важнейшие результаты химической промышленности ВНР в 1963. г. и ее гавные задания в 1964. г. 10

К. Ипой: **Старение и стабилизация полиэтилена, применяемого в кабельной промышленности** . 15

Старение полиэтилена вызвано тепловым эффектом и солнечным светоизлучением. Для стабилизации против теплового эффекта полиэтилен должен содержать противоокислительное вещество. Степень стабилизованности можно определять методом термоокисления, в атмосфере кислорода при температуре 140° С. Израсходованное для окисления количество кислорода измеряется объемным методом.

Применяемый под открытым небом полиэтилен должен быть защищен от вредного действия солнечного светоизлучения с помощью хорошо распределенной канальной сажи тонкого размера зерен, используемой в количестве не меньше 2%.

Для обеспечения теплоустойчивости полиэтилен должен содержать соответствующие противоокислители, даже и в случае применения пигмента сажи. В таком случае возникают антагонистические и синергетические действия. Стабилизаторы с аминами и алкилированными фенолами в присутствии сажи теряют свою эффективность. Стабилизаторами, предъявляющими с сажей синергетическое действие, являются тиоэфиры, тиолы и дисульфиды.

Г. Одор—Л. Одор : **О вопросах стабилизации полипропиленового волокна** 25

С помощью простого аппарата при температуре 200° С можно быстро установить индукционный период определенных полипропиленовых образцов, о чем можно делать выводы относительно используемости полиолефинов в отдельных областях, относительно присутствия стабилизаторов и их влияния, а также и изменений, происходящих при переработке материала.

При испытании было установлено, что исходя из полипропиленового материала для литья под давлением можно получить полипропиленовое волокно удовлетворительного качества только в том случае, если при образовании волокна применяют добавки для тепло- и светостабилизации.

В случае образования волокна из полипропиленового гранулята следует считаться со значительным снижением термоокислительной устойчивости материала, даже и в отсутствии кислорода.

Из антиокислителей отечественного производства фенилбетанафтиламин является исключительно подходящим для термостабилизации полипропилена ; действие его равно действию известных западных полиолефин-стабилизаторов.

Стабилизаторы ныне известных в Венгрии полипропиленовых волокон опытного производства являются растворимыми в органических растворителях, применяемых при чистке одежды ; следовательно, в случае материалов, изготовленных из полипропилена, после их очистки следует считаться с определенным снижением устойчивости.

Погодоустойчивость полипропиленовых волокон является самой низкой из досих пор известных синтетических волокон. Нестабилизованное полипропиленовое волокно под влиянием солнечных лучей в 3—4 недели распадается в порошок полностью. Находящееся в торговом обороте итальянское полипропиленовое волокно с точки зрения погодоустойчивости почти равно полиамидным волокнам отечественного производства.

Т. Хегедюш, д-р А. Немет, А. Секей : **Мировое положение и вероятные перспективы производства пластификаторов** 30

Согласно нашим заключительным анализам, всё более значительным фактором экономичности производства пластмасс является изготовление и применение пластификаторов. Испытание нынешнего положения и вероятных перспектив данных производства пластификаторов и цен подтверждает эту точку зрения. Наши анализы распространяются и на вопрос развития технологии производства основного материала и самого продукта пластификатора. Было установлено, что по всей вероятности и далее наибольшая часть потребности в пластификаторах будет покрываться пластификаторами типа фталата. Одновременно с повышением качественных требований предусматривается расширение ассортимента и дальнейшее повышение производства остальных пластификаторов — в первую очередь : себациновой, адипиновой кислот, эфиров, эпоксидов, полимерных пластификаторов.

М. Таубер—Фаркаш : **Проблемы информации** .. 3(

Излагаются проблемы все усложняющейся ассимиляции химической литературы. Дается обзор документационной деятельности в этой области и анализ ее экономичности, особенно в отношении работы химика- информатора. Автор намечает методические директивы сборки литературных данных, удовлетворяющей динамические требования современного исследования по литературе. По его мнению информационная способность может только в том случае следовать за экспоненциально возрастающим уровнем химической литературы, если способность нахождения литературных источников — с помощью органов просвещения — станет всеобщей и возрастет на базе документационной деятельности.

Л. Варга—Л. Силади : **Расчет термических напряжений, возникающих в химикопромышленных аппаратах по местам присоединения арматур, изготовленных из разных конструкционных материалов** 48

В работе обсуждается определение термических напряжений, возникаемых кольцами,

монтированными по цилиндрическим аппаратам, в случае разных условиях термического удлинения и температур. На основе теории осесимметричного изгиба были получены легко обрабатываемые соотношения для определения термических напряжений, возникающих в рубашке и в кольце. Из диаграмм, сообщенных в интересах облегчения расчета или контроля прочности, термические напряжения можно определять путем простого отсчета, в случае произвольных условий геометрического размера и распределения температуры.

SUMMARY

J. Szekér: **Most important trends of the Hungarian chemical industry in the long- range plaun-ing period (1961—1980)** 1

A large-scale development of the Hungarian chemical industry is laid doron in the plan untill 980. Its production value will be increased fourteen and half times that of 1960 according to the present conceptions. As a conceptions. As a consequence ofit the participattion of the chemical industry in the global industrial production will run upto 14%-as compared with 4,7% in 1960. The share of petrochemical productes apporoximates 70% by weight. At the end of the plan period the production of plastics will rise to about the fiftyfold, that of fertilizers to more than the tinfold volue. Introduction of numerous up to date products such as polyolefins, synthetic rubber concentrates, several kinds of fertilizers, petrochemical primary products (cthylene, propylene, butylene) is laid down in the plan. Until 1980 production of tyres will be increased about eight times, that of the pharmacentical industry seven and helf times that of 1960.

The important results of the hungarian chemical industry in 1963, and most important problems in 1964. 10

Ch. Ipolyi: **Aging and stabilization of polyethylene used in cable industry** 15

Aging of polyethylene is caused by the effect of heat and, the radiation of the sunlight. For stabilizing against heat effect it must contain an antioxidant. The rate of the degree of stabilization can be tested in an O_2 atmosphere at 140° C by a thermal oxidizing procedure. P. e. used in the open must be protected against damage of sunlight radiation by at least 2% of fine particle size grade finely dispersed channel black. To be sure of heat stability p. e. must contain suitable antioxidants also in the presance of channel black pigment. In this case antagonistic and synergetic effects appear. Stabilizators of amin and alkylized phenol basis loose their efficacy with channel black. Stabilizators of synergetic effect ara thoethers, thiols and disulphides.

G. Ódor—Mrs. G. Ódor: **Stabilization problems of polypropylene fibre** 25

Induction period of actual polypropylene samples is quickly determinable with the aid of a simple apparatus at 200 C°. Thus one can draw a conclusion concerning utilization, the presence and effect of stabilizators and the changes during processing. Fibre of acceptable quality can be made of spray masses only by addition of suitable heat-and light stabilizators ; when using granules ot fibre manufacture, howewer, a considerable increase of thermal oxidability is to be taken into account. Phenyl-β-naphtalene produced also in Hungary lends itself most for heat stabilization. Products of this kind are, howewer, soluble in organic solvents, so in the case of dry-cleaning of polypropylene-made cloths some decrease in stability can be reckoned with. Weather resistance of polypropylene fibres is the smallest among synthetic fibres known until now.

T. Hegedűs—A. Németh—A. Székely: **International situation and prospective trend of plasticizer-production** 30

The ever more significant factor of economical plastics-industry is the production and application of plasticizers — according to our study — This has been verified by examining the present and prospective turn of plasticizer production and prizes. Our study includes the technical development of basic material and plasticizer production as well. It has been found that the greatest part of demand will be met by phtalate-type plasticizers presumably in the future too. The increased qualitative requirements involve at the same time an enlarged assortment and a production rise of other plasticizers, such as sebacic acid esters, adipic acid esters and polimeric plasticizers.

Mrs. Farkas Tauber: **Information Problems** 36

The steadily increasing problems of chemical literature's digestibility are dealt with. Documentation activities in this field are reviewed and their, economical character analized, with special regard to the chemist information officer's scope. The fundamental data collecting principles auswering the up to date meeds are autlined. The study of sources can keep abresst with the chemical literature growing exponentially, if the ability of gathering information unaided — taking shape in connection with a a reform of higher education — will be widespread ; further every documentation yield being disposable will be utilized.

L. Varga—L. Szilágyi: **Calculation of thermal stresses resulting in chemical apparatus in the place of contact of componenst made of different materials of constructions** 48

Estimation of thermal stresses produced by rings adjusted to cylindrical apparatus in dealt with. On the basis of the axialysymmetrical bending theory relations handily to be utilized issued for estimation of thermal stresses resulting both in the jacket and the ring respectively. The thermal stresses can be determined by simple readings in the case of whatever geometric dimension rates and heat distributions with the aid of plots elaborated for facilitating the stress calculations and controls respectively.

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 csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelemben adják meg. Ennek megfelelően kérjük, hogy közleményeik ne haladják meg a 15—20 ritkán gépelt oldalt.

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.

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 a 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 (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: 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, kiloherzt, megahertz: Hz, kHz, MHz, (nem hz, Khz, Mhz).

Ha a mértékegység mérőszám nélkül fordul elő a szövegben, akkor nem a jelét használjuk, hanem kírjuk 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. 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 nomenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetben).

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 kényetlenek 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.

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 1. SZÁM

A hazai vegyipar fejlesztésének legfontosabb műszaki irányzatai a távlati [illegible] időszakában (1961—1980)

Dr. SZEKÉR GYULA, a nehézipari miniszter első helyettese

A vegyipar fejlesztése a Magyar Népköztársaságban szorosan összefügg a szocialista építés gyakorlati feladatainak megoldásával.

A Szovjetunió Kommunista Pártja programja az alábbiakat szögezi le: „A vegyipar általános fejlesztése, a korszerű kémia eredményeinek hasznosítása a népgazdaság minden ágában óriási mértékben kiszélesíti a nép gazdagsága emelésének lehetőségét, új tökéletesebb és olcsóbb termelési eszközök és a nép által használt szükségleti tárgyak termelését teszi lehetővé."

A vegyipar legújabb eredményei, különösen a szintétikus makromolekuláris anyagok előállítása, mérhetetlenül megnöveli a vegyipar szerepét a műszaki haladásért és az ország gazdasági fejlesztéséért folytatott harcban.

A korszerű vegyipar fejlesztése lehetővé teszi az ország természeti kincseinek leghatékonyabb és komplex felhasználását, jelentősen növeli a társadalmi munka termelékenységét az iparban, mezőgazdaságban, építőiparban és biztosítja a lakosság életével kapcsolatos igények kielégítését.

A korszerű vegyipar vívmányai révén a természetben előforduló hagyományos anyagok ma már majdnem kivétel nélkül helyettesíthetők, pótolhatók. Az esetek egy részében ezen új szintetikus anyagok előállítására kevesebb társadalmi munka szükséges, mint a hagyományos anyagok bányászatára, termelésére és feldolgozására.

A vegyipari fejlesztési elképzeléseink kialakításánál az alábbi legfontosabb népgazdasági igények kielégítését tartottuk szem előtt:

— a vegyipar hatékonyan járuljon hozzá az egész ipar termelési és műszaki színvonalának emeléséhez, elsősorban a szerkezeti anyagok (műanyagok, szintetikus szálak) és más fontos termékek bőségének megteremtése útján;

— a mezőgazdasági termelés színvonalának gyors növelését tegye lehetővé műtrágyák, növényvédőszerek és egyéb vegyi termékek nagy mennyiségének gyártása útján.

A vegyipar fejlesztését a legfejlettebb technikai színvonalon, a baráti országokkal egyeztetett tervek alapján, a specializáció és kooperáció bázisán kívánjuk végrehajtani.

A vegyipar fejlesztésének, illetve a népgazdaság kemizálásának néhány tervezett mutatóját tartalmazza az 1. táblázat.

Míg húsz év alatt ipari termelésünk öt-hatszorosára, vegyipari termelésünk több mint tizenegyszeresére nő, azaz a vegyipar részaránya az ipari termelésben kétszeresére növekszik.

A vegyipari fejlesztés nyersanyagbázisa

A vegyipar fejlesztésének legfontosabb területeként a távlati terveinkben a petrolkémiai szektort jelöljük meg, mint amely egyedül biztosíthatja a műanyagok, szintetikus-szálak és egyéb fontos szerves termékek nagy volumenü gyártását. Ennek a gyártási ágnak kifejlesztésére egyébként népgazdaságunk minden adottsággal rendelkezik. Mind a hazai kőolaj- és földgáztermelés, mind pedig az energiaigény kielégítésének átállítása korszerű energiahordozó szerkezet irányába, biztosítják a petrolkémia szénhidrogén-szükségletének kielégítését.

A szénhidrogének vegyipari felhasználásának előirányzatai a távlati tervidőszakban állandóan növekednek. Bár lényegében a szénhidrogének vegyipari felhasználása 1965-ben indul meg nagyobb mértékben, már 1970-ben az összes felhasználás mintegy 6%-a a vegyipari anyagátalakítási célt szolgálja. Ez az arány már megfelel a korszerű kémiai iparral rendelkező országok felhasználásának.

A legfontosabb szervetlen vegyipari nyersanyagokat (foszfátok, kéntartalmú ásványok, konyhasó stb.) a vegyipar fokozott ütemű fejlesztése ugyancsak nagy mennyiségben igényli. E nyersanyagok baráti országokból való biztosításának

A vegyipar részaránya az összipari termelésben *1. táblázat*
(kőolajfeldolgozó ipar nélkül)

Jellemzők	1960	1965	1970	1975	1980
A vegyipar* részaránya az összipari termelésben %	4,7	7,6	10,0	12,1	14,0
A vegyipar termelésének növekedése (1960 = 100)	100	250	500	850	1150
1 ha mezőgazdaságilag hasznosított területre jutó hatóanyag mennyiség növekedése a műtrágyák termelésének előirányzata alapján (1960 = 100)	100	270	500	900	1200
Az 1 főre eső műanyagtermelés alakulása (1960 = 100)	100	300	1200	2300	3—5000
Az egy főre eső szintetikus mosószertermelés (1960 = 100)	100	300	700	1500	1800
Az egy főre eső szintetikus szálasanyag- termelés (1965 = 100)	—	100	300	1000	2000

* KSH vegyipar [illegible] feldolgozás nélkül.

lehetőségei, az eddigi [illegible]gyalások alapján, megnyugtató módon tisztázottak.

A vegyiparon belül tervezett szerkezet-átalakításra jellemző, hogy a vegyipar nyersanyagbázisát már 1970-ben 50%-ban szénhidrogének alkotják. A petrolkémia részarányának növekedését a vegyiparon belül jól illusztrálják a 2. táblázat adatai.

2. táblázat

A petrolkémia térhódítása a magyar vegyiparban

Megnevezés	1960	1965	1970	1975	1980
Összes vegyipari termék, ezer t ...	650	1700	3000	5500	7200
Ebből : petrolkémiai termék, ezer t ...	0,8	530	1450	3400	4900
százalék	0,12	31	48	61	68
Összes vegyipari termék, milliárd Ft.	11	17	36	70	100
Ebből : petrolkémiai termék, milliárd Ft.	0,003	3	12	39	65
százalék	0,03	17	30	57	57

Mindezekből következik, hogy nyersanyagellátásunk lehetővé teszi a vegyipar nagyarányú fejlesztését. A korlátozó tényezők nem a nyersanyagok oldaláról, inkább a beruházásra fordítható nemzeti jövedelem és a hazai gépgyártó kapacitás oldaláról fognak jelentkezni.

Általános fejlesztési alapelvek

Az egész vegyiparban — az ágazatok speciális viszonylataitól függetlenül — a műszaki-technológiai fejlesztésnek számos közös vonását terveztük. Ezek az egész vegyiparban tipikusnak tekinthető irányelvek és műszaki célkitűzések a következőkben foglalhatók össze:

a) az egyes termékek termelésének volumenét olyan nagyságrendűre tervezzük, hogy lehetőség nyíljon a beruházandó üzemek (gépsorok) kapacitásának gazdaságos üzemvitelét lehetővé tevő (a KGST-ben tipizált) mértékben való megválasztására;

b) a technológiai berendezések szabadban telepítésének fokozásával az üzemi épületigény minimális legyen;

c) olyan üzemeket (kombinátokat) tervezünk, amelyekben a nyersanyagok, félkész- és melléktermékek komplex feldolgozása biztosítható legyen, és a nem közvetlenül termelő létesítmények (vízmű, energiaellátás stb.), valamint az igazgatási és szociális épületek hányada csökkenjen a termelő beruházásokhoz képest;

d) amennyiben lehetséges, direkt eljárásokat fogunk bevezetni és törekszünk a műveleti lépcsők számának csökkentésére ;

e) az automatizálás és gépesítés kiterjesztését az egész generálperspektíva időszakában egyre fokozódó mértékben tervezzük, amint ezt a munkatermelékenység növelésének követelménye és a technológiák műszaki jellegzetessége egyre inkább szükségessé teszik ;

f) nagy súlyt helyezünk arra, hogy a kedvezően települt működő vegyiüzemeket rekonstruáljuk és az ésszerűség határáig bővítsük. Az újonnan létesülő telepek esetén eleve lépcsőzetes üzemindítást tervezünk a beruházási ráfordítások mielőbbi megtérítése érdekében;

g) valamennyi üzem telepítésénél a korszerű követelményeknek megfelelő anyagáram kapcsolódások megteremtésére törekedünk figyelemmel a szállítási, munkaerőgazdálkodási és egyéb szempontokra.

Szerves- és szervetlen alapanyagipar

Petrolkémiai alaptechnológiák

A magyar népgazdaság anyagi erőforrásai, a népgazdaság szükségletei nem teszik lehetővé és indokolttá, hogy sokféle nagy kapacitású vegyipari alapanyagáramot hozzunk egyszerre létre. A nagy teljesítményű olefinkémia létrehozása indokolt, mert a műanyagok, műkaucsuk és szintetikus szálak igen nagy részét olefinekből tervezzük előállítani.

Az olefinkémia a vegyipari fejlesztés sarkalatos pontja. Ahogy a huszas-harmincas években a Haber—Bosch-eljárás és a Fischer—Tropsch-szintézis létrehozása és kiépítése jelentette a korszerű fejlődés irányvonalát, úgy jelen időszakban az

olefinkémia kialakítása a modern vegyipar egyik jellemzője.

Az olefinek előállítása jelentősen korlátozza a viszonylag drága acetilén termelését is. Az USA-ban jelenleg a vinil-klorid 44%-át acetilén és etilén együttes feldolgozásával nyerik. A Szovjetunióban a következő években vinil-kloridot diklóretán dehidroklórozása és acetilén együttes hidroklórozása útján is fognak előállítani. 1975-re USA-ban az etilén—acetilén arány 3,5 : 1 lesz. A Szovjetunióban az etilén kb. másfélszer olcsóbb mint az acetilén. Ugyanakkor az etilén fajlagos beruházása 2—2,5-szer alacsonyabb, mint az acetilén beruházása.

A petrolkémiai termékek termelésének biztosítása céljából igénybe kell venni a szükséges mértékben földgázt, kőolajtermelési kísérő gázokat, valamint a kőolajfeldolgozási gázokat. Az olefinkémia létrehozásánál azonban elsősorban folyékony kőolajtermékeket, alacsony oktánszámú benzineket fogunk felhasználni. Szovjet számítások szerint a folyékony kőolajtermékek pirolízisénél kapott termék egész mennyisége mintegy 30—40%-kal kevesebb termelési költséggel dolgozható fel a beruházási költségek 20—30%-os csökkentése mellett, mint ugyanennek a választéknak előállítása jelenleg használatban levő módszerekkel, amikor a termékeket külön-külön állítják elő gázalakú szénhidrogénekből.

Folyékony szénhidrogének pirolízise beruházási és üzemeltetési megtakarítások mellett azzal az előnnyel is jár, hogy belőlük nagyobb termékválaszték állítható elő : etilén (25—30%), propilén (16—17%), n-butilén és i-butilén (5%), butadién (3%), aromások (10—15%).

A folyékony szénhidrogének előnyben részesítése mellett hasznosítanunk kell a hajdúszoboszlói földgázmezőn viszonylag kis ráfordítással — kb. 40 000 t/év mennyiségben — kinyerhető etánt is. Esetleg meg kell valósítanunk a propilén szükséglet fedezésére a propán dehidrogénezését is.

A pirolízis- és gázszétválasztó eljárások közül jelenleg a Szovjetunióban megvalósítás alatt álló nagyteljesítményű egységet választottuk, amelynek kapacitása, propilén rezsim esetén 60 000 t/év etilén és 30 000 t/év propilén. Az eljárás nagy gázhozammal dolgozik, gőzmérlege pozitív, jelentős mennyiségű metán- és hidrogénfelesleget is termel.

Sajnos ma még a folyékony pirolízis-maradvány hasznosítása nem problémamentes. Ez a pirokondenzát hidrogénezés után önmagában, vagy nyersolajba bekeverve redesztillálható és oktánszámjavító komponensként felhasználható. Folyékony pirolízismaradvány a gyártás során két helyen képződik és tulajdonképpen két terméket is kapunk.

A pirobenzin 200 C°-ig forr, a piroolaj 200 C° felett. A pirobenzint jelen ismereteink szerint leghelyesebb szelektív hidrogénezéssel stabilizálni. Így önmagában 80—90 oktánszámú szuperbenzint nyerünk. Fennáll annak lehetősége is, hogy a pirobenzinből, amely 50%-ban tartalmaz benzolt, toluolt és xilolt, az aromásokat külön kinyerjük. Ma még nem dőlt el, hogy ez az aromás kinyerési módszer gazdaságilag előnyösebb-e a platforming eljárással megvalósítható aromás termelésnél.

A piroolaj feldolgozása üzemi méretekben még nem megoldott. Polimerizáció útján gyantákat, ezenkívül oldószereket, valamint kormot állítanak elő belőle. A piroolaj továbbfeldolgozás nélkül csak fűtőanyagként hasznosítható.

A pirolízis sokféle módon valósítható meg, éspedig: külső fűtésű csőkemencében; regeneratív kemencében ; vízgőz hőátadó anyaggal ; mozgó szilárd hőhordozóval ; közvetlen gőzhordozó alkalmazásával ; örvényágyas pirolízis. Hazánkban először külső fűtésű csőkemencés eljárás megvalósítását tervezzük. A műszaki gyakorlatban kétféle gázszétválasztási eljárás terjedt el, a mélyhűtéses — rektifikációs és az abszorbciós-rektifikációs. A mélyhűtéses-rektifikációs gázszétválasztási eljárás üzemköltsége és beruházási költsége kb. 10%-kal alacsonyabb az abszorbciós-rektifikációs eljáráshoz képest. A mélyhűtéses eljárás azonos főberendezésekben képes polimerizációra alkalmas tisztaságú etilént és propilént előállítani, az abszorbcióshoz utólagos finomtisztítás szükséges. Építendő üzemeinkben a mélyhűtéses-rektifikációs gázszétválasztási eljárást valósítjuk meg.

A másik alaptechnológia a szénhidrogének parciális oxidációja acetilén előállítása céljából. Korszerű nyomásalatti eljárás megvalósítását tervezzük a Montecatini szabadalma alapján. A parciális oxidáció melléktermékeként kapott szintézisgáz nitrogén-műtrágya-gyárban kerül gazdaságos felhasználásra. A kiépítés ütemének megfelelően 15—16 ezer t/év kapacitású acetilénüzemeket szándékozunk létesíteni.

Petrolkémiai termékek

A fentiekben ismertetett alaptechnológiákra számos közbensőtermék, szerves alapanyag termelése épül. Ezek termelésének tervezett ütemezését a 3. táblázat foglalja össze.

A szénhidrogének pirolízise és a keletkezett gázok szétválasztása után nyert etilén és propilénből gyártható legfontosabb termékek a következők (ezek legtöbbjének gyártására 1980-ig berendezkedünk) :

polietilén, etilén- propilén kopolimer, etilalkohol, etilénoxid, etilénglikolok, acetaldehid, s ebből ecetsav, ecetsavanhidrid, vinil-klorid, etanolamin, sztirol (etilbenzolon keresztül) butiraldehid (butanol), C_6-C_{18} alkoholok, polipropilén (műanyag és szintetikus szál), oligomerek szintézise, fenol (kumolon keresztül) és aceton, akrilnitril (ammóniával), allilklorid (epoxigyanták, glicerin), alkoholok, ketének, butiraldehid (butanol), propilénoxid, propilénglikol.

A szerves alapanyaggyártás kiépítésének műszaki feltételeit a következőképpen irányoztuk elő.

Butadién. A diolefinek közül butadién termelését irányoztuk elő elsősorban, melyet a pirolízisgázok szétválasztásakor nyert C_4-frakció már eleve tartalmaz bizonyos mennyiségben. A pirogáz C_4 frakciójának feldolgozásakor nyerhető n-butilént, valamint a cseppfolyós gázokban rendelke-

3. táblázat

S zerves alapanyagok és közbenső termékek termelési indexei (1975 = 100)

Megnevezés	1960	1965	1970	1975	1980
Acetilén	—	—	34,1	100	127,3
Olefinek					
Etilén	—	—	27,3	100	150,0
Propilén	—	—	24,0	100	152,0
Butadién	—	—	100,0	100	150,0
Aromások					
Benzol	13,3	22,4	22,4	100	139,4
Toluol	—	—	—	100	150,0
o-Xilol	—	—	—	100	150,0
p-Xilol	—	—	—	100	147,8
Etilbenzol	—	—	—	100	150,0
Sztirol	—	—	—	100	150,0
Alkoholok					
Metanol	—	—	50,0	100	150,0
Etanol	—	—	—	100	200,0
Oktilalkohol	—	—	—	100	135,0
Aldehidek					
Formaldehid	1,6	10,7	17,3	100	160,0
Acetaldehid	—	—	—	100	133,3
Karbonsavak, anhidridek					
Ftálsavanhidrid	4,3	8,3	13,3	100	133,3
Tereftálsav (dimetilészter)	—	—	—	100	124,2
Maleinsavanhidrid	—	—	—	100	140,0
Egyéb oxigéntartalmú intermedierek					
Etilénoxid	—	—	—	100	152,2
Kaprolaktám	2,0	10,0	33,3	100	180,0
Dioktilftalát	—	—	50,0	100	129,0

zésre álló n-butánt a butadién termelés növelése érdekében dehidrogénezni szándékozunk. A nyersanyagbázis lehetővé teszi gazdaságos méretű butadién gyártó és polimerizáló üzem tervezését.

A butadién legfontosabb felhasználási területeként a ciszpolibutadién műkaucsuk gyártását tekintjük.

Aromás szénhidrogének. A benzolt, toluolt, xilolokat platinakatalizátoros, középnyomású benzinreformálással fogjuk előállítani főként az importált nyersolajból (pl. romaskinoi) származó benzinpárlatból.

A reformáló üzemek kapacitását 300 000 t/év—500 000 t/év benzinpárlatra tervezzük. A tervek szerint a kőolajfeldolgozó ipar a motorhajtóigények mellett következetesen figyelembeveszi a vegyipar aromás szénhidrogén-igényét is és a termelő kapacitásokat ennek megfelelően hozza létre. E kooperáció keretében pl. a kivont toluolt — amíg megfelelő vegyipari felhasználása meg nem oldódik — motorhajtóanyagba oktánszámjavításra visszakeverjük, illetve ha szükségesnek bizonyul dezalkilezési eljárással benzollá alakítjuk át, mert az adott körülmények között benzoldeficittel kell számolnunk. Hasonló a helyzet a m-xilollal is, melyet egyideig motorhajtóanyagba keverünk vissza, majd amikor az o- és p-xilol deficitessé válik, izomerizálással e fontos szénhidrogénekké alakítjuk át.

A távlati tervek előirányzatai alapján jelenleg úgy látszik, hogy 1970—75 közötti időszakban egyes aromás szénhidrogénekben nem fogjuk tudni kielégíteni a szükségletet. Átmenetileg a hiányokat a baráti országok korábban belépő kapacitásaiból remélhetőleg fedezni tudjuk.

Az aromások előállítására egyébként a dietilénglikolos extrakciót, majd ezt követő desztillációt tervezzük.

A C_8-frakciót nagy hatásfokú rektifikálással és adalékos p-xilol kristályosítással fogjuk feldolgozni.

Metanol. Földgázból nyert szintézisgázból nagynyomáson évi 80 000 t kapacitású, KGST relációban tipizált egységekben fogjuk gyártani.

Etanol. A növekvő etanol-szükségletet az olefintermelő kombinátokban rendelkezésre álló megfelelő tisztaságú etilénből katalitikus hidratálással 20 000 t/év kapacitású üzemekben tervezzük gyártani. Legfontosabb felhasználásként az élelmezési célokra felszabadítható nyersanyagok helyettesítését tekintjük.

C_7—C_9 alkoholok. Hazai kutatás eredményeként kidolgozott egylépcsős oxoszintézissel tervezzük gyártani krakkbenzinből, illetve propilén oligomerekből. A C_7—C_9 alkoholok ftálsav-, illetve egyéb dikarbonsavésztereit műanyaglágyítás céljára ugyancsak hazailag kidolgozott katalitikus észterező eljárással fogjuk előállítani.

Fenol. Előállítását a közismert kumolos eljárással 15 000 t/év és 30 000 t/év kapacitású üzemekben felvettük a távlati tervbe. Azonban véleményünk szerint legfeljebb az első egység megépítésére fog sor kerülni, mert mihelyt lehetségesnek látszik — akár licenc-vásárlás, akár KGST vagy hazai kutatás alapján — a fenolgyártást átállítjuk toluol bázisra. Az összes anyagkapcsolatok (benzol-deficit, toluol-felesleg, viszonylagos propilén hiány, aceton-felesleg) ugyanis amellett szólnak, hogy a fenolt lehetőleg toluolból állítsuk elő.

Formaldehid. Metanolból 10000 t/év, később 25 000 t/év kapacitású, korszerű szovjet típusüzemekben fogjuk gyártani. Metán közvetlen oxidációját formaldehiddé nem tervezzük, bár ha az eljárás műszaki-gazdasági szempontból későbbi időpontban beérik, a metanolnak, mint kerülőútnak kikapcsolását szükségesnek látnánk. Legfontosabb formaldehid-fogyasztó a hőre keményedő műanyagok és a poliformaldehid gyártása.

Acetaldehid. Etilénből közvetlen oxidációval kívánjuk előállítani későbbi időpontban, amikor az eljárás már kétségkívül könnyen hozzáférhetővé vált. A teljes mennyiséget ecetsavra kívánjuk felhasználni.

Ecetsav és *ecetsavanhidrid.* Acetaldehidből kiindulva fogjuk gyártani elsősorban a vinilacetát és származékainak, továbbá oldószerként felhasználásra kerülő észtereinek előállításához. Viszonylag nem jelentős mennyiségű ecetsavanhidridet fogunk gyártani keténen keresztül.

Ftálsavanhidrid. O-xilolból fluidizált-ágyas katalizátoron 8—10 000 t/év kapacitású üzemekben fogjuk gyártani. Elsősorban lágyító gyártásra és

telítetlen poliésztergyanták komponenseként fogjuk felhasználni.

Maleinsavanhidrid. Benzolból, fluid-katalitikus technológiával, 3—5000 t/év kapacitású egységekben tervezzük megvalósítani. Szükségletünk a telítetlen poliésztergyanták gyártásához és a lakkiparban távlatilag jelentősen megnő.

Kaprolaktám. Gyártását jelenleg fenolalapon tervezzük 5000 t/év kapacitású sorokból álló, 25—30 000 t/év összteljesítményű üzemben azzal a további céllal, hogy amint műszakilag lehetséges áttérünk ciklohexán, vagy toluol nyersanyagra. Felhasználási területe kizárólag a poliamidszálak és műanyag gyártása.

Dimetiltereftalát. p-xilolból oxidációval és közbenső észterezéssel fogunk gyártani, elsősorban szintétikus-szál, illetve villamosipari szigetelőgyanta és fólia céljára.

Ciánhidrogén. Földgázból és ammóniából fogjuk előállítani 5000 t/év kapacitású üzemekben. Legfontosabb fogyasztó területei: cianürklorid gyártás, acetonciánhidrin és cianidok előállítása.

Szervetlen alapanyagok

A *kénsavgyártás* fejlesztéséhez alapanyagként elemi ként tervezünk. Az építendő üzemek kapacitása 100—120 000 t/év monohidrát. Új üzemeinket a klasszikus katalitikus kéndioxid oxidációs technológiára építjük.

Alkáliklorid-elektrolízis vonatkozásában a nagy teljesítményű, nagy áramsűrűséggel működő higany-katódos cellatípus elterjesztését tervezzük. Az egyenirányítást minden esetben korszerű félvezetőkkel dolgozó egységekkel oldjuk meg. A tervezett cellák 60 000 A-el 5000 A/m² áramsűrűséggel fognak dolgozni, de 1970 után feltehetően az áramerősség már el fogja érni a 100 kA-t. Az elektrolízis üzemek kapacitása 20 000—35 000 t/év klór.

Műanyag-, műszál- és szintetikus kaucsuk-ipar

A bevezetésben már a vegyipari fejlesztés elvi alapjainak indokolásakor kitértünk arra, hogy legfontosabb feladatunknak tartjuk a szintetikus szerkezeti anyagok, könnyűipari nyersanyagok, műkaucsuk gyártásának megindítását és kifejlesztését. Ezt a feladatot tekintjük az egész vegyipari fejlesztés központi kérdésének. Műanyagtermelésünket mintegy negyven-ötvenszeresére növeljük 1980-ra 1960-hoz viszonyítva. A szintetikus szálasanyag és műkaucsuk termelést pedig ebben az időszakban hozzuk létre.

A műanyagipar kifejlesztésével kapcsolatos feladataink igen nagyok. A legutóbbi években nagy erőfeszítéseket tettünk a hazai műanyagtermelés és felhasználás gyors fejlesztéséért, — az egy főre eső műanyagfelhasználás 1960-ról 1962-re kétszeresére nőtt — de sem a műanyagfelhasználás színvonalával, sem a választék megoszlásával nem lehetünk elégedettek, amint az a 4. táblázat adataiból is kitűnik.

A fejlesztés irányait és ütemét a várható szükséglet alakulása, a rendelkezésre álló erőforrások okszerű felhasználása és a sokoldalú nyersanyag és közbenső termék kapcsolat kihasználásának szükségszerűsége alapján tervezzük.

A műanyaggyártás gerincét a legnagyobb volumenben tervezett poliolefingyártás fogja alkotni. Polietilént, polipropilént, kopolimereket, valamint a pirolízis termékek komplex kihasználásának szükségszerűsége folytán feltétlenül gyártandó szintetikus elasztomereket nagymennyiségben, a hazai szükségleten felül is kívánunk termelni. Mind a nyersanyaghelyzet, mind a termelés gazdaságosságának a nagyobb üzemegységek és technológiai sorok alkalmazása esetén várható lényeges javulása indokolja ezt az elhatározásunkat. Vinilszármazékokat lényegében csak a hazai szükséglet kielégítésére szándékozunk gyártani, a választék bővítése tekintetében termékcserét tervezünk baráti országokkal. E két nagy volumenű műanyagcsaládon kívül tervezzük még a telítetlen poliészteralapú, a fenol-formaldehid és karbamid-formaldehid alapú műanyagféleségek gyártását is. Ez utóbbi kategóriákban a termelési célkitűzéseket — a hazai alapanyaglehetőségek és szükségletek mérlegelésén túlmenően — elsősorban úgy határoztuk meg, hogy az építendő üzemek és azok technológiai sorai elérjék a KGST relációban gazdaságosnak tekinthető kapacitást.

Mind a műanyagok, mind pl. a szintetikus-szálas anyagok területén igyekszünk az erők szétforgácsolását előidéző nagyon széles spektrumú választék helyett, azokat a legfontosabb fajtákat és minőségeket gyártani, melyekből a szükséglet legnagyobbrészt kielégíthető. A külön-

Műanyag-felhasználás megoszlása *4. táblázat*

Megnevezés	1959		1961		1962	
	t	%	t	%	t	%
Aminoplaszt	2 675	25,9	5 165	25,1	5 425	22,5
Fenoplaszt	2 799	27,1	4 353	21,1	4 769	19,8
PVC	3 315	32,1	8 041	39	8 510	35,3
Polietilén	358	3,5	1 158	5,6	1 570	6,5
Polisztirol	676	6,5	1 160	5,6	1 250	5,2
Poliamid fröccsanyag	—	—	68	0,3	67	0,3
Cellulóz alapú és egyéb műanyag	520	4,9	670	3,3	2 490	10,4
Összesen	10 343	100	20 615	100	24 081	100

leges termékekben jelentkező igényeket igyekszünk termékcsere révén biztosítani. Így például a szintetikus szálasanyagok közül terveinkben első helyen szerepelnek a polipropilénszálak. Ezek kutatására, minőségjavítására, gyártásuk megindítására nagy erőfeszítéseket teszünk, így pl. már ezévben üzemi kísérleteket folytatunk és e szálféleséget néhány tonnás mennyiségekben átadjuk a textiliparnak kipróbálásra és a felhasználás technológiájának kidolgozására. Ugyanakkor nem kívánunk berendezkedni más baráti országok által nagymértékben kutatott és előbbrevitt poliakrilnitril-szál gyártására, mert feltételezzük, hogy ez irányú szükségleteinket e baráti országokból fogjuk tudni kielégíteni.

A műanyagok és elasztomerek választékának alakulását a generálperspektíva időszakában az 5. táblázat mutatja be.

5. táblázat

A műanyagok választékmegoszlása

Megnevezés	1960	1965	1970	1975	1980
Műanyagok, %					
Poliolefinek	—	—	49,3	42,9	41,1
Vinilgyanták	1,8	24,2	21,1	18,4	16,4
Poliformaldehid	—	—	—	5,1	6,2
Polimetakrilátok	—	—	—	2,1	2,1
Fenolplasztgyanta	38,6	30,3	6,6	4,1	4,1
Aminoplasztgyanta	42,1	24,2	7,9	7,1	6,2
Telítetlen poliészter gyanta	—	—	3,3	10,2	10,3
Egyéb műanyagok	17,5	21,3	11,8	10,1	13,6
Összesen	100	100	100	100	100

Különböző irodalmi adatok szerint a legfejlettebb tőkés országok 1980. évi műanyagtermelése a lakosság egy főjére számítva 30—50 kg között lesz. Jelenlegi elképzeléseink szerint az 1980-ra tervezett egy főre eső műanyag-termelés eléri a fejlett tőkés országok ez időpontra becsült színvonalát.

A műanyagok gyártása terén a legfontosabb műszaki-technológiai irányzatokat a következőképpen lehet megemlíteni:

Poliolefinek. A polietiléngyártás megalapozása után már csak nagy üzemeket kívánunk létesíteni a Szovjetunióban tervezés alatt álló évi 20—25 000 t kapacitású üzemek formájában. Ezek az üzemek a kb. százezer t évi kapacitású olefin üzemekhez kapcsolódnak.

Olyan olefin polimereket kell majd előállítani, amelyek nagyobb szakítószilárdsággal rendelkeznek, olyan szulfoklórozott poliolefineket, amelyek időjárás-állóság és vegyszerekkel szembeni ellenállóképessége kitűnő. Törekedni kell új olefinfajták — mint a polibutilén, poliizoamilén, polimetilpentén (olv. pont 240 C°), valamint néhány más magasabb olefin-polimer előállítására.

A poliolefinek közül a polipropilént előnyben részesítjük, amennyire a technikai adottságok egyáltalában ezt lehetővé teszik. Feltehetően 1970—75 után etilén és propilén, etilén és butilén kopolimerizátumokat is elő fogunk állítani, melyeket elsősorban kaucsukként kívánunk alkalmazni.

A vinilgyanták közül PVC-t, PVAC-t és kopolimerizált vinil-származékokat kívánunk előállítani. A gyártás alapanyaga petrolkémiai acetilén (földgázból) és sósav. A létesítendő üzemek kapacitása 24—30 000 t/év.

Telítetlen poliésztergyanták gyártását nagy volumenben és viszonylag széles választékban tervezzük, elsősorban üvegvázas műanyagként szerkezeti elemekben való felhasználásra. A gyártáshoz szükséges alapanyagok zömének előállítását tervezzük, az esetleg hazailag nem biztosítható komponenseket importáljuk.

A *kondenzációs műanyagok* családjából a fenoplasztok és aminoplasztok termelésének bővítését tervezzük, viszont a KGST országokból importálunk is pl. fenol- és melaminalapú gyantákat, illetve sajtolóporokat.

Az egyéb speciális polimerizációs vagy polikondenzációs műanyagok közül a hazai szükséglet részleges kielégítését tervezzük poli-metakrilátokból, poli-uretánokból, epoxigyantákból és polikarbonátból. A hazai szükségleten felüli méretekben tervezünk 1970 után poliformaldehidgyártást. Az utóbb felsorolt műanyagféleségek gyártását az adott időpontban korszerűnek tekinthető gyártási eljárásokkal és a felhasználók által igényelt választékban fogjuk megvalósítani.

A távlati fejlesztési terv megvalósítása során az acélfelhasználás négyszeresére, ugyanakkor a műanyag-műakucsuk felhasználás huszonötszörösére nő. Ennek eredményeképpen 1980-ra a m^3-ben kifejezett acélfelhasználás felét teszi ki a polimerek és elasztomerek ugyancsak m^3-ben kifejezett termelése, míg 1960-ban csak egytizedét tette ki (6. táblázat).

6. táblázat

Az acél és polimer-elasztomer felhasználás alakulása 1980-ig

1960 = 100

Megnevezés	1960	1965	1970	1975	1980
Acélfelhasználás	100	140	210	300	400
Műanyag és szintetikus kaucsuk felhasználás	100	240	750	1500	2300

A *szintetikus szálasanyagok* közül a kaprolaktám alapú *poliamidszál*, *poliészter-szál* (polietilénglikoltereftalát) és *polipropilén-szál* gyártását irányoztuk elő (7. táblázat).

7. táblázat

A szintetikus szálasanyagok választékának alakulása
(teljes szintetikus-szálasanyag termelés = 100)

Megnevezés	1960	1965	1970	1975	1980
Poliamidszálak	100	100	50,5	14,3	17,2
Poliészterszál	—	—	—	28,6	25,9
Polipropilénszál	—	—	49,5	57,1	56,9
Összesen	100	100	100	100	100

A hazai szükségleten felüli mértékben szándékozunk termelni polipropilén és poliészterszálat és ezek ellenében kívánjuk biztosítani a textilipar viszkóz-műszál igényét. A viszkózszálak gyártásához megfelelő hazai nyersanyag nem áll rendelkezésünkre, éppen ezért termelését nem irányozzuk elő, annak ellenére, hogy a textilipari szálfelhasználásban a viszkóz-szálak szerepe nem fog csökkenni. 1980-ban kb. 70 000 t/év lesz viszkóz-szál szükségletünk.

Az egyes szintetikus-szál féleségek gyártására szolgáló üzemeket a jelenleg ismert, korszerűnek tekinthető technikával kívánjuk kiépíteni. Az egyes kapacitásfokozatokat úgy választjuk meg, hogy a hazai szükséglet kielégítésén felül a termékcseréhez szükséges kapacitással is rendelkezzünk s ezzel javítsuk az egyes üzemek gazdaságosságát.

A szintetikus-szálasanyag termelésére fordított erőfeszítéseink különösen nagy jelentőségűek a nagy exportpiacokat ellátó fejlett, de jelenleg teljesen import nyersanyagot feldolgozó textiliparunk struktúrájának átalakítása, nyersanyag ellátásának petrolkémiai termékekre való átállításának szemszögéből.

A textilipar szálasanyag-felhasználás választékának megváltozását jellemzik a 8. táblázat adatai.

8. táblázat

A textilipari szálasanyag-felhasználás választékának alakulása 1980-ig

Megnevezés	1960	1965	1980
Összes szálasanyag-felhasználás %	100	100	100
Ebből :			
természetes szál	78,9	76,9	48,9
cellulóz alapú műszál	19,4	19,7	21,9
szintetikus szál	1,7	3,4	29,2
összes mesterséges szálasanyag	21,1	23,1	51,1

A *szintetikus kaucsuk* gyártását 1970—75 között tervezzük megindítani, ez irányú terveink részletesebb kidolgozása, a nyersanyag-mérlegek vizsgálata most van folyamatban. Ebben az időben már a nyersanyaghelyzet lehetővé teszi, hogy a szintetikus kaucsukipart legalábbis mintegy 50%-ban C_4-szénhidrogénekre alapozva építsük ki. Az elasztomerek másik 50%-át valamely, az addigra már jól bevált poli-olefin-kopolimerizátum termelésével kívánjuk fedezni.

A gumifeldolgozó iparban, amely a generálperspektíva időszakában is erőteljesen fejlődik, a szintetikus kaucsuk-felhasználás részarányát a jelenlegi, mintegy 35%-ról 1980-ra 80—85%-ra kívánjuk emelni.

Műtrágyaipar

A mezőgazdaság igényeit tartva elsősorban szem előtt a nitrogén- és foszforműtrágyák termelését továbbra is nagymértékben fejlesztjük. Terveink szerint egy hektár mezőgazdaságilag hasznosított területre jutó nitrogén- és foszforhatóanyag termelés több mint tízszeresére nő 1980-ra 1960-hoz viszonyítva.

Nitrogén-műtrágyagyáraink kapacitását lényegesen növeljük. A növelést részben új üzemek építésével, részben a meglevő üzemek bővítésével, rekonstrukciójával tervezzük.

1968 után a legkisebb nitrogén-művünk is meghaladja a 100 000 t/év NH_3 kapacitást, 1980-ban pedig az üzemek általában évente 200 000 t ammóniát fognak termelni. Az új üzemekben növelni fogjuk az egyes NH_3-szintéziskörök méretét is.

A földgáz felhasználása ammóniaszintézishez már 1962-ben megindult, s a rekonstrukciók, valamint az új üzemek építése eredményeképpen 1967 után az egész nitrogénipar földgáz bázison fog termelni, 1970 után pedig már csak nyomásalatti földgázbontók üzemeltetését irányozzuk elő a nitrogéniparban. A termelt ammónia önköltsége így lényegesen csökken és már 1965 után meg fog felelni a világszínvonalnak.

A jelenlegi egyetlen tömeg-műtrágyafajta (mész-ammónsalétrom) mellett a koncentráltabb N-műtrágyák (ammonsalétrom, karbamid), a könnyen szállítható és kezelhető folyékony műtrágyák, valamint a többféle hatóanyagot tartalmazó kombinált műtrágyák gyártását is tervezzük.

1980-ban a mész-ammónsalétrom részaránya az összes nitrogén-műtrágyák között (hatóanyagtartalomban számítva) 16%-ra csökken (9. táblázat).

9. táblázat

Nitrogén-műtrágya választék alakulása 1980-ig

Megnevezés	N %	1965 %	1970 %	1975 %	1980 %
Mészammonsalétrom ...	25	52	32,2	21,3	16,5
Mészsalétrom	15,5	—	3,5	6,5	5
Ammonsalétrom	34	42,4	24,9	16,5	12,7
Karbamid	46	3,2	16,9	11,2	15,2
Folyékony műtrágyák	20,5	1,3	6,5	20,8	26,5
Ammóniumszulfát	21	1,1	2,7	4,1	5
Kettős műtrágya ..	20	—	13,3	19,6	15,2
Ammóniumfoszfát	14	—	—		3,9
Összesen		100	100	100	100

A korszerűbb termékek irányában történő fejlesztés egyébként a nagyobb használati értékű

termék kibocsátása mellett azzal az előnnyel is jár, hogy csökken a fajlagos beruházás, a szállítási, tárolási és kiszórási költség. Az adott alapanyagmennyiség és beruházási előirányzat felhasználásával tehát több hatóanyagot lehet ezúton a mezőgazdaság számára biztosítani. Magától értetődik, hogy a fejlődés mértékében a termékválaszték módosulására a mezőgazdaságot is fel kell készíteni.

Foszfor-műtrágyagyártás. Kevésbé egyértelműen lehet tervezni a foszfor-műtrágyák gyártásának műszaki technológiái megoldását, s részben éppen ennek következtében a termékek választékát (10. táblázat).

10. táblázat

Foszfor-műtrágya választék alakulása 1980-ig

Megnevezés	P_2O_5 %	1965 %	1970 %	1975 %	1980 %
Szuperfoszfát	18	100	49	28	22
Kettős műtrágya	20	—	21	26	20
Tripplefoszfát ...	46	—	30	46	36
Ammonfoszfát ...	45—55	—	—	—	22
Összesen		100	100	100	100

A foszfor-műtrágya ellátásunk részben nyersanyag formájában, részben kész műtrágya formájában az eddigi tárgyalások szerint a baráti táborból biztosítva van. Nem teljesen világos még a kép a tekintetben, hogy a foszfor-pentoxidhoz melyik formájában juthatunk hozzá. Ennek tisztázódása után lehet majd a foszfor-műtrágyagyártás technológiai és választék variánsai közül a legalkalmasabbat kiválasztani (tripplefoszfát, ammonfoszfát, kettős műtrágya stb.).

Káli-műtrágyák. Káli-műtrágya gyártást nyersanyag hiánya miatt nem tervezünk. A jelentős mértékben növekvő szükségletet baráti import útján kívánjuk fedezni.

Az összes műtrágya hatóanyagok arányát az ország éghajlati és talajtani adottságai, a fejlődő agrotechnika és a mezőgazdasági kultúra szerkezetében várható fejlődés alapján határozták meg. A távlati tervekben a $N : P_2O_5 : K_2O$ arányt 1 : 0,7 : 0,5 irányozzuk elő.

Gumiipar

A hazai gumiabroncs, nehéz műszaki gumiáru és könnyű gumiipari termékellátás megköveteli a gumiipar fejlesztését is. A termelés folytonos bővítése mellett gondoskodunk a gyártástechnológia és a termékválaszték korszerűsítéséről is.

A gumiipar fejlesztése során kiaknázzuk a lehetőségeket a meglevő üzemek rekonstrukciója terén, de új üzemek építésére is sor fog kerülni.

A gumiipar termelésére jellemző index-számokat a 11. táblázatban foglaltuk össze.

A gumiipar nyersanyagellátásában a szintetikus kaucsukféleségek egyre nagyobb szerephez jutnak.

11. táblázat

Gumiipari termelési indexek alakulása 1980-ig
(1965 = 100)

Megnevezés	1960	1965	1970	1975	1980
Gumiabroncs ...	56	100	126,7	283,3	400
Ebből : teherköpeny ...	62,5	100	125	268	365,3
Termelési érték (1960. áron)	54,6	100	122,9	204	274,2

szintetikus kaucsuk részben hazai, részben baráti országokból beszerezhető, a távlati terv-időszak végére a tőkés országokból származó természetes kaucsuk import függőségünk lényegében megszűnik.

A távlati tervperiódus során a ma még nagymértékben import nyersanyagból dolgozó gumiipart részben hazai nyersanyagbázisra állítjuk át. Folyékony szénhidrogén alapon létrehozzuk a nagy diszperzitású aktív és félaktív koromfajták termelését a gumicikkek kopásállóságának növelése céljából. Növeljük az adalékvegyszerek (öregedésgátlók, vulkanizáció-gyorsítók, lágyítók stb.) termelését.

Új tökéletesített termékkonstrukciókat kell kialakítani különösen az abroncsiparban. Ennek eredményeképpen a jelenlegi 50 000 km/év teher- és személygépkocsi abroncs futási teljesítményt személygépkocsiknál 70 000 km-re, tehergépkocsiknál pedig 100 000 km/év-re kell növelni.

A következő években létre kell hozni a gumiabroncs újrafutózó üzemek hálózatát, ami szintén hozzájárul a futási teljesítmények növeléséhez.

Gyógyszeripar

A hazai gyógyszergyártás a legnagyobb múlttal és szilárd műszaki-tudományos alapokkal rendelkező iparágunk. A gyógyszeripar — jól kihasználva a meglevő termelőberendezéseket a fejlesztésére juttatott beruházási összegeket, tehetséges műszakiak széles gárdájának aktivitását — már az elmúlt évtizedben is igen nagymértékben fejlődött.

A magyar gyógyszeripar jelentős mennyiséget termel exportra is. A világranglistán a gyógyszert exportáló országok között az export abszolút volumenét tekintve a nyolcadik helyen állunk. Az export 80%-a a baráti országokba irányul. A magyar gyógyszeripar a céltudatosan végzett kutatások és az üzemekben állandóan folyó korszerűsítések alapján néhány fontos mutató tekintetében eléri a világszínvonalat.

A gyógyszeripar továbbfejlesztésének minden feltétele adva van. A műszaki-technikai fejlődést biztosítja pl. az a tény, hogy a magyar vegyiparban foglalkoztatott mérnök- és technikusállomány több mint 30%-a dolgozik a gyógyszeriparban. Hazai adottságaink is kedveznek a viszonylag kis anyag- és energiaigénnyel és sok szellemi ráfordítással fejleszthető termelési ág bővítésnek.

Indokolja ezen elhatározásunkat az a lehetőség is, hogy a hazai gyógyszeripar fejlett és eredményes működő kutatóbázisokkal is rendelkezik.

A gyógyszeriparban jól felszerelt és kutatóerőkkel jól ellátott üzemfejlesztési osztályok, nagy létszámú és alapvetően fontos kutatásokban gyakorlott, eredményes iparági kutatóintézetünk, s mindehhez rendkívül jól szervezett klinikai apparátusunk van. Eredményesen felhasználja a gyógyszeripar az egyetemi tanszékek kutatási potenciálját is. A rendelkezésre álló erők lehetővé teszik a gyors és koncentrált kutatást, ily módon a hazai gyógyszeriparban az új gyógyszerek kikísérletezésének és üzemesítésének átfutási ideje viszonylag igen gyors. Ez azt jelenti, hogy akár az új ártalmi területeken felhasználható gyógyszerek bevezetésére, akár újabb hatékonyabb gyógyszerféleségek gyártásának megindítására van szükség, az ipar kellő időben tud az új készítményekkel megjelenni a világpiacon.

Ezek — az elsősorban szellemi adottságok — a KGST együttműködés keretében minden baráti ország számára kedvező helyzetet teremtenek s egyúttal azt a kötelezettséget is róják ránk, hogy a vegyipari kutatásnak e fontos területén a haladó hagyományokat a jövőben is gondosan ápoljuk, a kutatásra fordított erőfeszítéseket pedig fokozzuk. Ha a vegyipari kutatás és fejlesztés más területein (új technológiák, műanyagok, szintetikus-szálak stb. kutatása) az ország anyagi erőforrásai és a rendelkezésre álló szellemi kapacitás nem is teszi lehetővé azt, hogy a KGST országok baráti együttműködése keretében különösen nagy jelentőségű és lényeges előrehaladást biztosító kutatási eredményekkel járuljon hozzá a közös erőfeszítésekhez, gyógyszeripari kutatás és fejlesztés területéről állíthatjuk, hogy a hazánkban végzett munka értékes hozzájárulás mind a tudomány, mind pedig e fontos iparág nemzetközi fejlődéséhez.

Távlati terveinkben éppen ezért az egyes tervperiódusokban megfelelő anyagi eszközöket irányoztunk elő gyógyszeripari beruházásokra (12. táblázat).

A termelés növekedésének jelentős része fokozza exportlehetőségeinket. Kétoldalú tárgyalások alapján lehetőséget látunk arra, hogy gyógyszerexportunkat főként baráti országok felé irányítsuk. Ez a népgazdaság külkereskedelmi mérlegében jelentős hozzájárulást jelent fizetőképességünk fokozásához és az egyéb területeken való együttműködés feltételeinek biztosításához.

12. táblázat

A gyógyszeripar fejlesztése 1980-ig

Megnevezés	1961—65.	1966—70.		1971—75.	1976—80.
Gyógyszeripari beruházások (1961—65 = 100).	100	250		300	300
	1960	1965	1907	1975	1980
Gyógyszeripari termelési érték (1960 = 100)	100	265	365	520	750
Export (1960 = 100)	100	386	530	800	1300

Jelen cikkben a hazai távlati vegyipari fejlesztés alapvető műszaki irányait vázoltuk. A tanulmány terjedelme nem tette lehetővé, hogy sok fontos vegyipari iparág műszaki fejlesztési problémáiról részletesebben beszéljünk. Néhány jelentős iparágról nem is tudtunk megemlékezni.

A vegyipari távlati terv kidolgozásában több száz szakember működött közre. Már eddig is néhány variánsa készült el és jelenleg is állandóan dolgoznak rajta. Noha a nemzetközi munkamegosztás terén vannak már szép eredmények, a specializáció és kooperáció elmélyítésében még igen sok tennivaló van.

A vegyipari távlati terv kidolgozása során olyan következtetésre is jutottunk, hogy egyes műanyag- és szintetikus szál féleségekben a távlati terv végrehajtása során (elsősorban a nagy kapacitású olefinkémia létrehozásával) jelentős termékbőséget teremthetünk meg. Ezen értékes termékek (poliolefin műanyag és szintetikus szál) elhelyezése pl. komoly gondot okozhat, ha időben nem készülünk fel ezen polimer anyagok széles körű felhasználására.

A távlati terv egyes számait ma még természetesen mint prognózis számokat kell kezelni. Azokat szoros összefüggésben a népgazdasági tervvel az évek folyamán még pontosítani kell.

Az előkészületben levő harmadik ötéves terv (1966—1970) fejlesztési számait már a húszéves távlati fejlesztési tervben kidolgozott elképzelések alapján munkáljuk ki pontosítva a távlati terv irányszámait.

A vegyipar 1963. évi főbb eredményei és 1964. évi fontosabb feladatai

Az 1963. évi műszaki és gazdasági adatok a vegyipar fejlődésének további eredményeiről tanúskodnak. Az elért eredmények azért is jelentősek, mert az elmúlt évben olyan nehézségeket kellett leküzdeni az egész népgazdaságban, amelyek alapvetően érintették a vegyipar legtöbb gyártási ágát is.

A rendkívüli hideg, a szállítási korlátozások nemcsak a beruházások kivitelezésének ütemét vetették vissza, hanem a termelés frontján is súlyos kieséseket okoztak. A vezetők eredményes szervezési munkájának és a dolgozók aktív hozzáállásának következtében azonban sikerült legtöbb területen az elmaradásokat pótolni.

A következőkben a szűkebb vegyipar kiemelkedőbb eredményeiről kívánunk beszámolni és nagy vonalakban vázoljuk a közvetlen előttünk álló fontosabb feladatokat.

Az 1963. év főbb eredményei

A beruházások megvalósítása

A II. ötéves tervben előirányzott vegyipari program megvalósítása különösen a beruházások területén jelent nagy feladatokat. E feladatok közül is jelentős rész esett 1963. évre, mivel ebben az évben a már megkezdett beruházások egy részét kellett befejezni, másrészt egyes kiemelt beruházások döntő szakaszát kellett kivitelezni. Így az 1963. évi beruházási program teljesítése, a beruházások ütemének menete döntő kihatással van az egész ötéves tervidőszak teljesítésére is.

A jóváhagyott keretből a fontosabb iparágak a következő százalékos megoszlásban részesültek :

Műtrágya-gyártás (kapcsolódó termékekkel együtt)	41,0%
Műanyag- és műszálipar	9,3%
Gyógyszeripar	16,5%
Gumiipar	11,3%

A fontosabb létesítmények előirányzatainak teljesítése az alábbiak szerint alakult :

Befejeződött a *Tiszamenti Vegyiművek* 120 ezer tonnás kénsavgyárának beruházása. Az üzem a II. negyedévben kezdte meg próbaüzemelését és a mutatkozó hibák kijavítása után júliusban tervezett kapacitását is elérte. Szeptember-október hónapban megközelítette a világszínvonalon álló, tervezett paramétereket. Az üzem termelésbe lépésével megszűntek a kénsavellátásnál mutatkozó eddigi nehézségek, s lehetővé vált a hazai igények kielégítése.

Az év elején megkezdődött a *Borsodi Vegyi Kombinát* (Berentei Vegyiművek) korszerű, új alkáliklórid-elektrolízis üzemének próbaüzemelése, az I. negyedév végére már elérte a tervezett kapacitás szintjét. A PVC-üzem próbaüzemelését a II. negyedév végén kezdték meg, s szeptember hónapra megtörtént a tervezett 9-féle minőség termelésének kipróbálása is. Szeptember hónaptól kezdődően pedig a tervezett kapacitással termelt. Meg kell jegyezni, hogy a PVC-üzem a hazai hőre lágyuló műanyaggyártás első jelentősebb egysége, mely a fejlesztés során a jelenlegi 6000 tonnás mennyiségről 30 000 tonnára emelkedik. A bővítés előkészítését már 1963. évben megkezdték, 1964-ben ennek kivitelezése is kezdetét veszi. Megállapítható, hogy a PVC-üzem berendezései — az acetilént gyártó rész kivételével — világszínvonalon állnak. Az üzem jelenleg karbidalapú acetilénnel dolgozik, s erre vezethető vissza, hogy a termék önköltsége jelenleg még a világpiaci árnál magasabb.

A *Tiszai Vegyi Kombinát* beruházása az elmúlt évben is erős ütemben folyt. A II. ötéves terv egyik alapvető létesítményének — a 100 000 tonna/év ammónia kapacitású nitrogénműtrágyagyárnak — már a szerelési munkáit végezték, így az év végéig a 2,7 milliárdos beruházás elérte a kb. 80%-os készültségi fokot. Figyelembe véve a szerelési munkák ilyen ütemű haladását, lehetőség mutatkozik arra, hogy az üzem a próbaüzemelést 1964. II. felében megkezdje és már a próbaüzemelés alatt bizonyos mennyiségű műtrágyát adjon a népgazdaságnak.

Erős ütemben folyt tovább a *gyógyszergyárak rekonstrukciója*. A rekonstrukciók teljes összege mintegy 1,7 milliárd forintot tesz ki, melyből 1963-ban mintegy 300 millió forint valósult meg. E munkákra jellemző, hogy egyes beruházások befejezése után azonnal sor kerülhet azok termelésbeállítására, így pl. az 1963-ban üzembe helyezett részek mintegy 500 millió Ft termelési kapacitás többletet eredményeztek. Többek között megvalósult a *Kőbányai Gyógyszergyár* szteroid I. ütemének beruházása, elkészült a *Chinoin Gyógyszergyár* szulfamid csarnok bővítésének 1963. évre ütemezett része, megtörtént az *Alkaloidánál* a Lurgi extraktorok beállítása.

Tovább folyt a *Ruggyantaárugyár* rekonstrukció II. beruházása, mely az év végéig mintegy 80—85%-os készültségi fokot ért el. A beruházás 1965-ig fejeződik be, s ezzel a kapacitás mintegy kétszeresére emelkedik.

Több új beruházás kivitelezése kezdődött meg 1963. évben, melyeknek nagyrésze azonban már csak a III. ötéves terv folyamán fejeződik be. Így többek között megkezdődött a *BVK műtrágyaüzemének* további bővítése, amely az eddigi kapacitást megközelítőleg a kétszeresére növeli. A beruházást tervszerint 1966-ban kell befejezni.

Megkezdődött a *Tiszamenti Vegyiműveknél* a 100 000 tonna/év kapacitású kénsavüzem létesítése, mely 1964-ben már be is fejeződik. Ugyancsak

megindult a vállalat szuperfoszfát üzemének bővítése, mely előreláthatólag 1965-ben fejeződik be. A beruházással az eddigi 200 000 tonnás kapacitás megkétszereződik.

Kezdetét vette a *Magyar Viscosagyár* danulonselyem üzemének beruházása.

Fentiekből is megállapítható, hogy a vegyipar nagy beruházásai a terveknek megfelelő ütemben és nagyrészt az előirányzott költségkeretek betartásával valósulnak meg. Nagyobb nehézségek mutatkoznak — elsősorban az építés és a tervezés vonalán — különösen a kisebb volumenü beruházásoknál. A jövőben e területekre is nagyobb gondot kell fordítani. Ezek a beruházások általában rövidebb átfutásúak, így eredményeik gyorsabban realizálhatók, s kis volumenük ellenére is a népgazdasági igények kielégítésénél nehézségeket okozhatnak.

A termelés és az egyéb gazdasági mutatók alakulása

A vegyipar 1963-ban mintegy 15,6%-kal termelt többet az előző évi szintnél. A fontosabb termékek százalékos növelését az 1. táblázat, míg a termelési érték iparáganként emelkedését a 2. táblázat mutatja.

1. táblázat

Fontosabb cikkek termelésének százalékos alakulása 1963-ban*

Termék megnevezése	1963. évi termelés az 1962. évi százalékában
Nitrogénműtrágya	110,9
Foszforműtrágya	121,1
Kénsav	125,7
Sósav	136,3
Marónátron	213,2
Növényvédőszerek	123,2
Műszál	116,2
ebből szintetikus szál	255,6
B-12 vitamin	160,2
Chlorocid	126,6
Fotófilm	98,4
Fotópapír	95,6
Tehergépkocsi-abroncsköpeny	105,4
Személygépkocsi-abroncsköpeny	92,9

* (Előzetes statisztikai adatok)

2. táblázat

Egyes iparágak termelésének növelése 1963-ban*

Iparág megnevezése	1963. évi termelés az 1962. évi százalékában
Szűkebb vegyipar összesen	114,7
Ebből: egyéb nehézvegyipar	119,6
szénfeldolgozó ipar	100,9
ipari gázgyártás	107,1
lakk- és festékipar	123,7
fotokémiai ipar	98,6
szerves vegyipar	114,—
gyógyszeripar	114,3
gumi- és műanyag-feldolgozó ipar	109,6

* (Előzetes statisztikai adatok)

Az év folyamán megvalósított beruházások eredményeként különösen erős ütemben fejlődött a szervetlen alapanyagok (marónátron, sósav, kénsav) termelése. A hazai jelentősebb volumenü PVC-termelés következtében az ipar ebben az évben már a hazai feldolgozóipari igények közel felét ki tudta elégíteni. A felsorolt adatokból kitűnően igen jelentős a termelés emelkedése a szintetikus műszáltermelés vonalán, valamint a gyógyszeripar termékeinél is.

A személygépkocsi-abroncsköpeny gyártásában mutatkozó visszaesés döntően az igények csökkentésére vezethető vissza. Hozzájárult ehhez az is, hogy az ipar a termékek minőségét nagymértékben javította, és ezzel a köpenyek futásteljesítményét 50 000 km-re növelte.

Jelentősen fejlődött a lakk- és festékipar termelése is, melyet az igények emelkedése tett lehetővé. Az év elején végrehajtott nagyobbarányú árcsökkentés eredményeként különösen a belkereskedelmi szükségletek növekedtek.

Az 1963. évi tervteljesítést alapvetően befolyásolta — mint már a bevezetőben említettük — a rendkívüli időjárás, így az I. negyedév végén jelentős lemaradás mutatkozott. A kiesések pótlására tett intézkedések azonban meghozták a kívánt eredményt, mert az elmaradás hónapról-hónapra csökkent és végül is túlteljesítette a vegyipar a termelési tervet.

A kiesések pótlásánál elsősorban az igények kielégítése volt a főszempont. Vonatkozik ez különösen az export-szállításokra. A vegyipar ugyanis nemcsak a lemaradásokat hozta be, hanem az export előirányzatot 207 millió Ft-tal túl is teljesítette.

A munkatermelékenység növekedését alapvetően befolyásolták az új létesítmények betanuló, még nem termelő munkavállalói. Ezeknek figyelmen kívül hagyásával a termelésnövekedés mintegy 60%-át biztosította a vegyipar, a termelékenység fokozásával.

Az önköltségi terv teljesítését szintén nagymértékben befolyásolta az I. negyedévi rendkívüli időjárás. A felmerült többletköltségek behozása nagyobb erőfeszítéseket kívánt, s sokszor az önköltség bizonyos fokú emelkedését is maga után vonta.

Ennek ellenére a vegyipar a tervfeladatot megközelítőleg teljesíti, s egyes termékeknél a bázishoz viszonyítva jelentős mértékű önköltségcsökkentést ért el. Így pl. a nagyvolumenü nitrogénműtrágya termelésnél a földgázbázisra való átállás lehetővé tette a termék-önköltség mintegy 20%-os csökkentését. Ez azt jelenti, hogy a jövőben e terméket a világpiaci ár alatt lehet előállítani.

Műszaki fejlesztés

A vegyipar műszaki fejlettségének színvonalát döntő mértékben a belépő új, korszerű, nagyberuházások, valamint a meglevő régi üzemek rekonstrukciói emelik. A beruházások technológiáinak, berendezéseinek kiválasztásánál az ipar vezetői mindenkor szem előtt tartják a kívánt műszaki színvonal követelményeit. Ezen felül természetesen a meglevő üzemeknél számos olyan intézkedést vezetnek be, melyek a műszaki színvonal emelését célozzák. Az elmúlt évben többek között az alábbi intézkedések bevezetésére került sor:

A Tiszamenti Vegyiműveknél a kénsavgyártásnál keletkező hulladékhő hasznosítására az év közepén üzembe helyeztek egy elektromos energiát termelő berendezést. A berendezés lehetővé teszi, hogy a vállalat a jövő évtől kezdődően mintegy 14 950 MWó villamosenergiát termeljen. Az év elején a vállalatnál megkezdődött a 100 tonna/nap kapacitású hazai tervezésű és gyártású komplett (hőhasznosítású) fluidizációs kemence próbaüzemelése. A berendezésnél a próbaüzemelés során felmerült hibák kijavítása után a III. negyedévben már biztosítani lehetett az üzem folyamatos üzemeltetését. Ennek különösen abból a szempontból van jelentősége, hogy ezáltal csökkenteni lehet a tőkés relációból beszerezhető elemi kén felhasználását.

Az Ipari Robbanóanyaggyárnál az év folyamán befejezték a hidroszulfit- és redit-üzem rekonstrukcióját. Az üzemek beindítása után várható a műszaki mutatók, valamint a termékek önköltségének javulása. Laboratóriumi méretekben befejeződtek a nikkel-szulfát-gyártás kísérletei, s 1964-ben előreláthatóan a kidolgozott technológia alapján megindul az üzemszerű termelés. A kísérletek alapján évi 300—600 tonna kapacitású új üzem létesítését irányozták elő.

A szuperfoszfát gyártó üzemekben kísérletek folytak a nyomelemes műtrágyák előállítására, így többek között mangán-, réz-, cink-, kobalt-, bór-tartalmú szuperfoszfátot állítottak elő, melyeket kiértékelésre és véleményezésre a kísérleti gazdaságoknak adtak át. Ugyancsak kísérleteket végeztek a szuperfoszfát ammónizálásával kapcsolatban. Itt célul tűzték ki jól szórható, kettős hatóanyag tartalmú műtrágya előállítását. A Budapesti Vegyiműveknél az év folyamán már üzemszerűen folyt az aldrines szuperfoszfát gyártása.

A Budapesti Vegyiműveknél és a Borsodi Vegyi Kombinátnál a bevezetett műszaki intézkedések lehetővé tették, hogy az új marónátron üzemekben a cellákat 40 000 amper helyett 48 000 amperrel terheljék. Ez természetesen a termelés hasonló arányú növekedését eredményezi. A HCH üzemben bevezetett műszaki és szervezési intézkedések a termelési kapacitást 400 tonnáról 700 tonnára növelték.

Ugyancsak kisebb intenzifikálással és a technológia javításával a klórbenzol üzemben az eddigi 1450 tonnás kapacitást 2800 tonnára növelték. Kidolgozták a vállalatnál az új klorál-üzem technológiáját, mely lehetővé teszi az eddigi szakaszos termelésről a folyamatos termelésre való áttérést.

Jelentős színvonalemelkedést eredményezett az új klóralkáli elektrolízis üzemek beindítása, különösen a fajlagos áramfelhasználás tekintetében. Míg a régi üzem fajlagos áramfelhasználása 3750 kWó/t volt, az új üzemeké csupán 3250—3300 kWó/t.

A gyógyszeriparban folyó kutatást 1963-ban az elvi és alapkutatás irányában fejlesztették. Ennek eredményeként nagyszámú új vegyület került előállításra, melyek farmakológiai vizsgálata folyamatban van, s ennek eredménye dönti el gyógyászati felhasználhatóságukat. Az eredeti vegyületek előállításán túlmenően több ismert gyógyszerkészítmény hazai gyártására dolgoztak ki szabadalomképes gyártási eljárásokat. Igy mód nyílt többek között az alábbi készítmények hazai gyártásának bevezetésére :

Rigemicid (antituberkulotikum)
Corontin (coronaira-tágító)
Delagil (malária és reuma ellenszer).

Az iparág nagy volumenben termelt készítményeinek gyártástechnológiáit a gyárak laboratóriumai rendszeresen vizsgálták és export gazdaságosságuk biztosítása érdekében több technológiai módosítást vezettek be, melyek a készítmények önköltségét jelentősen csökkentették.

A műszaki fejlődést jelentős mértékben segítette a műszaki fejlesztési alap célszerű felhasználása, amely lehetővé tette a kutatóintézeti tudományos munka fokozása mellett a vállalati kutatás fejlesztését is. A NIM vegyipar 1963-ban már közel 300 millió Ft műszaki fejlesztési alapot használt fel, melynek közel 60%-át fordították vállalati kutatásra.

Az intézeti kutatás hatékonyságának növelésére az intézetek között profilrendezést és témakoncentrálást hajtottunk végre. A munka minőségének javítása érdekében 1960-hoz viszonyítva közel 25%-kal csökkentettük a kutatási témák számát.

A műszaki színvonal emelése, a termelési tartalék feltárása érdekében az elmúlt évben is tovább fokoztuk az üzemszervezési munkát.

A vezetés színvonalának javítása érdekében a vegyiparban is számos vállalati összevonás történt. Amíg 1960-ban 34 vegyipari termelő vállalat működött, számuk az irányítás koncentrálása következtében 1963-ban 24-re csökkent.

A szakmai irányítás eredményesebbé tétele érdekében került sor a vegyipari trösztök (országos vállalat) felállítására is. E szervezeti formák eredményei természetesen csak a következő években jelentkezhetnek.

Munkásellátás

A vegyipari dolgozók szociális ellátásának javítására az 1963. évben mintegy 90 millió forint beruházási összeget fordítottunk. Ebből üzemi konyhák és éttermek létesítésére mintegy 29 millió Ft, munkásszállások építésére 22 millió Ft, öltöző, fürdő építésére 31 millió Ft, óvodák, bölcsődék, orvosi rendelők létesítésére 8 millió Ft került felhasználásra.

Az előző évhez viszonyítva tovább javult a lakás-ellátottság, mintegy 153 millió forintos beruházási összeggel 1027 db lakás épült.

Ugyancsak tovább javult a dolgozók munka- és védőruha ellátása, erre a célra az elmúlt évben mintegy 42 millió Ft került felhasználásra. Védőételre és italra az elmúlt évben mintegy 10 millió forintot fordítottunk.

Az 1963. évi szocialista versenymozgalom aktivitását jellemzi, hogy a dolgozók egyre jobban bekapcsolódnak a munkaversenybe. Az I—III. negyedévi felmérés szerint 2730 munkabrigád több mint 34 000 fővel vett részt a versenyben, ebből

1496 brigád 16 535 fővel versenyzett a „Szocialista Brigád" címért. Ezt a megtisztelő címet eddig 756 brigád nyerte el.

A „Szocialista Üzem" cím elnyeréséért 82 üzemrész 8318 fővel versenyez. Az üzemrészekben 264 brigád 3374 fővel küzd a „Szocialista Brigád" címért, 210 brigád 2926 fővel pedig már megszerezte ezt a kitüntetést.

Az 1964. év fontosabb feladatai

Az 1964. évi legfontosabb feladatok között elsősorban szintén a II. ötéves tervben beütemezett beruházások lebonyolítását kell kiemelni. Az éves beruházási keretekből az egyes iparágak az alábbiak szerint részesülnek:

Műtrágyagyártás	38,3%
Műanyag- és műszálipar	21,2%
Gyógyszeripar	12,9%
Gumiipar	6,0%

A fejlesztési célkitűzések realizálása érdekében különös gondot kell fordítani arra, hogy a beruházások a tervekben megszabott ütemben kerüljenek kivitelezésre, s az üzembehelyezéseknél határidő eltolódások ne következzenek be. Az 1964-ben belépő üzemek közül legnagyobb jelentősége van a TVK műtrágyagyár üzembehelyezésének. A próbaüzemelésre előreláthatóan a IV. negyedév elején kerül sor, s nagy jelentőségű lenne népgazdasági szempontból is az, ha ez az üzem a folyamatos termelést 1965. elejétől biztosítani tudná. A beruházások között igen nagy súllyal szerepel többek között a Borsodi Vegyi Kombiánt műtrágya-üzemének 100%-os bővítése, a PVC-üzem bővítése, valamint a kaprolaktám-üzem beruházása. Jelentőst továbbá a Magyar Viscosagyár danulon-selyem üzemének beruházása, melynél az 1965. évi befejezést az 1964. évre beütemezett beruházási munkák maradéktalan teljesítése biztosítja.

A gyógyszeriparban az 1964. évi beruházások a gyógyszeripar I. rekonstrukciójában megjelölt program folytatását jelentik. A Chinoin Gyógyszergyárban a szulfamid készítmények csarnoka, a Kőbányai Gyógyszerárugyárnál a szteroid üzem beruházási porgramja befejeződik és elkészül az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyárban felépített új központi laboratórium.

A gumiiparban a Ruggyanta rekonstrukció II. beruházásán belül 1964. évben üzembehelyezésre kerül mintegy 120 000 darab pneumatikot előállító kapacitás, amely értékben kb. 200 millió többlettermelést eredményez. A gumiipar másik nagyobb beruházása a Szegedi Gumigyár építése. Erre a létesítményre ez évben mintegy 80 millió forint kerül felhasználásra, amely részleges üzembehelyezését teszi lehetővé.

Igen jelentős a termelési ütem növekedése ez évben is. A műtrágyák gyártásánál mutatkozó viszonylagos stagnálás abból adódik, hogy különösen a BVK-nál már 1964-ben elkezdődnek a 100%-os bővítéssel kapcsolatos előkészítési munkák, melyek a termelés bizonyos mértékű csökkenését vonják maguk után. A Borsodi Vegyi Kombinátnál létesült új PVC-üzem a jövő évben már teljes kapacitással termel.

3. táblázat

Egyes kiemelt gyártmányok tervben előirányzott termelésének növelése 1964. évben

Termék megnevezése	1964. évre előirányzott termelés az 1963. évi százalékában
Nitrogénműtrágya	100,5
Foszfor-műtrágya	98,4
Kénsav	123,7
Sósav	121,2
Marónátron	132,7
Növényvédőszerek hatóanyagban	100,1
PVC	208,7
Műszál	90,3
ebből szintetikus	73,2
B-12 vitamin	174,8
Chlorocid	115,1
Film	158,3
Fotópapír	131,8
Tehergépkocsi-abroncsköpeny	109,0
Személygépkocsi-abroncsköpeny	118,1

4. táblázat

Egyes iparágak tervezett termelésnövekedése 1964-ben

Iparág	1964. évre előirányzott termelés az 1963 évi százalékában
Szűkebb vegyipar összesen	112,7
Ebből: egyéb nehézvegyipar	111,2
szénfeldolgozó ipar	101,3
ipari gázgyártás	103,1
lakk- és festékipar	110,1
fotókémiai ipar	141,0
szerves vegyipar	107,3
gyógyszeripar	119,0
gumi- és műanyagfeldolgozó ipar	112,9

A műtrágyához hasonlóan — a bővítési munkák elvégzése miatt — termeléscsökkenés lesz a szintetikus műszálgyártásnál is. A Magyar Viscosagyárnál a szintetikus műselyemszál termelési kapacitása kerül bővítésre, emiatt a gyártást kb. 1 hónapig teljesen szüneteltetni kell.

A fotóipari termékek növelését lehetővé teszi az, hogy a saját konstrukciójú, mintegy 900 000 m² kapacitású új üzem a jövő évben már teljes kapacitással termelni fog.

A gyógyszeripar eddigi fejlődési üteme 1964. évben is töretlen, egyrészt a rekonstrukció során biztosított kapacitásnövekedések, másrészt a műszaki fejlesztés eredményeként jelentkező kitermelési paraméterek javulása következtében.

Jelentős fejlődést, az elmúlt évhez viszonyítva több mint 33%-ot mutat a vegyipar export előirányzata is. Különösen nagymértékű a gyógyszeripar exportjának növekedése, mely mintegy 40%-kal magasabb az 1963. évi előirányzatnál. Ez a feladat komoly erőfeszítéseket kíván meg az iparától és a MEDIMPEX Külkereskedelmi Vállalattól is, mert jelenleg az export feladatnak csak mintegy 90%-a van kötésekkel lefedezve. Döntő feladata az iparnak és a külkereskedelemnek egyaránt, hogy a magyar gyógyszerkülönlegességek és specialitások megfelelő módon kerüljenek piacra, nemcsak demokratikus, hanem tőkés relációban is, mert csak ezáltal lesz biztosítható az ipartól elvárt

devizahozam javulása, és az eddig még kitöltetlen keretként jelentkező feladatok teljesítése.

Nagyobb nehézségek várhatók munkaerőgazdálkodási területen. Egyrészt nagy feladatot jelent az új vállalatok létszám- és káderszükségletének kielégítése, másrészt a népgazdasági szinten jelentkező létszámhiány miatt a termelékenyebb munka megszervezése. Jelentős feladat hárul itt a vállalatoknál megalakult üzem- és munkaszervezési osztályokra, mivel a munkaőreellátás nehézségei esetleg nagyobb munkaerőátcsoportosításokat is szükségessé tesznek.

A terv 1964. évre a Vegyipari Trösztnél 1,5%-os, a gyógyszeriparnál 5,4%-os, a gumiiparnál 1,0%-os relatív önköltségcsökkentést irányoz elő. Ez a feladat különösen hatékony műszaki fejlesztést, jobb technológiák kidolgozását és bevezetését teszi szükségessé, ugyanakkor megköveteli az anyagi eszközökkel való szigorú gazdálkodást.

Dr. BLASKÓ GYÖRGY

1963. szeptember 23-án tragikus hirtelenséggel elhúnyt dr. Blaskó György, az Észak-Magyarországi Vegyiművek főmérnöke.

Alkotó ereje teljében távozott el tőlünk. Barátainak, munkatársainak, tanítványainak nagyon fog hiányozni mindig a dolgok lényegét kereső, logikusan gondolkodó, előrelátó és alkotó egyénisége. Olyan vegyész volt, akitől nemcsak a fiatalabbak, hanem az idősebb és vele egykorú munkatársak is mindig tanulhattak. Nehéz volt hozzáférkőzni befeléforduló, zárkózott természete miatt, de akinek ez sikerült, az rendkívül szeretetreméltó, humánummal tele egyéniséget ismert meg benne.

1914. szeptember 6-án született Nyírbaktán, tanító családból. Vegyész diplomáját a Szegedi Tudományegyetemen szerezte 1936-ban. Két éven át a Szegedi-, majd a Budapesti Tudományegyetem Szerves Kémiai Intézetében volt gyakornok, majd tanársegéd. Ez alatt az idő alatt készítette el doktori disszertációját a szerves tallium-vegyületekről. 1938-tól 1945-ig a Nitrokémia Ipartelepek mérnöke. A kutatás, és a kutatás eredményeinek üzemi megvalósítása terén tevékenykedett. A keményítő-nitrát stabilizálása, a folytonos üzemű nitroglicerin és diglikolnitrát gyártás laboratóriumi kísérletei és üzemesítése terén végzett munkájáért vállalaton kívüli körökben is elismerésben részesült. 1945 után a gyógyszeripar területén fejtett ki értékes munkásságot. Első feladata a cukorgyárak diffúziós rendszerének kampányon kívüli felhasználása volt mákgubófeldolgozás céljára. Ennek érdekében az eddigi mákgubó feldolgozás technológiáját módosítania kellett. A sarkadi cukorgyárban az ő irányítása mellett végzett nagyüzemi kísérleti gyártás volt az alapja a mákgubó-feldolgozást végző Alkaloida Vegyészeti Gyár rekonstrukciójának. Dr. Blaskó György az Alkaloida Vegyészeti Gyárban dolgozó kollektíva egyik vezető egyéniségévé vált. A gyár rekonstrukciós terve részben az ő elképzeléseinek nyomán alakult ki. A Nitrokémia-i nehézvegyipari nagyüzemi tapasztalatait igen eredményesen használta fel a gyógyszergyártás nagyipari méretűvé válása alkalmával. Az Alkaloidában igen nagy kedvvel foglalkozott fiatal műszakiak és munkások oktatásával, nevelésével. Egyénisége nagymértékben hozzájárult ahhoz, hogy az egész vegyiparban elismerten az egyik legjobb kollektíva alakult ki az Alkaloidában.

1952-ben az Észak-Magyarországi Vegyiművek beruházásának befejezéséhez, a gyár üzembehelyezéséhez szükség volt az ezen a téren szerzett tapasztalatára és ezért az Észak-Magyarországi Vegyiművek főmérnökévé nevezték ki. Az Észak-Magyarországi Vegyiművek beruházása befejezésének és beindításának nehéz feladatát sikerrel oldotta meg, az eredeti tervektől eltérő korszerűsített technológiát vezetett be és ezzel jelentős kapacitást szabadított fel új termékek gyártására. A gyógyszeriparral karöltve az Észak-Magyarországi Vegyiműveknél aránylag igen rövid idő alatt megkezdte a gyógyszeripari közbenső termékek gyártását. Ezek közül legfontosabbak a szulfamidok közbenső termékei. A gyógyszer közbenső termékek jelenleg is az Észak-Magyarországi Vegyiművek termelésének jelentékeny részét teszi ki. A gyógyszeripar közbenső termékek részbeni profiljának átvételével lehetővé tette a gyógyszeri ipari termelésnek, ill. exportnak ugrásszerű fejlődését. Ugyanezen idő alatt igen aktív munkát fejtett ki egyéb új termékek gyártásának bevezetésével. Ennek eredménye az Észak-Magyarország. Vegyiművek kialakuló műanyag profilja. Ezek közül igen fontos a poliuretán gyártása.

Az Észak-Magyarországi Vegyiműveknél eltöltött 11 esztendő irányító, szervező munkája eredményeként, üzembiztonsági és gazdaságossági tekintetben egyaránt igen nagy fejlődésen mentek keresztül a gyártási eljárások. Tükörképei ezek az ő kritikai szellemének, tudással párosult képzelőerejének, technikai érzékének.

Munkabírására, tehetségére és akaraterejére utal, hogy a gyári munkakörén kívül különböző társadalmi szervekben is irányító aktív munkát fejtett ki. A Magyar Kémikusok Egyesülete Borsodmegyei Csoportjának az elnöke volt, tevékenyen szerepet játszott az egyetemi oktatási reform kidolgozásában is.

Emlékét barátai, munkatársai, tanítványai és a Nitrokémiai Ipartelepek, az Alkaloida Vegyészeti Gyár és az Észak-Magyarországi Vegyiművek irányítása alatt létesült üzemei, az általa kidolgozott és korszerűsített gyártási eljárások őrzik.

Mezei Barna

A kábeliparban használt polietilén öregedése és stabilizálása

IPOLYI KÁROLY*

Amikor a polietilént iparilag bevezették, azt hitték, hogy rokonanyag lévén a kémiai közömbösségéről ismert paraffinnal, ezen új szénhidrogénpolimer nagy stabilitással fog rendelkezni. Nemsokára azonban kitűnt, hogy a tiszta, nem védett polietilén hő hatására magasabb hőmérsékleten oxidálódik, napfénynek kitett helyeken, szabadban használva, gyorsan öregszik. E fejlődési periódus alatt a polietilénnek számos téves alkalmazása volt. Amint a tapasztalatok gyűltek, ezek nemsokára megszűntek és ma már a célra alkalmas, megfelelő polietilének kiválaszthatók.

A jelen tanulmány keretében csak a kábeliparí célokra alkalmas polietilén öregedési és stabilizálási kérdéseivel foglalkozunk.

A polietilén öregedése

A polietilén időjárás behatásával szemben tanúsított érzékenysége, a polietilén öregedése, elsősorban oxidációs reakció, amelyet a napfény ultraibolya-fénysugarai katalizálnak, egyesítve ezt egy hőokozta oxidációval. A feldolgozásnál szükséges hőigénybevétel hatására is károsodhat a polietilén. A polietilén öregedésének kérdésével számos szerző foglalkozott [1—11].

A hőhatásra történő öregedés

A hőhatásra történő öregedés, illetve oxidáció folyamatának tisztázására a polietilént alifás szénhidrogénnek tekinthetjük. A telített szénhidrogéneknél a láncelágazás a leggyengébb pont, a legvalószínűbb a megtámadás helye, ahol tercier hidrogénatomok fordulnak elő.

Bár a polietilén telítetlen vegyület, a különböző minőségektől függően kb. 1000—2000 szénatomként egy-egy kettős kötést tartalmaz. A hőenergia hatására az első gyökök —C—H vagy —C—C kötések szétbontásával jelentkezhetnek, vagy a láncnak oxigénnel való közvetlen megtámadásával, különösen ott, ahol kettős kötések vannak jelen.

A képződött szabad gyökökből oxigénnel egyesülve az alábbi egyenlet szerint peroxidgyökök keletkeznek [3, 8, 9]:

$$R\cdot + O_2 \rightarrow R{-}O{-}O\cdot$$

A peroxid gyököknek és a reaktív csoportoknak affinitásuk van a hidrogén-atomhoz és hajlamosak arra, hogy a szomszédos hidrokarbonláncból hidrogént vonjanak el, hidroperoxidot képezzenek, és egyidejűleg egy hidrokarbon gyököt regeneráljanak.

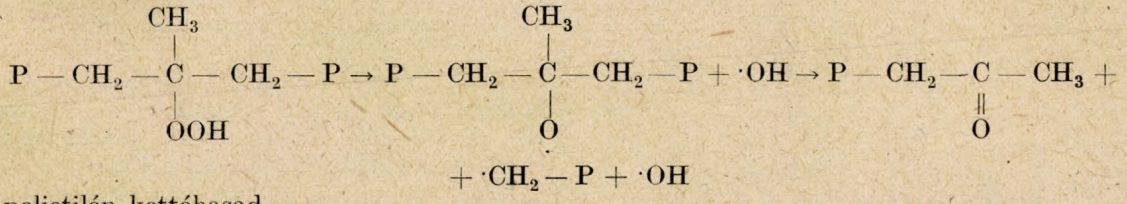
$$R{-}O{-}O\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$$

A folyamat megismétlődhet, az új gyök először oxigénnel reagál, majd az anyag másik molekulájával. Ez a lineáris láncreakció folytatódik addig, míg két gyök egymással ütközve egyesül és a két lánc lezárul. A reakció e része nem autokatalitikus. A folyamat autokatalitikus jellegét a hidroperoxidok okozzák. A hidroperoxidok nem stabilok, szabad gyökökké disszociálódnak, amelyek alkalmasak arra, hogy a láncmechanizmus általi bomlást nagyobb mérvben kiterjesszék. E reakció folyamatok:

$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$$
$$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot \text{ és}$$
$$\cdot OH + RH \rightarrow HOH + R\cdot$$

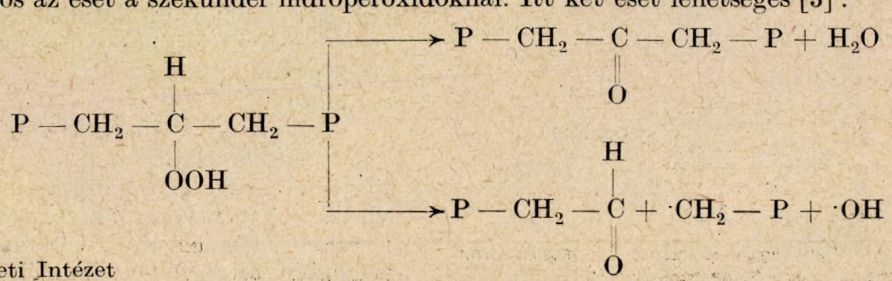
Így tehát bár az alapreakcióból eredő peroxidgyökök száma alacsony, a következmény-reakciókból származó gyökök mennyisége gyorsan növekszik, mivel a peroxidok minden egyes molekulája a láncreakcióban újabb gyökök potenciális forrásává válik.

Ha az oxidáció tercier hidrogénnél jön létre — ami igen valószínű — a keletkezett tercier hidroperoxid bomlása a következő lehet: (a polietilén meg nem támadott részét P betűvel jelöljük) [3]:



A polietilén kettéhasad.

Kevésbé világos az eset a szekunder hidroperoxidoknál. Itt két eset lehetséges [3]:



* Posta Kísérleti Intézet

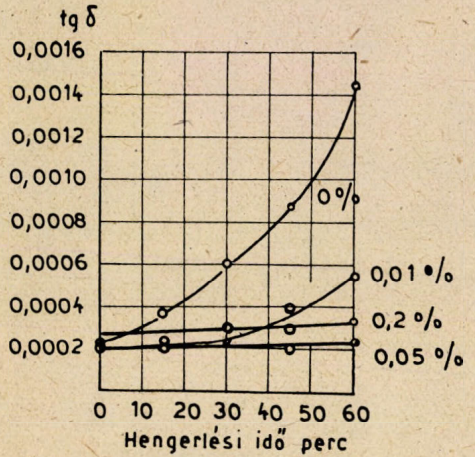
Ha a dekompozíció a fenti nyíl szerint halad, nincs lánchasadás, ha az alsó szerint, a polimer szétbomlik. Az aldehid később savvá oxidálódik.

A hidroperoxidok lánchasadása és dekompoziciója következtében az aldehid és a keton csoportok mennyisége növekszik, a polietilén törékeny, alacsony molekulasúlyú anyaggá válik, amelynek nagy a dielektromos veszteségi tényezője. Mellékreakciók révén rövidláncú zsírsavak keletkeznek, kellemetlen avas szaggal. Magasabb hőmérsékleten elég hosszú ideig tartó oxidáció hatására illékony vegyületek, széndioxid és vízgőz keletkeznek.

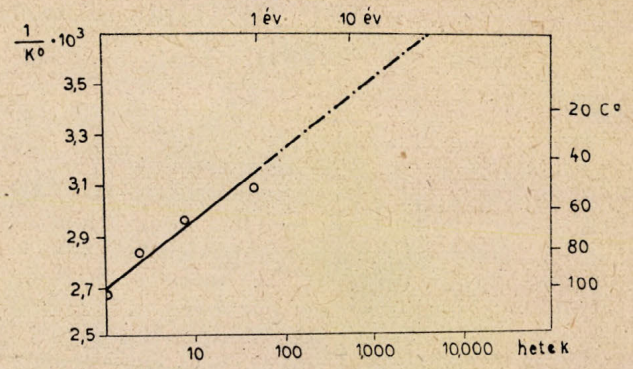
Mivel a polietilénnek nagy a molekulasúlya, a molekulába beépülő oxigén-atomok a nagy molekulához képest aránylag kis súlyarányukban is jelentős károsodást okozhatnak.

A polietilén feldolgozásánál, hengerszéken való megmunkálásánál, valamint extrudálásnál könnyen oxidálódhat. Az oxidáció következtében romlanak a villamos tulajdonságok, különösen a dielektromos veszteségi tényező. Az oxidációt súlynövekedés kíséri. A polietilénben a vegyileg lekötött oxigén főleg karbonilcsoportok formájában van jelen.

Ha a polietilént villamosipari célokra használják, annak antioxidáns stabilizátort kell tartalmaznia, hogy megvédje azt a hőhatás alatt bekövetkező oxidációtól. Az antioxidánsok láncLezáróként működnek azáltal, hogy a láncreakcióba belépnek a reakció egy korai fokozatában, a reakció folytatását megakadályozzák az által, hogy az oxigénnel szemben közömbös gyököt juttatnak be. Az oxidáció következtében romlanak a villamos tulajdonságok, különösen a dielektromos veszteségi tényező. *Mylers* [4] meghatározta egy polietilén-féleség veszteségi tényezőjének [tg δ] változását a hengerlési idő függvényében. Az 1. ábra egy kereskedelmi stabilizátornak a 150 C°-os hengerszéken tartott polietilénre gyakorolt védőhatását mutatja [4]. A stabilizátor 65% fenil-α-naftilamin és 35% difenil-parafenilén-diamin keveréke. Az ábrából megfigyelhető, hogy már 0,01% stabilizátor kb. 30 percig hatásos védelmet nyújtott. Magasabb stabilizátortöménység növelte a védőhatás idejét. Az



1. ábra. A hengerszéken való stabilitás a stabilizátor koncentrációjának függvényében [4]



2. ábra. A dielektromos veszteségi tényező 0,001 értékig való emeléshez szükséges időtartam az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében (1 mm vastag polietilénlemez levegőben vizsgálva) [9]

antioxidáns használatával a hőhatás okozta oxidáció káros hatása addig nem tud érvényre jutni, amíg a polietilén az oxidációs megtámadási helye lezárására elegendő stabilizátort tartalmaz. Az antioxidáns csak egy bizonyos ideig tudja a polietilént az oxidációtól megvédeni, idővel saját maga is oxidálódik és hatástalanná válik.

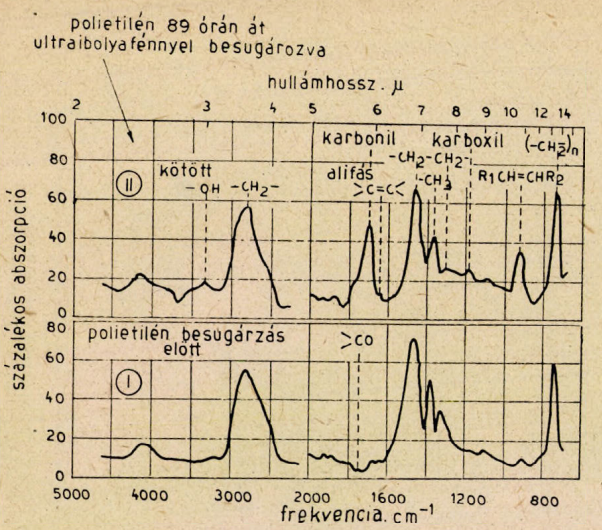
A veszteségi tényező mérése igen alkalmas a polietilén oxidáltsági állapotának megállapítására, a polietilén poláros oxigéntartalmának meghatározására. A 2. ábra azt az időt mutatja, amely szükséges, hogy nem stabilizált polietilénnél a dielektromos veszteségi tényező az eredeti 0,0002 értékről 0,0010-re növekedjék, ha 1 mm vastag polietilén lemezt levegőn 75 C°, 100 C° és 150 C° hőmérsékleten tartanak ; az idő log skálában van az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében [9].

A fény hatására bekövetkező öregedés

Bár a polietilén telített szénhidrogén és a látható és a közeli ultraibolyafény tartományban nem abszorbeál, a C = O csoport nyomainak jelenléte képessé teszi a polimért, hogy e sugárzási tartományban fényt abszorbeáljon. A fényabszorpció karbonilcsoportok jelenlétében elősegíti a polietilén molekulalánc oxidációs bomlásának megindulását.

A fotooxidáció megindulásához karbonilcsoport szükséges. Az ehhez szükséges karboniltartalom eredhet mind az anyag kezdeti szintéziséből, mind a telítetlen helyek oxidációjából. A fényabszorpciós oxidációs mechanizmus hasonló a hőokozta oxidációs folyamathoz, beleértve a nagy aktivitású gyökök képződését és végül is a karboniltartalom koncentrációnövekedéséhez vezet. A folyamat autokatalitikussá válik, a polimer mechanikai tulajdonságai leromlanak, az anyag rideggé válik, a dielektromos veszteségi tényező növekszik.

A fény hatására bekövetkező elváltozásokat *Pross* és *Black* [2] tanulmányozták. Polietilént ultraibolyasugárzás hatásának tették ki és felvették az infravörös abszorpciós spektrumát besugárzás előtt és után. Ők mutatták ki, hogy a polietilén által felvett oxigén főtömegében kar-



3. ábra. 0,13 mm vastag Alkathene 20 polietilén lemez infravörös abszorpciós spektrumának változása 89 órai higanygőz lámpafény besugárzás hatására [2]

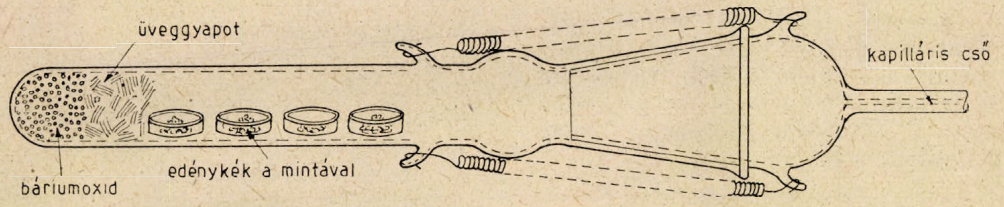
bonilcsoport formájában kötődik meg. A 3. ábra mutatja 0,13 mm vastag Alkathene 20 polietilén lemez infravörös abszorpciós spektrumát eredeti állapotban és 89 órai higanygőzlámpa besugárzás után. Az infravörös spektrum kimutatja a besugárzott polietilénben karbonil, hidroxil csoportok és olefin kettős kötések jelenlétét.

vel a melegítőszekrény falán keresztül az oxigénfogyasztást mérő gázbürettához csatlakozik. Az üvegedény zárt végébe bárium-oxidot teszünk, ez elnyeli a polietilén oxidációjakor keletkező szén-dioxidgázt és vízgőzt. A vizsgálatnál 1 g polietilént egyenletesen elosztva 4 db hengeres edénykébe tesszük. A melegítőszekrényt a vizsgálati hőfokra felmelegítve, a gáztérfogatot időszakosan leolvassuk. A polietilén oxidációjára elfogyott oxigén mennyiséget 760 mm légnyomásra és 0 C° hőmérsékletre átszámítva az idő függvényében grafikusan ábrázoljuk.

Újabb adatok szerint [12] 0,1 g polietilént használnak az oxidációs vizsgálatra az 5. ábra szerinti elrendezésben. Az elnyelő anyag szintetikus zeolit.

A polietilén az oxidációs vizsgálat hőmérsékletén megolvad. A polietilén teljes mennyiségében nem oxidálódhat, mert az oxigén diffúziója kicsi és ez korlátozza a reakciót. Mikor az oxigén a megolvadt polietiénbe bediffundál, az oldott oxigén a polietilén felületi rétegével olyan gyorsan reagál, hogy teljesen elfogy, mielőtt még újabb oxigénmennyiség bediffundálhatna. Ha ilyen állapotot érünk el, a felső réteg folyamatosan oxidálódik, a belső része viszont változatlan marad.

A 6. ábra mutatja *Biggs* [5] oxidációs kísérleti adatait 150 C°-on védetlen, 0,05% és 0,20% antioxidánst tartalmazó polietilénnél. A polietilén



4. ábra. Polietilén hőoxidációjára szolgáló üvegkészülék (Bell Telephone Laboratory eredeti rajza)

Szabadban felhasználásra kerülő polietilénnél a kellő idejű használati élettartamot egyedül antioxidánsok alkalmazásával biztosítani nem lehet. A polietilént az ultraibolyafény káros hatásától meg kell védeni. Azt tapasztalták, hogy 2% finom szemcsenagyságú korom a polietilén használati élettartamát harmincszorosára növelte [1, 5].

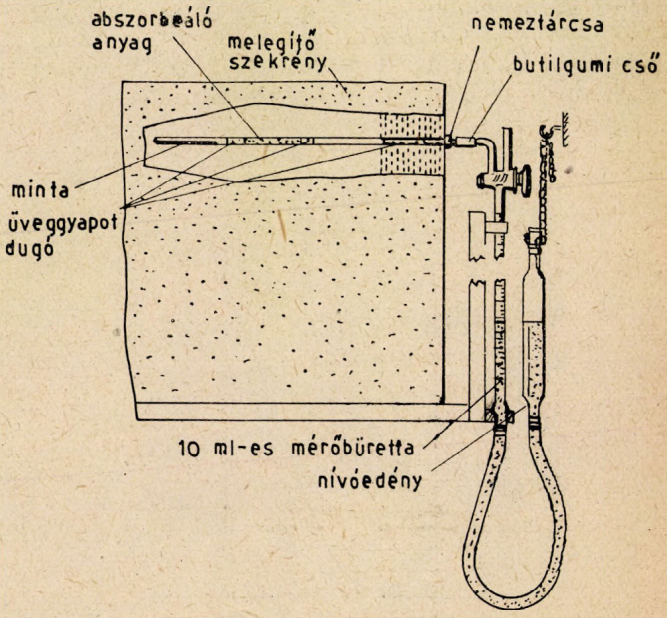
A polietilén gyorsított öregedési vizsgálata

A polietilén gyorsított öregítési vizsgálata történhet tisztán hőhatással, vagy weatherometer ívlámpafényének behatásával.

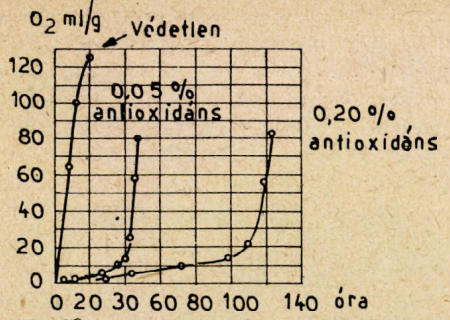
A hőoxidációs öregítés

A hőhatással történő öregítésnél a polietilénmintát oxigénközegben magasabb hőfokon tartjuk és az idő függvényében térfogatosan mérjük az oxigén fogyasztását. A vizsgálatra a Bell Telephone Laboratory vizsgálati módszerét alkalmaztuk.

Az oxidációs készülék beköszörült dugóval ellátott hosszúkás üveghenger [4. ábra]. A záródugóból kapilláris cső nyúlik ki, ennek segítségé-



5. ábra. Bell Telephone Laboratory újabb polietilén-oxidációs készüléke [12]



6. ábra. 150 C°-on az antioxidáns mennyiségének hatása a polietilén oxigén-felvételére [5]

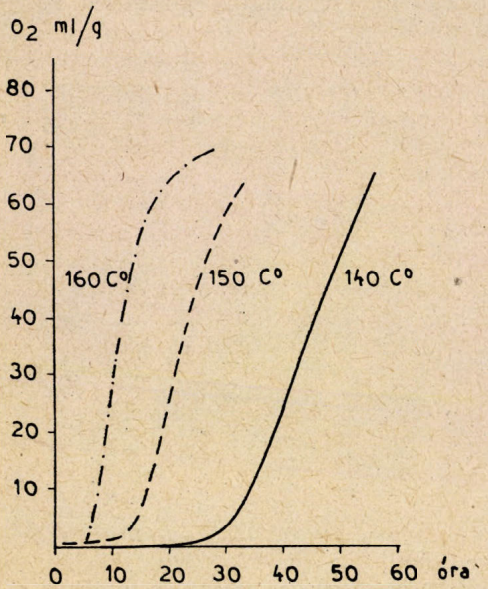
oxidációval szemben való viselkedésének megítélésére a reakció indukció-periódusának időtartama és a reakciósebesség a jellemző. Az aktiválási energia a görbe állandó sebességű szakaszában 35 kcal/mól.

Oxidációs vizsgálatokat végeztünk különböző kereskedelmi polietilén-fajtákkal. A kísérleteket először a Bell Telephone Laboratory ajánlata alapján 140 C°-on folytattuk le. [10, 12, 13]. Mivel a kísérletek időben nagyon hosszadalmasak voltak, a hőmérsékletet 150 C°-ra, majd 160 C°-ra emeltük. Az indukciós periódus 150 C°-on kb. fele, 160 C°-on pedig kb. negyede volt a 140 C°-os értéknek. A 7. ábra Lupolen H különböző hőfokon végzett oxidációs görbéit mutatja.

Az 1. táblázat különböző polietilén típusok 160 C°-on vizsgált oxidációjánál az indukciós periódus idejét mutatja. Mivel a felfűtés a vizsgálati hőfokra kb. 1 órát vesz igénybe, e hőfokon az 1 óra körüli időtartamú indukciós periódusok az anyagra nem megbízható számértékek, ilyen indukciós periódus időtartam stabilizátort nem tartalmazó polietilént jellemez.

Weatherometeres öregítés

A polietilén gyorsított öregítésére *Wallder* és társai [1] az általuk módosított weatherometert használták [8. ábra]. A polietilén mintalemezeket



7. ábra. Lupolen H oxidációs görbéi

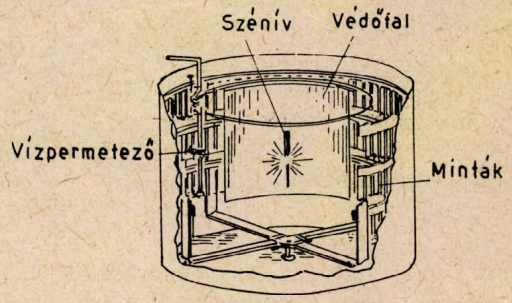
1. táblázat

Különböző polietilén-minták indukciós periódusa

A minta gyári neve	Indukciós periódus 160 C°-on órákban
DYNH	0,5
Fertene QF	0,5
Alkathene HD Q 312	0,5
DYND — 9 natural	0,5
Alkathene 7	1
Fertene Q	1
Lupolen 0210H	1
Lupolen 0220H	4
Lupolen 0230H	2
Lupolen 0230 schwarz 443	6
Lupolen 1811 H	6
Hostalen GM 5012	10
Fertene ND	17
Alkathene Comp. D 11/02 black 9931	20
Alkathene Comp. D 11/32 black 9902	30
Alkathene Comp. D 2 natural 9000	32
Hostalen GM 5000	35
Alkathene Comp. B 2 black 9902	37
Fertene AD	48
PN 402 black	68

tartó dob vertikális tengely körül forog. A készülék közepén egy ívlámpát helyeznek el. Az öregítés meggyorsítására az ívlámpa különleges üvegből készült burájáról eltávolították. Ennek következtében az ívlámpa fénye rövidebb hullámhosszú fénysugarakat is tartalmaz. A bura nélküli ívlámpa hősugárzásának hatására a polietilén minták nagyon felmelegedtek. A készüléket ezért úgy módosították, hogy a mintákat tartó dob elé alumínium lemezből készült védőfalat tettek. Így a teljes körfordulás $^1/_4$ részén a minták fénysugárzást nem kaptak. Amint a minták a védőfal mögül előtűntek, vízzel permetezték őket. *Wallder* és társai szerint [1] a módosított weatherometerben 100 órai behatás egyenértékű volt 1 évi szabadban való öregítéssel.

Az öregítettségi állapot kiértékelésére, illetve a polietilén romlásának mértékére legalkalmasabbnak találták alacsony hőmérsékleten a ridegség, a polietilén töréspontjának változását. Megállapították azt a gyorsított öregítési időtartamot, amely után a minták az ASTM D 746-ban leírt hidegállósági vizsgálatnál már —40 C°-on törtek. Az eredeti öregítetlen polietilén minták még —76 C°-on sem törtek [1].



8. ábra. Átalakított weatherometer [1]

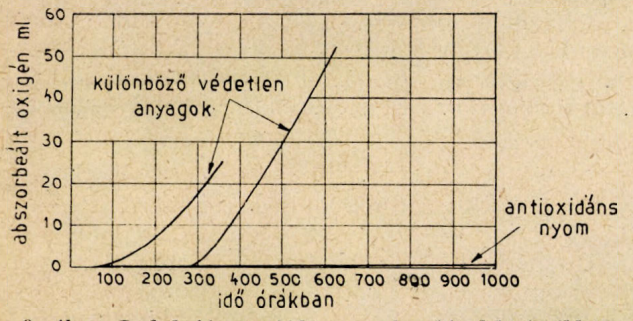
A polietilén atmoszferikus hőmérsékleti viszonyok közötti öregítése

Mivel a polietilént nem magasabb hőmérsékleten, hanem szobahőfokon, illetve atmoszferikus hőmérsékleti viszonyok között használják, öregedését ilyen körülmények mellett is ismernünk kell. A polietilén oxidációja alacsony hőmérsékleten csekély mértékű, ezért a használati élettartamot magasabb hőmérsékletű oxidációs kísérletekből próbálták extrapolálni. Az extrapolálások azonban tévesek lehetnek, a megfelelő hőfokon lefolytatott vizsgálatok a megbízhatók. Számos megfigyelés szükséges 50 C° alatti vizsgálattal, hogy a helyes értéket kapjuk.

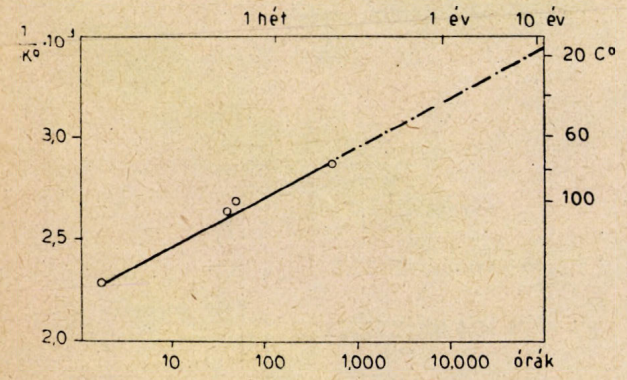
A 9. ábra azt az időt mutatja, amely szükséges ahhoz, hogy nem stabilizált polietilénből 1 mm vastag lemez 100 C°, 78 C°, 65 C° és 50 C° hőmérsékleten levegő hatásának kitéve már mérhető mennyiségű oxigén abszorpciót mutasson; az idő log skálában van az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében [9].

Biggs és *Hawkins* [5] a polietilént tíz éven át szobahőmérsékleten sötétben tartották. Ez idő múlva is a polietilén töréspontja — 76 C° alatt volt. Ez azt mutatja, hogy az oxidáció ilyen körülmények között elhanyagolhatóan csekély. Ha ellenben a vizsgálatot oxigén-közegben, 90 C°-on végezték, a stabilizálatlan mintánál 500 órai, a stabilizált mintánál 5500 órai behatás után a töréspont —40 C° felett volt.

Az antioxidánsok igen hatásosak a polietilén oxigén-abszorpciójának csökkentésére a polietilén szilárd állapotában is. A 10. ábra mutatja 0,025 mm vastag, 1 g súlyú polietilén fóliák oxidációs gör-



9. ábra. Indukciós periódus az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében (1 mm vastag polietilénlemez levegőben vizsgálva) [9]



10. ábra. A polietilén oxidációja 90 C°-on (1 g súlyú 0,025 mm vastag minta) [5]

béit 90 C°-on. A nem védett polietiléneknél az oxidáció 100—300 óra múlva megindult. A csekély mennyiségű antioxidánst tartalmazó mintánál az oxidáció ilyen körülmények között elhanyagolhatóan kismértékű volt.

A koromtartalom védőhatása

A polietilén szabadban, valamint weatherometerben történő öregítése közben a fényokozta oxidációt sugárzó energia indítja el, amit a polimer szerkezetben levő reakcióképes csoportok nyelnek el. Az ultraibolyasugárzás behatolhat a polimer tömegébe, ezért szükséges, hogy kiszűrjük a ráeső fényből azt a hullámhossz-tartományt, amely a polimer lebomlását idézi elő, vagy ami előnyösebbnek látszik, hogy elnyelessük és ártalmatlanná tegyük a káros fénysugarakat.

Az aktívkorom hatékony fényernyő, amely széles frekvenciasávban kiszűri a fényt a polimer külső felületén. Ezenkívül a fény egy részét hőenergiává alakítja át. A korom hátráltatja a hőokozta oxidációt, és minthogy az átalakított energiamennyiség kicsi, az abszorbeált fénynek a hővé való átalakítása nem járul hozzá jelentékeny mértékben a polimer lebontásához.

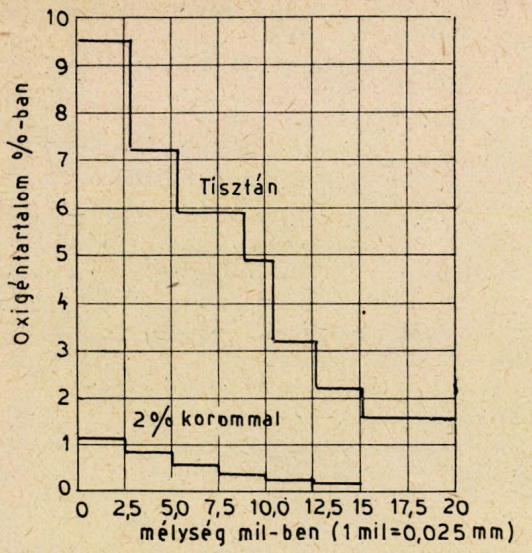
Az aktívkormok fényszűrő hatását *Wallder* és társai [1] mutatták ki. Vizsgálataik szerint weatherometerben öregített polietilén élettartama 50 óráról kb. 600 órára növekedett azáltal, hogy 2% csatornakormot kevertek hozzá. Floridában szabadban való öregítési vizsgálataik szerint a nem tartósított polietilén két éven belül a törékeny állapotig leromlott, koromtartalmú polietilénnél a használati élettartamot 20 évre becsülik.

Biggs [7] adatokat közöl arra vonatkozóan, hogy fénybesugárzásra a polietilén milyen mélységéig hatol az oxidáció. Vizsgálat céljaira kormot nem tartalmazó és 2% kormot tartalmazó mintákat használt. 1000 órán át a mintákat a weatherometer széníve hatásának tette ki. A mintákból 0,064 mm vastagságú rétegeket eltávolított és ezekben az oxigéntartalmat meghatározta. A vizsgálati eredményeket a 11. ábra szemlélteti. Látható, hogy a kormot nem tartalmazó mintában az oxigéntartalom a hatodik levett rétegben, 0,38 mm mélységben is nagyobb, mint a koromtartalmú minta felületi első rétegében. Mind a koromtartalmú, mind a töltetlen mintáknál az oxigéntartalom lépcsőzetesen csökken, de a koromtartalmú mintánál 0,38 mm mélységben oxigéntartalom már alig mutatható ki.

Abból a célból, hogy a szabadban használt polietilénnél a korom töltőanyag alkalmazásával megfelelő védőhatást kapjunk, szükségesek az alábbiak:

a) megfelelő minőségű korom használata,
b) a korom koncentrációja elegendő legyen,
c) a korom jól elosztott állapotban legyen [1, 15].

A 12. ábra különböző koromfajtáknak a polietilén időállóságára gyakorolt hatását mutatja a korom szemcsenagyságának függvényében. A kormot 1% mennyiségben keverték a poli-



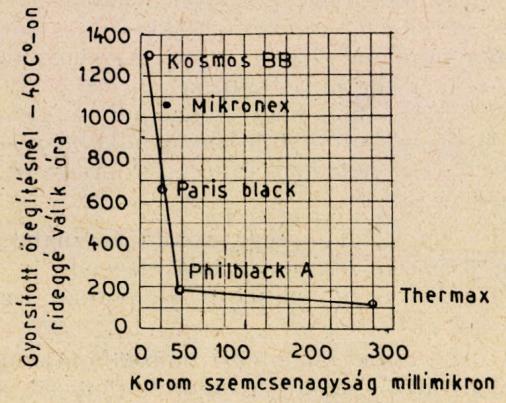
11. ábra. Oxigén-tartalom a polietilén különböző mélységeiben 1000 órai weatherometer hatás után [7]

etilénbe. A kemencetípusú Thermax és Philblack A kisebb védőhatásúak, kevésbé hatásos fényszűrők mint a Kosmos BB vagy Micronex csatornakormok, de ezeknél is a védőhatás növekszik a korom csökkenő szemcsenagyságával. A polietilén védelmére a 25 millimikron szemcsenagyság alatti csatornakormok a legmegfelelőbbek.

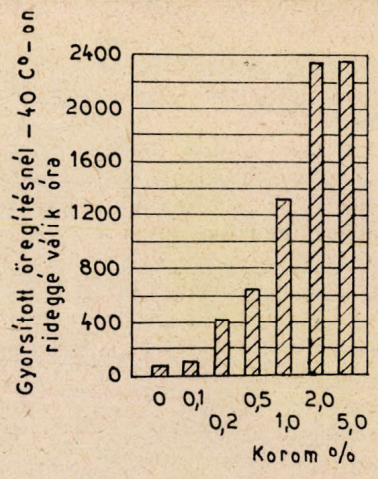
A korom koncentrációjának növelésével a polietilén a gyorsított öregítéssel szemben ellenállóbbá válik [13. ábra]. A korom finom-szemcsenagyságú csatornakorom volt. Mikor a 2% koromtöménységet elérték, további korommennyiség emelésével javulás már nem mutatkozott.

A legkedvezőbb időjárásállóság elérése céljából a kormot a polietilénben jól el kell oszlatni, hogy a koromszemcsék fényszűrőhatásuk szempontjából jól kihasználhatók legyenek. A kis szemcsenagyságú kormok azonban hajlamosak arra, hogy csomókká tömörüljenek. A koromcsomók úgy hatnak, mintha a korom nagyobb szemcsenagyságú lenne, és nem ad kielégítő fényszűrővédelmet.

A korom elosztottsági fokát az anyagból készült kb. 0,02 mm vastag vagy ennél vékonyabb fólián áteső fényben százszoros nagyítás mellett kell vizsgálni. Finomelosztású, 10—25 milli-



12. ábra. A korom szemcsenagyságának hatása a polietilén gyorsított öregítésére [1]

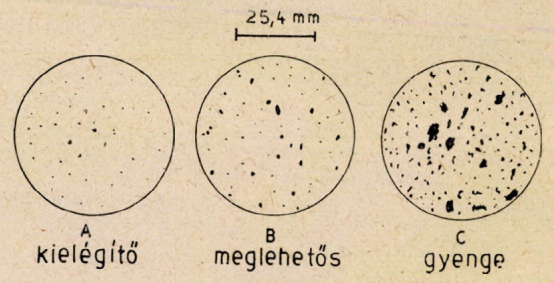


13. ábra. A korom koncentrációjának hatása a polietilén gyorsított öregítésére [1]

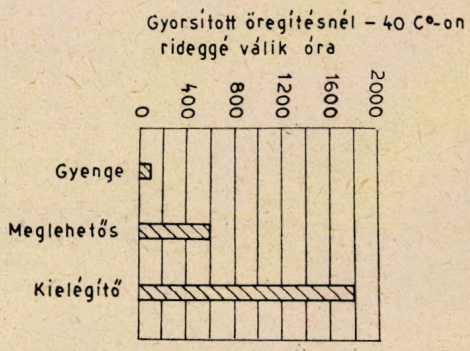
mikron szemcsenagyságú kormoknál mikroszkóp alatt koromszemcsék nem láthatók. Jól elosztott korom esetében egységes barna szín látható. Ha az elosztás gyenge, a barna szín világosabb lesz. Ha az elosztás igen gyenge, kisebb nagyobb mennyiségben csomók láthatók. A 14. ábrán látható a polietilénben kielégítően, meglehetősen és gyengén elosztott koromdiszperzió képe százszoros nagyítás mellett. A használt korom Kosmos BB csatornakorom volt. A 15. ábra mutatja a polietilénben kielégítően, meglehetősen és gyengén elosztott kormoknak a gyorsított öregítésre gyakorolt hatását.

A korom oxigéntartalmának befolyása

Számos szerző [16, 17, 18] azt állítja, hogy az aktívkorom felületén oxigént tartalmazó csoportok vannak. A pigment alapszerkezete egymáshoz kapcsolt gyűrűk rendszerének tekinthető.



14. ábra. A korom eloszlása a polietilénben [1]



15. ábra. A korom eloszlásának hatása a polietilén gyorsított öregítésére [1]

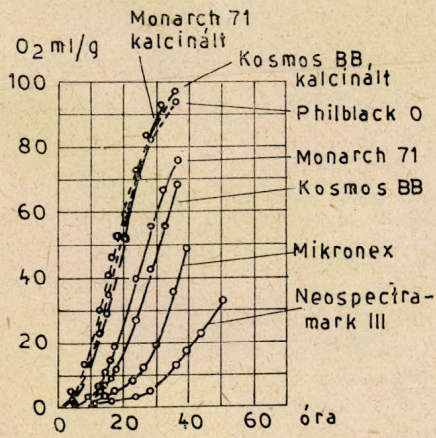
A korom felületén az oxigéntartalmú csoportok különbözők lehetnek, a fenol-típuson kívül karbonil és kinoid csoportok is előfordulhatnak. Éppen ezek a csoportok teszik lehetővé, hogy a legtöbb öregedést gátló az oxidatív láncokat le tudja zárni. Azt mondhatjuk, hogy az aktívkorom a nagymolekulasúlyú fenolhoz vagy kinonhoz hasonló. A koromtartalom a felületén levő reakcióképes csoportok következtében gátolja a polietilén szabad gyökeinek oxidációját.

Egyes koromféleségek a polietilén oxidációval szembeni ellenállóképességét javítják. A 16. ábra különböző kormokból 1%-ot tartalmazó polietiléntípusok 150 C°-on történő oxidációs görbéit mutatja [5]. Az ábrából látható, hogy egyes koromféleségek az oxidációt nagymértékben késleltették, antioxidánsként viselkedtek, indukciós periódussal is rendelkeztek. Más koromfajtáknak a védőhatása csekély volt. Jó védőhatással rendelkeztek a csatornakorom-féleségek, gyengébbek voltak a kemencekorom-fajták.

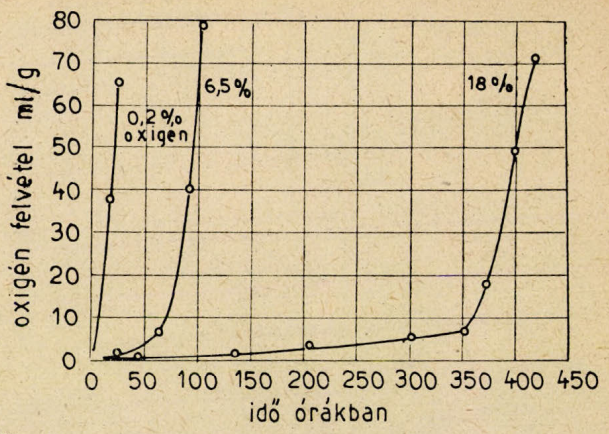
A kemencekormok oxigéntartalma kicsi, a csatornakormoké nagyobb, 3% vagy ennél is több oxigént tartalmaznak. *Hawkins* szerint [10] a hőokozta oxidáció elleni védelem hatásfoka annál nagyobb, minél nagyobb az oxigéntartalmú csoportok száma az aktívkorom felületén. Ha az oxigéntartalmú csoportok zömét pirolizáló eljárással eltávolítjuk, olyan aktívkormot kapunk, amely a hőokozta oxidáció ellen a polietilént már nem védi észlelhető mértékben. Jól látható ez a 16. és 17. ábrákon. A kalcinált kormot tartalmazó polietilénnek az oxidációs vizsgálatnál az indukciós periódusa kisebb volt. Hőhatással szemben az aktívkorom jóval nagyobb antioxidáns hatású, ha az oxigéntartalmú csoportok koncentrációját fokozzuk oly módon, hogy a kormot 500 C°-on vagy ennél magasabb hőmérsékleten levegőben vagy oxigénben hevítjük. Ha az oxigéntartalmat 6,5%-ra emeltük, a védőhatás 80 órára fokozódik. 18% oxigéntartalomnál az oxidáció indukciós periódusa kb. 350 órára tolódik el.

A hőmérséklet hatása

Az aktívkormot tartalmazó polietiléneknél a hőmérséklet hatását az oxidáció sebességére *Hawkins* és társai vizsgálták [10, 20]. A polietilén



16. ábra. Különböző kormokból 1%-ot tartalmazó polietilén-típusok oxidációs görbéi [5]

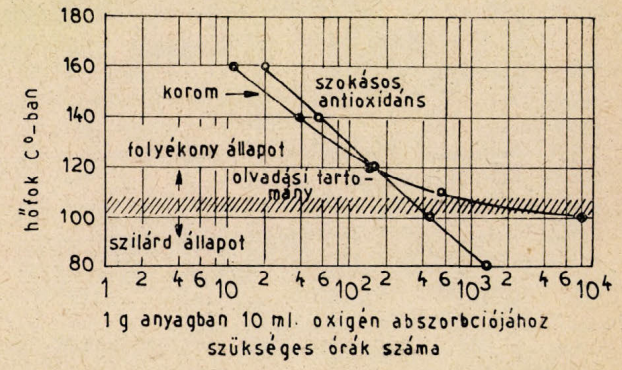


17. ábra. A kötött oxigéntartalom hatása az aktívkorom készségére abból a célból, hogy 110 C°-on a polietilén oxidációját késleltesse [10]

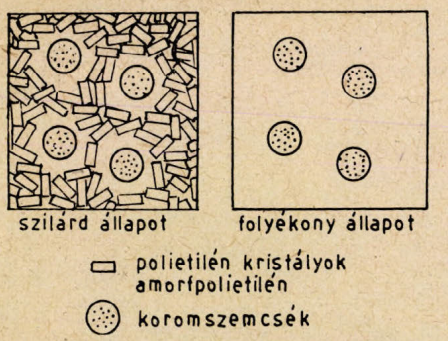
oxidációjánál a hőmérséklet csökkenésével az oxidáció reakciósebessége is csökken. Alacsonyabb hőmérsékleten az oxidációt gátló anyagok hatása növekszik, de ez a hatás különböző antioxidánsoknál változó lehet. Az antioxidáns anyagok molekulárisan diszpergálódnak és a polimer rendezetlen helyein át vándorlásra képesek és esetleg bekerülhetnek a kristályok közötti közbülső helyekre is, ami által az egész szilárd polimer anyagban egyenletesen oszolnak el. Ezzel szemben az aktívkorom részecskék mozdulatlanok.

Ennek a mozdulatlanságnak jelentősége a 18. ábrából tűnik ki [10], amely egy elágazásokat tartalmazó polietilén oxidációjának sebességét ábrázolja. Egyik esetben a polimer aktívkormot, a másik esetben általában használt antioxidánst tartalmazott. Az antioxidáns tartalmú anyagnál lineáris összefüggést lehetett megállapítani, amelynél a sebesség nem változott, mikor a polimer áthalad az olvadás tartományán. Ez látszólag azt mutatja, hogy az antioxidáns elosztása és mozgásképessége azonos a szilárd és megolvadt polietilénben.

Ezzel szemben azt látjuk, hogy az aktívkorommal tartósított polietilénnél az olvadt polimerben az összefüggés lineáris, de az egyenestől eltér, amint az anyag megközelíti az olvadás tartományát. Ezek szerint az aktívkorom sokkal hatásosabban véd az oxidáció ellen a szilárd polietilénben, mint amekkora védelemre lehetne kö-



18. ábra. A hőmérséklet hatása polietilén oxidáció sebességére [10]



19. ábra. Polietilén- és aktívkorom-keverék vázlatos morfológiai ábrázolása [10]

vetkeztetni a polietilén olvadékban mutatkozó viselkedése alapján. Ez könnyen érthető, ha feltesszük, hogy a polimernek csak az amorf részei hajlamosak oxidációra. A szorosan rendeződött kristályos tartományba az oxigén feltehetően nem képes lényegesen behatolni. A 19. ábra vázlata szerint látható, hogy a polimer szilárd állapotában az oxidáció megindulásának helyei és a legközelebbi aktívkorom részecske közötti távolság lényegesen kisebb, mint folyékony állapotban, mikor a polimér teljesen amorf állapotú és az oxigén által megtámadható. A szilárd állapot egyet jelent az aktívkoromtartalom megnövekedésével a polimer amorf (oxidációra képes) tartományában.

Kénnel módosított aktívkorom

Aktívkormot úgy is készítenek, hogy azt 5—10% kénnel közömbös atmoszférában melegítik [10]. Ilyen aktívkormok a polietilénnek kitűnő hőellenállást biztosítanak. A kénnel módosított kormok a polietilén oxidációját lassú, egyenletes sebességűvé módosítják, és így az oxidáció 140 C°-on a gyors autokatalitikus állapotot még 2000 óra után sem éri el. A különféle aktivált kormok 2—3% koncentráció mellett a polietilént legalább oly mértékben védik, mint ami az általában használatos antioxidáns koncentrációkkal elérhető.

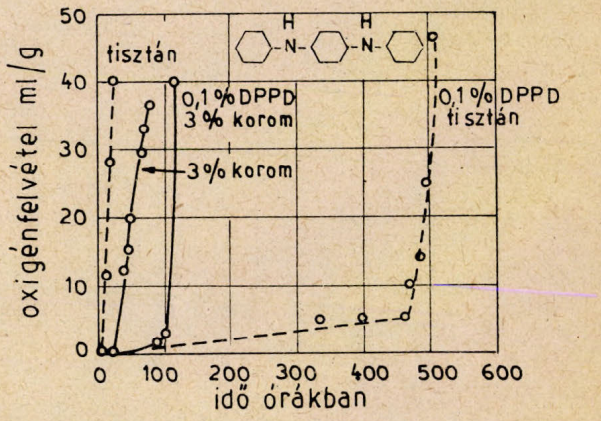
Az antioxidáns és korom együttes hatása

A polietilén oxidatív lebontását mind a fénysugárzás, mind a hőhatás elindíthatja, ezért szabadban való alkalmazásnál fénnyel és hővel szembeni stabilizátorokat kell használni. A korom megakadályozza a polietilén fotooxidációját, de termikus oxidációval szemben csak gyengén hatásos. Erős napsütéses helyen, különösen pedig trópusi viszonyok között, szabadban használva, a koromtartalmú polietilén 55 C°-ig is felmelegedhet. A megfelelő használati élettartam biztosítására a hőstabilizálásra antioxidánsokat kell a korom mellett alkalmazni. Rendkívül fontosak ezért az olyan stabilizátor rendszerek, amelyekben két vagy több oxidáció-gátló anyag van, amelyek hő- és fénystabilizátorokat együttesen tartalmaznak. Ilyen esetekben várható, hogy a tartósító rendszer különböző alkatrészei között kémiai kölcsönhatások létesülhetnek. Olyan esetek lehetségesek, amelyeknél a védelem foka meghaladja az egyéni hatások összegét, vagy legalább is egyenlő ezekkel. Azonban az is lehet, hogy ellentétes irányú lesz a reakció és ennek folyamán megsemmisül vagy csökken az összetétel hatékonysága. Az általában használt stabilizátorok között nagyon sok olyan van, amely aktív korom hozzáadása nélkül hatásos és a polimer tartósítására irányuló képességének nagyrészét elveszti, ha a polimer fényabszorbens pigmentként kormot tartalmaz [10, 12, 19]. Az általában használt antioxidánsok jelentékeny része az aromás aminokhoz és fenolokhoz tartozik. Az aminok, mint pl. a difenil-*p*-feniléndiamin és az alkilezett fenolok, amelyekhez a metilén-bisz-fenolok tartoznak, olyan oxidáció-gátlók, amelyek aktívkorom jelenlétében elvesztik hatásukat. Feltehetően ez az ellentétes hatás onnan ered, hogy egyrészt az antioxidánsokat az aktívkorom felületére adszorbeálja, másrészt ezeknek közvetlen oxidációját katalizálja.

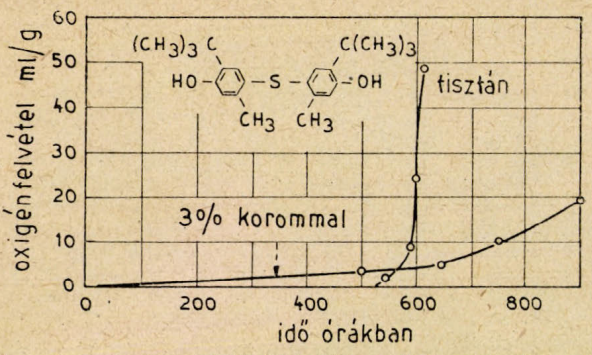
A 20. ábra mutatja a korom hatását N,N'-difenil-*p*-feniléndiamin antioxidáns esetében. 140 C°-on a polietilén oxidációjának megindulására közel 500 órára volt szükség. Antioxidáns nélkül 3% korom hozzáadásával az oxidáció már 40 óra után megindult. Antioxidáns és korom együttes alkalmazása kb. 100 órai védelmet nyújtott [12].

Crompton [14] analitikai módszerrel határozta meg kisnyomású polietilénnél 0,2% N,N'-di-*β*-naftil-*p*-feniléndiamin stabilizátor tartalmú polietilénben az eredeti és az oxidált antioxidáns tartalmat, ha az különböző minőségű és szemcsenagyságú kormot tartalmazott. Azt találta, hogy a kis szemcsenagyságú, savanyú csatornakormok az antioxidáns oxidációját gyorsítják. Nagyobb szemcsenagyságú alkalikus kemencekormok használatával az oxidáció a tiszta polietilénhez hasonló mértékű volt.

Az említett antioxidánsokkal szemben vannak olyan vegyületek, amelyek oxidációt késleltető hatása korom jelenlétében nagyobb, mint a tiszta polimerben [13]. Ezen anyagok közül a tioéter kötést tartalmazó vegyületek a leghatásosabbak. A 21. ábrán látható 4,4'-tio-bisz-(3-metil-6-*terc*-butilfenol) stabilizátort tartalmazó polietilén oxidációs görbéje. Ez a polietilén-keverék a katalizált oxidációs állapotot korom-



20. ábra. 0,1% N,N'-difenil-p-feniléndiamin stabilizátort és 3% kormot tartamazó polietilén-típuson 140 C°-os oxidációs vizsgálat [12]



21. ábra. 0,1% 4,4'-tiobisz-(3-metil-6-terc-butilfenol) stabilizátort és 3% kormot tartalmazó polietilének 140 C°-os oxidációs vizsgálata [10, 13]

mentesen kb. 600 óra alatt éri el, de 3% csatornakormmal a védelem ideje 700 órán át túl terjed és a gyors oxidációs sebességet lassabban éri el. Az antioxidáns és a korom töltőanyag szinergetikus hatású.

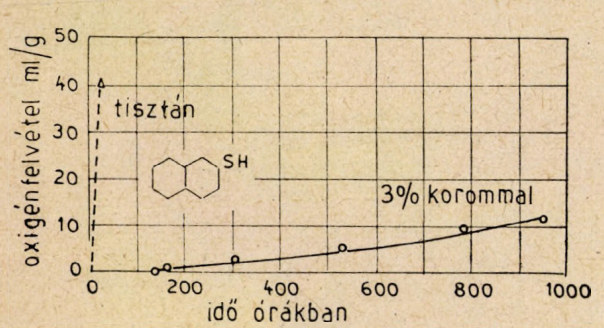
Sok olyan szerves kénvegyület ismeretes, amelyeknél a stabilizátort a szokásos töménységben alkalmazva, az a polietilén oxidációját a gyorsított öregítés körülményei között nem késlelteti, de aktívkorommal együtt használva a polietilén oxidáció sebességét egész kicsire szorítja vissza anélkül, hogy 2000 órai oxidációs igénybevétel után valamilyen autokatalitikus reakciót lehetne kimutatni. Így pl. a 2-naftalintiol 140 C°-on a polietilén oxidációját szinte nem is tudja késleltetni, de kitűnő antioxidáns 3% korom jelenlétében [22. ábra] [13].

Azok a tioéterek és diszulfidok, amelyek nem tartalmaznak amin- vagy fenolcsoportot és így aktív hidrogént sem, antioxidáns aktivitásukat csak korom jelenlétében fejtik ki [13].

Azt a kérdést, hogy milyen hatása van az aktívkoromnak a kénvegyületekkel való kombinációban a szinergetikus rendszer kialakításában, még egyelőre nem tisztázták. Minthogy a pigmentek közül csak az aktívkorom mutat ilyen hatást, nyilvánvalónak látszik, hogy az aktívkoromra jellemző kémiai szerkezet valamilyen megnyilvánulásának kell itt szerepet játszania.

A polietilén szabadban való öregítése

A polietilén használati élettartalmának vizsgálatára szabadban való öregítéseket is végeztünk. Kb. 1 mm vastag mintalemezeket állványokra



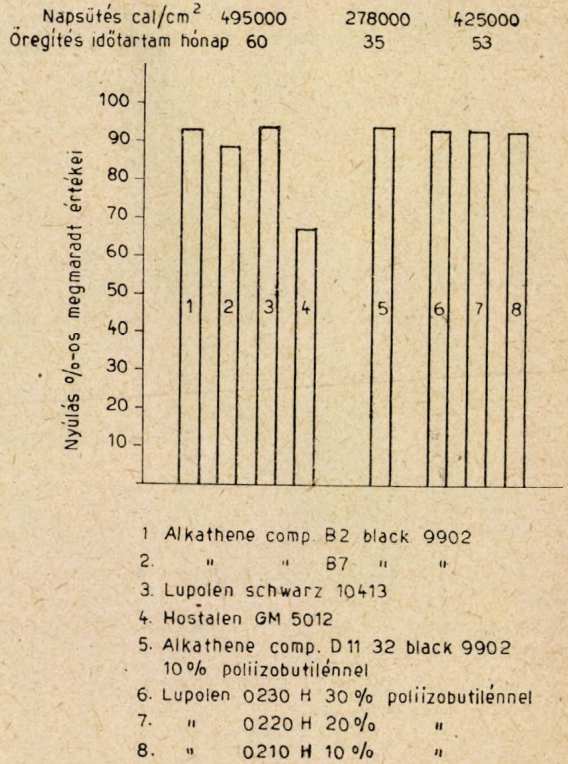
22. ábra. 0,1% 2-naftalintiol stabilizátort és 3% kormot tartalmazó polietilén-típuson 140 C°-os oxidációs vizsgálat [13]

45 fokos szögben helyeztük el. Az állványokat pontosan déli irányba állítottuk.

Mint már említettük, a polietilének öregítettségi állapotának megítélésére legjellemzőbb, ha azt a hőmérsékletet állapítjuk meg, amelynél meghatározott hajlítási-ütési igénybevételnél eltörnek, vagyis ha megállapítjuk azok hidegállóságát. E célra alkalmas berendezés hiányában a minták nyúlását határoztuk meg és azt az eredeti nyúlás értékének százalékában adtuk meg. Ez is jellemző a polietilén minőségének romlására, bár a törésponthoz kevésbé érzékeny.

Különböző külföldi gyártmányú polietilénfajtákból készült lemezeket öt éven át vizsgálva, a kormot nem tartalmazó minták kétévi kitétel után nyúlásukat csaknem teljes egészükben elvesztették, olyannyira, hogy szobahőmérsékleten hajlítva törtek. Az összehasonlító vizsgálatra ezért csak a kormot tartalmazó minták voltak kérdésesek. A 23. ábra mutatja 2% kormot tartalmazó polietilén mintáknál az eredeti nyúlás megmaradt értékeinek százalékát. A nyúlás csupán a kisnyomású Hostalen GM 5012-nél csökkent jelentősebb mértékben.

Vizsgáltuk 2% kormot tartalmazó butilkaucsuk és poliizobutilén tartalmú polietilének öregedését is. Ezen anyagok egyikét a kábelköpeny masszába szokták adagolni, hogy csökkentsék a környezet okozta repedés bekövetkezésének lehetőségét. Mechanikai feszültség alatt álló kábelköpenyeknél polárosanyagok hatására (szappan, különféle kenőzsírok stb.) repedés következhet be. A tapasztalat szerint — a folyási indextől függően — 5—10% butilkaucsuk- vagy



23. ábra. Szabadban öregített 2% kormot tartalmazó polietilének eredeti nyúlásának százalékos megmaradt értékei

poliizobutilén-tartalom a polietilént e káros meghibásodástól megvédi.

Az Alkathene Comp. D 11/32 black 9902 10% butilkaucsukot tartalmaz, ez az angol posta előírása szerinti kábelköpenyanyag. Három Lupolen minta poliizobutilén adalékot tartalmazott. Az öregítési vizsgálatok eredményei szerint a butilkaucsuk- és a poliizobutilén-tartalmú minták is kedvezően viselkedtek.

E vizsgálatok azt mutatják, hogy a koromtartalmú, nagynyomású eljárással készült polietilén minták öt esztendeig az időjárás, illetve a napfény közvetlen hatásának kitéve legfeljebb csak csekély mértékben károsodtak. Feltehetően az irodalmi adatok, amelyek a koromtartalmú polietilén 20 évi szabadban való alkalmazhatóságát adták meg, a mi időjárási viszonyaink között is helyesnek bizonyulnak.

IRODALOM

[1] *Wallder, W. T., Clarke, W. J., De Coste, J. B., Howard, B. J.:* Ind. Eng. Chem. *42* 2320. (1950)
[2] *Pross, A. W., Black, R. M.:* J. Soc. Chem. Ind. *69* 113. (1950)
[3] *Biggs, B. S.:* Bell System Techn. J. *30* 1078. (1951)
[4] *Mylers, C. S.:* Ind. Eng. Chem. *44* 1095. (1952)
[5] *Biggs, B. S., Hawkins, W. L.:* Modern Plastics *31* Sept. 121. (1953)
[6] *Wilson, J. E.:* Ind. Eng. Chem. *47* 2201. (1955)
[7] *Biggs, B. S.:* Bell Lab. Record *34* 1. (1956)
[8] *Raff, R. A., Allison, J. B.:* Polyethylene. Interscience Publishers, Inc., New York (1956)
[9] *Renfrew A.—Phillip Morgan:* Polythene, Interscience Publishers, Inc, New York (1957)
[10] *Hawkins, W. L.:* Rubber and Plastics Weekly *142* 291. (1962)
[11] *Ipolyi, K.:* Magyar Híradástechnika *9* 28. (1958)
[12] *Hawkins, W. L., Hansen, R. H., Matreyek W.* and *Winslow F. H.:* J. of Applied Polymer Science *I.* 37 (1959)
[13] *Hawkins, W. L., Lanza, V. L., Loeffler, B. B., Matreyek, W.,* and *Winslow, F. H.:* J. of Applied Polymer Science *I.* 43 (1959)
[14] *Crompton, T. R.:* J. of Applied Polymer Science *VI.* 558 (1962)
[15] *Achenson, H. A.:* Rubber and Plastics Age *44* 263. (1963)
[16] *Studebaker, M. L.:* Rubber Chem. and Techn.: *30* 1438. (1957)
[17] *Hallum J. V., Drushel, H. V.,* J. Phys. Chem.: *62* 110. (1958)
[18] *Garden, V. A., Weiss, D. E.:* Rev. Pure and Applied Chem. (Australia), *7* 67. (1957)
[19] *Winslow, F. H.:* Bell Laboratories Record *36* 319. (1958)
[20] *Hawkins, W. L., Matreyek W., Winslow, F. H.:* J. Polymer Sci., *41* 1. (1959)

Könyvismertetés

Dr. Szepesy László: **Gázkromatográfia.** (Műszaki Könyvkiadó, 1963. 246. old., 70 ábra. Ára: 19,— Ft.)

Az „Új Technika" sorozatban megjelent mű a gázkromatográfia laboratóriumi és üzemi alkalmazásának elvi és gyakorlati alapjaival foglalkozik. Szerencsésen illeszkedik be a hazai kromatográfiás szakirodalom eddig megjelent kötetei közé, mert a gázkromatográfia gyakorlatát ismerteti az eddigi, főként elméleti jellegű kiadványokkal ellentétben.

A kromatográfia, amely a vegyipar és a kapcsolódó iparágak egyik legfontosabb szétválasztási és vizsgálati módszerévé fejlődött és alkalmazása egyre fokozódik, nálunk még nem került széleskörű felhasználásra. A könyv fő célkitűzése, hogy hazai szakembereinkkel megismertesse a gázkromatográfia alkalmazási lehetőségeit és áttekintést adjon a fejlődés legújabb irányairól.

A mű I. fejezete általános ismertetést ad a gázkromatográfiás módszerekről és csoportosítja azokat. Röviden megadja a gázkromatográfiában használatos legfontosabb kifejezéseket és definíciókat, majd kapcsolási séma alapján megmagyarázza a gázkromatográfiás készülék működési elvét.

A II. fejezet a gázkromatográfia elméletébe nyújt betekintést. A szerző kerüli a levezetéseket, az elméleti vonatkozásokkal kizárólag a későbbiek megértését kívánja alátámasztani.

A III. fejezet igen részletesen ismerteti a gázkromatográfot és vizsgálja a szétválasztást befolyásoló tényezőket. Ez a fejezet, amely a könyv terjedelmének csaknem a felét képezi, igen sok, hasznos útmutatást nyújt a gázkromatográfiás elemzések során felmerülő gyakorlati problémák megoldásához mind a készülékek, mind pedig az optimális munkakörülmények megválasztása szempontjából. Tárgyalja a vívőgázrendszer tartozékait, a vívőgáz befolyását a szétválasztásra, foglalkozik a mintabeméréssel és a különböző beméréndszerekkel, valamint a mintabemérésnek az elválasztásra gyakorolt hatásával. Ezután részletesen ismerteti a szétválasztó kolonnák különféle típusait és a gáz-szilárd, ill. gáz-folyadék kromatográfia tölteteit, majd a detektorokkal, a kiegészítő berendezésekkel és tartozékokkal ismerteti meg az olvasót.

A IV. fejezet a kromatogramok mennyiségi és minőségi kiértékeléséhez nyújt hasznos segítséget, míg az V. fejezet a különböző készülék-kapcsolási megoldásokat ismerteti és áttekintést ad a különleges alkalmazási területekről.

A VI. fejezet táblázatos formában összefoglalja a gázkromatográfia analitikai alkalmazási területeit, a Magyarországon hozzáférhető irodalmi hivatkozások alapján.

Végül, a folyamatos üzemellenőrzésre, valamint szabályozásra alkalmas automatikus gázkromatográfokat tárgyalja a szerző és függelékként mintegy 110 külföldi gázkromatográfiás készülék jellemző adatait foglalja össze táblázatos formában.

A nagyszámú (közel 1000) irodalmi hivatkozás segítséget ad a gázkromatográfia részletesebb tanulmányozásához.

Kindl Ervin

A polipropilén-szál stabilizálásának problémáiról

ÓDOR GÉZA*, ÓDOR GÉZÁNÉ**

A polipropilén-szál megjelenése a textiliparban újabb nehézségek elé állította a szakembereket. Az egyébként kitűnő tulajdonságokkal rendelkező olcsó szintetikus szál hiányosságai csak a használat során mutatkoztak meg igazán. Ma már megállapítható, hogy a szálnak a vártnál lassúbb ütemű elterjedését részben a szinezési nehézségek és a stabilizálási problémák okozzák. Annak ellenére, hogy a szakirodalomban számtalan megoldást ajánlanak a fenti hiányosságok kiküszöbölésére, a problémák még ma sem tekinthetők megoldottaknak. Jelen beszámolónkban a polipropilén-szál stabilizálásával kívánunk foglalkozni, figyelembe véve az eddigi irodalmi adatokat, valamint kísérleteink eredményeit. Megjegyezzük, hogy a stabilitáson a polimer időjárással, továbbá oxidatív (hő, fény stb.) hatásokkal szembeni ellenállóképességet értjük.

Ismeretes, hogy a poliolefineknél a tercier CH-kötések 19-szer gyorsabban oxidálódnak mint a szekunderek és ezek viszont négyszer gyorsabban, mint a primer CH-kötések [1]. Ezt támasztják alá a gyakorlati eredmények is, amelyek azt bizonyítják, hogy a poliolefinek stabilitására a következő sorrend állapítható meg :

nagynyomású polietilén > kisnyomású polietilén > polipropilén.

A nagy- és kisnyomású polietilén között fennálló stabilitás-különbséget a molekulasúly és elágazódásbeli különbségekkel, valamint a kisnyomású polietilénben visszamaradt katalizátormaradékok hatásával magyarázzák [2].

A poliolefinek auto- és termooxidációs reakciójának mechanizmusa ismert az irodalomban [3] Fény hatására meggyorsul az oxidációs reakció, ami az alábbi mechanizmussal magyarázható :

$$RH + h\nu \longrightarrow R^{\circ} + H$$

A poliolefinek legnagyobb károsodása a fény, hő és oxigén együttes hatása esetén figyelhető meg.

Fentiekből is következik, hogy a poliolefinek feldolgozása, valamint a késztermékekkel szemben támasztott követelmények antioxidánsok és fényabszorbensek használatát teszik szükségessé. A poliolefinek közül különösen fontos a polipropilén műanyagok és szálak megfelelő stabilizálása éppen az előzőkben ismertetett okok miatt.

Ma már nemcsak az irodalomban, hanem a kereskedelemben is számos poliolefin stabilizátorral találkozunk. Az eddig jól bevált stabilizátorokat kémiai összetételük szerint az alábbi főbb csoportokra lehet felosztani : alkilfenol-származékok, aromás aminok, tiovegyületek, szerves fém-vegyületek, benzofenon származékok, foszforvegyületek stb.

* Nehézipari Minisztérium
** Műanyagipari Kutató Intézet

Az egyes stabilizátorokat hatásuk szerint az alábbi megoszlásban sorolhatjuk : lánczárók, peroxidbontók, fémszennyeződések dezaktiválói, fényabszorbensek.

Mivel a legmegfelelőbb stabilizátor kiválasztásánál nagyon sok tényezőt kell figyelembe venni, az ilyen irányú kutatómunkák alapos ismereteket igényelnek a műanyagfeldolgozás területén.

A polipropilén-szál esetén is figyelembe kell venni mindazokat a tényezőket, amelyekkel mind a szálképzésnél, mind a kész szál alkalmazásánál számolni kell. Így a gyakorlatban leginkább elterjedt ömledékből történő polipropilén szálképzés jóminőségű hőstabilizátorokat igényel. Stabilizálatlan granulátból történő szálképzésnél fellépő kátrányosodás és buborékképződés gyakorlatilag lehetetlenné teszi a gyártást.

A kész szálnak a hőstabilizátoron kívül fénystabilizátorokat is kell tartalmaznia a szál elégtelen időjárás-ellenállósága miatt.

Fentiekből következően, (valamint egyéb okok miatt is) a polipropilén-szálgyártásnál használt stabilizátornak kielégítő antioxidáns hatást kell kifejtenie, mind a magas hőmérséklettel, mind az ultraibolya sugarakkal szemben. További követelmény, hogy ne szinezze meg a szálat és ne vándoroljon ki a szálból, könnyen bevihető legyen a gyártás folyamán, ne fejtsen ki toxikus hatást és ne rontsa a szál mechanikai tulajdonságait. Nem lényegtelen szálgyártás esetén az sem, hogy a használt stabilizátor milyen mértékben oldódik a ruhatisztításhoz általában használt szerves oldószerekben.

Ennyi követelménynek megfelelő stabilizátor természetesen ma még nincsen, de a bejelentett szabadalmak arról tanúskodnak, hogy ilyen irányban folynak kutatások. Jelenleg az iparban leginkább a többkomponensű keverék-stabilizátorokat alkalmazzák [4].

Kutatásainknak az volt a célja, hogy módszert találjunk a polipropilén hőstabilizátorok vizsgálatára, továbbá összehasonlítsuk a hazailag gyártott antioxidánsokat ismert nyugati márkákkal. Ezenkívül megvizsgáltuk az egyes antioxidánsok viselkedését, szálképzésnél és a szálak szerves oldószerekben történő utánkezelése esetén. A hazailag előállított és a kereskedelemben beszerezhető polipropilén-szálak időjárás-ellenállóságát vizsgálva mértük a szálak szakítószilárdságának csökkenését az idő függvényében.

A polipropilén-szálak és granulátumok hőstabilitása

Indukciós periódus mérése

Mint ismeretes, a poliolefinek oxidációjának indukciós periódusa — tehát az oxigénfelvétel megindulása magasabb hőfokon — időben jól

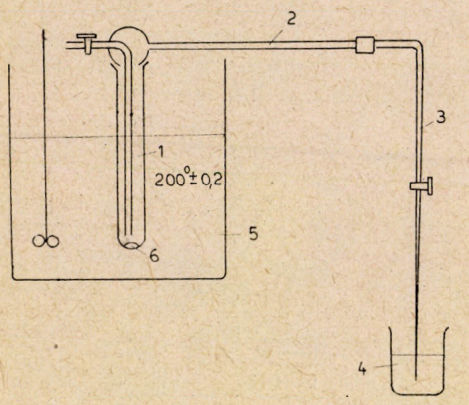
mérhető. Azonos körülmények között mérve az időt, az eredmény megismételhető, és jellemző az anyag hőstabilitására. Egyes anyagok indukciós periódusa a hőfoktól függően néhány perctől több napig, vagy hétig terjedhet. Ismert olyan eljárás, amelynél a poliolefinek indukciós periódusának mérését alacsonyabb (120—140 C°) hőfokon végzik [5]. Ez a módszer közelebbi adatot nyújt az anyag egyes területén történő felhasználhatóságának eldöntésére, ugyanakkor a mérés nagyon sok időt vesz igénybe. Újabban a méréseket, különösen a sorozatméréseket magasabb 180—220 C°-on hajtják végre.

Kísérleteink során az anyagok indukciós periódusát az irodalomban ismert [6], illetve általunk némileg módosított 1. ábra szerinti egyszerű készülékben mértük. A méréseknél 0,3 g vizsgálandó anyagot az *1.* próbacsőbe helyeztünk, amit a *2.* csiszolatos dugó segítségével lezárunk. Ezután az *1—3* rendszert oxigénnel átfuvattuk, majd lezártuk mind a bevezető-, mind a kivezető-cső csapját. Az így oxigénnel töltött készüléket előre pontosan beállított hőmérsékletű termosztátba tettük, úgy, hogy a *3.* cső kapilláris végződése a *4.* edény színes folyadékjába ért. A túlnyomás megakadályozása miatt a *3.* cső csapját megnyitottuk és ezzel párhuzamosan megindítottuk a stopper órát. Az oxigénfelvétel megindulásával a kapilláris csőben ugrásszerűen kezd emelkedni a színes folyadék szintje.

Indukciós periódusnak vettük azt az időt, ami a készüléknek a termosztátba való helyezése és a színes folyadék szintjének emelkedése között telik el.

A mérési hőfok befolyása az indukciós periódusra

Mivel az irodalomban több mérési hőfokkal is találkoztunk, először azt kívántuk megállapítani, hogy melyik az a hőmérséklet, amely a stabilizátorra jellemző, jól megismételhető és gyors mérési időt biztosít. Ebből a célból mértük különböző polipropilén anyagok indukciós periódusát 180, 200 és 220 C°-on. Mint az 1. táblázat is mutatja, fenti követelményeknek a 200 C° felelt



1. ábra. Indukciós periódus meghatározására alkalmas készülék

1. 8 ml űrtartalmú csiszolatos próbacső. 2. Csiszolatos üvegdugó egy be- és egy kivezető csővel. 3. Kapillárisban végződő csappal ellátott üvegcső. 4. Színes folyadékot tartalmazó mérőedény. 5. ±0,5 C° hőmérsékletingadozást biztosító termosztát. 6,1 — 0,3 g vizsgálandó minta

1. táblázat

Különböző polipropilén-szálak indukciós periódusa a hőmérséklet függvényében

Megnevezés	Indukciós periódus		
	180 C°-on	200 C°-on	220 C°-on
1. Moplen AS/50-ből készített szál	41 perc	22 perc	6 perc
2. Ulstron-szál	28 perc	15 perc	5 perc
3. Meraklon-szál	44 perc	35 perc	7 perc
4. Moplen piros granulátból készített szál	45 perc	29 perc	7 perc
5. 10% metilmatakrilát-tal ojtott szál	24 perc	16 perc	5 perc
6. Moplen sötétkék granulátból készült szál	53 perc	32 perc	7 perc

meg legjobban. Ennél magasabb hőmérsékleten nagyon lerövidült az indukciós periódus, ami pontatlan eredményeket ad. Alacsonyabb hőfokon viszont a mérési idő jóval hosszabb, ami a szériaméréseknél nem előnyös.

A mérési módszer kidolgozása, valamint a kellő gyakorlat megszerzése után azt vizsgáltuk, hogy milyen hatása van az egyes hazai antioxidánsoknak, összehasonlítva külföldi stabilizátorokkal.

Különböző stabilizátorok befolyása az indukciós periódusra

A vizsgálathoz 89%-os izotaktikus részt, 0,9% hamut tartalmazó 1,2 határ-viszkozitású stabilizálatlan polipropilént használtunk. Antioxidásként kipróbáltuk a hazailag gyártott fenil-bétanaftilamin, aldol-alfanaftilamin és Santoflex AW stabilizátorokat. Összehasonlításképpen vizsgáltunk néhány külföldi eredetű, a 2. táblázatban megadott stabilizátort.

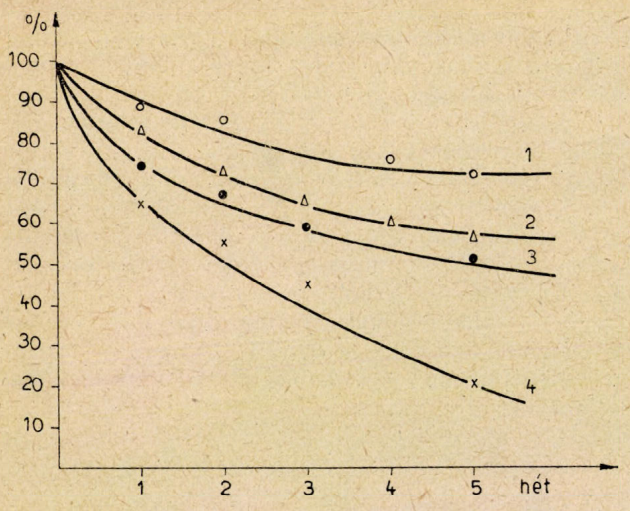
2. táblázat

Különböző hőstabilizátorok hatása a polipropilén indukciós periódusára

Megnevezés	Indukciós periódus	
	200 C°-on	180 C°-on
1. Stabilizálatlan polipropilén	5 perc	8 perc
2. 0,5% aldol-alfanaftil-amin-stabilizátor adagolása esetén	14 perc	25 perc
3. 0,5% Santoflex AW stabilizátor adagolása esetén	10 perc	25 perc
4. 0,5% fenil-beta-naftilamin-stabilizátor adagolása esetén	42 perc	250 perc
5. 0,5% Nonox CI* stabilizátor adagolása esetén	45 perc	—
6. 0,5% Moplen AS/50 stabilizátorával stabilizált	18 perc	42 perc
7. 0,5% 3—3' tiodipropionát adagolása esetén	10 perc	—

* NN' dibeta naftil-parafinéldiamin.

A stabilizátorokat könnyen illó szerves oldószerben oldva adagoltunk a polipropilén porhoz. A kapott masszát jól elkevertük, 80 C°-on szárítottuk, majd az így kapott stabilizált port homogenizálás céljából jól szétdörzsöltük.



2. ábra. Különböző szintetikus szálak szakítószilárdságának százalékos csökkenése az idő függvényében

1. Poliészter szál 2. Danulon (poliamid szál) 3. Meraklon (olasz polipropilén szál) 4. Kísérletileg előállított polipropilén szál

Mint ahogyan a 2. táblázatból is kitűnik, a külföldi márkákat és a stabilizált polipropilén anyagokat figyelembe véve, nagyon jó eredmény biztosítható a hazailag gyártott fenil-beta-naftilamin alkalmazása esetén. Kísérleteink további szakaszában éppen ezért részletesebben kívánunk fenti stabilizátorral, illetve annak fényadszorberekkel adott keverékeivel foglalkozni. Mindenekelőtt azt kívánjuk tisztázni, hogy a fenil-beta-naftilamin hőstabilizátor hogyan viselkedik majd a kész szálban ultraibolya sugarakkal szemben. Nagy előnye a fenil-beta-naftilamin stabilizátornak, hogy 0,5% adagolás esetén is, csak alig láthatóan színezi az anyagot.

Különböző stabilizátorok viselkedése magas hőmérsékleten

A következő kérdéscsoportban azt kívántuk tisztázni, hogy a polipropilén granulátumban levő antioxidánsok milyen mértékben veszítenek hatásukból. A kísérletek végrehajtását azért tartottuk fontosnak, mert ezzel esetleg előre meg lehet állapítani a szálképzésnél várható változásokat. Ellenőrízhető továbbá, hogy milyen eredetű stabilizátort kell biztosítani adott polipropilén granulátum esetén ahhoz, hogy a fonórózsából eltávozó szál stabilitása a kívánt szintre beállítható legyen. Bár ezen általunk végzett előzetes mérések csak tájékoztató jellegűek, mégis megmutatják, hogy a

3. táblázat

Polipropilén stabilizátorok hatásának csökkenése a szálképzés ideje alatt

(Indukciós periódus 200 C°-on)

Megnevezés	Granulát	Szál
Moplen AS/50	34 perc	22 perc
Moplen (piros)	29 perc	16 perc
Moplen AN/AD (fekete)	90 perc	65 perc
Moplen (v. zöld)	65 perc	26 perc
Moplen (drapp)	14 perc	8 perc
Shell polipropilén	12 perc	8 perc

szálképzésnél mindenképpen számolnunk kell egy bizonyos stabilitáscsökkenéssel. Olasz eredetű polipropilén granulátumokat 240 C°-on extrudálva, (kb. 20 perces átfutási idővel) az anyagok indukciós periódusa a 3. táblázatban feltüntetettek szerint csökken.

Extrahált és extrahálatlan polipropilén-szálak indukciós periódusa

Az irodalomban ismert adatok szerint a poliolefin stabilizátorok általában jól oldódnak szerves oldószerekben. Ezt a megállapítást kívántuk ellenőrizni néhány ismert külföldi és az általunk előállított szál esetében. A 4. táblázat-

4. táblázat

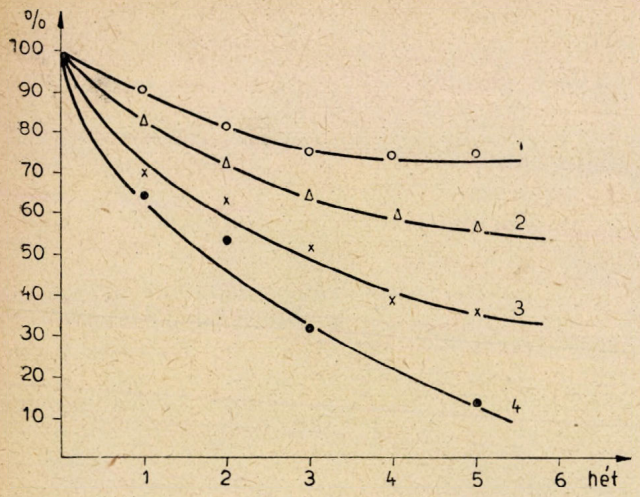
Extrahált és extrahálatlan szálak indukciós periódusa 200 C°-on

Megnevezés	Extra-hálatlan	Extra-hált
Moplen AS/50-ből készült szál ...	22 perc	8 perc
Moplen (piros)-ból készült szál...	20 perc	6 perc
Ulstron (angol polipropilén-szál) .	15 perc	8 perc
Meraklon (olasz szál) drapp	37 perc	10 perc
Meraklon (olasz szál) barna	44 perc	8 perc
Meraklon (olasz szál) fekete	70 perc	—
10% metilmetakriláttal ojtott polipropilén-szál	10 perc	15 perc

ban feltüntetett mintákat Soxhlet-készülékben extraháltuk benzol-alkoholos elegyben. Mértük a szálak indukciós periódusát extrahálás előtt és ezután. Mint a táblázati adatokból kitűnik, a vizsgált szálak valamennyijének hőstabilizátora adott oldószer keverékkel kioldható. Ezek az eredmények főleg azoknál a kísérleteknél használhatók fel, ahol a szál oxidációival szembeni ellenállóságát kívánják megállapítani, pl. ojtás esetén. A kísérleti eredmények azt is megmutatták, hogy a kereskedelemben levő polipropilén-szálak stabilizátorai még nem felelnek meg a bevezetőben ismertetett összes követelményeknek. Megállapítottuk, hogy a stabilizátorok nemcsak benzol-alkoholos elegyben, hanem a tri-ben és tetrán-ban is kitűnően oldódnak. Ezekről a problémákról egyébként részletesebben az időjárás-ellenállósági vizsgálatoknál lesz szó.

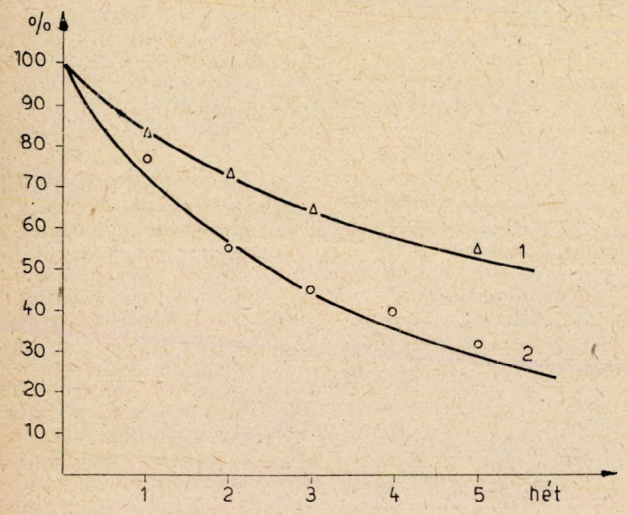
Különböző polipropilén-szálak fénystabilitása. A szálak időjárás-ellenállósága

Az irodalomban talált adatok mind arról tanúskodnak, hogy a polipropilén szálasanyagok időjárásellenállósága nem kielégítő. Olasz kutatók a polipropilén egyszálas anyagok időjárásellenállóságát vizsgálva megállapították, hogy a szabadba helyezett szálak szakítószilárdsága egy hónap alatt ca 50%-kal csökken. Lényeges javulást állapítottak meg korommal feketére szinezett polipropilén szálak esetén, amikoris a szakítószilárdság ugyanezen idő alatt alig változott [7]. *Müller J.* cikke nyomán nagy vita keletkezett a szakirodalomban, aki nem nagy jövőt jósolt a szálnak elégtelen időjárás-ellenállósága miatt. Szerinte a polipropilén szálak a szabadban pár



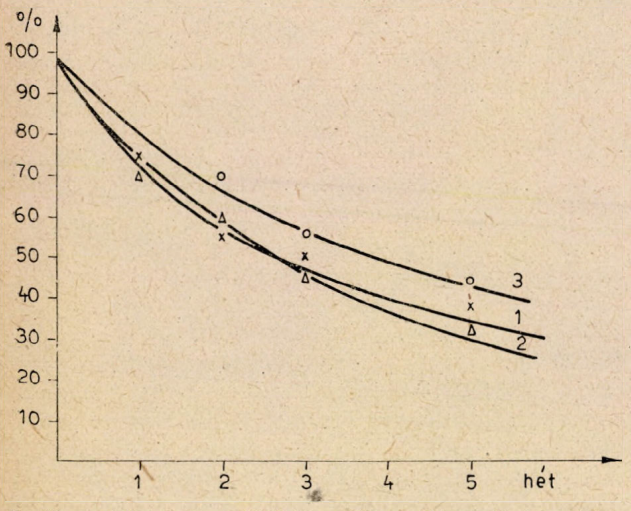
3. ábra. Különböző polipropilén-szálak szakítószilárdságának százalékos csökkenése az idő függvényében

1. Meraklon (fekete) 2. Meraklon (drapp) 3. Moplen AS 50-ből hazailag előállított szál 4. Moplen drapp granulátumból házilag előállított szál



4. ábra. Triklóretilénnel tisztított polipropilén-szál szakítószilárdságának csökkenése

1. Eredeti Meraklon-szál 2. Tisztított Meraklon-szál



5. ábra. Ojtással modifikált polipropilén-szálak szakítószilárdságának százalékos csökkenése az idő függvényében

1. Eredeti polipropilén-szál 2. Metilmetakriláttal ojtott szál 3. Vinilpiridinnel ojtott szál

hónap múlva teljesen szétporladnak [8]. Egyébként az irodalomban található számtalan szabadalom a polipropilén-szálak stabilizálására mind a probléma létezését bizonyítja.

Vizsgálataink során igyekeztünk néhány olyan kérdésre választ kapni, amelyek az eddigi irodalmi adatokból nem voltak egyértelműen láthatók.

Tisztázni igyekeztünk olyan kérdéseket, hogy az új polipropilén-szál időjárás-ellenállósága menynyivel rosszabb, mint az egyéb szintetikus szálaké, hogyan változik a polipropilén-szálak stabilitása szerves oldószerekkel történő tisztítás esetén, milyen a hazailag előállított, valamint ojtott szálak [9.] stabilitása a kereskedelmi minőségű szálakhoz viszonyítva.

Vizsgálati módszer, valamint a vizsgálati eredmények kiértékelése

A különböző szintetikus és polipropilén-szálak időjárás-ellenállóságát a szál szakítószilárdsága csökkenésén keresztül vizsgáltuk.

A Műanyagipari Kutató Intézet vizsgálati állomásán 45°-os szögben déli irányban szabadba helyeztük a nagyjából azonos titerű szintetikus szálakat. Itt kívánjuk megjegyezni, hogy összehasonlítható vizsgálatok esetén figyelembe kell venni a szálak finomságát is [7]. A mi vizsgálatainknál a szálak finomsága 6—12 den között változott. Mivel a szálak fénystabilitását erősen befolyásolja a szál színe, a vizsgált anyagokat úgy igyekeztünk megváltoztatni, hogy az ebből eredő hibalehetőségeket a minimumra csökkentsük. Így pl. a különböző szintetikus szálak összehasonlításánál natur színű szálakat vizsgáltunk.

Az azonos körülmények között vizsgált anyagokból március és június között hetenként vettünk próbákat és tíz-tíz szakítószilárdsági méréssel megállapítottuk a szál szakítószilárdságának csökkenését.

A 2. ábrából kitűnik, hogy a poliészter-, poliamid- és polipropilén-szálak szakítószilárdsága közül a polipropilén-szálé csökken a legnagyobb mértékben.

Ugyancsak ezen az ábrán látható, hogy a Meraklon olasz polipropilén-szál — amely kb. 0,5% ismeretlen stabilizátort tartalmaz — időjárás-ellenállósága nem sokkal rosszabb, mint a poliamid-szálé. A hazailag polipropilén fröccsanyagból előállított szál stabilitása a legrosszabb, ami azt jelenti, hogy mintegy 4—5 hét múlva a szál teljesen szétporlad.

A 3. ábrából kitűnik, hogy a különböző polipropilén szálak szakítószilárdságának csökkenése idővel — attól függően, hogy milyen stabilizátort tartalmaznak — erősen változik. A legjobb eredményt — mint látható — a fekete Meraklon szál adta.

A 4. ábra eredménye alátámasztja az indukciós periódus mérésnél levont következtetést, tehát azt, hogy a Meraklon-szál a tisztítás alkalmával elveszíti a szálban levő stabilizátorokat. Az extrahált, illetve tisztított Meraklon-szál időjárás-ellenállósága nagyságrendileg azonos a stabilizálatlan száléval.

Az 5. ábra különböző ojtott szálak stabilitását mutatja az eredeti szálhoz viszonyítva. (A vinilpiridinnel ojtott szál esetén 4%-os a metilmetakriláttal ojtotténál 11%-os volt a súlynövekedés az ojtásnál). [9]

Megjegyezzük, hogy amíg az eredeti szál 0,5% stabilizátort tartalmaz, az ojtás folyamán a stabilizátorok teljes mértékben kioldódtak, így a látható időjárás-ellenállóság-javulást az ojtás idézte elő.

IRODALOM

[1] *Dulog—Radlmann—Kern, W.:* Makromol Chem. *60,* (1963).

[2] *Garcia—Borras, T.: Cavenden J. V.:* J. Pol. Sci *24,* 105. 138 (1957).

[3] *Maltosa P.:* Mat. Plast. *24.* 1081. (1958).

[4] *Norman—Neureiter D. E.:* Ind. Eng. Chem. *1/4.* 236. (1962).
A. P. 2957 849 25/10 (1960). Chem. Zentr. *134.* (1963).

[5] *Hawkins—Matreyek—Winslow, F. H.:* J. Appl. Pol. Sci *5,* 15 (1961).

[6] *Шляников—Миллер, П.:* Высокомол. Соед. *2,* 1409 (1960).
Шляников—Миллер, Высокомол. Соед. *8,* 1228. (1962).

[7] *Coen—Conti. W.:* Materie Plastiche. *26.* 723 (1960).

[8] *Müller J.:* Textil Praxis 16/9 875. 1961.

[9] *Ódor G.-né, Geleji F.:* Magyar Kémikusok Lapja *17,* 221 (1962).

[10] *Ódor G.-né, Geleji F.:* Chemiefaser-Symposium Berlin, Akademie-Vertag, (1962) 427 old.

Metanizálás atomenergia segítségével

Bár a szakemberek egyöntetű véleménye szerint a világon fellelhető földgázkészletek még évtizedekig rendelkezésre fognak állni, kétségtelennek, látszik, hogy előbb fognak kimerülni, mint a szénkészletek. Amellett a földgázfogyasztás minden becslést meghazudtolóan meredek emelkedést mutat, amit az utóbbi 10—15 évben a kalorikus fogyasztás mellett mind jelentékenyebb petrolkémiai felhasználás csak növel és a jövőben még inkább növelni fog. Harmadsorban éppen a petrolkémia veti fel mind sürgetőbben a földgázkészletekkel nem rendelkező országok részére is a fosszilis tüzelőanyagokból történő szénhidrogének gazdaságos előállításának szükségességét.

Különösen az Egyesült Államokban indult meg a kutatás földgázhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkező gáz mesterséges előállítására. Ennek eredményeképpen alakult ki a szintézisgázt metanizáló eljárás. Az eljárás szerint az előzőleg megfelelően aprított szenet, olajos palát vízgőz és oxigén jelenlétében elgázosítják. Az erősen endoterm reakcióval előállítható $CO + H_2$ tartalmú szintézisgázt először a szénmonoxidnak vas-katalizátoron vízgőzzel történő részleges konverziójával a kívánt H_2 : CO arányra állítják be, majd a megfelelő összetételű szintézisgázt nikkel-katalizátor segítségével az alábbi reakcióegyenlet szerint átalakítják :

$$2\,CO + 2H_2 \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

A széndioxid kimosása után az eljárással mű-földgáz állítható elő.

Az így előállított metán azonban igen drága. Ennek oka egyrészt az, hogy az elgázosításhoz tiszta oxigén szükséges, amihez egyrészt nagy beruházási költséggel nagy teljesítményű oxigéngyárat kell létesíteni, másrészt az endoterm szintézisgáz-gyártás hőszükségletét a szén egy részének elégetésével kell fedezni. Az ennek eredményeként keletkező széndioxid eltávolítása a gázelegyből külön költséget jelent.

Ezeket a költségnövelő hátrányokat akarják az atomenergia alkalmazásával kiküszöbölni. Az elképzelés szerint az elgázosítás hőszükségletét nagyhőfokú atomreaktorral kívánják fedezni. Az atomreaktor által termelt hővel kivülről, indirekt módon fűtenék a szén-gőz keveréket tartalmazó reaktort, mely esetben oxigénüzemre nincs szükség, a szén karbon tartalma teljes egészében szénmonoxiddá alakulhat, a szintézis gázban nincs égéstermék és így csökken a gáztisztítás költsége.

Nehézséget okoz, hogy ehhez a technológiához az atomreaktorral 1200—1400 C°-ot kell elérni az elgázosítás lefolytatásához. Az eddig épített atomreaktorok különböző szerkezeti anyagproblémák miatt csak 260—430 C°-on dolgoznak. Most épül az első kísérleti atomreaktor, melynél a cirkulációban tartott hőátadó, illetve elvezető hélium-gáz 800 C° feletti hőmérsékletű. E reaktor fűtő elemei, 1500—1700 C°-ot is el fognak érni és így lehetővé válik a hélium felmelegítése 1400 C° körüli hőfokra. Még ebben az esetben is azonban nagy problémát jelent a hőcserélő-elgázosító reaktor szerkesztése, valamint olyan szerkezeti anyag kikisérletezése, mely e hőfokon a szénszemcsék eróziójának, a nedves széndioxid korróziójának és a termikus igénybevételnek megfelelően ellenáll.

Az eljárás szerint tehát az atomreaktorban 1700 C° hőmérsékletre melegített hélium fűti kivülről a szén-elgázosító reaktort. A reaktorban uralkodó 1400 C° elegendő ahhoz, hogy a szén és vízgőz szintézisgázzá alakuljon :

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

A hélium ezután előmelegíti a szén és vízgőz keveréket, majd meleg-értékesítő kazánon halad át, ahol az elgázosításhoz szükséges gőz fejlesztése történik. Ezután kb. 400 C°-on visszakerül az atomreaktorba.

Az eljáráshoz nincs szükség oxigéngyárra, olcsóbb a gáztisztítás, és a szénminőségtől függően kisebb mértékű a CO konverzió (vagy felesleges).

A kutatók remélik, hogy 10 éven belül sor kerülhet kísérleti üzem létesítésére.

Gas und Wasserfach. *103 1279,* (1962) *P. J.*

A lágyítógyártás világhelyzete és várható alakulása

HEGEDÜS TIBOR*, NÉMETH ANDRÁS*, SZÉKELY ATTILA*

A lágyítók a műanyagfeldolgozás ma már nélkülözhetetlen alapanyagai, alkalmazásukkal a késztermékek kívánt tulajdonságait lehet biztosítani. Világviszonylatban a követelmények sokféleségének megfelelően több lágyítótípus alakult ki; ezeket foglalja össze az 1. táblázat.

1. táblázat

A lágyítók főbb típusai

A típus megnevezése	Fontosabb vegyületek
Ftálsav-észterek	dibutil-ftalát diizo-oktil-ftalát diizo-decil-ftalát
Foszforsav-észterek	krezil-difenil-foszfát trikrezil-foszfát
Zsírsav-észterek	C_4—C_{10} atomszámú zsírsavak észterei C_{11}—C_{18} atomszámú zsírsavak észterei telítetlen zsírsavak észterei
Alifás dikarbonsav-észterek	adipinsav-észterek azelainsav-észterek szebaciansav-észterek
Szénhidrogének és ezek halogénszármazékai	sztirolszármazékok klórparaffinok
Polimérlágyítók	
Epoxid lágyítók	epoxidált olajsav
N-tartalmú lágyítók	aminok, amidok, alifás és aromás nitrovegyületek
Ketonok	kámfor
Éterek	glicerin-éterek glikol-éterek

A jelentősebb országok lágyítótermelése és annak megoszlása

A világ lágyítótermelése 1961-ben közelítő becslés alapján mintegy 700 000 t volt. A lágyítótermelés fajták szerinti megoszlását az USA, mint a legnagyobb termelő példáján mutatjuk be 10 éves időszakaszban. (2. táblázat). Megállapítható ezekből az adatokból, hogy az össztermelés több mint felét a ftálsav-észterek szolgáltatják. Ezek közül a dioktil-ftalátok (di-2-etil-hexil-ftalát, diizo-oktil-ftalát, dioktil-ftalát), a diizodecil-ftalát és

2. táblázat

A lágyítóanyagok megoszlása az Egyesült Államokban a teljes lágyítótermelés százalékában [1]

Típus	1950	1955	1957	1958	1959	1960
Foszforsav-észterek ...	13,1	15,7	13,1	14,1	13,3	12,8
ezen belül: trikrezil-foszfát	6,3	8,6	6,3	6,3	5,8	5,3
Ftálsav-észterek ...	58,6	53,7	56,8	56,8	56,9	55,9
ezen belül: dibutil-ftalát	8,1	6,0	4,0	3,1	2,8	3,1
dietil-ftalát	6,6	4,0	4,1	3,5	3,0	2,7
diizodecil-ftalát	—	1,0	5,5	5,6	5,3	5,8
dimetil-ftalát	1,5	1,0	0,7	0,8	0,6	0,6
dioktil-ftalátok ...	25,9	25,8	25,6	26,5	28,3	27,6
oktil-decil-ftalát	—	3,3	3,0	2,5	3,8	2,6
Adipinsav-észterek ...	2,5	2,7	2,0	2,3	2,6	5,7
Azelainsav-észterek	—	—	1,3	1,5	1,5	1,2
Oleinsav-észterek ...	3,0	2,9	2,3	1,4	1,4	1,0
Szebacinsav-észterek ...	0,9	2,3	2,8	2,8	1,9	2,2
Stearinsav-észterek ...	7,1	2,4	2,2	1,3	2,7	2,0

dibutil-ftalát a legjelentősebbek. Szemléletesen mutatják az adatok azt is, hogy a dibutil-ftalát arányának csökkenése és a diizodecil-ftalát előretörése miatt az USA-ban utóbbi már a második legnagyobb mennyiségben gyártott lágyító.

A részesedési arány időben való vizsgálata azt mutatja, hogy a foszfátok aránya észrevehetően csökken. Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyezni azt, hogy e vegyületeket lágyítógyártáson kívül olajadalékként stb. is használják. Így pl. az USA-ban gyártott trikrezil-foszfát 40%-a kerül csak lágyítóként alkalmazásra [29]. Ez a mennyiség az utóbbi években állandó értékben mozgott és a következő néhány évben becslések szerint változatlan is marad. Ez azzal magyarázható, hogy a PVC önkioltó (lángmentesítő) tulajdonságának biztosítása szempontjából a foszfátok szerepe változatlanul jelentős.

A további lágyítófajták közül az USA-ban jelenleg az adipinsav-észterek a legfontosabbak és ezt követik a szebacinsav-észterek. A sorrendet azonban nemcsak az alkalmazási terület, hanem áruk is befolyásolta.

Jelentősebb csoportja a lágyítóknak az epoxid-lágyítók. Becsült termelésük az USA-ban 1961-ben 19—22 ezer t [30]. Érdekes új csoport

* Vegyipari INVEST Vállalat, Közgazdasági Főosztály.

Az USA és Japán dioktil- és dibutil-ftalát termelésének alakulása [2, 3] *3. táblázat*

Ország	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
	ezer t										
USA											
Dioktil-ftalát	—	—	39,4	38,5	40,0	46,4	50,6	51,3	50,3	63,3	68,4
Dibutil-ftalát	9,9	12,4	9,7	10,6	9,0	10,8	10,0	8,0	5,9	6,9	7,4
Japán											
Dioktil-ftalát	0,1	0,6	1,0	—	3,5	5,5	9,4	13,1	12,1	—	28,3
Dibutil-ftalát	0,3	0,5	1,1	2,4	2,8	3,4	7,5	6,3	8,8	12,7	18,7

a polimer lágyítók, 1961-ben 18—22 ezer t évi termeléssel [30].

A ftalát típusú lágyítók közül a dioktil-ftalátok és dibutil-ftalát termelés alakulását részletesen is elemeztük. Ehhez az USA és Japán termelésalakulását mutatjuk be, mert az előbbire a dioktil-ftalátok széles körű felhasználása jellemző, míg utóbbiban a dibutil-ftalát részesedés még aránylag nagy (3. táblázat). Az USA dibutil-ftalát termelése a vizsgált időszakban ingadozásokkal ugyan, de csökkent, 1960-ban a dioktil-ftalátok termelésének kb. 9%-a. Japáné még emelkedő irányzatú és kb. a dioktil-ftalátok 60%-a. Utóbbi esetben is azonban az adatok vizsgálatából megállapítható, hogy a dibutil-ftalát termelésének fejlődési üteme lassult és az utóbbi három évben a dioktil-ftalátoké már gyorsabb. Ha ehhez még fontolóra vesszük a dioktil-ftalátok kedvezőbb lágyítótulajdonságait, feltehetjük, hogy néhány év múlva Japánban is csak adaléklágyítóként alkalmaznak dibutil-ftalátot.

A ftálsav-észterek és ezen belül a dioktil-ftalátok jelentőségére való tekintettel megvizsgáltuk a ftálsavanhidrid és az oktilalkoholok termelési adatait is.

A világ becsült ftálsavanhidrid-termelése 1961-ben 750 ezer tonna, ebből az USA részesedése közel 300 ezer tonna [4]. Az USA termelési indexe — az 1950. évi termelést 100-nak véve — 1955-ben 153, 1960-ban 174. A kapacitásnövekedés ennél sokkal nagyobb mértékű : az USA-ban 1955-től 1961-ig megkétszereződött, a világ többi részén pedig ugyanebben az időszakban több mint háromszorosára emelkedett. Egyes közgazdászok szerint fennáll a valószínűsége a jövőbeni túltermelésnek is [5]. Az 1962 végén fennállt világpiaci helyzet és a különböző országok által a ftálsavanhidrid-dömping ellen tett intézkedések ezt igazolni látszanak. Erre utalnak a gyártási kapacitás kihasználására vonatkozó adatok is. Az USA kapacitását csak 65%-ban használja ki, becslések szerint 1963-ban 1 350 000 t a kapacitásfelesleg [33, 34]. Anglia 49 000 t/év kapacitásával csak 34 000 t ftálsavanhidridet termelt 1960-ban [35] és export problémái vannak Japánnak és Olaszországnak [36, 37].

Az USA-ban a ftálsavanhidrid gyártásra felhasznált naftalin mennyisége a 4. táblázat szerint alakult és az 1965-re becsült adat is azt mutatja, hogy a termelés lassuló fejlődési ütemét várják. A naftalin termelése egészen a közelmúltig szorosan összefüggött, az acélgyártással, minthogy túlnyomó részét a kokszolás szolgáltatta. Az utolsó 10 évben azonban a vegyipar fejlődése megelőzte az acéliparét. Az acélgyártásban bevezetett technológiai eljárások csökkentették a kokszigényt is. Olyan, eddig naftalint exportáló országok, mint pl. a Szovjetunió, fokozzák annak hazai feldolgozását. Mindez azt eredményezte, hogy a kokszolás melléktermékeként nyert naftalin már nem elégíti ki az igényeket. Ezért egyre fokozódik az *o*-xilolból, valamint a petrolkémiai naftalinból kiinduló ftálsavanhidrid-gyártás.

Egyes országokban, ahol a ftálsavanhidrid-gyártás kiépítése a közelmúltban indult meg, ez az arány egészen szélsőséges. Így pl. Japán ftálsavanhidrid előállításának 70%-a, Olaszországénak 80%-a ortoxilolon alapul. Az USA *o*-xilolból kiinduló ftálsavanhidrid kapacitása jelenleg 85 000 t, a petrolkémiai naftalin termelése az összes ftálsavanhidrid mennyiség naftalinszükségletének kb. 7%-a [7].

Felhasználás vonatkozásában a legnagyobb igényt — a ftálsavanhidrid-termelés 45%-át — a poliészterek jelentik, beleértve az alkidgyantákat is. Lágyítógyártás céljaira az USA ftálsavanhidrid össztermelésének 35—40%-a kerül.

A lágyítógyártásra szolgáló magasabb szénszámú alkoholok közül az oxoalkoholok jelentősége a legnagyobb. Ezek gyártásának 1961. évi tényleges és 1962. évi becsült kapacitásadatai országonként az 5. táblázat szerintiek. A táblázatban közölt adatok magukban foglalják az oxoszintézissel előállított C_8—C_{10}-nél alacsonyabb szénatomszámú alkoholokat is. Utóbbiak részesedése az USA 1960. évi oxoalkohol termelésében 50% volt. Az oxoalkoholgyártás vonatkozásában — noha főleg az USA-ban a kínálat már meg-

Az USA-ban ftálsavanhidrid gyártásra felhasznált naftalin [33, 34] *4. táblázat*

Év	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1965
Naftalin, ezer t/év	75	86	82	121	138	125	123	138	184	175	191	250

5. táblázat

Oxoalkoholok kapacitás-adatai [8]

Ország	1961	1962
	ezer t	
USA	218	305
Anglia	109	136
NSZK	41	48
Franciaország	11	.
Olaszország	11	23

haladja a keresletet — mindenütt további kapacitásbővítéssel számolhatunk. Főleg az európai országok és Japán előretörése várható.

A technológiai fejlődés újabb irányai

Alapanyagok

Ftálsavanhidrid előállítására naftalinból állóágyas és fluidizációs katalitikus gőzfázisú oxidációra egyaránt létesítenek üzemeket. A reakció katalizátora V_2O_5, vagy annak 20—30% K_2SO_4-tal alkotott elegye korund, vagy szilikagél hordozón. A kétféle technológia jellemzőit a 6. táblázatban foglaltuk össze.

Amint az adatokból látható, a kép nem teljesen egyértelmű egyik technológia javára sem. Részletes elemzések találhatók azonban az irodalomban, amelyek az előnyöket és hátrányokat taglalják [10, 11, 12, 13]. E szerint az állóágyas technológia előnyei: nincs katalizátorkopás, rugalmasabb, kisebb a készülékek eróziója, az üzembehelyezés könnyebb, alkalmas o-xilol feldolgozásra is, kisebb a katalizátorszükséglete, közepes méretű üzem beruházási összege kisebb. A fluidizációs eljárás hőmérsékletszabályozhatósága jobb, ezért a termék tisztább, kisebb levegő-naftalin-arány alkalmazható, mert maga a fluid katalizátor robbanásgátlóként hat, emiatt a kondenzációs rendszerben is csökken a robbanásveszély, közvetlen folyadék betáplálás lehetséges, a (szabadalmaztatott) hozamok jobbak. Utóbbi megítélésénél azt is figyelembe kell venni, hogy aránylag új eljárás, kidolgozása még folyamatban van — így pl. o-xilol nyersanyag esetére — és ezért feltehetően a jelenleg még fennálló hátrányok csökkennek.

A jelenleg működő vagy építés alatt álló fluidizációs ftálsavanhidrid üzemek kapacitása kb. 160 000 t/év (American Cynamid, Imperial Chem. Ind., Sherwin—Williams—Badger eljárások) [14].

A technológiai fejlődés egyéb biztató lehetőségét jelenti oxigénben dúsított levegő alkalmazása az oxidációhoz. Így a reaktorok, egyéb készülékek és gépek méretének csökkentése lehetséges és a beruházási költség is csökken. Tekintettel arra, hogy a reaktor beruházási költsége az összes költség kb. 25%-a csak, előnyös egy üzembővítésnél az oxigénben dúsított levegő alkalmazásának lehetőségét számításba venni. Ekkor ugyanis a kinyerőberendezések kapacitása növelhető és csak új reaktor beállítása szükséges. Fluidizációs rendszerű reaktornál a terhelhetőség — minthogy a lineáris áramlási sebesség a meghatározó tényező — becslések szerint levegő helyett 24—27% oxigéntartalmú levegő alkalmazásával 50%-kal nő.

A ftálsavanhidrid előállítás másik változásban levő tényezője a nyersanyag megválasztása. Kézenfekvő volt a naftalin helyett o-xilol oxidációját alkalmazni, miután ez az anyag rendelkezésre áll, a súlyra vonatkoztatott hozamnak kedvezőbbnek kellene lennie és a felszabaduló hő is kisebb. Az eljárást üzemileg meg is valósították [5]. Az adatok értékelése és a reakciómechanizmus vizsgálata azt mutatja azonban, hogy az eljárás mégis nehezebben kivitelezhető, mint a naftalin oxidációja. Kis mennyiségű kén, szelén vagy tellur hatására könnyen tovább oxidálódó közbenső vegyületek képződnek, ezek a hozamot csökkentik és túlhevülést okozhatnak. Így a termék tisztítása is fokozott követelményeket kíván. Esetleg előny, hogy maleinsavanhidrid is nyerhető melléktermékként. Egyelőre azonban úgy látszik, hogy a petrolkémiai naftalin előállítás kidolgozása az előbbi technológia fejlődését a vártnál kisebb mértékre szorította vissza.

Mint ismeretes, a kőolaj naftalinszármazékokat is tartalmaz, amelyek a lepárlás és katalitikus krakkolás folyamán egyes párlatokban 10%-ra is feldúsulhatnak. A kőolajban levő legegyszerűbb naftalinszármazék a metil-naftalin. Ennek közvetlen oxidációja azonban alacsony hozamú, a termék tisztítása nehéz és a reaktor-egyensúly labilis [17]. A jelenleg épülő üzemek ezért az alkilnaftalinokat először naftalinná alakítják át. Az erre szolgáló eljárás — a hidrodezalkilezés — több változatban már régebben ismert, naftalin előállítá-

Az állóágyas és fluidizációs ftálsavanhidrid-előállítás jellemzői [9] *6. táblázat*

Az eljárás jellemzői	A reaktor			
	állóágyas	állóágyas	fluid	fluid
Katalizátor	V_2O_5 korundon	$V_2O_5+K_2SO_4$ szilikagélen	V_2O_5 korundon	$V_2O_5+K_2SO_4$ szilikagélen
Reakcióhőmérséklet, C°	400—470	340—375	360	370
Nyomás, atm	1,7	0,5	1	1
Kontaktidő, sec	0,6	4,2	19	19
Levegő-naftalin súlyarány	25—30	30	15	15
Nyersanyag-betáplálás kg/h reaktorkeresztmetszetre m^2 és	190	179	92	92
reaktortérfogatra, m^3	320	32	16	16
Katalizátor kg/nyersanyag-betáplálás, kg/h	6	13,5	37	37
Kitermelés, %	70	90	70	87

sára azonban csak a már elemzett naftalinhiány óta dolgozták ki és alkalmazzák. A létesített üzemeket a technológia alapján két csoportba sorolhatjuk [18, 19, 20, 21, 22, 23]: *termikus* (THD: Gulf Oil, HDA: Atlantic Refining, Hydocarbon Research), és *katalitikus* eljárásokra (Detol: Houdry Process, Hydeal: Universal Oil Products).

Mint lehetőséget megvizsgálták az alkil-naftalinok extrakcióját is kőolajpárlatokból. A számítások azonban azt mutatják, hogy ez a módszer csak 20—25%-nál nagyobb naftalintartalom esetén lenne gazdaságos.

Megemlítjük még, hogy egy újabb adat szerint a közvetlen metil-naftalin oxidáció konverziója jelentősen növelhető, ha a nyersanyagot V_2O_5 katalizátoron paraffinnal hígítva oxidálják [24]. Ugyanezek a kísérletek azt is mutatják, hogy a beta-metil-naftalin konverziója jobb, mint az alfa-metil-naftaliné.

Az oxoalkohol-előállítás vonatkozásában érdekesek lehetnek azok a kísérletek, amelyek szerint a szintézis körülményeinek megfelelő megválasztásával el lehet érni 4 : 1, 5 : 1 n-butiraldehid termékarányt is. Lágyítógyártásra ugyanis elsősorban a n-vegyületet alkalmazzák [31].

Az oxoalkoholgyártás mellett a technológia újabb fejlődését jelenti az egyenes szénláncú alkoholok előállítása alumínium-alkilokon keresztül [25, 26]. Az eljárás folyamán először alumínium-alkilokat állítanak elő, ezeket oxidálják, az oxidáció terméke újabb molekula alumínium-alkillal alkoholátot ad, ennek hidrolízise pedig alkoholt. Erre az ún. Alfol-eljárásra eddig két üzem épült [27]. Tekintettel arra, hogy oxo-szintézisnél még normál olefinből kiindulva is mindig normál és izo-vegyületek elegye képződik és hogy általában a normál vegyületek lágyítótulajdonságát jobbnak vélik, az Alfol-eljárás figyelmet érdemel. Az eddigi közleményekből azonban az eljárás technológiai nehézségei még nem mérhetők fel teljes egészükben.

A további észterek (adipinsav-, azelainsav-, szebacinsav- stb. észterek) előállításában jelentős változás az elmúlt években nem volt. Valószínűnek vehető azonban, hogy ezek észterezésére is felhasználják majd az Alfol-eljárás egyenesláncú alkoholjait.

Észterezési technológia

Az észterezés technológiájában a szokásos vízlehasító katalizátorok mellett mindinkább alkalmazzák a nagy fajlagos felületű anyagokat: aktívszenet, szilikagélt, derítőföldet stb. Ezek aktivitását savval végzett impregnálással növelik [38].

Számos szabadalom foglalkozik a termék tisztításával, színtelenítésével. Többek között kálium-permanganát oldatos kezelést [39], besugárzást ultraibolyafénnyel [40] és nátrium-perborát refluxként való alkalmazást említik [41].

A termékek választékbővülése

A ftalátok termelési adatainak elemzésénél rámutattunk már a diizodecil-ftalát fokozódó jelentőségére. Előnyösen használják a magasabb hőmérsékletnek kitett huzalok gyártásánál, valamint olyan szabályozó berendezéseknél, ahol a párásodási veszélyt csökkenteni kell [30].

Érdekes új csoport a polimér lágyítók [28]. Ezek rendszerint glikolok és egyenesláncú kétbázisú savak polikondenzációs termékei 1000—4000 körüli molekulasúllyal szemben a monomer 200—600 molekulasúlyával. Előnyük, hogy a molekulasúlynövekedés következtében az illékonyság, extrahálhatóság jelentősen csökken. Kétbázisú savként főleg adipinsavat, szebacinsavat és azelainsavat alkalmaznak, a glikolok közül propilénglikol, butilén-glikol, 2-etil-1,3-hexandiol használatosak. Ezeken kívül esetenként olajsav is szerepel alkotórészként [31].

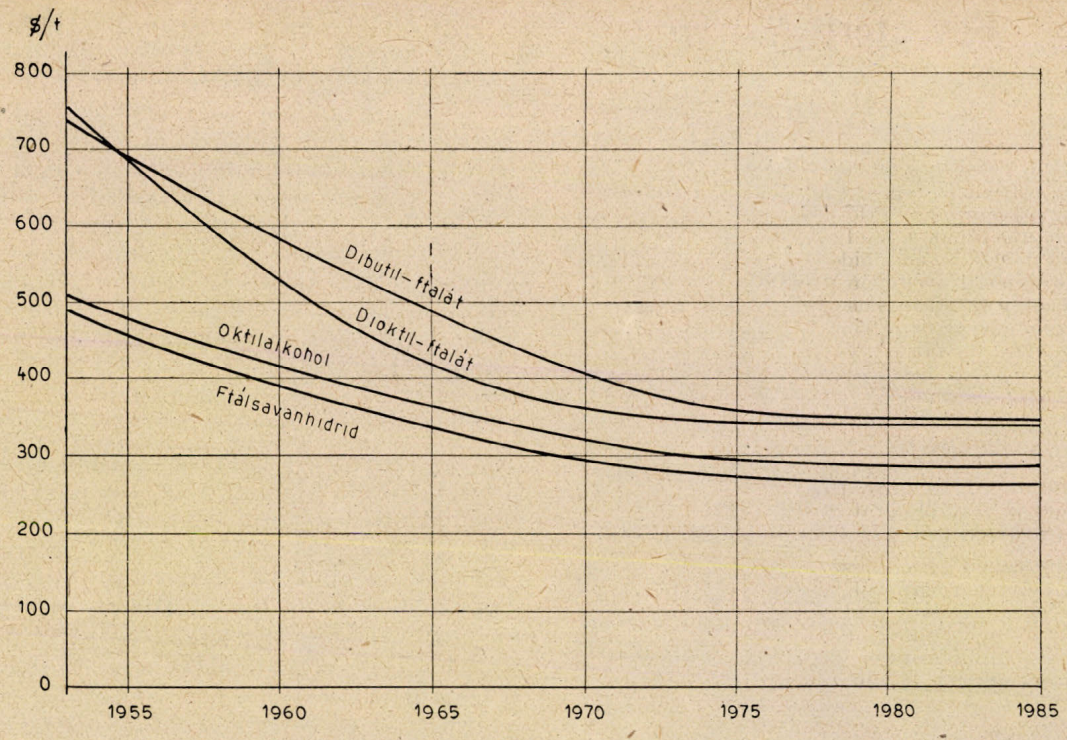
Az epoxidok előállítása további fejlesztésénél a törekvés arra irányult, hogy az epoxidáció fokát növeljék. Ily módon a hőállóság és a műanyagba való beledolgozás fokozható. Új gyártmány e területen az epoxidált tetrahidro-ftalát. Érdekes előnye ennek az eddigi gyártmányokkal szemben az, hogy gombásodás nem veszélyezteti [32].

A foszforsav-észterek vonatkozásában a technológia fejlődéséről kevés az irodalmi közlés. Megemlíthető, hogy a difenil-oktilfoszfáttal lágyított PVC-t az USA-ban engedélyezték élelmiszercsomagolásra is. Érdekes még az a vélemény, amely szerint a foszfátok jelentősége nőhet, ha a poliuretánok és poliészterek lángállóvá tételére is felhasználják őket [31].

A termelési és áradatok várható alakulása

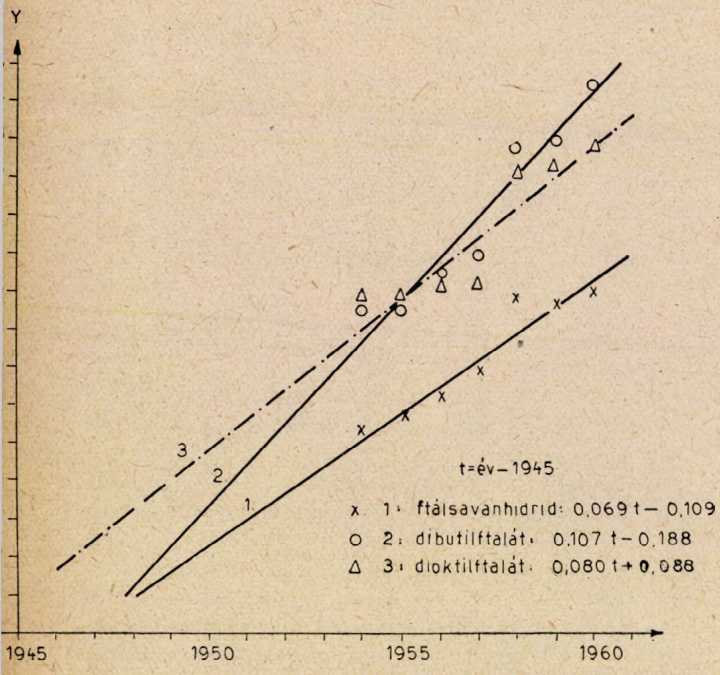
A lágyítógyártás szempontjából fontosabb országok termelési adatait egyenként elemeztük és ezekből következtettünk a világhelyzet alakulására is. Ehhez először a tényadatokat egy lehetőleg egyszerű függvénnyel közelítettük meg. Az így nyert egyenes vagy exponenciális görbe a teljes alakulást leíró ún. logisztikus összefüggés egy része. A termelés alakulásának vizsgálatához a teljes logisztikus görbét számítottuk.

A szükséges további két pontot feltételezések alapján vettük fel: a termelés kezdeti időpontját irodalmi adatokból becsültük, a telítődés kezdetének időpontjára pedig a jelenleg legtöbbet termelő ország egy főre eső termelését, fogyasztását vettük alapul. Az összefüggést ezután további műszaki-gazdasági megfontolásokkal — a technológiai fejlődés iránya, a kereslet-kínálat alakulása stb. — vetettük össze és egészítettük ki. Ennek eredményeképpen az a következtetés vonható le, hogy az USA, NSZK, Olaszország, Japán, Anglia összesített PVC termelése, az USA dioktil-ftalát termelése és az USA, NSZK, Japán, Olaszország, Franciaország összesített ftálsavanhidrid termelése változatlan ütemben fejlődik kb. 1970-ig és csak ezután várható a növekedés tendenciájának mérséklődése. Az USA-ban a foszforsav-észterek termelésének fejlődési tendenciája negatív irányú marad. Az USA, Olaszország és Japán összesített dibutilftalát termelése pedig már a közeli években abszolút értékben csökkenni fog.



1. ábra. A fontosabb lágyítóárak várható alakulásának átlagértéke

Az áralakulás becslését ugyanilyen módon végeztük. Tekintettel azonban arra, hogy a vizsgált esetekben az áralakulás kezdeti időszaka számunkra mellőzhető volt, a logisztikus görbének csak második és harmadik szakaszát számítottuk. A tényadatokon kívül ehhez a számítás másik kiindulási adata az árminimum. Ezt úgy határoztuk meg, hogy a vizsgált időszak végére az elérhető becsült kihozatal alapján számított várható nyersanyag költségéhez 33% együttes bér és rezsi értéket hozzáadtunk. Az árak várható alakulását az 1. ábrában szemléltetjük. Az adatok értékelésénél megjegyezzük, hogy a számítás hibája az idő függvényében nő, a rajzolt görbék helyett tehát helyesen egyre szélesedő sávot kell figyelembe venni.



2. ábra. Az USA fontosabb lágyítószereinek a PVC-hez viszonyított aránya (Y)

Fontos következtetésre jutunk, ha az egyes lágyítók és ezek kiindulási anyagainak áralakulását a PVC áralakulásának függvényében vizsgáljuk az USA adatai alapján. Így a 2. ábrában a dioktilftalát és ftálsavanhidrid esetére kapott összefüggéseket mutatjuk be. Az összefüggések jellege ugyanis azt jelzi, hogy a PVC ára gyorsabban csökken, mint a lágyítóanyagoké. Ez a tendencia a lágyítógyártás jelentőségét a műanyagipar gazdaságosságában fokozottan hangsúlyozza.

Az igények választékának várható alakulása

Az igények választékának várható alakulása a műanyag gyártással függ össze. Tekintettel arra, hogy jelenleg a lágyítók legnagyobb részét a PVC lágyítására használják, várható, hogy a ftalát-típusú lágyítók jelentősége változatlan marad. Ezen belül a dibutil-ftalát arány csökkenése a diizo-oktilftalát és újabban a diizodecil-ftalát növekedése jellemző. Megítélésünk szerint a ftalát lágyítók aránya még távlatokban is döntő tényezője lesz a lágyítóválasztéknak. A másik, már jelenleg is megfigyelhető tendencia az, hogy a minőségi követelmények fokozása a lágyítóválaszték növekedését is jelenti. Sajátos minőségi követelmények kielégítésére elsősorban a szebacinsav-észterek, adipinsav-észterek, epoxidok, polimérlágyítók mennyiségi és termékféleségek növekedése várható. Valószínű, hogy az Alfol eljárás termékei is — az egyenes láncú alkohollal előállított lágyítók elsősorban jó elektromos tulajdonságainak meg-

Egy „terjedést mutató" nyelvi hibáról

Ha egy-egy szakterületnek vagy akár egyetlen szaklapnak a nyelvével foglalkozunk, mihamar észrevesszük, hogy a szemünkbe ötlő nyelvi hibák, vétségek nem csekély hányadának a túlságosan terjengős fogalmazás az előidézője. Nem csoda hát, hogy e nyelvhelyességi s egyben fogalmazási kérdésnek meglehetősen nagy szakirodalma van (vö. pl. **Prohászka János:** Magyar Nyelvőr 1956. 185—93 és **Károly Sándor—Zsembery István:** Magyar Nyelvőr 1960. 148—54), s hogy egyik-másik nyelvművelő munkának — pl. **Papp Antal** Tudományos nyelvünk magyartalanságai című, 1953-ban megjelent könyvecskéjének, valamint **Kossa János** jugoszláviai író 1962-ben kiadott, Így írunk mi című kitűnő nyelvművelő könyvének — éppenséggel ez a fő témája. Illő tehát, hogy ezen a helyen, e jónevű szakfolyóirat hasábjain is szóljunk róla legalább néhány szót.

A fogalmazásbeli terjengősségnek több oka lehetséges: a személytelenségre való törekvés, a mondanivalónak túlságosan sovány volta stb. Természetesen nemcsak az ok többféle, hanem a megvalósulási forma is. Ha mondatainkat minduntalan különféle töltelékszavak tarkítják, ha ugyanazt a gondolatot kétszer-háromszor is megfogalmazzuk, ha elveszünk a személytelen fogalmazásra oly szívesen használt *kerül, történik, nyer* és egyéb igékkel „alkotott" terpeszkedő kifejezések rengetegében stb., egyaránt joggal vádolhatnak meg bennünket terjengősséggel.

Ezúttal csupán a terjengősségnek egyetlen divatos válfajára hívom fel a figyelmet egészen röviden. A szóban forgó divatnak az a lényege, hogy egy egyszerű igealak helyett számtalanszor két szót használnak a szakírók: az illető igéből *-ás, -és* képzővel főnevet alkotnak, s ehhez még hozzátesznek egy elcsépelt igét vagy igés kifejezést, pl. ilyeneket: *elér, megvalósít, végez, gyakorol, mutat, végrehajt* (ezek mellett az *-ás, -és* végű főnév tárgyragot kap), illetőleg *fellép, bekövetkezik, előáll, végbemegy, megoldható* (ilyenkor az *-ás, -és* végű főnév a mondat alanya) stb. Tehát a terjengősség hívei szerint a munkás nem *szerel*, hanem *szerelést végez*, az ellenőr nem *hitelesít*, hanem *hitelesítést hajt végre*, a lehetőségeket nem *kihasználják*, hanem *jó kihasználást érnek el*, az új gyártmányt nem *előállítják*, hanem *megvalósítják előállítását*, az erdei fenyő nem *nő*, hanem *növekedést mutat*, a hibapontot nem *levonják*, hanem *levonásba helyezik*, a gépek nem *elhasználódnak*, hanem *bekövetkezik az elhasználódásuk*, a tervek nem *teljesülnek*, hanem *teljesedésbe mennek* stb.

Nem sorolom tovább a példákat — egyébként valamennyit szaklapból, részben a Magyar Kémikusok Lapjából merítettem — inkább arra térek vissza még egyszer, miért ártalmas ez a szerkesztésmód. Nem is titok: azért, mert amit egy szóval is megmondhatunk, arra két szót szánni hiba, sőt a szaknyelvekben még ennél is több: bűn. A szakszövegben minden szó fontos, mindegyiknek súlya kell hogy legyen, közülük is leginkább a két legfontosabb szófajhoz tartozónak, a főnévnek és az igének. De hát milyen súlya lehet egy olyan igének, amelyet nyugodt lélekkel elhagyhatunk, anélkül, hogy mondatunk értelmetlenné válnék, sőt amelynek elhagyásával — s az *-ás, -és* képzős főnév igévé való visszaalakításával — egyszerűbbé, világosabbá tehetjük mondanivalónkat? Az ilyen igének a „súlya" csupán fölösleges ballaszt, amely lefelé, a terjengősség, a fölösleges szószaporítás posványába húzza mondatunkat.

Dr. Grétsy László

---

felelően — a természetes zsírokból előállított alkoholok rovására tért hódítanak.

E helyen is megköszönjük Dr. Bene Lászlónak a statisztikai adatgyűjtésben nyújtott segítséget, valamint Macskássy Hugónak a lektorálás folyamán nyújtott értékes kiegészítő megjegyzéseit.

IRODALOM

[1] Chem. Industrie 1958—1961 évfolyamai
[2, 3] Projzdvodsztvo vazsnyejsih tovarov v kapitaliszticseszkih stranah, Moszkva 1955. Vnyestorgizdat. Himicseszkaja i rezinovaja promüslennoszty kapitaliszticseszkih sztran, Moszkva 1960. NIITEHIM.
[4] *Landau, R., Harper, H.:* Chem. a. Ind. 1143 (1961)
[5] Chem. Industrie *14*, 101 (1962)
[6] Chem. Engng. News *36*/20, 24 (1958)
[7] Chem. Engng. News *40*/1, 20 (1962)
[8] Ind. Eng. Chem. *53*/7, 23*a* (1961)
[9] *Sittig, M.:* Hydr. Proc. Petroleum Refiner *41*/7, 119 (1962)
[10] *Sherwood, P.:* Ind. Eng. Chem. *54*, 37 (1962)
[11] *Sherwood, P.:* Wld. Petroleum *33*/6, 62 (1962)
[12] *Riley, H.:* Chem. a. Ind. 1464 (1956)
[13] *Litvinyenko, M.:* Zs. V. Him. Obscs. Mendelej. *6*/1, 81 (1961)
[14] *Graham, J., Way, P.:* Chem. Engng. Progr. *58*/1, 96 (1962)
[15] *Toland, W., Nimmer, E.:* Proc. Fourth World Petrol. Congr. Sect. IV B. Paper 1. 39 (1955)
[16] *Broich, F.:* Chemie-ing.-Techn. *34*, 45 (1962)
[17] *Sherwood, P.:* Petroleum *24*, 474 (1961)
[18] Ind. Eng. Chem. *54*, 29 (1962)
[19] *Sherwood, P.:* Petroleum Management *33*/11, 215 (1961)
[20] *Oil Gas J.: 60*/12, 127 (1962)
[21] *Gowle, M., Pitts, P.:* Chem. Engng. Progr. *58*/4, 37 (1962)
[22] *Asselin, G., Erichson, R.:* Chem. Engng. Progr. *58*/4, 47 (1962)
[23] *Barbor, R.:* Hydr. Proc. Petroleum Refiner *41*/10, 157 (1962)
[24] *Arich, C., Cocco, C.:* Chimica e Ind. *44*, 364 (1962)
[25] *Hatch, L.:* Petroleum Refiner *39*, 109 (1960)
[26] *Lobo, P., Coldiron, D., Vernon, L., Ashon, A.:* Chem. Engng. Progr. *58*/5 85 (1962)
[27] *Mayor, X.:* Ind. chimique *49*/2, 46 (1962)
[28] *Parles, R.:* Hydr. Proc. Petroleum Refiner *41*, 120 (1962)
[29] Chem. Engng. News *39*/13, 21 (1961)
[30. *Bechtold, D., Spink, P., Waichoff, W.:* Mod Plastics *40*/1, 183 (1962)
[31] *Fedor, N.:* Chem. Engng. News *39*/46, 118 (1961)
[32] Kunststoffe *52*/11, 684 (1962)
[33] Chem. Industrie *13*/3, 128 (1961)
[34] Chem. Industrie *11*/4, 190 (1959)
[35] Chem. Industrie *13*/6, 390 (1961)
[36] Chemiker Ztg. *83*/22, 767 (1959)
[37] Chem. Trade J. *151*/3918, 362 (1962)
[38] *Houben-Weil:* Methoden der organischen chemie. Thien Vlg. Stuttgart. 1955. IV. kötet
[39] USP. 1905974
[40] USP. 1945281
[41] USP. 2197540

Az irodalmi tájékozódás problémái

FARKASNÉ TAUBER MÁRTA*

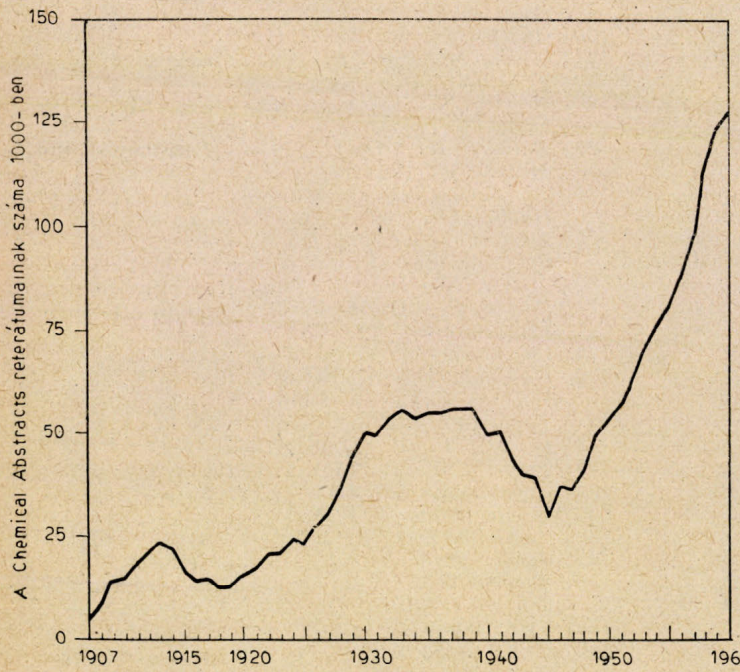
Széles körű satisztikai adatgyűjtés alapján megállapítást nyert (International Congress of Scientific Information, 1958 nov.), hogy a kutató vegyész problémája megoldásához szükséges irodalmi adatgyűjtésre a rendelkezésre álló idő közel 50 százalékát fordítja. Ezt a hatalmas időigényt a rohamosan növekvő irodalomban való tájékozódás nehézségei okozzák. Mivel ma már az irodalom jelentősége elérte az irodalomkutatás adataira épülő, laboratóriumi munka jelentőségének szintjét, ezért elsődleges igény minden ipari probléma megoldására, minden kutató munka megkezdésekor, a minél szélesebb bázisú szakirodalmi adatgyűjtés. Égető kívánalom tehát, hogy minél előbb oldódjanak meg azok a problémák, amelyeket a Journal of Chemical Education 1960-ban — abban az évben, amikor a gépi dokumentáció igen magas szintet ért el — így jellemez : „A kémiai irodalom exponenciális növekedése azzal a veszéllyel jár, hogy rákos daganattá válik, ha nem sikerül megoldani az asszimilálhatóság egyéni problémáit." [1]

Történelmi áttekintés

Az irodalmi tájékozódás problémája több, mint 250 éves múltra tekint vissza : *G..W. Leibniz*, filozófus (1646—1716) már 22 éves korában foglalkozott azokkal a szervezeti lehetőségekkel, amelyek a tudományok vívmányait közkinccsé tudnák tenni. *Marc Antoine Jullien* (1775—1848) vetette fel először az olyan központ felállításának tervét, amely a tudományok terjesztését és koordinációját tenné lehetővé és sürgette egy bibliográfiai bulletin kiadását, kivonatokkal és tárgymutatókkal. A szakember nehézségeit főleg abban látja, hogy távol van a folyamatos fejlődéstől és nincsen *megfelelő rendszere*, amellyel ki tudná válogatni az őt érdeklő adatokat a közlemények nagy tömegéből [2] Hogy mennyire korszerűek ezek a problémák még napjainkban is, azt bizonyítja az American Chemical Society 1961-ben megtartott 139-ik konferenciája, ahol megvitatták egy létesítendő tájékoztatási központ szervezetének kérdését. Az információs forráskutatás nehézségeit találóan szemlélteti *Vavilov* akadémikus, amikor kijelenti : „A modern ember úgy áll a könyvtárak Himalája-magas adathalmaza előtt, mint az aranykereső, aki egyetlen szem aranyat akar találni egy homoktengerben." [3]

A kémia minden ágának hatalmas fejlődése különösen a második világháború után maga után vonta a szakirodalom gigantikus kibontakozását, amelyet a Chemical Abstracts tízéves indexeinek alapján szabatosan követhetünk. 1907-ben 475 folyóiratból 7975 kivonatot közölt és 1960-ban 9800 folyóiratból 132 159 kivonatot. 1962-ben a kivonatok száma közel 165 000 lesz (1. ábra). 1970-ben már 290 000 publikációt várnak. Az 1960. év tudományos közleményei olyan kutató munkásságot ölelnek fel a kémia terén, melynek költsége 4 milliárd dollárra tehető. A Chemical Abstracts évente 160 000 vegyületről számol be, ezekből valószínűleg 90—100 000 az új vegyületek száma, ami jól egyezik az Index Chemicus első kétéves indexének adataival. A Chemical Abstracts gépi visszakeresés céljára 1,75 millió

* Budapesti Műszaki Egyetem Központi Könyvtár



1. ábra. A Chemical Abstracts-ben évenként közölt referátumok száma

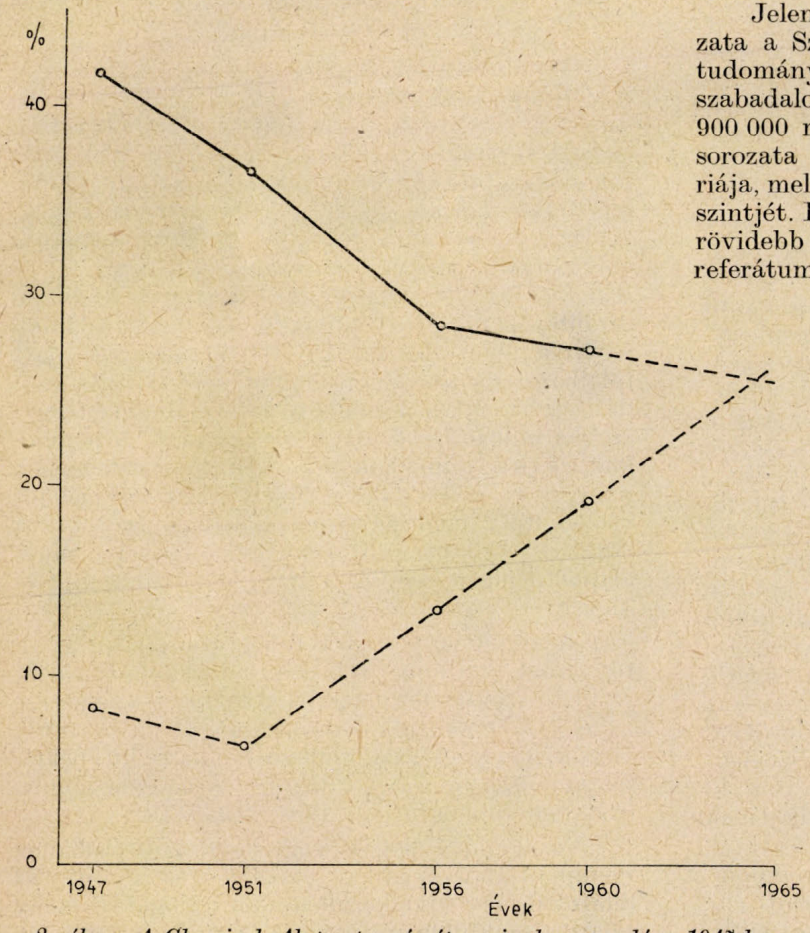
szerves és 500 000 szervetlen vegyületet tárol. 1951—60-ig a kémiai irodalom átlagos évi növekedése 8,7 százalék, ebből az adódik, hogy 8,3 év alatt kétszereződik meg a közlemények száma. Az országok szerinti megoszlást az 1. táblázat, a nyelvi megoszlást a 2. táblázat tünteti fel. Ha a kutató aktivitás a Szovjetunióban és az

1. táblázat

A Chemical Abstracts referátumainak megoszlása országok szerint

Országok	1910	1960
USA	20,1	27,1
Szovjetunió	1,2	19,1
Brit Nemzetközösség	13,4	13,8
Japán	,3	7,8
Németország	45,0	7,8
Franciaország	13,2	5,0
Olaszország	1,2	3,2
Csehszlovákia	—	2,0
Lengyelország	—	1,5
Svájc	—	1,3
Magyarország	—	1,2
Kína	—	1,2
Svédország	—	1,1
Hollandia	—	0'9
Románia, Bulgária, Jugoszlávia együttesen	—	1,4

A szocialista tábor együttesen a közlemények 26,4%-át adja



2. ábra. A Chemical Abstracts referátumainak megoszlása 1947-ben.
— — — USA
——— Szovjetunió

2. táblázat

A Chemical Abstracts referátumainak megoszlása nyelvek szerint százalékban

Nyelvek	1910	1960
Angol	33,5	50,5
Orosz	1,2	16,8
Német	45,0	9,7
Japán	0,3	6,1
Francia	13,2	5,5
Olasz	1,2	3,6

USA-ban az eddigi sebességgel folytatódik, akkor várható, hogy 1965-ben egy szinten fognak állni, sőt a Szovjetunió el is hódíthatja az USA elsőbbségét (2. ábra). 1950-ben a Chemical Abstracts a Szovjetunióban megjelenő publikációknak még csak 70 százalékát referálta; 1957-ben azonban a Szovjetunió már a világ kémiai közleményeinek 14 százalékát adta, ekkor a szovjet irodalom referálásának teljessége a Chemical Abstractsban elérte a Referativnüj Zsurnal szintjét [4, 5].

A tájékoztatás jelenlegi helyzete a világ kémiai irodalmában

A tájékoztatás függetlenül attól, hogy milyen szakterületen történik „a helyes felvilágosítást jelenti a helyes időben, a megfelelő személynek."

Jelenleg a világ legnagyobb tájékoztató hálózata a Szovjetunió VINITI szervezete, mely 23 tudományágból (12 000 folyóiratból, 70 000 szabadalomból és 6—8000 egyéb kiadványból) 900 000 referátumot készít, kiadványainak egyik sorozata a Referativnüj Zsurnal „HIMIJA" sériája, mely teljességben elérte a Chemical Abstracts szintjét. Előnye, hogy a japán és kínai irodalomról rövidebb átfutási idővel nagyszámú és bővebb referátumokkal számol be. Ez azért nagy jelentőségű, mert a Kínai Népköztársaság mai kémiai fejlettsége a Szovjetunió 1925. évi szintjével hasonlítható össze és ha megismétlődik a szovjet fejlődés hatalmas iramа, akkor egy évtized múlva már a legnagyobbak közé léphet elő [5]. A japán irodalom pedig terjedelmében már elérte Németország szintjét (1. táblázat). Sajnálatos, hogy a Referativnüj Zsurnal nem rendelkezik tárgyszavas indexekkel és képletmutatókkal, így tulajdonképpeni hivatását csak a kurrens irodalom ellenőrzésénél tudja betölteni. Ezt a hiányt *Fomin, A. A.* akadémikus fel is vetette a Szovjet Tudományos Akadémia 6-ik könyvtári kongresszusán 1960-ban [6]. Oka a világszerte mutatkozó nagy hiány nomenklatura- és indexkészítő szakemberekben. A VINITI kémiai részlegénél a bibliográfiai és könyvtári dolgozókon kívül 240 vegyész van alkalmazva, ezen kívül 40 bölcsészdoktor vezető pozícióban és 14 speciális index-

készítő. Ellenben ezt a méretű munkát csak 50—60 nomenklatúraszakember tudná elvégezni. Ezért *Mihailov* és *Szerpinszkij* professzorok olyan főiskolai tantervet dolgoznak ki, mely lehetővé tenné évente 100 irodalomkutató vegyész és nomenklatura szakember képzését [7].

A Chemisches Zentralblatt 1960-ban kb. 100 000 referátumot közölt [8], használhatóságának hátránya indexeinek késedelmes és 1944 óta hiányos megjelenése. 1939 előtt ez a referáló folyóirat a kivonatok bőségében még a Chemical Abstractset is felülmúlta, a német nyelvű publikációk számszerű fölényének megfelelően ebben a periódusban (2. táblázat). Sajnálatos, hogy a referálás időigénye, az ún. átfutási idő 5—10 hónap, 15—20 százaléknál 1—2 évre növekszik, csak 20—25 százalékot referálnak 2—4 hónapon belül. [9]. Kétségtelen, hogy mind a tetemes átfutási idők, mind a referáló lapok indexeinek késedelmes megjelenése nagymértékben megnehezítik a kurrens irodalomban való tájékozódást. Ezért a Chemical Abstracts Service 1961 óta kéthetenként elektronikus számológéppel készülő, címreferátumot is tartalmazó folyóiratot ad közzé „Chemical Titles" néven, az átfutási idő maximálisan 3 hónap. Ez tartalmazza 600 kémiai folyóirat cikkeinek angolra fordított címét, amelyek ritkított betűkkel szedett tárgyszavaik szerint vannak abc-be sorolva. A visszakeresés kód alapján történik, ezeket 1962. óta úgy állítja össze, hogy az első betűk az illető folyóirat kezdőbetűi, mely rendszer lehetővé teszi a keresett cikk adataival együtt az illető folyóirat teljes tartalomjegyzékének betekintését angol nyelven. Így a nem általánosan ismert nyelveken megjelent közlemények publicitása szinte beláthatatlan mértékben növekedhet. Döntő fontosságú tehát, hogy a szerzők közleményeik címét úgy fogalmazzák meg, hogy szerepeljen bennük az a tárgyszó, vagy tárgyszavak, amelyek alatt az illető közlemény a tárgyszavas indexekben található lesz. Az Institute of Scientific Information 1960. óta „Index Chemicus" néven, 15—70 napos átfutási idővel szerkezeti képleten alapuló referáló folyóiratot ad közzé. Minden szám színes betétlapon tartalmazza a gépi úton számított bruttóképletmutatót és szerzői mutatót. 3 havonta kumulatív mutatók és 2 évenként különböző rendszerű bruttóképletmutatók jelennek meg, az első ilyen index 180 000 vegyületről számol be. A szokásos bibliográfiai adatokon kívül közlik az egyetem, vagy kutatóintézet nevét és címét, ahol a laboratóriumi munkákat kivitelezték, ami megkönnyíti az egyéni kapcsolatok felvételét. Ez év második felétől — *Beilstein* rendszerének megfelelően — az előállítás rövid ismertetésével és a fizikai adatokkal bővültek a referátumok. A Chemical Society London „Current Chemical Papers" néven 13 főfejezetbe sorolva kb. 300 folyóirat cikkeinek címanyagát közli 2—6 hetes átfutási idővel, indexek nélkül. Ez a folyóirat a kurrens irodalomban a tárgykörök szerinti tájékozódást segíti elő.

A műszaki dokumentációs kiadványokat világviszonylatban a teljesség igényével foglalja össze az „Index Bibliographicus" 4. kiad. Science and Technology. The Hague FID 1959, magyar viszonylatban az OMK által 1960-ban kiadott „Hazai és külföldi dokumentációs kiadványok" című annotált bibliográfia ismerteti a rendelkezésre álló anyagot. A magyar nyelven megjelent közlemények kutatásánál kizárólag a Magyar Folyóiratok Repertóriumára támaszkodhatunk és éppen ezért nélkülözzük olyan fájdalmasan a tárgyszómutatót legalább magyar nyelven. Jelenleg csak a szakszámba sorolt adatok állnak rendelkezésünkre és ezek igen sok hibaforrást tartalmaznak. Ajánlatos volna az évvégi tárgyszómutatót nemcsak magyar, hanem legalább 3 világnyelven megjelentetni, mert ez volna hivatott a magyar publikációk forgási sebességét világviszonylatban szinte beláthatatlan mértékben megnövelni. Tekintettel arra az előkelő helyre, melyet a tudományos publikációk ország szerinti megoszlásának táblázatán elfoglalunk (1. táblázat) [4] ennek a kérdésnek megoldása égetővé vált. A hazánkban rendelkezésre álló külföldi folyóiratok cikkeinek magyar nyelvű kivonatait az OMK „Figyelőkarton" szolgálata tartalmazza szakszámba sorolt kartonokon, melyekre szakcsoportonként is elő lehet fizetni.

A referáló lapok és a dokumentációs kiadványok adataira épül a felvilágosítás közlésének legelterjedtebb módja: a bibliográfiák különböző fajtáinak összeállítása.

A szakbibliográfiák fejlődése és azok feladatai

A bibliográfiák minden szakkérdését felölelik irodalmi jegyzékemben [10, 11] számok alatt felsorolt kézikönyvek. A kémiai szakbibliográfiák összeállításánál elengedhetetlen feltétel a kémiai irodalomkutatás forrásmunkáinak ismerete: enciklopédiák, kézikönyvek, egyetemi tankönyvek, táblázatok, referáló folyóiratok, dokumentációs kiadványok. Magyar útmutató: *Beliczay A.—Windholz T.—Galántay J.*: A vegyi irodalom útmutatója [12]. Idegennyelvű útmutatók irodalmi jegyzékemben [13, 14, 15, 16, 17] számok alatt találhatók. A kurrens irodalomban való tájékozódás vezérfonala a különböző referáló lapok tárgyszavas indexei és bruttóképletmutatói. A nomenklatura és terminológia terén jelentkező nehézségek nagyrészét a különböző nyelveknek egymáshoz viszonyított nem egységes állásfoglalása okozza [18]. Itt kell rámutatni az átfogó nyelvismeret alapvető jelentőségére és az indexkészítés fontosságára.

A hagyományos szakbibliográfia pontos gyűjtési munkával minél teljesebb adathalmazt rögzít az illető szakterület megvilágítására. A válogatást egyéni szempontjuk szerint maguk a kutatók végzik. A nemzeti szakbibliográfia klasszikus példáját képviseli pl. *Gáspár Margit:* A magyar kémiai irodalom bibliográfiája 1901—1955 [19].

Az ajánló bibliográfia egy határozott probléma szempontjából kritikai szemlélettel gyűjti az adatokat, így az elkerülhetetlen válogatási igény miatt a szakbibliográfiánál is nagyobb mértékben igényli a szakterület szakemberének munkáját (l. OMK Műszaki Irodalomkutatások jegyzéke).

A kémiai irodalom rohamos növekedésére való tekintettel kétségtelen, hogy az ilyen bibliográfiák összeállításának sztatikus módszere miatt minden kompiláció már az elkészülés időpontjában csak mint retrospektiv bibliográfia értékes. Széles körű statisztikai adatgyűjtés azt is kimutatta, hogy pl. az ajánló bibliográfia ritkán éri el a célját és a kutató, vagy technológus annak csak csekély törtrészét tudja értékesíteni. Oka ennek az, hogy ugyanazokkal a tárgyszavakkal és decimális számmal pontosan körülhatárolt bibliográfia adatanyaga a kutatási igény szempontjait figyelembe véve teljesen különböző lehet. Aki viszont ezt az egyéni szempont szerinti válogatást-mérlegelést egyedül hivatott elvégezni, az *maga a kutató*, akinek ez az egy probléma legsajátabb munkaterülete. Az ő munkájának kell az irodalomkutatás integrális részeként érvényesülnie. Minden egyes kutató irodalmi tájékozódási képességét kell megfelelő hatásfokra emelni ahhoz, hogy az információs forráskutatás hatékonysága követni tudja a kémiai irodalom exponenciális növekedését. Ez az az igény, amely az utolsó évtized alatt *a vegyész irodalomkutató* (literature chemist, literature ingenieur) és *a vegyész tájékoztató* (chemist information officer) munkakörét kialakította és ez rohamosan új tudománnyá fejlődött [22]. Hivatott arra, hogy a hagyományos bibliográfia sztatikus módszereinek folytatásaként, kielégítve a modern irodalomkutatás dinamikus igényeit, olyan vezérfonalat adjon a kutató kezébe, melynek segítségével minél szélesebb alapon *önállóan* tudjon tájékozódni az irodalomban és kutatása tárgyának világirodalmi fejlődését követni képes legyen. Feladata ott kezdődik, ahol a könyvtáros tájékoztató kénytelen megállni és ott fejeződik be, ahol az alap, vagy gyakorlati kutatás megkezdődik.

A kémiai irodalomkutatás különlegesen képzett vegyészeket igényel, akik rendelkeznek azzal a tudással, mely szükséges ahhoz hogy a laboratóriumi vegyészkutatókkal kooperálni tudjanak és azokkal az adottságokkal is, melyek ezt a munkát igazán produktívvá teszik. Ezek a következők : 1. mérnöki felkészültség, 2. legalább 3 világnyelvnek olyan fokú ismerete, amely a kivonatok és szabadalmak tömör nyelvezetét teljes mértékben bírja, magyar stílusérzékkel párosulva, 3. a nomenklatura és terminológia szabatos uralása, 4. a figyelem legaprólékosabb koncentrálása, 5. invenció, 6. rendszeres gondolkodás, 7. szervezőképesség, 8. kooperációra való adottság [23]. Az irodalomkutató szakember segítségével az irodalmi adatgyűjtés teljessége nő és időigénye csökken, ez fokozatosan tudatosul a kutatókban [24, 25].

Az irodalmi tájékoztatás célja és feladata a publikációkra a figyelmet felhívni, ezáltal azok olvasottságát növelni. A publikáció értéke a népgazdaság számára használatának gyakorisága, illetőleg forgási sebességének arányában növekszik. Ezt a forgási sebességet a tájékoztató munkája megnöveli, ezért válik a publikációk tőkeértékét kamatoztató tényezővé. A jólszervezett szakirodalmi tájékoztatás egyik leghatásosabb eszköz az emberiség kapcsolatainak megjavítására és az életszínvonal növelésére [26].

A technika további fejlődése csak úgy várható, ha a tájékoztató munkába minél magasabb kvalifikációjú szakembereket vonnak be. Ehhez azonban annak tudatosítása szükséges, hogy milyen nagyok azok a lehetőségek, melyek a szakszerű tájékoztatásban rejlenek a népgazdaság részére. Elsőrendű kívánalom tehát, hogy a jelenleg világszerte mutatkozó irodalomkutató szakemberhiányt minél előbb megszüntessék, részint az egyetemi képzés segítségével, részint azzal, hogy a dokumentációs szervek és könyvtárak is nyújthassanak annyit szakembereiknek, mint az ipar, vagy kutatóintézetek, tetézve azzal az ellenértékkel, mely az elengedhetetlen nyelvi tudás elsajátításáért a dolgozót megilleti [27, 28]. Annál is inkább, mivel a vegyész irodalomkutató és tájékoztató a vállalat, vagy kutatóintézet keretében mintegy „3-ik szem" működik és a könyvtárossal kooperálva a műszaki fejlesztés pillére. A rendelkezésre álló irodalmi adatok szerint egy átlagos képességű műszaki dolgozó háromszor annyit tud termelni, ha önállóan tud az irodalomban tájékozódni [29] ezért elengedhetetlenül szükséges *az önálló tájékozódó képesség* növelése, melynek a vegyész tájékoztató munkája csak egyik segédeszköze. Legfontosabb tényezője a műszaki felsőoktatás olyan forradalmi változása, mely mind elméleti, mind gyakorlati úton megteremti az önálló irodalmi tájékozódás alapjait. A vegyészeti irodalomkutatás általános és kötelező bevezetése a felsőoktatásba a műszaki fejlesztés alapvető feltétele [30].

Elengedhetetlen, hogy ennek a súlyos feladatnak érdekében a könyvtárak is mind nagyobb mértékben fejtsenek ki okatatói tevékenységet. Különbséget kell tenni a könyvtárak „szolgáltatói" és „pedagógiai" funkciói között és a legszélesebb körben ismertetni kell azokat.

Farradane, J. 1961-ben a Revue de la Documentation-ban szószerint a következőket írja : „A vállalatoknak fel kell kelteniök a tudományos és technikai dolgozók irodalmi tájékozódási igényét és alkalmazni kell tájékoztató és dokumentációs szakembereket. Ez nagyrészt pedagógiai probléma. Már a középiskolákban rendszeresen fel kell kelteni az irodalom iránti érdeklődést és az egyetemeken el kell sajátíttatni az irodalmi adatszerzés technikáját. Sajnos, az egyetemek és főiskolák tantervében az ilyen irányú megfelelő oktatás ez ideig hiányzik." [31]. Örömmel ragadom meg az alkalmat, hogy ezen kitűnő tanulmány fentidézett megállapításánál kijelenthessem, hogy a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémia Tanszéke 1958-ban világviszonylatban az elsők között vezette be a harmadéves vegyészhallgatók kötelező irodalomkutatási gyakorlatait. Ennek útmutatóját a korán tragikusan elhúnyt *Pongor Gábor* adjunktus írta felsőoktatási jegyzet alakjában [32]. A hallgatók a tanszéken megkapják kidolgozandó feladatukat, melynek irodalmi feltárását a központi könyvtárban végzik. Itt vegyész irodalomkutató módszertani irányítása és nyelvi segítsége áll rendelkezésre. A kidolgozott feladatot a témavezető tanszemélyzet veszi át, ellenőrzi és értékeli. A tudományos diákkörök, diplomatervükön dolgozó mérnökjelöltek, az ipari-, vagy kutatómér-

nökök, szabadalmi, vagy exportszakemberek egyaránt igénybe vehetik a központi könyvtár szakmai tájékoztatói és pedagógiai funkcióit. A könyvtárakat csak a dokumentációs igényeket kielégítő funkciók gyakorlása emelheti az elsőrendű termelő erő színvonalára. Ezt a Szovjetunióban teljes mértékben felismerték és a műszaki tájékoztatás problémáit az ipar szerves részének tekintik és ebben világviszonylatban vezető szerepet értek el [33, 34, 35]. Minden gyárnak megvan a maga könyvtára és a külföldi közlemények gyorsan közkézen forognak. Nem ritka eset, hogy egy jól felszerelt tájékoztató tudományos könyvtárban csak a kurrens periodikák száma egymagában megközelíti az 5000-et [36]. Ezek a tájékoztató szervek különlegesen képzett szakembereik útján szinte felbecsülhetetlen szolgáltatásokat adnak.

A dokumentáció gazdaságossága

Milyen bőven térülnek meg a dokumentációra és tájékoztatásra fordított még oly magas kiadások, azt néhány példával kívánom csak szemléltetni, hogy még a legszkeptikusabbak is meggyőződhessenek róla. Így pl. az USA egyik nagyvállalata 5 évi munkát és 200 000 dollárt fektetett egy kapcsolási rendszer kidolgozásába és kiderült, hogy a probléma már régen megoldódott és a szovjet tudósok már publikálták is [36]; a vérkonzervek nem tökéletes volta a második világháborúban sok ember életébe került, pedig a most is használt előállítást szovjet és japán orvosi folyóiratok már 1941-ben közölték [8], de ez csak 1951-ben jutott az illetékesek tudomására. Így 10 évi átfogó nagylétszámú kutatás horribilis költségeit takaríthatták volna meg. Az első szputnyik fellövésénél az amerikai vevőállomások a jelzések megfejtését nagyszámú szakemberrel kutatták, eredménytelenül. A költség már meghaladta a 100 000 dollárt, amikor egy szinte nevetséges véletlen folytán a Library of Congress könyvtárában rábukkantak egy eddig figyelembe nem vett folyóirat jún.—júl.-i számára, melyben minden keresett adat publikálva volt [8].

Irodalmi adatok alapján [28, 37] általában 10 százalék beruházási költséget takarít meg az a nagyvállalat, mely megfelelő műszaki tájékoztató szervezettel rendelkezik, de a legnagyobb összegek az új elgondolásokkal, az egyes problémáknak az irodalom útján való megoldásával takaríthatók meg. Ezért jelent egy tudományos könyvtár szakembereinek szolgáltatása felbecsülhetetlen értékű időt és pénzt, mert a „legolcsóbb mód valamiről valamit megtudni az, hogy olvasunk róla." Ezért kell aránylag legtöbbet dokumentációra és tájékoztatásra annak az országnak áldozni, melynek anyagi adottságai a legszerényebbek. A szovjet irodalom dokumentálására a Technische Informationsbibliothek (TIB) Hannover keretében külön osztály nyílt és itt tartják nyilván a szovjet fordításokat Európa és az USA részére [38].

A világirodalmi adatok gyors elterjesztése, a dokumentációs munka célirányos megszervezése a műszaki fejlesztés alapvető feltétele. Kémiai nagy vállalatok dokumentációs szervezeteire világítanak rá irodalmi jegyzékem [37, 38, 39] adatai, gazdag bibliográfiákkal. Az OMK Módszertani Kiadványsorozata nagy gonddal dolgozta ki és átfogóan ismerteti a műszaki tájékoztató szolgálatok működését és dokumentációs munkáját mind a szocialista [33] mind a kapitalista országok [41] nagyvállalatain belül.

A jól szervezett műszaki tájékoztató szolgálat hathatósan segíti az információs forráskutatás mind égetőbb problémájának megoldását.

Gépi dokumentáció

Bár az emberi agy a komplex felvilágosításokat bármely gépnél jobban kapcsolja, egyre inkább előtérbe kerül éppen a kémiai irodalmi adatgyűjtés terén a gépi dokumentáció adta szinte beláthatatlan lehetőségek felhasználása. Az emberi ész kombinálása a gép adta hatalmas adottságokkal gyorsabb, teljesebb és olcsóbb minden eddigi hagyományos könyvtári módszernél [42]. A gépi dokumentáció az elektronikus agyban kódolt alakban tárolt irodalmi adatok gyors visszanyerése pl. 2—15 sec alatt 1000 szerves vegyület szerkezeti kutatását képes egy nagysebességű számítógép elvégezni [43], megoldódott már a kémiai reakciók gépi feltárása is [44]. Ezt a tárolást azonban az emberi agy, az irodalomkutató tevékenysége tette lehetővé, az illető tárgy, vagy tárgykör irodalmának kimerítő, rendszeres kutatásával és azzal a mérlegeléssel, hogy mi az, ami tárolásra hivatott. Ismét emberi agy munkája az ezt követő kódolás. A gyors gépi tájékozódást a legkvalifikáltabb szakemberek napokig-hetekig, sőt hónapokig tartó munkája előzi meg [45]. A gépek időt takarítanak meg, de nincsen alkotó intelligenciájuk és így a emberi agy marad mégis az irodalomkutatás első és döntő tényezője.

A kémiai irodalomkutatás módszertani irányelvei

Jelenleg túl korai és túl merész lenne a kémiai irodalomkutatás kiforrott módszereiről írni, vagy megkísérelni azok lefektetését, de irányelvek már vannak, melyeket minden kutatásnál mint vezérfonalat használhatunk. Ezek a következők :

1. a probléma átfogó képét kell kidolgozni enciklopédiák, kézikönyvek, tankönyvek, táblázatok és az ezekbe foglalt bibliográfiák segítségével;

2. a problémát

a) több irányból közelítjük meg *(szintetikus eljárás)*;

b) szükség esetén részekre bontjuk *(analitikus eljárás)*;

3. a fő- és rész-témák, valamint határterületek *szakszámait* megállapítjuk, megfogalmazzuk a *tárgyszavakat* azokon a világnyelveken, melyeken referáló lapok, azok indexei és dokumentációs kiadványok állnak rendelkezésre. Határozott vegyületek keresésénél megállapítjuk a *bruttóképletet* és *nomenklaturát*.

A szakszámok alapján használhatjuk valamennyi könyvtár szakkatalógusát, az OMK „Fi-

gyelőszolgálatának" referátumait és egyéb dokumentációs szolgáltatásait [46]. A magyar nyelven megjelent közlemények kutatásánál csak a „Magyar Folyóiratok Repertóriuma" szakszámba sorolt adatai állnak rendelkezésre, de égetően szükség volna az évvégi tárgyszómutatóra is.

4. elengedhetetlen, hogy a megfogalmazott tárgyszó és adott nomenklatura alapján a referáló lapok tárgyszavas indexeiben talált irodalmat ellenőrízzük a kutatás megindításakor, mert meg kell győződnünk arról, hogy az illető nyelven lefolytatandó kutatásnál tényleg a keresett vegyületre, vagy tárgykörre vonatkozó irodalmat tartják-e nyilván a megadott terminológia alatt [47]. A kurrens irodalom ellenőrzésénél szűk tárgykör szerinti kutatás esetén a Chemical Titles, újonnan előállított vegyületnél az Index Chemicus bruttóképletmutatója és újrendszerű „ROTA" mutatója nyújtja a legnagyobb segítséget. Átfogó nagy tárgykörökben megkívánt kurrens irodalmi tájékozódásnál a „Current Chemical Papers" használható legjobb eredménnyel, főleg az adatanyag gyors közlése miatt.

5. A tárgyszavakba rögzített kutatási vezérfonalat az irodalomkutató vegyész állítja össze és mind tárgyi, mind nyelvi jártasságával ellenőrzi annak helyességét. Ennek alapján a kutató már *önállóan* meg tudja találni a problémájára vonatkozó irodalmat és egyéni szempontja szerinti válogatást publikációk százezreiből elvégezni, tehát témája világirodalmi szintjét retrospektív megállapítani és a kurrens irodalomban követni képes. Ez az a dinamikus bibliográfiai szolgáltatás, melyet az irodalomkutató vegyész a laboratóriumi vegyésznek nyújt és így együttes munkával állítják össze azt a szakbibliográfiát, mely teljes egészében szolgálni tudja majd mind a kutatás, mind a gyakorlati problémák megoldását. Csak így takarítható meg számtalan munkaóra és érvényesülhet a bibliográfiai munka a legjobb hatásfokon.

A kémiai irodalom asszimilálhatóságának egyre súlyosbodó problémái csak az információs forráskutatás szintjének olyan emelésével oldódhatnak meg, mely követni képes magát az exponenciálisan növekvő irodalmi szintet. Ennek alapja pedig az *önálló* irodalmi tájékozódó képesség *általánossá* tétele, elsősorban a felső oktatás útján és *növelése* a dokumentációs tevékenység segítségével.

IRODALOM

[1] *Strong, L. E., Benfey, O. Zn:* J. of Chem. Ed. *37*, 29 (1960)
[2] *Fosket, D. J.:* Libri. *11* No 3, 281 (1961)
[3] *Vavilov, S.:* Izvesztija Akad. Nauk CCCP Otdelenie Himicseszkih Nauk 302 (1947)
[4] *Bourne, Ch.]P.:* Am. Doc. *13*, No 2, 159 (1962)
[5] *Baker, D. B.:* Chem, — Eng. News, *39*, No 29, 78 (1961)
78 (1961)
[6] Obszuzsdenie voproszov bibliográfii esztesztvennonaucsnoj literaturi. Szovjet. Bibl. *3*, 151 (1960)
[7] *Baker, D. B.,—Hoseh. M.:* Chem. — Eng. News *38*, No 2, 70, 76 1960
[8] *Müller, D. F.:* Chemiker Ztg. *84*, Nr 9, 287 (1960)
[9] *Silberminz, L. B.:* Szovjetszkaja Bibliográfija, *4*, No 6, 96, (1961)
[10] *Polzovics, I.:* Bevezetés a szakirodalmi dokumentációba Budapest, OMK. (1962)
[11] *Szentmihályi János:* Szakirodalmi tájékoztatás, dokumentáció Budapest, Tankönyvkiadó, (1962)
[12] *Beliczay, A., Windholz T.,— Galántay J.:* A Vegyi irodalom útmutatója, Budapest Műszaki Kiadó (1956.)
[13] *Crane, E. J.— Patterson, A. M., Marr, E. B.:* A guide to the literature of chemistry 2nd ed. N. Y. Longmans, (1960)
[14] *Dyson, G. M.:* A short guide to chemical literature 2nd ed. N. Y. Longmans, (1960)
[15] *Loev, B:* Discussion of some porblems involved in using the chemical literature. Yimposium of Information, Div. of Chem. Lit. (1960)
[16] *American Chemical Society.* Literature resources for chemical process industries Advances in Chemistry Series No 10. Washington, (1954)
[17] *American Chemical Society,* Serching the chemical literature Advances in Chemistry Series No 30. Washington (1961.)
[18] *Tauber, F. M:* Remarks to the „Polyglot edition of UDC" Rev. Doc. *27* No 1, 33 (1960)
[19] *Gáspár M:* A magyar kémiai irodalom bibliográfiája 1901—1955, Budapest, Akadémiai Kiadó (1958)
[20] *Peterson, E.:* Library Journal, *85*, No 15, 4089 (1960)
[21] *Scott, Cr:* ASLIB Proc. *11*, No 12, 318 (1959)
[22] *Farradane, J.:* ASLIB Proc. *11*, No 2, 48 (1959)
[23] *Schnurmans Stekhoven, G:* DFW. *10*, No 2, 47 (1962)
[24] *Fizette, M.* X., — *Bruce, E. J.,—Gibson, R. W.:* Spec. Libs. *49*. No 6, 253 (1958)
[25] *D. Ouville, E. L—Mohlman, J. W.:* Spec. Libs. *49*, No 9, 427 (1958)
[26] *Asmonas, V.:* Rev. Doc. *27*. No 2, 81 (1960)
[27] *Medvedeva, Sz. G.—Szokolov, M. V.:* Szovjet. Bibl. *3*, No 1, 50 (1960)
[28] *Roffey, F.:* Chem. Ind. No 17, 756 (1962)
[29] *Knox, W. T.:* Science, 133, No 3460, 1274 (1961)
[30] *Longnecker, H. C.:* J. of Chem. Ed. *33*, 633 (1956)
[31] *Farradane, J.:* Rev. Doc. 28, 41 (1961)
[32] *Pongor Gábor:* Útmutató a szerves kémiai szakirodalom használatához. Budapest, Felsőoktatási Jegyzetellátó, 1958.
[33] *Győre P.—Meller V.—Parányi Gy.—Zircz P.:* Műszaki tájékoztató szolgálat a vállalatban OMK módszertani kiadványsorozata No 2 Budapest, OMK. 1961.
[34] *Koblitz, J.:* Dokumentation, *8*, No 3, 65 (1961)
[35] *Verescsagin, N. N.:* Bibliotekar, (Moszkva) No 1, 24 (1962)
[36] *Ross, W. L.:* Chem. Eng. *67*, No 6, 143 (1960)
[37] *Klewitz, O.:* Nachr. f. Dokumentation, *10*, No 1, 28 (1959)
[38] *Grunwald, W.:* Technische Informationsbibliothek (TIB) Hannover Nachr. f. Dokumentation, *10*,, No 4, 180 (1959)
[39] *Auer, E.:* Chimia (Svájc) *12*, 165, (1958)
[40] *Manecke, H. J.:* Dokumentation, *8*, No 3, 80 (1961)
[41] *Csendes B.:* Dokumentáció és vállalati dokumentáció a főbb tőkés országokban OMK Módszertani Kiadványsorozat No 3. Budapest : OMK, (1961)
[42] *Hyslop, M. R.:* Sci. — Tech. News, *14*, No 3, 78, (1960)
[43] *Opler, A.—Norton, T. R.:* Chem. Eng. News, *34*, No 54, 2812 (1956)
[44] *Meyer, E.:* Nachr. f. Dokumentation *13*, No 3 144. (1962)
[45] *Anderson, F. J.:* Spec. Libs. *26*, No 10, 557 (1960)
[46] Tájékoztató az Országos Műszaki Könyvtár dokumentációs szolgátatásairól. Budapest, OMK (1960)
[47] UNESCO International Advisory Committee on Bibliography, Documentation and Terminology, Paris, Sept. (1961)

Szerkeszti: NAGY IVÁN

Irányítástechnikai alapfogalmak

CSORDÁS ZOLTÁN*

Az automatizálás vagy más szóval önműködő irányítás olyan műszaki tevékenységet jelent, amelynek eredményeképpen a technológiai berendezés önműködően, az előírt (vagy előre meghatározott) jellemzők betartásával üzemel és az emberi tevékenység a felügyeletre és a termelő folyamat vezetésére szorítkozik. A termelő folyamat vezetése ebben a gondolatmenetben azt a tevékenységet jelenti, amelynek során az önműködő irányító berendezés számára meghatározzuk azokat az előírt jellemzőket, amiket annak tartania kell.

Az emberi tevékenység gépesítését tovább is folytathatjuk és termelő folyamat vezetésére is kiterjeszthetjük. Így jutunk el a komplex automatizáláshoz. Ez esetben a nyersanyagtól a végtermékig a termelő folyamat önműködően irányított és az irányító berendezés az egyes technológiai folyamatokat vezeti annak a feltételnek a betartásával, hogy az egész technológiai folyamat a leggazdaságosabban menjen végbe.

A vegyipari önműködő irányító berendezés termelési tevékenységet végez. Így az üzemnek épp olyan fontos része mint akármelyik másik technológiai berendezés. Helyes vagy helytelen működése a termelésben, a termék vagy félkésztermék minőségében és árában jelentkezik.

A helyes, gazdaságilag megfontolt és a kitűzött célt megvalósító irányító berendezés csak az automatizálás és a technológia közös munkája eredményeképpen valósítható meg, mivel az csak a technológiai folyamat mélyreható elemzése és ennek nyomán kialakított irányítási célkitűzés szabatos megfogalmazása után alakítható ki.

A technológiai folyamatok elemzése azt mutatta, hogy a korszerű technológiával dolgozó üzemek jobban automatizálhatók, mint a régi elavultak. Ez azzal magyarázható, hogy korszerű üzemekben folyamatos technológiát alkalmaznak, nagy kapacitású gépeket építenek be és már az automatizálás szem előtt tartásával tervezik az üzemet. Ezeknek automatizálása könnyebb, mivel a jobb termelési feltételek a műszaki jellemzők javításával, az üzem befolyásolhatóságával egyszerűbben megvalósítható. Ebből a meggondolásból az is következik, hogy a technológiai folyamatok automatizálásánál azok korszerűsítése majdnem mindig szükséges és a vegyipari automatizálás egyik fő gazdaságossági eredménye ezzel is magyarázható.

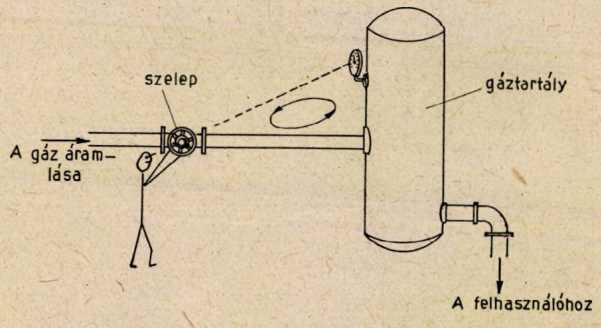
*Nehézvegyipari Kutató Intézet

Irányítás, szabályozás, vezérlés

A vegyiparban irányításnak azt a műveletet nevezzük, amellyel valamely vegyipari folyamat jellemzőit meghatározott céllal befolyásoljuk.

Az irányítás, akár kézi, akár önműködő, kétféle lehet. Az egyik mód esetében a folyamat egy vagy több jellemzőjét a folyamat egyéb jellemzője vagy a folyamaton kívüli jellemző szerint befolyásoljuk. Az ilyen irányítási módot *vezérlésnek* nevezzük. Így például, vezérlést végzünk, ha egy autokláv fűtését a munkaciklus megkezdésekor bekapcsoljuk és ha azt a ciklus befejezésekor kikapcsoljuk (a be- és kikapcsolás önműködően is történhetik, kapcsoló óra segítségével), akkor az autokláv fűtését vezéreljük.

A másik irányítási mód a *szabályozás*. Ennél a folyamat jellemzőjének befolyásolása nem egy tetszőleges jellemzőtől, hanem befolyásolandó jellemző és az előírt érték eltérésétől függ. Jó példa erre egy tartályban levő gáz kézi nyomásszabályozása, ahol a kezelő személy állandóan figyeli a tartályra szerelt nyomásmérőt és az előírt értéktől való eltérés függvényében változtatja a beáramló gáz mennyiségét (1. ábra).



1. ábra

A különbségképzés visszavezetés elve

Az 1. ábrából világosan látható, hogy a befolyásoló tevékenység a gáz mennyiségét változtató szelep működtetése, aminek nyitása vagy zárása a tartályban levő nyomást növeli vagy csökkenti. Arról azonban, hogy a szelep nyitása vagy zárása megfelelő mértékű-e vagy sem, a kezelő személy a tartályra szerelt nyomásmérő mutatásából győződhet meg. A valóságban ez egyszerű eszközökkel úgy oldható meg, hogy a nyomásmérő műszer skálájára az előírt értéknek megfelelő helyen piros vonalat húznak (alapjel) és a kezelő személy a vonaltól való eltérést figyeli; mégpedig ha a

nyomás csökken, a beáramló gáz mennyiségét növeli, ha pedig a nyomás nő, a beáramlo gáz mennyiségét csökkenti.

A kezelő személy, amikor kézzel nyomást szabályoz, mindenek előtt *különbséget képez* az előírt (piros vonallal jelzett) és a nyomásmérő által mutatott tényleges érték között, ami azt jelenti, hogy megállapítja az eltérés mértékét és annak előjelét.

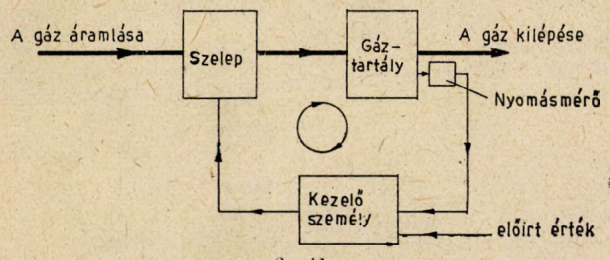
A befolyásoló tevékenység, azaz a szelep zárása vagy nyitása változtatja a tartályba áramló gáz mennyiségét, ezáltal változik a gáz nyomása. A nyomást a nyomásmérő műszer méri. Ezt figyeli a kezelő személy és aszerint változtatja a szelep állását.

A leírt folyamat másképp úgy is felfogható, hogy a gázmennyiség változtatásának eredményét (a gáz nyomását) valamilyen úton (az 1. ábrán bemutatott esetben optikai úton) *visszavezetjük* a befolyásolást végző személyhez. A visszavezetés a szabályozás általános jellemzője.

A szabályozás a hatások egymásutánját tekintve zárt kört alkot. A zárt kör vagy más szóval a *zárt hatáslánc* ugyancsak a szabályozás jellemzője szemben a vezérléssel, amely nyitott hatásláncú.

A hatáslánc és a működési vázlat

Vizsgáljuk meg a hatások egymásutánját és ábrázoljuk azt. Az egyszerű és áttekinthető rajz érdekében az egyes funkciókat végző egységeket (beleértve a kezelő személyt is) egy-egy négyszöggel jelöljük (2. ábra). Az alábbiakat figyelhetjük meg :



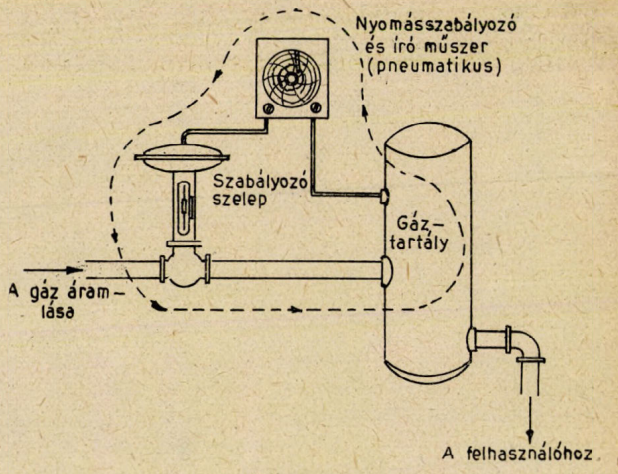
2. ábra

1. A hatásláncot alkotó jelfolyam egyirányú és záródó.

2. A jelfolyam nem azonos a technológiai folyamattal.

A kézi szabályozásról önműködőre való áttérésnél a kezelő személyt szabályozóval helyettesítjük. Ebben az esetben a szabályozónak mindenekelőtt a különbségképzés feladatát kell ellátni. Az így kapott jelkülönbséget ezután olyan energiaszintre kell felerősíteni, hogy azzal a szabályozó szelepet működtetni lehessen.

A különbségképzés elvégzése érdekében az optikai jeltovábbítás (visszavezetés) helyett is valami más nagyobb energiaszintűt kell alkalmazni. Ennek vázlatos rajza a 3. ábrán látható. Abban az esetben, ha a hatások egymásutánját rajzoljuk fel, elvileg nem kapunk eltérést, de nem is kaphatunk, mivel a kézi szabályozásról automatikusra való áttérés nem jelent semmiféle új funkciót



3. ábra

sem, mindössze azt, hogy a kezelő személy tevékenységét gépesítjük.

A 4. ábrán az előírt érték hatása szaggatott vonallal van feltüntetve, mivel azt a nyomásszabályozó műszer belsejében állítjuk elő.

A technológiai folyamatnak azt a részét, amely az érzékelés és a befolyásolás közé esik, *szabályozott szakasz*-nak nevezzük. Az 1. és 3. ábrán bemutatott példákon a szabályozott szakasz a szelep, csővezeték és gáztartály alkotta komplexum. Ennek az a tulajdonsága, hogy akkor is meglenne, ha a folyamatot nem automatizáltuk volna.

A többi rész együttesen a *szabályozót* alkotja.

Eszerint az önműködő szabályozási kör két részből áll :

1. a szabályozott szakaszból és
2. a szabályozóból.

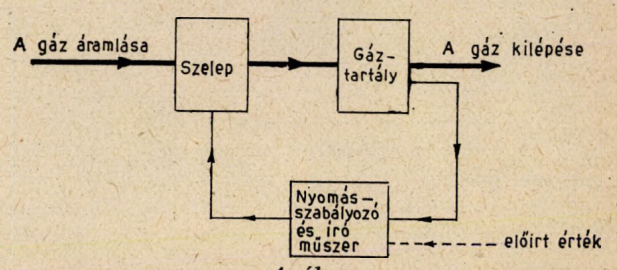
A szabályozót az elvégzett funkciói szerint az alábbi fontosabb egységekre oszthatjuk :

1. Érzékelő szervek, vagy más szóval a folyamat működéséről információt szerző szervek.
2. Információt feldolgozó szervek.
3. Beavatkozó szervek vagy más néven információt kiadó, hasznosító szervek.
4. Az egyes szervek közötti jeltovábbítást megvalósító csatornák.

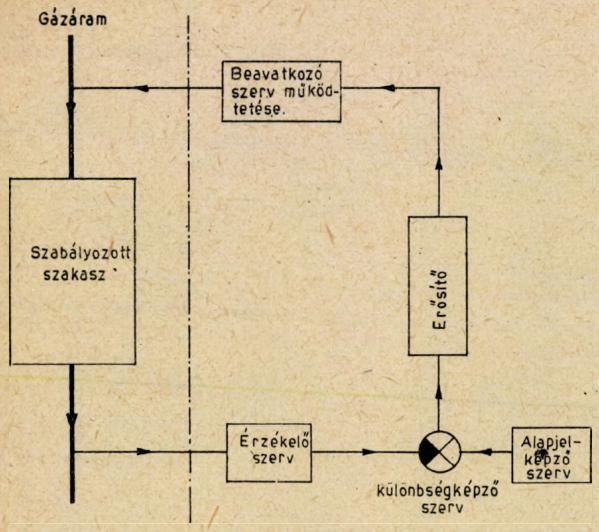
Az információt feldolgozó szervek közül a legfontosabbak az alábbiak :

a) Különbségképző szervek.
b) Erősítők.
c) Aritmetikai műveleteket elvégző szervek.
d) Alapjelképzős szerv.

A 3. ábrán bemutatott gáznyomásszabályozást az egyes önálló feladatokat ellátó szerveket egy-egy négyszöggel ábrázolva kapjuk a *hatás-*



4. ábra



5. ábra

vázlatot. Ebben az ábrázolási módban a technológiai folyamat még kevésbé domborodik ki, a fő hangsúly a hatáslánc felépítésén és az egyes szervek kapcsolatán van (5. ábra.)

A hatásvázlat nem igazodik sem a szabályozott szakasz sem pedig az irányítástechnikai berendezés készülékeihez, sem pedig azok tagoltságához. Így pl. a szelepből, csővezetékből és gáztartályból álló szabályozott szakaszt négyszöggel jelöli. Az irányítástechnikai oldalon pedig külön jelöljük az érzékelő, a különbségképző és alapjelképző szervet, továbbá az erősítőt, amelyek pedig a 3. ábrán együttesen alkotják a tulajdonképpeni nyomásszabályozó műszert.

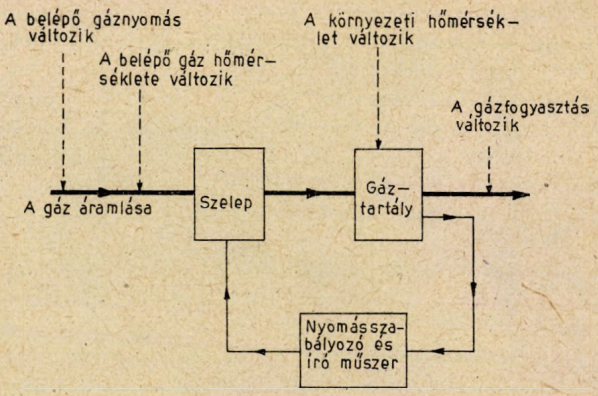
A hatásvázlatot a szabályozó egyes szerveinek azok egymásrahatásának az elemzése útján létrehozott olyan jelképi jelölésnek is felfoghatjuk, amely működést leíró matematikai összefüggéseket ábrázolja.

Zavarások

A szabályozás célja a technológiai folyamatoknál mindig meglevő különböző jellegű és hatású zavarások káros hatásának kiküszöbölése. Ha az üzemekben zavarások nem lennének, nem is volna szükség a költséges önműködő irányító berendezések telepítésére. Az üzemi gyakorlatban ugyanis a technológiai folyamat állandó zavarásnak van kitéve. A leggyakrabban előfordulók: terhelésváltozás, nyersanyagminőség-változás, hőmérséklet-változás stb. A zavarásokat kiküszöbölni nem lehet, de nem is cél, mivel például a változó minőségű nyersanyagot is fel kell használni és a változó kalóriaigényű technológiai berendezést is el kell látnunk olyan gőzfűtéssel, amely állandó hőmérsékletet állít elő.

Vizsgáljuk meg például, hogy a 3. ábrán bemutatott technológiai berendezésre hányféle zavarás tud hatni. Ezeket a 6. ábrán ábrázoltuk.

A szabályozó berendezés célja, hogy a technológiai folyamat kiválasztott jellemzőjét — például jelen esetben a nyomást — zavarások mellett, azok ellenére is az előírt értéken tartsa, illetve az attól való eltérés egy bizonyos értéket ne haladjon meg.



6. ábra

A szabályozók és szabályozások osztályozása

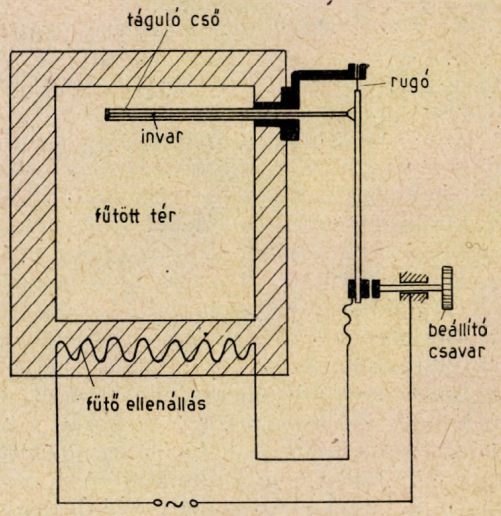
Az önműködő szabályozásokat két nagy csoportba sorolhatjuk:

1. Az önműködő állásos (nem folytonos) szabályozás.

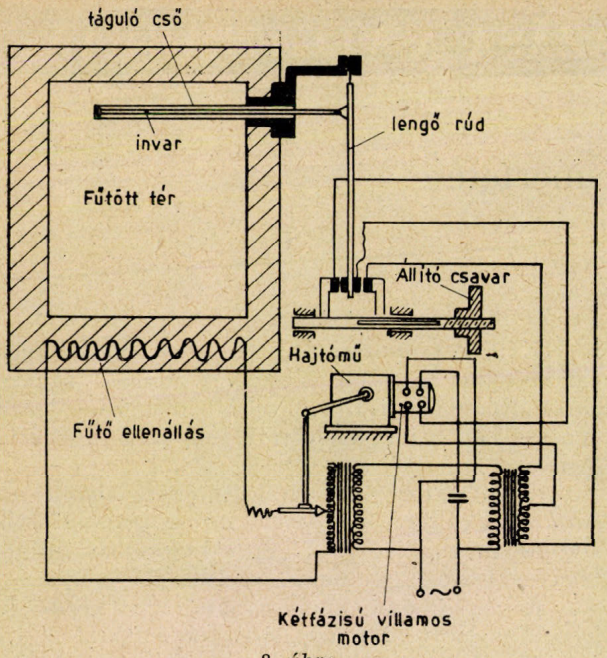
Ennél a szabályozási módnál a beavatkozó szerv csak meghatározott helyzetekben tud tartósan megmaradni és az egyik helyzetből a másikba ugrásszerűen megy át. A legegyszerűbb állásos szabályozás a *kétállású*, amikor a beavatkozó szerv az egyik végállásból a másikba megy át, tehát vagy teljesen nyitva, vagy zárva van.

Többállású a szabályozás abban az esetben, ha a két véghelyzeten kívül a beavatkozó szerv más meghatározott helyzetet is el tud foglalni.

A 7. és 8. ábra az állásos szabályozásokra mutat be két egyszerű példát. A 7. ábrán villamosfűtésű kemence látható, amelynek hőmérsékletét tágulló elemes kétállású szabályozó szabályozza. A hőmérséklet emelkedésével ugyanis a tágulló cső (ált. színesfém) megnyúlik és a hosszát nem változtató invarból készült rúd segítségével bontja a fűtő áramkört. A fűtés megszűnésével a hőveszteség következtében a kemence belső terének hőmérséklete csökken és ha a beállító csavar helyzetével meghatározott érték alá süllyed a szabályozó a fűtést ismét bekapcsolja. Ez a szabályozási mód nem alkalmas arra, hogy a kemence



7. ábra



8. ábra

hőmérsékletét állandó értéken tartsa, mivel az a beállító csavarral meghatározott alapjel körül folyamatosan ingadozik.

A 8. ábrán látható szabályozás háromállású. A szabályozott szakasz ugyanaz a villamos kemence, mint amit a 7. ábra mutat. Itt a táguló elemes hőmérséklet-szabályozó egy kétfázisú motorral hajtott hajtóművet működtet, ami a fűtést szabályozó transzformátor szekunder feszültséget addig változtatja, míg a bevitt kalória a hőveszteséggel egyenlő nem lesz. Ekkor az invar rúddal mozgatott lengő rúd a két érintkező közötti légrésben foglal helyet, tehát a motor áll.

A háromállású hőmérsékletszabályozóval már elérhető olyan állandósult állapot, amikor a hőmérséklet nem változik.

2. *Folytonos szabályozás*

Ennél a szabályozási módnál a beavatkozó szerv a két szélső helyzet között bármely helyzetet el tud foglalni.

A folytonos szabályozás lehet :

a) egyszerű,

b) összetett.

Egyszerű szabályozásról akkor beszélünk, ha az alkalmazott szabályozó arányos (P) vagy integráló (I) működésű. (Megjegyezzük, hogy differenciáló szabályozó önmagában nem alkalmazható.

Az összetett szabályozásnál az alkalmazott szabályozó *arányos* és *integráló* (PI), *arányos* és *differenciáló* (PD) vagy *arányos integráló* és *differenciáló* (PID) működésű.

A szabályozás alapjelének változásától függően megkülönböztetünk

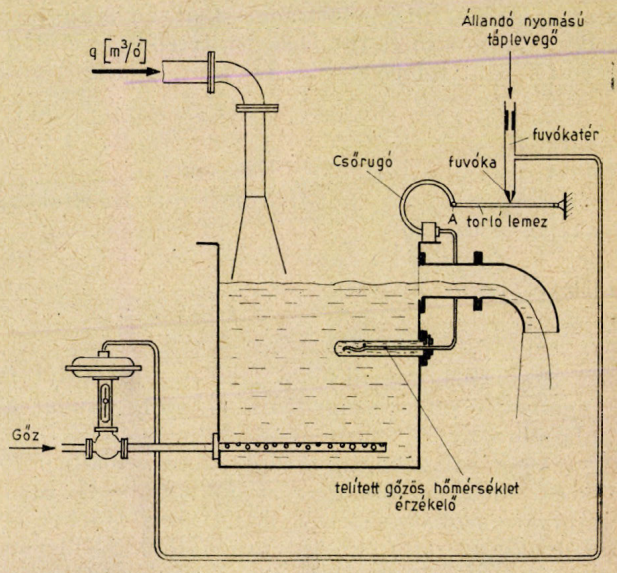
a) értéktartó szabályozást, melynél az alapjel állandó értékű,

b) követő szabályozást, melynél az alapjel valamely más jellemzőtől függően változik. Ennek egyik változata a menetrendi szabályozás, melynél az alapjel változtatását előre meghatározott menetrend (program) alapján végzik. A program rendszerint forgó alakos tárcsán, vagy hengeren van rögzítve, de mágnesszalagon, vagy lyukszalagon is rögzíthető,

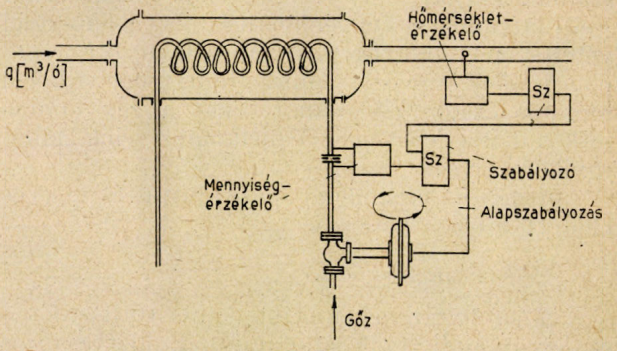
c) szélsőértékszabályozást, melynél a szabályozó önmaga állapítja meg alapjelét úgy, hogy kikeresi a szabályozott szakaszban a szabályozott jellemző szélsőértékét. A keresés módjától függően több altípus különböztethető meg.

Több szabályozó összekapcsolásával is szabályozhatunk, ha a szabályozás minőségének megjavítása érdekében erre szükség van. Ennek egyik legegyszerűbb formája a kaszkád szabályozás.

A folytonos szabályozásokra a 9. és 10. ábrán láthatunk példákat.



9. ábra



10. ábra

A 9. ábrán egy keverő rendszerű melegítő hőmérséklet szabályozását a folyamatos működésű pneumatikus szabályozóval oldottuk meg. A folyadék hőmérsékletét telített gőzös hőmérséklet-érzékelő érzékeli. Ebben olyan könnyen párolgó folyadék van, amelynek a szabályozási tartományban számottevő a gőznyomása. Ha tehát a folyadék hőmérséklete emelkedik, akkor a csőrugó görbületi sugara megnő (kinyílik), az A pont felfelé mozdul el és a tartólemez segítségével zárja a fúvókát. Ennek következtében megnő a fúvókatéri nyomás és a beáramló gőz mennyiségét szabályzó szelep lezár. A folyadék hőmérsékletének csökkentésével a folyamat ellenkező értelemben játszódik le.

A 10. ábrán látható hő kicserélő hőmérsékletét kaszkád szabályozó szabályozza. Itt az alapszabályozás a fűtő gőz mennyiségének a szabályozása, aminek alapjelét a hőmérséklet-szabályozó szolgáltatja.

Szerkeszti: KOVÁTS GÁBOR

Számítógépi programok ismertetése

Kristályszerkezeti számítások. 1. $\sin^2 \vartheta$ és Lorentz polarizációs tényező számítása triklin, monoklin és romboskristályrendszer esetén. (Kristályrendszerenként külön program)

Szerzők: Dr. *Sasvári Kálmán* (MTA, Központi Kémiai Kutató Intézet), *Sánta Lóránt* (MTA, Számítástechnikai Központ).

Számítógép: National Elliott 803 B, Kod A2 jelképes (Autokod).

A számításhoz szükséges gépi idő: 1000 reflexióra kb. 50 perc.

A program leírása:

Számításhoz szükséges adatok: kristálytani tengelyek, tengelyszögek és a röntgensugárzás hullámhossza.

A gép szisztematikus lépésekben előállítja az összes lehetséges kis egészszámokból álló H, K, L számhármasokat — ezek között zéró is lehet —, amelyekhez, mint kristálytani síkok Miller-indexeihez számított $\sin^2 \vartheta$ kisebb mint 1. Minden számhármasnál, amelynél az előbbi feltétel teljesül kiszámítja az egyenlőhajlású Weissenbergfelvétel azonos indexű reflexiójához tartozó Lorentz-polarizációs tényezőt mindhárom tengely körüli forgatás esetére. A számításokat a gép minden reflexiónál a lehetséges előjelkombinációk mindegyikére elvégzi.

A gép az eredményt címfelirattal és fejléccel ellátott táblázatban adja ki.

Felhasználás:

A $\sin^2 \vartheta$ értékeket az intenzitás statisztikánál és az atomtényezők számításánál, illetve interpolációjánál, az LP-tényezőket pedig az egyenlőhajlású Weissenberg-felvételen észlelt röntgenreflexiók intenzitásának korrigálásához használjuk.

Kristályszerkezeti számítások. 2. N(Z) intenzitás eloszlásfüggvény számítása. (Kristályrendszertől független)

Szerző: Dr. *Sasvári Kálmán* (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet.
57—69.)

Számítógép: National Elliott 803 B, Kod A2 jelképes (Autokod).

A számításhoz szükséges gépi idő: 150 reflexióra kb. 2 perc.

A program leírása:

A számításhoz meg kell adni a röntgenreflexiók Miller-indexeit, LP-faktorra korrigált észlelt intenzitásait, $\sin^2 \vartheta$ értékeit és a súlyozási tényezőit olyan esetben, amikor $F(HKL) = F(H\bar{K}L)$. A súlyozási tényező a reflexiók típusával változik. A számítás egy-egy zónára vagy a háromdimenziós reflexiókra is elvégezhető. Minden esetben a megfelelő reflexiók teljessége szükséges.

A reflexiók intenzitásait egymásbaölelkező $\sin \vartheta$ intervallumokba osztva intenzitás-statisztika alapján meghatározza a gép a különböző intenzitású reflexiók gyakoriság-eloszlását.

Az eredmény kiadása címfelirattal és fejléccel ellátott táblázatban történik $Z = 0{,}1$; $0{,}2$; ... $1{,}0$ értékekhez.

Felhasználás:

Az $N/Z/$ eloszlásfüggvény alapján megállapítható, hogy egy kristály centrikus vagy acentrikus-e.

Kristályszerkezeti számítások. 3. Abszolút- és egység-skálafaktor és izotróp hőmozgástényező számítása. (Kristályrendszertől független)

Szerző: Dr. *Sasvári Kálmán* (MTA) Központi Kémiai Kutató Intézet,

Számítógép: National Elliott 803 B, Kod A2 jelképes (Autokod).

A számításhoz szükséges gépi idő: 150 reflexióra kb. 2 perc.

A program leírása:

A számításhoz meg kell adni a röntgenreflexiók Miller-indexeit, LP-faktorra korrigált észlelt intenzitásait, $\sin^2 \vartheta$ értékeit és a súlyozási tényezőit olyan esetben, amikor $F(HKL) = F(H\bar{K}L)$. A súlyozási tényező a reflexiók típusával változik. A számítás egy-egy zónára vagy a háromdimenziós reflexiókra is elvégezhető. Minden esetben a reflexiók teljessége szükséges.

A reflexiók intenzitásait egymásbaölelkező $\sin \vartheta$ intervallumokba osztva, intenzitás-statisztika alapján számítja azokat az értékeket, amelyekből a fenti függvények meghatározhatók.

Az eredmény kiadása címfelirattal és fejléccel ellátott táblázatban történik.

Felhasználás:

Az abszolút skálafaktorral az észlelt és LP-re korrigált struktúramplitudókat az elemi test összelektronjaira vonatkoztatott abszolút skálára hozhatjuk. Az egység-skálafaktorral viszont az abszolút struktúramplitudókból az egységstruktúramplitudók számíthatók, mely utóbbiakat a szerkezet meghatározás direkt módszereinél használjuk fel.

Kristályszerkezeti számítások. 4. Egységstruktúr-amplitudó számítása

Szerző: Dr. *Sasvári Kálmán* (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet).

Számítógép: National Elliott 803 B, Kod A2 jelképes (Autokod).

A számításhoz szükséges gépi idő: 100 reflexióra kb. 3 perc.

A program leírása:

A számításhoz meg kell adni a röntgenreflexiók Miller-indexeit (HKL), az LP-faktorra korrigált észlelt intenzitásait $(F_0)^2$, $\sin^2 \vartheta$ értékeit és minden reflexióhoz egy súlyozási tényezőt olyan esetben, amikor $F(HKL) = F(H\bar{K}\bar{L})$. A súlyozási tényező a reflexió típusával változik. Az adatok ilyen összeállítás mellett az N(Z) eloszlásfüggvény és skálafaktorok számításához változtatás nélkül felhasználhatók. A fölös adatokat a program kiszelektálja.

Az egységskálafaktor segítségével az abszolút strukturamplitudókból az egységstruktúramplitudókat számítja. Az aktuális skálafaktort a gépben tárolt táblázatból lineáris interpolációval határozza meg a gép.

Az eredmény kiadása:

Az eredmények kiadása címfelirattal és fejléccel ellátott táblázatban történik. Ez tartalmazza a Miller-indexeket és az egységstruktúramplitudók abszolút értékét.

Felhasználás:

Az egységstruktúramplitudókat a szerkezetvizsgálat direkt módszereinél használjuk fel.

Kristályszerkezeti számítások. 5. Kétdimenziós Fourier és Patterson szintézis számítása p^2, pgg, pgm és pmm síkcsoportok esetén. Mindegyik síkcsoporthoz külön program tartozik

Szerző: Dr. *Sasvári Kálmán* (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet), *Gergely József* (MTA Számítástechnikai Központ).

Számítógép: National Elliott 803 B, Kod A2 jelképes (Autokod).

A számításhoz szükséges gépi idő: Negyed cellára 150 reflexióval kb. 10 perc.

A program leírása:

A számításhoz meg kell adni a két Miller-index maximális értékét, az összes reflexiók számát és azok struktúramplitudóit, illetve a struktúramplitudók négyzetét attól függően, hogy a Fourier vagy Patterson függvényt akarjuk számítani.

A számítás a Beevers—Lipson-szalagoknál alkalmazott módszer felhasználásával történik. A függvényeket az elemi cella 60×60 beosztású hálózatának osztáspontjaira kapjuk. A cos értékeket a gépben tárolt függvénytáblázatból veszi a gép lineáris interpoláció nélkül.

Az eredmény kiadása:

Az eredményt két oszlopból álló táblázat sorozatban kapjuk, amelyek fölött címfelirat és külön sorban fejléc is van. Az egymás utáni táblázatok az egyik koordináta egyenként változó értékei szerint következnek. Egy-egy táblázaton belül pedig a másik koordináta szerint változó függvényértékek vannak megadva.

Felhasználás:

Elektronsűrűség eloszlás, illetve atomkoordináták meghatározására használjuk.

Kristályszerkezeti számítások. 6. Strukturamplitudó számítás $P2_1/c$ tércsoport esetén, amikor a reflexiók $\sin^2 \vartheta$ értékeit atomtényező táblázatokat a gépi memóriában tároljuk

Szerzők: Dr. *Sasvári Kálmán* (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet), *Sánta Lóránt* (MTA Számítástechnikai Központ).

Számítógép: National Elliott 803 B, Kod A2 jelképes (Autokod).

A számításhoz szükséges gépi idő: 100 reflexióra kb. 3 perc.

A program leírása:

A számításhoz meg kell adni a molekulában egymástól különböző atomok számát, az egyes atomfajták számosságát, az összes reflexiók számát, hullámhosszúságot, az izotróp hőmozgás-együtthatót, a különböző atomok atomtényező táblázatait és az atomok koordinátáit. Ezenkívül meg kell adni a reflexiók indexeit, $\sin^2 \vartheta$ értékeit és az észlelt abszolút struktúramplitudók abszolút értékeit. Az aktuális atomtényezőket a gép a tárolt táblázatból lineáris interpolációval határozza meg.

A számított struktúramplitudókat hőfokkorrekcióval kapjuk. Az adatok között szereplő információs szám értékétől függően a gép vagy csak a struktúrampitudókat vagy a mért és számított struktúramplitudók abszolút értékeinek különbségét is számítja. Utóbbi esetben a számítás végén még megkapjuk a megbízhatósági (R) tényezőt is, csupán azon reflexiók figyelembevételével, amelyek mért intenzitása zérótól különböző.

A gép az eredményt címfelirattal és fejléccel ellátott táblázatban adja ki.

Felhasználás:

A struktúramplitudókat a kísérletileg meghatározott szerkezet ellenőrzéséhez a differenciákat pedig a differencia Fourier-szintézis számításához használjuk.

Szerkeszti: LIENERTH ALADÁR

Vegyipari készülékekben ébredő hőfeszültségek számítása a különböző szerkezeti anyagú szerelvények csatlakozási helyén

VARGA LÁSZLÓ*, SZILÁGYI LÁSZLÓ*

A vegyiparban széles körben alkalmazott hengeres készülékeknél a készülékkarimákhoz, néha a külső fűtőköpeny felerősítéséhez is „merev" gyűrűket használnak. Ezek a gyűrűk gazdaságossági, gyártási stb. szempontok miatt rendszerint a hengeres készülék szerkezeti anyagától eltérő olcsóbb és könnyen alakítható anyagból készülnek, aminek következtében különböző lehet a hengeres rész és a külső gyűrű hőtágulási együtthatója. Ha a készülék üzemi hőmérséklete a szobahőmérsékletnél magasabb, a gyűrű és a hengeres köpeny hőtágulásának és hőmérsékletének különbözősége miatt a készülékben a gyűrű felerősítési helyén járulékos hőfeszültségek ébrednek. Mivel ezek a feszültségek nagyobb üzemi hőmérsékletek esetén tekintélyesek lehetnek, a készülékek tervezésekor minden esetben figyelembe veendők, illetve megfelelő szerkezeti kialakítással gondoskodni kell azok kiküszöböléséről.

Jelen dolgozatunkban viszonylag egyszerű számítási módszert közlünk az említett járulékos feszültségek elméleti úton történő meghatározására.

Az alapegyenletek felírása

Vizsgálatainkhoz az 1. ábrán látható szerkezetet választjuk, amelynél feltételeztük azt, hogy a köpeny hőtágulási együtthatója nagyobb mint a gyűrűé, így nagyobb hőmérsékleteken a szerkezet a csatlakozás helyén az ábrán szaggatott vonallal jelzett alakot veszi fel. A deformált alak szerint a köpeny a gyűrű alatt szögelfordulást nem szenved, így az a feszültségek meghatározása szempontjából a 2. ábrán feltüntetett két félrészre bontható, melyeket peremükön a hőtágulások különbsége okozta P erő fele és az M_0 hajlítónyomaték terhel. A továbbiakban tehát elegendő csak az egyik félrész vizsgálata, mivel a másikban is ugyanaz a feszültségállapot uralkodik.

Mivel a $\frac{P}{2}$ erő és az M_0 nyomaték körszimmetrikus peremterhelést okoz, a probléma megoldását tartalmazó differenciálegyenlet — mint ismeretes — az alábbi alakot ölti [1]:

$$\frac{\mathrm{d}^4 w}{\mathrm{d}x^4} + 4\beta^4 w = 0 \qquad (1)$$

a

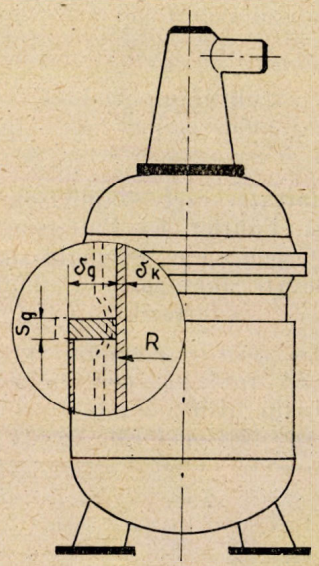
$$\beta^4 = \frac{3(1-\mu^2)}{R^2 \delta_k^2} \qquad (2)$$

rövidítés bevezetésével.

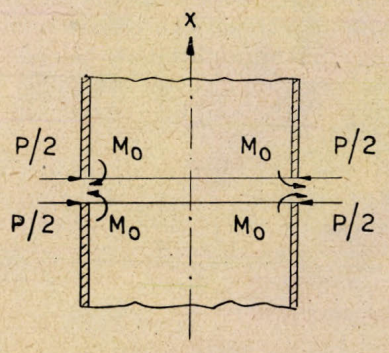
A differenciálegyenlet általános megoldása — ha feltételezzük, hogy a vizsgált peremterhelés messze esik a köpeny másik végétől, tehát a vizsgált helyen az onnan kiinduló hatás már teljesen elhalt — a következő:

$$w = e^{-\beta x}\left[C_1 \cos(\beta x) + C_2 \sin(\beta x)\right] \qquad (3)$$

Megjegyezzük, hogy feltételezésünk $l \geq \sqrt{2{,}6\, R\delta_k}$ hosszúságú hengeres héj esetében már helytálló. A hengeres héj sugárirányú eltolódásának kifeje-



1. ábra. Hengeres héjköpenyhez csatlakozó gyűrű



2. ábra. A csatlakozás helyén fellépő terhelések

* Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyipari Gépek Tanszék

zéséből a héj középfelületén ható élerők és élnyomatékok már származtathatók az alábbi összefüggések alapján :

$$N_x = 0 \qquad (4a)$$

$$N = -\frac{w}{R}\,\delta_k E_k \qquad (4b)$$

$$M_x = -B\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}x^2} \qquad (4c)$$

$$M = \mu M_x = -\mu B\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}x^2} \qquad (4d)$$

$$Q_x = \frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}x} = -B\frac{\mathrm{d}^3 w}{\mathrm{d}x^3} \qquad (4e)$$

ahol

$$B = \frac{E_k \delta_k^3}{12(1-\mu^2)}$$

a hengeres héj hajlításmerevsége.

A (3) alatti megoldásban szereplő C_1 és C_2 integrálási állandók meghatározása a köpenynek a $x = 0$ helyhez tartozó ismert alakváltozási és terhelési feltételeiből lehetséges. Írható ugyanis, hogy az $x = 0$-hoz tartozó peremen

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}x} = 0$$

és

$$Q_x = -B\frac{\mathrm{d}^3 w}{\mathrm{d}x^3} = -\frac{P}{2}$$

E két peremfeltételből következik azután, hogy az integrálási állandók értéke a következő :

$$C_1 = C_2 = \frac{\beta R^2}{2E_k\delta_k}P \qquad (5)$$

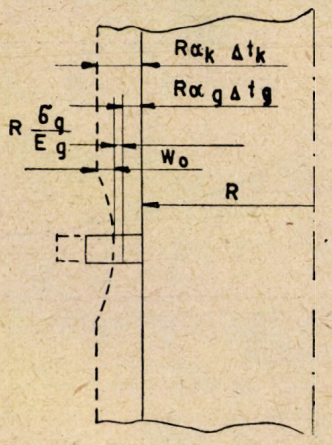
Az állandók fenti kifejezését figyelembe véve a differenciálegyenlet megoldása az alábbi alakban írható :

$$w = \frac{\beta R^2}{2E_k\delta_k}Pe^{-\beta x}\left[\cos(\beta x) + \sin(\beta x)\right] \qquad (6)$$

Megoldásra vár még a hőtágulások különbsége okozta P erő meghatározása, amely a köpeny és a gyűrű hőtágulási viszonyainak ismeretében a következők szerint történhet :

A 3. ábra szemlélteti, hogy a hőmérséklet hatására a köpeny sugárirányú eltolódása

$$w_k = R\alpha_k \Delta t_k$$



3. ábra. A köpeny és a gyűrűk alakváltozási viszonyai

értékű lenne, ha a gyűrű nem akadályozná. Mivel a gyűrű — feltételezve, hogy kisebb a hőtágulási együtthatója, esetleg a hőmérséklete is — sugárirányban csak

$$w_g = R\alpha_g \Delta t_g$$

értékkel tolódik el, a csatlakozás helyén P-erő hat, amely a gyűrűben járulékos feszültséget ébreszt. E feszültség hatására a gyűrű tovább tágul sugárirányban

$$w_g' = R\frac{\sigma_g}{E_g}$$

értékkel, és így végeredményben a köpeny behajlása a gyűrű alatt a következő lesz :

$$w_0 = w_k - w_g - w_g' =$$

$$= R(\alpha_k \Delta t_k - \alpha_g \Delta t_k) - R\frac{\sigma_g}{E_g} \qquad (7)$$

A gyűrűben ébredő feszültség meghatározásakor tételezzük fel, hogy a P erő egyenletesen oszlik meg a gyűrű szélessége mentén és azt mint belső nyomás terheli. Így a gyűrűben ébredő tangenciális feszültség nagysága :

$$\sigma_g = \frac{RP}{\sigma_g s_g} = \frac{RP}{F_g} \qquad (8)$$

σ_g (8) alatti kifejezését helyettesítve a (7) összefüggésbe az a következő alakot ölti :

$$w_0 = R(\alpha_k \Delta t_k - \alpha_g \Delta t_g) - \frac{R^2 P}{E_g F_g} \qquad (9)$$

Visszatérve a (6) egyenletre és oda $x = 0$-t helyettesítve a köpeny behajlására újabb kifejezés adódik, amely szerint :

$$w_0 = \frac{\beta R^2}{2E_k\delta_k}P \qquad (10)$$

Nyilvánvaló, hogy a (9) és (10) kifejezés alapján számított w_0 értékeknek azonosnak kell lenniök, tehát ha a (9) és (10) kifejezést egymással egyenlővé tesszük és az így kapott egyenlőséget P-re megoldjuk, megkapjuk a keresett mennyiséget az alábbi összefüggésből :

$$P = \frac{2E_k E_g \delta_k F_g}{R(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)}(\alpha_k \Delta t_k - \alpha_g \Delta t_g) \qquad (11)$$

Ezzel tulajdonképpen eljutottunk a probléma megoldásához. A (11) összefüggés figyelembevételével ugyanis és az

$$\varepsilon_t = \alpha_k \Delta t_k - \alpha_g \Delta t_g$$

rövidítés bevezetésével a (6) kifejezés a következő alakba megy át :

$$w = \frac{\beta R E_g F_g}{\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k}\varepsilon_t e^{-\beta x}\left[\cos(\beta x) + \sin(\beta x)\right] \qquad (12)$$

amelyben már adott szerkezet és üzemi viszonyok mellett minden mennyiség ismert, vagyis az élerők és élnyomatékok, illetve a feszültségek már minden nehézség nélkül számíthatók.

Az élerők és élnyomatékok meghatározása

A $w = f(x)$ függvény ismeretében a peremterheléssel egyensúlyt tartó élerőket és élnyomatékokat a (4*a*—*e*) összefüggések alapján számíthat-

juk. Ha w (12) alatti kifejezését a (4b) összefüggésbe helyettesítjük, rendezés után $N\varphi$ meghatározására a következő képletet kapjuk :

$$N_\varphi = -\frac{\beta E_g F_g E_k \delta_k}{\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k}\varepsilon_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x)+\sin(\beta x)] \quad (13)$$

Hasonlóan járva el a (4c) összefüggés esetében megkapjuk az M_x kifejezését az alábbiak szerint :

$$M_x = \frac{E_g F_g E_k \delta_k}{2R\beta\,(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)}$$
$$\varepsilon_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) - \sin(\beta x)] \quad (14)$$

Végül $M\varphi$ kifejezése a (4d) összefüggés alapján a következő lesz :

$$M_\varphi = \mu M_x = \frac{\mu E_g F_g E_k \delta_k}{2R\beta\,(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)} \cdot$$
$$\cdot \varepsilon_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) - \sin(\beta x)] \quad (15)$$

A köpenyben ébredő legnagyobb feszültségek meghatározása

A köpeny szélső szálaiban ébredő legnagyobb feszültségek az élerőkből és élnyomatékokból az alábbiak szerint számíthatók :

A tangenciális feszültség :

$$\sigma_\varphi = \frac{N_\varphi}{\delta_k} \pm \frac{6M_\varphi}{\delta_k^2} \quad (16)$$

a tengelyirányú feszültség pedig :

$$\sigma_x = \pm\frac{6M_x}{\delta_k^2} \quad (17)$$

A (16) és (17) összefüggésekbe helyettesítve $N\varphi$, $M\varphi$ és M_x levezetett összefüggéseit, a következő egyenletekhez jutunk :

$$\sigma_\varphi = -\frac{\beta E_g F_g E_k}{\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k}\varepsilon_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x)+\sin(\beta x)]$$
$$\pm\frac{3\mu E_g F_g E_k}{R\beta\delta_k\,(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)} \cdot$$
$$\cdot \varepsilon_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) - \sin(\beta x)] \quad (18)$$

$$\delta_x = \pm\frac{3E_g F_g E_k}{R\beta\delta_k\,(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)} \cdot$$
$$\cdot \varepsilon_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) - \sin(\beta x)] \quad (19)$$

A legnagyobb feszültségek a gyűrű közvetlen közelében az $x = 0$ helyen ébrednek, nagyságuk pedig :

$$\sigma_{\varphi_0} = -\frac{\beta E_g F_g E_k}{\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k} \pm$$
$$\pm\frac{3\mu E_g F_g E_k}{R\beta\delta_k\,(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)}\varepsilon_t =$$
$$= \frac{\beta E_g F_g E_k}{\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k}\varepsilon_t\left(\pm\frac{3\mu}{R\beta^2\delta_k} - 1\right) \quad (20)$$

$$\sigma_{x_0} = \pm\frac{3E_g F_g E_k}{R\beta\delta_k\,(\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k)}\varepsilon_t \quad (21)$$

A gyakorlatban a gyűrű anyagának rugalmassági modulusa megegyezik, vagy közel azonos a köpeny anyagának rugalmassági modulusával, tehát :

$$E_g = E_k = E$$

értékkel számolhatunk. Ezt figyelembe véve, továbbá bevezetve a

$$\xi = \frac{1}{1 + \dfrac{2\delta_k}{\beta F_g}}$$

és

$$\sigma_t = E\varepsilon_t$$

jelöléseket, a köpeny szélső szálaiban ébredő feszültségek az $x = 0$ helyen :

$$\sigma_{\varphi_0} = \left(\pm\frac{3\mu}{\sqrt[2]{3\,(1-\mu^2)}} - 1\right)\xi\sigma_t \quad (22)$$

$$\sigma_{x_0} = \pm\frac{3}{\sqrt[2]{3\,(1-\mu^2)}}\xi\delta_t \quad (23)$$

A köpeny tetszőleges x helyén ébredő feszültségek pedig :

$$\sigma_\varphi = \pm\frac{3\mu}{3\,(1-\mu^2)}\xi\sigma_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) - \sin(\beta x)] -$$
$$- \xi\delta_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) + \sin(\beta x)] \quad (24)$$

$$\sigma_x = \pm\frac{3}{3\,(1-\mu^2)}\xi\delta_t e^{-\beta x}[\cos(\beta x) - \sin(\beta x)] \quad (25)$$

$\mu \cong 0{,}3$ értékkel számolva a (22) és (23) összefüggés alapján az alábbi kifejezésekhez jutunk :

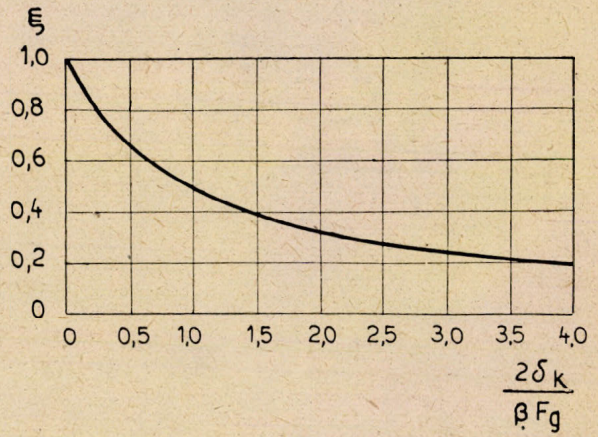
$$\sigma_{\varphi ob} \cong -0{,}46\ \xi\sigma_t \quad (26)$$
$$\sigma_{\varphi ok} = -1{,}54\ \xi\sigma_t \quad (27)$$
$$\sigma_{xob} = 1{,}8\ \xi\sigma_t \quad (28)$$
$$\sigma_{xok} = -1{,}8\ \xi\sigma_t \quad (29)$$

A levezetett összefüggések szerint a köpenyben ébredő feszültségek nagysága a ξ és σ_t értékétől függ. Ezért a feszültségek meghatározására az alábbi ábrákat szerkesztettük, amelyekből a köpenyben ébredő feszültségek ξ és σ_t ismeretében leolvashatók. Ehhez ξ értékét a készülék méreteiből a 4. ábra segítségével határozhatjuk meg.

A gyűrűben ébredő feszültség meghatározása

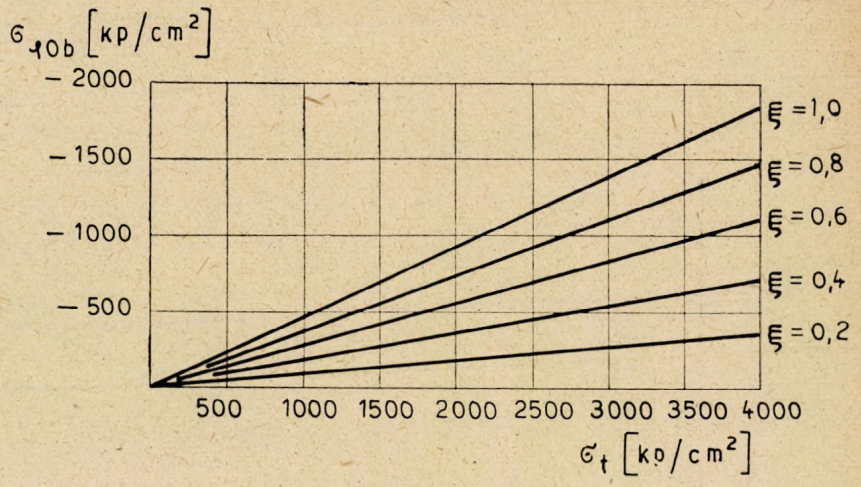
A (8) összefüggés figyelembevételével, továbbá a (11) kifejezés felhasználásával a gyűrűben ébredő feszültség nagysága :

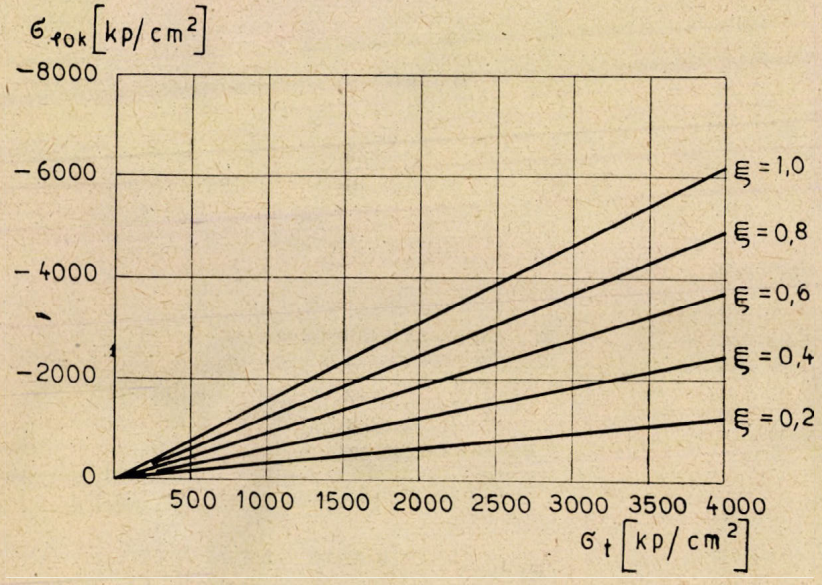
$$\sigma_g = \frac{2E_k E_g \delta_k F_g}{\beta E_g F_g + 2E_k\delta_k} \cdot \frac{1}{F_g}\varepsilon_t \quad (30)$$



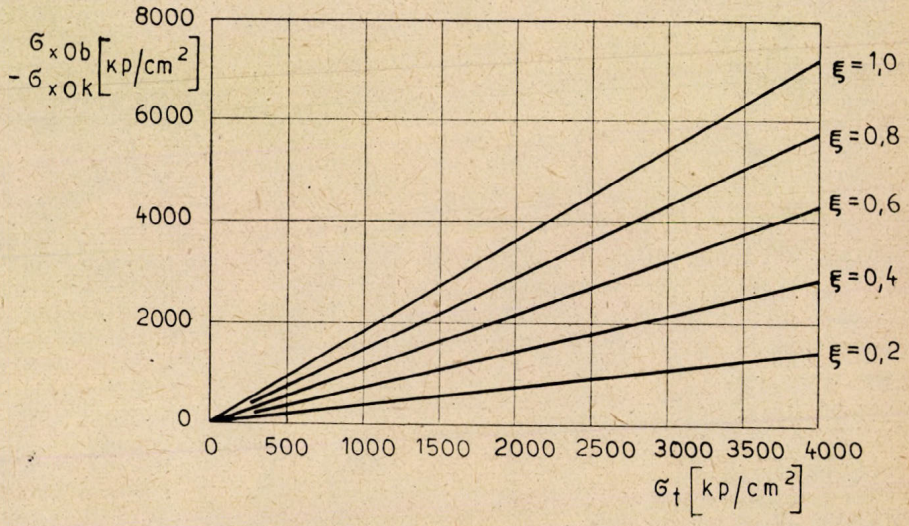
4. ábra. ξ tényező változása a geometriai méretek függvényében

5. ábra. A köpeny belső felületében ébredő gyűrűfeszültségek

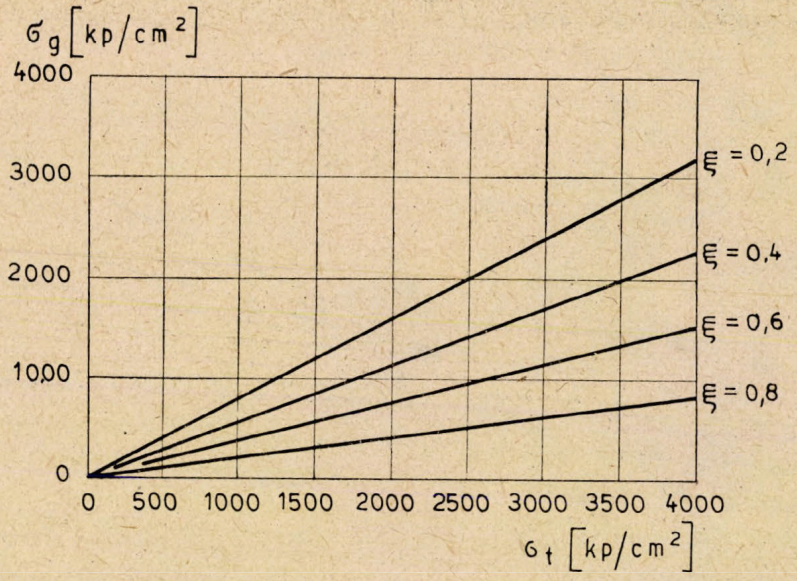




6. ábra. A köpeny külső felületében ébredő gyűrűfeszültségek



7. ábra. A köpeny külső és belső felületében ébredő tengelyirányú feszültségek



8. ábra. A gyűrűben ébredő feszültségek

illetve a bevezetett jelölésekkel

$$\sigma_g = \frac{2\delta_k}{\beta F_g}\,\xi\,\delta_t \tag{31}$$

A gyűrűben ébredő feszültséget ξ és σ_t függvényében a 8. ábráról olvasható le.

A gyűrű keresztmetszetének a meghatározása

Ha a készülékben belső túlnyomás nincs, a megengedhető legnagyobb gyűrűkeresztmetszet a járulékos hőfeszültségek szempontjából az alábbiak szerint határozható meg :

A legnagyobb redukált feszültség nagysága :

$$\sigma_{r\max} = \sigma_{xob} - \sigma_{\varphi ob} \cong 1{,}8\ \xi\sigma_t + 0{,}4\ \xi\sigma_t = 2{,}26\ \xi\sigma_t$$

A megengedhető feszültség pedig :

$$\tau_m = 0{,}5\sigma_F$$

Figyelembe véve, hogy :

$$\sigma_{red} \leqq \tau_m = 0{,}5\sigma_F$$

továbbá

$$\xi = \frac{1}{1 + \dfrac{2\delta_k}{\beta F_g}}$$

a megengedhető legnagyobb gyűrűkeresztmetszet nagysága

$$F_g = \frac{\sqrt{R\delta_k^3}}{2{,}92\,\dfrac{\sigma_t}{\sigma_F} - 0{,}646} \tag{32}$$

Ha a köpenyben belső túlnyomás is van, a megengedhető gyűrűkeresztmetszet természetesen kisebbre adódik. Ennek meghatározására azonban nem térünk ki, mivel erre a felsorolt szakirodalom már alapul szolgálhat.

Jelölések

E_g a gyűrű rugalmassági modulusa
E_k a köpeny rugalmassági modulusa
F_g a gyűrű keresztmetszeti területe
M_x, M_φ, M_0 élnyomatékok
N_x, N_φ, Q_x élerők
P a hőtágulási különbségek okozta erő
R a köpeny sugara
s_g a gyűrű szélessége
Δt_g a gyűrű hőmérsékletemelkedése a szobahőmérséklethez viszonyítva
Δt_k a köpeny hőmérsékletemelkedése a szobahőmérséklethez viszonyítva
w a köpeny behajlása tetszőleges helyen
w_0 a köpeny behajlása a gyűrű alatt
x az alkotóirányú koordináta
α_g a gyűrű hőtágulási tényezője
α_k a köpeny hőtágulási tényezője
β a héjra jellemző állandó
δ_g a gyűrű falvastagsága
δ_k a köpeny falvastagsága
μ a köpeny Poisson tényezője
σ_g a gyűrűben ébredő tangenciális feszültség a P erő hatására
σ_x, σ_φ a köpenyben ébredő tengelyirányú és gyűrűfeszültség
σ_{xo}, $\sigma_{\varphi o}$ a köpeny szélső szálaiban ébredő tengelyirányú és gyűrűfeszültség az $x = 0$ helyen
σ_{xok}, $\sigma_{\varphi ok}$ a köpeny külső szálaiban ébredő tengelyirányú és gyűrűfeszültség az $x = 0$ helyen
σ_{xob}, $\sigma_{\varphi ob}$ a köpeny belső szálaiban ébredő tengelyirányú és gyűrűfeszültség az $x = 0$ helyen
σ_F a köpeny anyagának folyáshatárához tartozó feszültség az üzemi hőmérsékleten
σ_{red} a redukált feszültség a köpeny belső szálaiban az $x = 0$ helyen
τ_m a köpenyben megengedhető legnagyobb nyírófeszültség

IRODALOM

[1] *Flügge, W.:* Stresses in Shells. Springer Verlag, Berlin 1960.

[2] *Girkmann, K.:* Flächentragwerke. Springer Verlag, Berlin 1959.

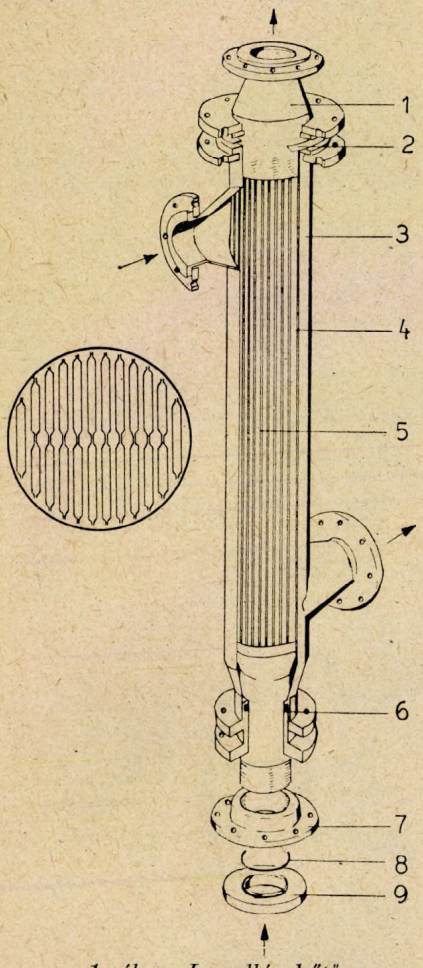
[3] *Kantorowitsch, S. N.:* Die Festigkeit der Apparate und Maschinen für die chemische Industrie. Verlag Technik, Berlin 1955.

[4] *Timoshenko, S.:* Theory of plates and shells. McGraw Hill, New York 1940.

[5] *Varga L.* és *Szilágyi L.:* VDI—Zeitschrift *104*, Nr. 8. (1962)

Lamellás hűtő

Az 1963. évi Lipcsei tavaszi vásáron mutatták be az 1. ábrán látható hűtő típust.



1. ábra. Lamellás hűtő
1. szűkítő idom, 2. tömítés, 3. köpeny, 4. hűtő lamella, illesztési varrat, 6. tömítőgyűrű, 7. karima, 8. tömítés, 9. karima

A hűtő érdekessége a keresztmetszeten látható lamellás megoldás. Ez a megoldás biztosítja a nagy felületet és a könnyű kivitelezést. A lamellák anyaga lehet acél, saválló acél, nikkel, titán stb. A készüléket 800 m² hűtőfelületig gyártják.

Chemische Technik *15*, 313. (1963)

Eljárás a szén, nitrogén és hidrogén automatikus meghatározására

Az organikus vegyületekben levő szén, nitrogén és oxigén meghatározására új berendezést dolgoztak ki. A berendezés segítségével egy perc alatt már 0,3 mg felhasználása esetén is meghatározható a fenti alkotórészek mennyisége. A készülék 6 × 15 m helyen elfér és kezelése különleges képességet nem igényel.

Brit. Chem. Eng. *9*, 662. (1963)

Centrifugál-szivattyú folyékony nitrogén, vagy oxigén szállítására

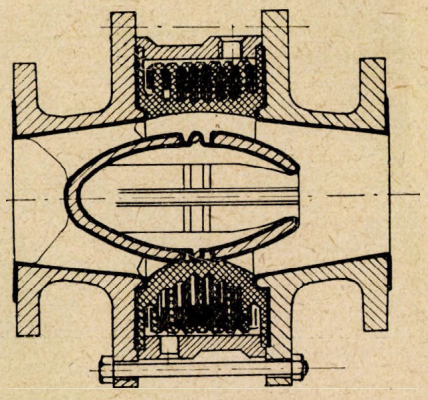
A fokozódó nitrogén- (atomreaktor, gyógyszeripar stb.) és oxigén felhasználás (acélgyártás, rakétaipar stb.) sürgetően követelte a nagy mennyiségben való szállítást. A szállítás olcsóbbá tétele és nagy mennyiség kis helyen való tárolása miatt a folyékony állapot az előnyös.

A folyékony nitrogén vagy oxigén csővezetéken való szállítására centrifugálszivattyú típust alakítottak ki. A szivattyú anyaga saválló acél. Kialakításánál figyelembe vették, hogy a szivattyú kis hőmérsékleten dolgozik. A tömszelence és a tömítés jellege zsír, vagy olaj használatát feleslegessé teszi.

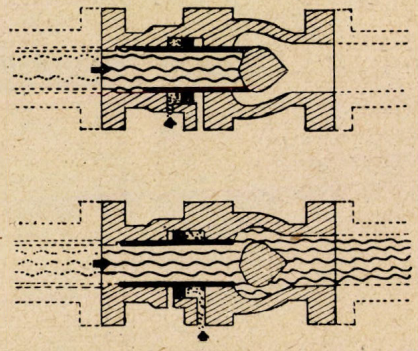
Brit. Chem. Eng. *9*, 660. (1963)

Újfajta szelep

A 2. és 3. ábrán két újfajta szelep látható. A 2. ábra az újfajta szabályozó szelepet mutatja. Ez a szelep nemcsak gáz és folyadék esetén használható, hanem igen viszkózus közegeknél is. A szelep működésének megértéséhez a szelep alsó részét zárt, a felső részét nyitott állapotban ábrázoltuk. A szelep szabályozása



2. ábra. Újfajta szelep



3. ábra Újfajta szelep

levegővel, vagy olajjal történik. A 3. ábrán látható szelep szintén levegővel, ill. olajnyomással szabályozható. Érdekesség — mint az ábrából is kitűnik — hogy a szelep belső része mozog. A tömítést O-gyűrűk biztosítják.

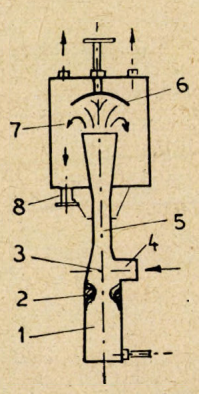
Chem. Proc. Eng. *44*, 14. (1963)

Hableválasztó berendezés

Az olaj-, gyógyszer- és élelmiszeriparban nagyon gyakori a habzás a műveletek, vagy reakciók közben. A habzásnál a térfogat nagyon megnő, emiatt nagyobb készüléket, vagy külön tartályt kell beállítani. Mindkét megoldás többletköltséget jelent.

A habzás megakadályozására mechanikus, vagy kémiai beavatkozással próbálkoztak, ahol a készülék és a termék megengedi (pl. zománcozott készüléknél ultrahang használata nem lehetséges).

A keletkező hab leválasztására a 4. ábrán látható egyszerű kis készüléket ajánlják.



4. ábra. Hableválasztó berendezés
1. komprimált levegő belépés, 2. szűkítő szakasz 3. nívótér, 4. habbelépés, 5. keverőzóna, 6. ütközőlap, 7. leváló csepp, 8. folyadékelvezetés

A készülék működésének az elve: a hab sebességét komprimált levegő segítségével megnövelik, majd az így kapott nagysebességű elegyet egy falnak vezetik, hol a hab összetörik és lefolyik a falon.

A 4. ábrán látható készülék tulajdonképpen ejektor. Az 1,5—3,0 atm-ra komprimált levegő az *1* üreg alján lép be, mely a *2* helyen felgyorsulva a *3* térben vákuumot idéz elő. A *3* térbe csatlakozik a *4* habelvezető cső is. E csövön keresztül lép be a hab. A hab és a komprimált levegő az *5* keverő zónába jut. A keverék a keverőzónából nagy sebességgel ütközik a *6* falnak. A falon a hab összetörik és az edény alján a *8* csonkon keresztül távozik.

Félüzemi kísérletek eredményét a következő táblázat szemlélteti:

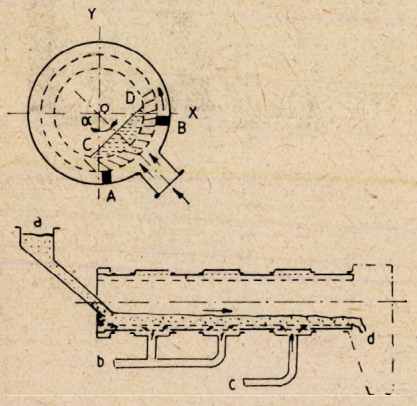
Az anyag sűrűsége, g/l		A sűrűség növekedése a légtelenített anyag %-ában
Belépő hab	Légtelenített folyadék	
585	1060	48,6
692	1128	62,7
743	1087	46,2
832	1082	30,0
774	1093	41,2
735	1089	45,4

A hableválasztó berendezés jó működése érdekében célszerű az ütközőlapot úgy kiképezni, hogy a távolsága változtatható legyen. Az ütközőlap és a komprimált levegő nyomásának változtatásával szabályozni lehet a készülék működését.

Brit. Chem. Eng. *9*, 638. (1963)

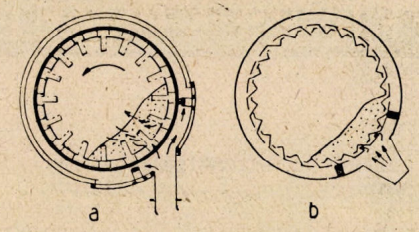
Forgó, fluidizációs szárító és hűtőalagút

A fluidizációs szárítás és hűtés technológiájának elterjedésével egyre nagyobb mennyiségek fluidizációs szárításának igénye jelentkezett. Így többek közt a cukor, műtrágya stb.



5. ábra. Forgó fluidizációs szárító és hűtőalagút

a anyagbetáplálás, *b* fűtőközeg-belépés, *c* hűtőközeg-belépés, *d* a szárított, hűtött anyag kilépése



6. ábra. Fluidizációs ágy a forgó fluidizációs alagúthoz

a rostos szálas anyagokra, *b* szemcsézett és poralakú anyagokra

Az 5. ábra forgó fluidizációs szárító és hűtő alagút keresztmetszetét mutatja. Az anyag betáplálása az *a* helyen történik. A szárító és hűtő levegő a *b* ill, *c* helyen lép be. A kész szárított és hűtött anyag *d* helyen távozik. Az anyag mozgása a készülék lejtése és a levegő hatására történik.

A levegő beveztése és a fluidizációs ágy kialakítására két megoldást mutat a 6. ábra. A 6/*a* ábra rostos, szálas anyagok, a 6/*b* ábra szemcsézett és poralakú anyagok szárítására alkalmas fluidizációs szemcsézett ágyat mutat.

A készülék nagyságáról képet ad, hogy 10 t/h teljesítményű forgó fluidizációs szárító alagút méretei a következők: 10 méter hosszú, átmérője 1,5 m, két helyen történik a meleg levegő és egy helyen a hideg levegő bevezetés. A cukor nedvességtartalma belépésnél 1%, kilépésnél 0,03%.

Brit. Chem. Eng. *9*, 638. (1963)

Speciális reflux szabályozó

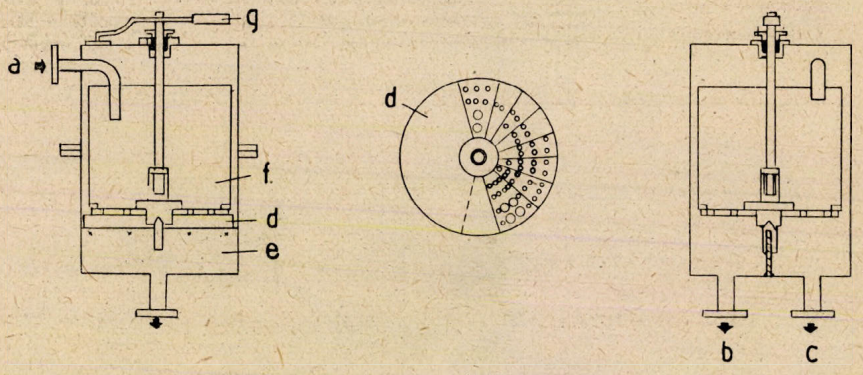
A kolonnák üzemeltetésénél egyik nagy nehézséget a reflux beállítása okozza. A reflux beállítását automatika segítségével is lehet végezni, de ott ahol egy kolonnában több anyagot akarnak rektifikálni, vagy nem kiforrott gyártás esetén célszerű a 7. ábrán látható egyszerű készüléket használni.

A készülék perforált lemez segítségével állítja be a kívánt reflux-arányt.

A készülék működése: a kondenzátorból az anyag az *a* csonkon lép be az *f* hengerbe, melynek alján a perforált lap van. Az *e* választófal az alsó tért két részre osztja, így az egyik félből az anyag vissza a kolonnába jut, másik félből a késztermék távozik. A *d* perforált lapon 8 zóna van kiképezve úgy, hogy a reflux arányt 4 : 1, 3,5 : 1, 3 : 1, 2,5 : 1, 1,5 : 1 és 1 : 1 lehessen beállítani. A tárcsán összesen 110 lyuk van.

Brit. Chem. Eng. *7*, 511, (1963)

J. Á.



7. ábra. Speciális reflux-szabályozó

a anyag belépése a kondenzátorból, *b* reflux, *c* termék, *d* szabályozó lap, *e* válaszfal, *f* álló henger, *g* szabályzókar

Lapunk 2. száma március közepén jelenik meg

Szerkesztőség

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ
ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE : 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



Egyesült Vegyiművek

KÖ[illegible]T:

BUDAPEST, XVII. (RÁKOSKERESZTÚR)
CINKOTAI ÚT 26
TELEFON: 148-506 341-500

TELEP:

BUDAPEST, IV. (ÚJPEST)
VÁCZI ÚT 71
TELEFON: 292-910

GYÁRTMÁNYAINK:

TEXTIL-, BŐR- ÉS GUMIIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK,
EMULGÁTOROK, FELÜLETAKTÍV KÉSZÍTMÉNYEK,
OPTIKAI FEHÉRÍTŐK, LAKKIPARI OLDÓSZEREK, MŰANYAGLÁGYÍTÓK,
SZINTETIKUS MOSÓSZERALAPANYAGOK (ZSÍRALKOHOLSZULFÁTOK,
ALKILSZULFONÁT, ALKILBENZOLSZULFONÁT)

HUNGÁRIA MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

EGYT

TÁPSZEREK

NOVOMALT

ZAMAKO KÉK

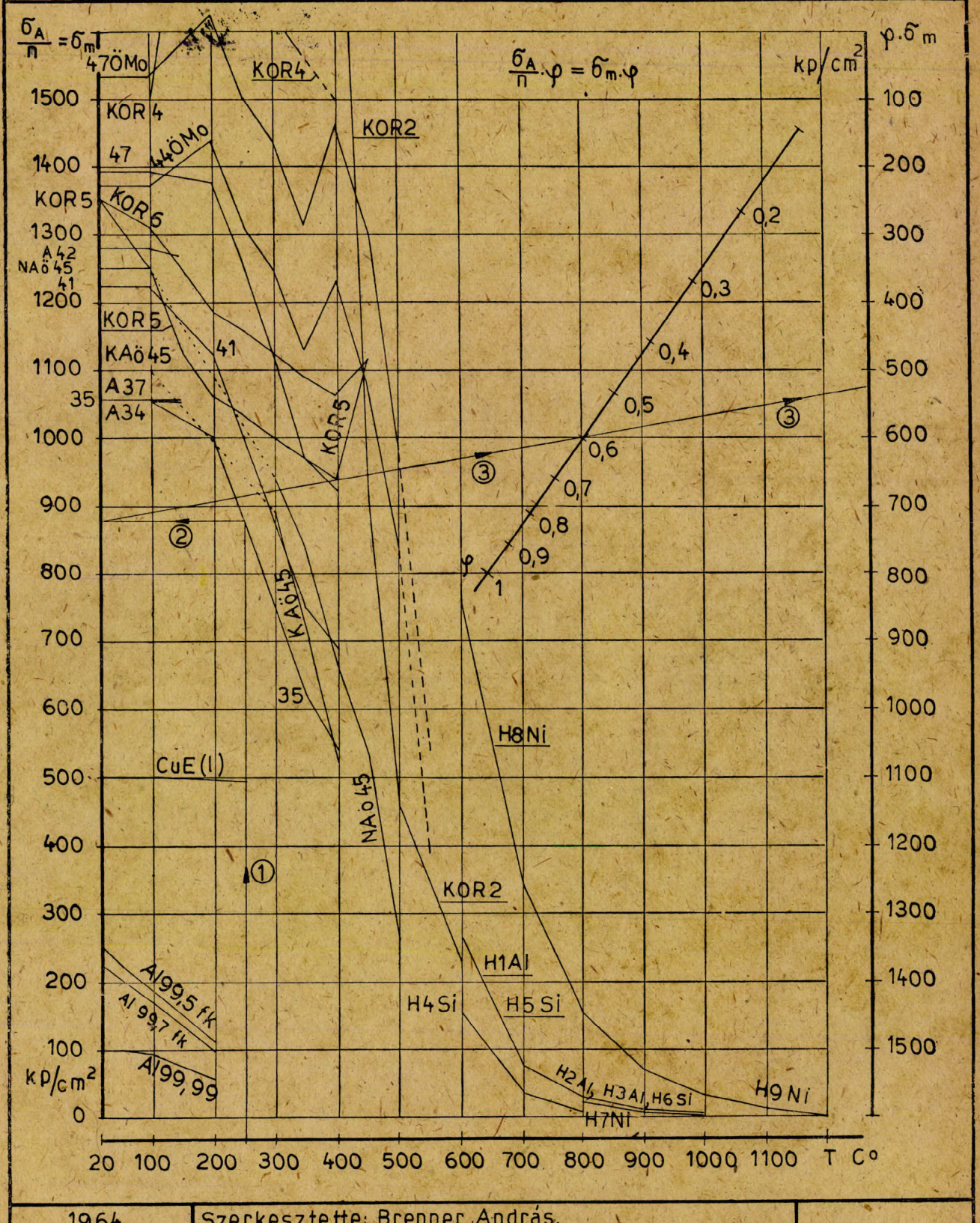
ZAMAKO SÁRGA

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR, BUDAPEST X.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

M.K.E. vegyipari gépészeti szakoszt.	Megengedhető feszültség meghatározása nomogrammal.	G-027



1964.	Szerkesztette: Brenner András.	

Megengedhető feszültség meghatározása nomogrammal

A G-027 sz. nomogrammal a megengedhető feszültséget határozhatjuk meg a következő formula alapján :

$$\sigma_m = \frac{\sigma_A}{n}$$

Jelölések :

σ_A méretezési alapfeszültség, amely a szerkezeti anyagtól és az üzemi hőmérséklettől függ, kp/cm²
σ_m megengedhető feszültség, kp/cm²
n méretezési alapfeszültséghez tartozó biztonsági tényező
T üzemi hőmérséklet, C°
φ hegesztési varrat jóságfoka.

A nomogram használata :

Felkeressük az üzemi hőmérséklet (T) skáláján a megfelelő hőmérséklet értékét, ahonnan függőlegest húzunk és metsszük a megfelelő anyag vonalát. A kapott pontból vízszintest húzva metsszük a megengedhető feszültség (σ_m) skáláját.

Ha az anyag hegesztett is, úgy a hegesztési jóságfok skáláján felkeresett értéket (φ) kötjük össze a kapott megengedehtő feszültség értékével és metsszük a hegesztett szerkezetben maximálisan megengedhető feszültség ($\varphi\sigma_m$) skáláját, ahol leolvasható a keresett érték.

Megjegyzés : A nomogram készítésénél a húzó, ill. nyomó igénybevételhez tartozó biztonsági tényezőt vettük alapul. Ha az igénybevétel ettől eltér, akkor a nomogramból kapott értékeket el kell osztani az alábbi tényezőkkel :

Anyag	Igénybevétel	
	nyíró	hajlító
ötvözetlen acél	1,25	0,70
saválló, hőálló acél	1,25	0,70
alumínium	1,35	0,75

Példa :

Meghatározandó a 35FS anyag maximálisan megengedhető feszültsége, 250 C°-on és $\varphi = 0{,}6$ varratjóságfok esetén. A számítást a berajzolt példán lehet nyomon követni.

$\varphi\sigma_m = 525$ kp/cm²

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 279-030. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 478-966

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfurdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmény

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk .·. Telefon: 200—384

GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

KŐBÁNYAI

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)

Példányonkénti eladási ára: 7.— Ft

reanal

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

„Selekton"-ok

Indikátorok

Biokémiai készítmények:

Amino-savak 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

Kígyómérgek

Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

C_{14}-el, P_{32}-vel, J_{131}-el jelzett preparátumok

„REANAL"

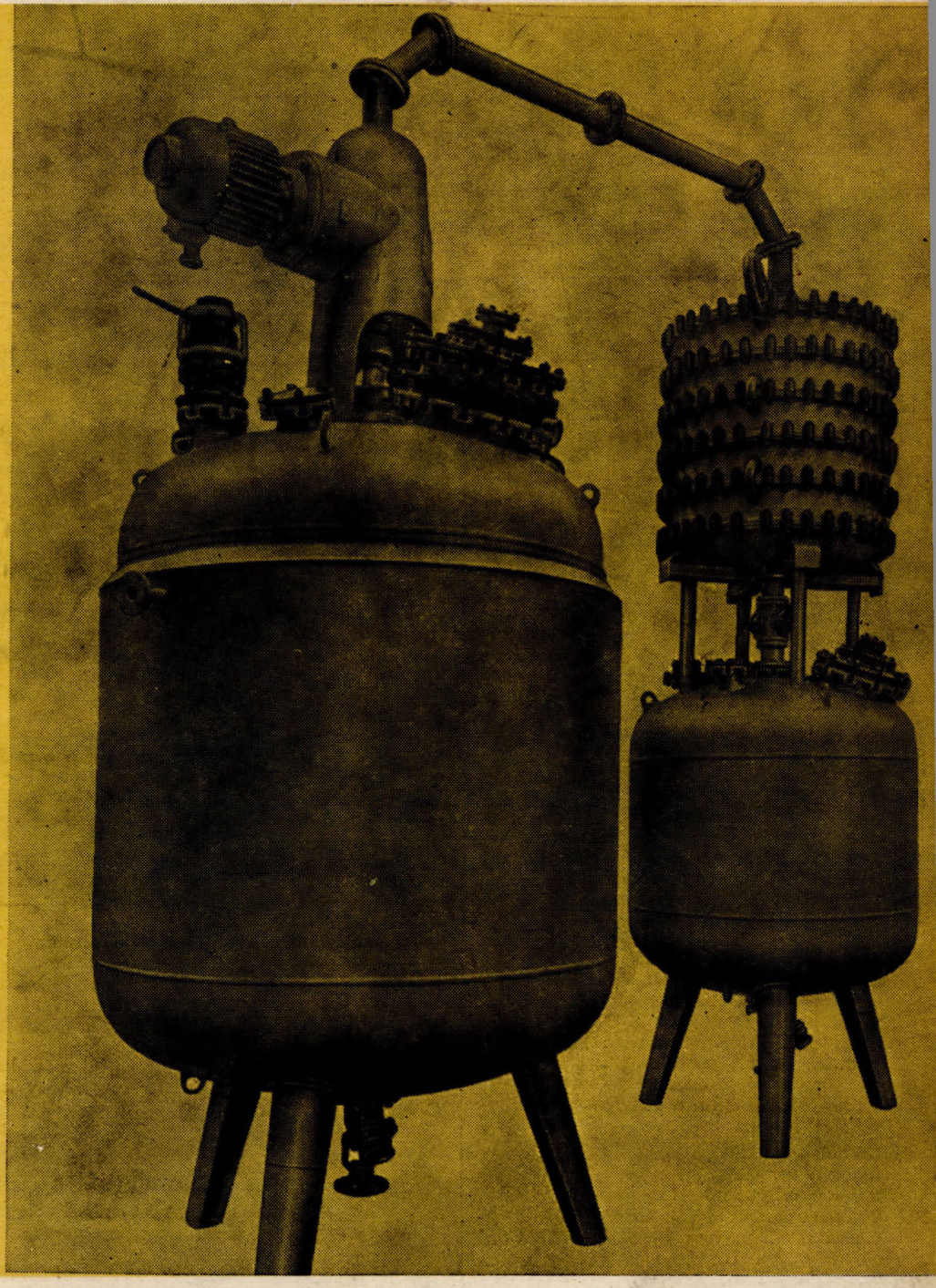
FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A ZOMÁNCIPARI MŰVEK LAMPART GYÁREGYSÉGE ÁLTAL GYÁRTOTT SAVÁLLÓAN ÜVEGZOMÁNCOZOTT DESZTILLÁLÓ KÉSZÜLÉK

2

XIX. ÉVFOLYAM 2. SZÁM. 57—116 OLDAL BUDAPEST, 1964. FEBRUÁR

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA · BARTHA ZOLTÁN · BELICZAY ANDRÁS · HARDY GYULA · HASKÓ LAJOS · HORVÁTH GYULA · INZELT ISTVÁN · KAYSER ALBERT · KENCZLER ÖDÖNNÉ · LIENERTH ALADÁR · 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:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nnádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1700 példányban
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
64.2-17708 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 2. SZÁM 1964. FEBRUÁR

CIMKÉPÜNKHÖZ:

Címképünk a Zománcipari Művek Lampart Gyáregysége által gyártott savállóan üvegzománcozott desztilláló készüléket mutatjuk be. A készülék 3000 literes névleges űrtartalmú keverős autóklávból, 10 m² névleges hőátadó felületű hőcserélőből, valamint 1600 liter névleges űrtartalmú gyűjtőedényből áll.

A készülékek acéllemezből sajtolással, hengeritéssel, hegesztéssel előállított tartály jellegű berendezések, amelyek fő jellemzője, hogy korroziv anyaggal érintkező felületeiken nagy korrózióállóságú üvegzománc bevonattal vannak ellátva.

A készülékeken a felhasználási célnak megfelelő méretű és darabszámú csonk van a különböző szerelvények elhelyezésére, illetve a csatlakozó vezetékek bekötésére. A felhasználási célnak megfelelően fűthető, vagy fűtés nélküli, nyomásálló, vagy nyomás nélküli, zárt vagy nyitott kivitelben, keverőszerkezettel ellátva, vagy keverőszerkezet nélkül készülhetnek.

Főbb típusok a következők:

a) Tartályok.
b) Autoklávok (reaktorok) keverő berendezéssel.
c) Bepárolócsészék keverőberendeézssel, vagy anélkül.
d) Hőkicserélők.
e) Nyomó- és vákuumszűrők, valamint a
f) a fenti elemekből összeépített komplett berendezések, mint pl. a címképen szereplő desztilláló készülék.

A készülékek műszaki szinvonalukat tekintve az évek folyamán állandóan lépést tartottak a világpiaci szinvonallal, amelynek bizonyítéka a gyáregység termelésének jelentős mértékű fejlődése.

A készülékek csonkjainak megoldása azonban olyan volt, hogy ahhoz csak speciális alakú, gumival impregnált aszbesztszövetből készült tömítőgyűrűk voltak alkalmazhatók. Ez a felhasználók részére sok problémát jelentett részint a tömítőgyűrű beszerzési problémája miatt, részint azért, mert a tömítések anyaga korrózióállóság szempontjából nem volt megválasztható a készülékben lefolytatásra kerülő reakcióknak megfelelően. Az alacsony építésű csonkok problémát jelentettek továbbá a készülékfedelek esetleges szigetelésekor, amelyre elsősorban a szabadtéri üzemejtetésű készülékeknél van szükség.

Fenti okok miatt a gyár 1962—63. években végrehajtott nagyarányú műszaki fejlesztési programja keretében megteremtette a csatlakozóperemmel ellátott, a fedéltestből kiemelkedő csonkokkal ellátott készülékek sorozatgyártási feltételeit és 1963. év második felében rátért ezen készülékek gyártására. Az új csonkok csatlakozó peremei párhuzamosak a fedél csatlakozó karimájával.

Az említett nagyarányú műszaki fejlesztési program keretében került kidolgozásra a kék színű kobalt-oxiddal szinzett zománcbevonat, amelynek savállósága többszörösen meghaladja a korábbi zöld színű króm-oxiddal szinezett zománcbevonatát.

Az új zománcbevonat azonban nemcsak savállósága tekintetében éri el a világpiaci szinvonalat, hanem a réginél jelentősen nagyobb a kopásállósága és kapcsolási szilárdsága is.

Fentieken kívül megváltoztatásra került a készülékeken a keverők csatlakozásának megoldása is. A menetre csatlakoztatott keverők helyett bevezetésre kerültek a tengelykapcsolóval csatlakoztatott keverők.

Kiszélesedett a rossz hatásfokú propellerkeverők helyett az úgynevezett „szárnylapátos" keverők gyártása.

A gyártmányok műszaki fejlesztése a következő évek folyamán tovább folytatódik. Így:
1964-ben fejeződnek be a savállóan üvegzománcozott hosszú vezetékcsövek gyártására irányuló kísérletek.

Kísérletek folynak savállóan üvegzománcozott centrifugálszivattyúk kialakítására, áttervezésre kerülnek a jelenleg gyártott nyomószűrők azért, hogy a csatlakozóvezetékek megbontása nélkül legyenek vízszolgál] tatók.

1964. év folyamán kerül sor a keverőhajtómű és meghajtómotor közé építhető hidrodinamikus tengelykapcsoló gyártására, amely különösen nagy viszkozitású folyadék feldolgozása esetén jelentős mértékben megakadályozza a keverőhajtómű, valamint a keverő túlzott mértékű, sok esetben meghibásodást okozó igénybevételét.

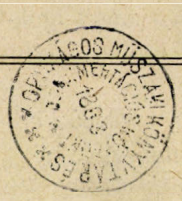
Ugyancsak ez év folyamán kerülnek gyártásra a három fokozatban működtethető keverőhajtóművek is.

A gyáregységnél folyamatban levő rekonstrukció révén lehetőség nyílik 6300 liter űrtartalmú keverős autóklávok és 10 000 liter űrtartalmú tartályok gyártására is.

A gyáregység távlati fejlesztési tervében szerepel a készülékek keverő] tömszelencéjének korszerűsítése, csúszógyűrűs keverőtömszelencék gyártásának bevezetése.

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 2. SZÁM



A vegyipari gépgyártás fejlesztésének néhány kérdése

KOVÁCS ISTVÁN
a kohó- és gépipari miniszter első helyettese

A mezőgazdaság fokozódó műtrágya-igénye, az új műanyagok megjelenése, a gyógyszerek területén elért új felfedezések világszerte szükségessé tették a vegyipar nagymértékű fejlesztését. A vegyipar részére szükséges gépeket és berendezéseket a gépipar állítja elő és így megindult a vegyipar fejlesztése mellett a vegyipari gépgyártás bővítése, fejlesztése.

Ezek a vegyipar felé irányuló igények hazánkban is jelentkeztek és hatása kiterjedt a hazai vegyipari gépgyártás területére is.

Felvetődik a kérdés, milyen gazdasági előnyt hoz ez a fejlesztési irány? Ez két vonalon jelentkezik :

1. A vegyipari termékek közvetlen és közvetett felhasználásával emelhetjük életszínvonalunkat.

2. Szélesítjük a termelési bázisainkat, új termékeket állítunk elő, amelyek exportálásán keresztül további anyagi javakat szerezhetünk be életszínvonalunk emelésére.

Az első vonal minden magyarázás nélkül érthető, a másik vonal is egyszerűen világossá tehető.

A vegyipar részére szükséges berendezések világviszonylatban is egyedi, vagy kissorozatban előállítható termékek. Az igények — a gyors fejlődés következtében — nagyobb volumenben jelentkeznek, mint a kapacitás bővítése világszerte, ennek következtében magas egységáron helyezhetők el, ami biztosítja a gyártásunk gazdaságosságát. Ilyen termékek gyártása megfelel iparpolitikánknak.

A hazai vegyipar távlati fejlesztése, ha az 1960. évet 100%-nak vesszük :

	1960	1965	1970	1975	1980
%-ban	100	189	387	714	1200

E számok azt mutatják, hogy a hazai vegyiparnak és gépiparnak komoly erőfeszítést kell kifejtenie, hogy lépést tudjanak tartani az igények növekedésével — mert azok ki nem elégítése nemcsak egy-egy új üzem belépését késleltetik, hanem az új üzem vagy bővítés kiesése a kapcsolódó területen lényegesen nagyobb kárt okozhat. Pl. : egy 100 000 t/év teljesítményű nitrogén-műtrágyagyár üzembehelyezésének 1 évi eltolódása kb. 5 m$ értékű műtrágya behozatalát követeli meg, amely összegből egy ilyen nagyságrendű gyár fel is építhető. Az importot pedig nem lehet kiküszöbölni, mert akkor a mezőgazdaság területén igen jelentős termelés-kiesés következik be.

Ez a példa rámutat arra is, hogy egy-egy vegyipari üzem felépítéséhez szükséges minden gép és berendezés időben való legyártása nélkülözhetetlen. Ha megvizsgáljuk, milyen gépek és berendezések kellenek egy-egy üzem felépítésénél, kiderül, hogy a gépipar teljes keresztmetszetének részt kell vennie a szállításban.

A KGST Vegyipari Állandó Bizottsága ennek megfelelően két csoportra bontotta a vegyipar részére szükséges gépeket és berendezéseket :

1. A technológiai vonalba helyezett ún. technológiai berendezésekre.

2. Egyéb gépek és berendezésekre, amelyeket a népgazdaság egyéb ágazatai is felhasználhatnak.

A második csoportba eső berendezések értéke mFt-ban kb. 25%-kal túlhaladja az első csoport értékét. Ebből következik, hogy komplett gyárak szállításánál nagy figyelmet kell szentelni a második csoportra, azok időben és minőségben történő szállítására.

Az 1. csoportba tartozó berendezések gyártásánál elsősorban lemezgyártás-technológiai feladatok jelentkeznek. Ezek általában hengeres résszel készülnek, amelyeket záró fedelekkel látunk el és azokat karimák segítségével csatlakoztatjuk egymáshoz. E gyártástechnológia legkényesebb része a hegesztés — mivel a berendezések 65—70%-a hegesztett szerkezet —, amelyeknél a lehető legnagyobb varrat-jóságfok elérésével a készülék önsúlyát kb. 25%-kal csökkenthetjük, ha a jelenlegi 0,6—0,7 varrat-jóságfokot 0,8—0,9-re emeljük.

Széles körben alkalmaznunk kell az ötvözetlen acéloknál a fedettívű, a saválló acéloknál és alumíniumnál a védőgázas hegesztési eljárást. Fokoznunk kell ezen eljárásokhoz a megfelelő huzal és por gyártását.

A KGST Gépipari Állandó Bizottságnak vegyipari gépgyártással foglalkozó szekciója kidolgozta a gyártási és átvételi előírásokat, amelyeknek betartása elősegíti a kooperációt a KGST államai között és egyben a minőséget világszintre emeli.

Nagy gondot kell fordítanunk a hegesztő munkások szakképzettségének fokozására és el kell érnünk, teherhordó varratokat csak minősített hegesztő munkás végezhessen.

A szerkezeti anyagok zöme alakítás, illetve hegesztés közben strukturális változást szenved, és ez lerontja a szilárdsági és korróziós tulajdonságukat. Ezért mindenütt normalizáló, illetve feszültségmentesítő hőkezelést kell alkalmazni.

Alkalmaznunk kell a viszonylag kisebb költséget igénylő, ún. gyűrűs hőkezelő berendezéseket, amelyeknél a hőkezelendő hengeres test forgás közben hossztengelye irányában mozog és közben egy aránylag keskeny gyűrű alakú övben melegszik fel.

A kazánfenék sajtolás helyett alkalmazni kell a görgőzéssel történő fenékdomborítást, kb. 2500 mm-ig.

A vegyiparban, a földgázbázisra való áttérés következtében, nő a gömbgáztartályigény. A meglevő kivitelt korszerűsíteni kell, amellyel annak önsúlyát csökkenthetjük.

Szélesebb körben kell alkalmaznunk a hűtési, illetve kondenzálási műveletekhez a léghűtőket, amelyekkel a vízhűtőket helyettesítehetjük. Ez nemcsak jelentős megtakarítást fog eredményezni, hanem a kereskedelmi minőségű (Al 99,5) alumínium hengerelt áru további felhasználásának lehetőségét.

A technológiai berendezések mellett jelentős fejlesztést kell végrehajtanunk az egyéb, a vegyipar részére szükséges gépek és berendezéseknél. Itt elsősorban kompresszorok, szivattyúk, armatúrák és műszerek fejlesztése jön számításba.

A hazai vegyipar igényének kielégítése lehetőséget ad a tervező és a gyártó részlegeinknek e terület legapróbb részleteiben a szükséges tapasztalatok és gyakorlatok megszerzésére, ezen keresztül az exportra történő gyártás fokozására.

A vegyészmérnöki tudomány a Szovjetunióban

N. M. ZSAVORONKOV*

Az ipari fejlődés kritikai analízise (amelyet Marx Károly már elvégzett) azt mutatja, hogy a gépi technológiát fokozódó mértékben szorítja ki a nyersanyagok vegyi kezelése. A kémiai technológia főleg abból a szempontból forradalmi hatású, hogy gyorsabban növeli a munka termelékenységét.

További ipari fejlődés a mai magas technikai szintről lehetetlen kiterjedt tudományos kutatás, valamint alapvető felfedezések nélkül, amelyek új utakat mutatnának az iparban és a szorosan vett tudományban. Ezért a tudománynak meg kell előznie a gyakorlatot, mert az a holnap és a holnapután képét tárja elénk.

Egyéb tudományos és technikai ágak mellett a kémia, valamint a vegyészmérnöki tudomány fontos szerepet visznek a korszerű tudományokban és módszerekben, mint anyagi kultúránk vezető tényezői.

A vegyészek legfőbb érdeklődése ma a vegyi reakciók törvényeire összpontosul, valamint azokra az összefüggésekre, amelyek a vegyületek tulajdonságai és szerkezete, valamint az őket felépítő elemek tulajdonságai között fennállnak. A vegyi kutatómunka gyakorlati célja az anyagok egész spektrumának hasznosítása, amellyel a világegyetem tömegeinek örökösen változó áramlásában találkozunk. A modern társadalom nagy sikereket ért el a természet kincseinek hasznosításában a kémia, a kémiai technológia és a vegyészmérnöki tudomány segítségével. A kémia és vegyészmérnöki tudomány fejlődése ugyancsak előfeltétele volt a nem vegyészeti ágazatok óriási sikereinek, mint pl. a gépipar, az energiaipar, az atommag-technika és energetika, a rádió és televízió, az elektronika, az űrhajózás, a mezőgazdaság, az orvostudomány stb. Ezeknek a tényeknek természetes következménye a vegyipar magas színvonala sok országban, valamint a kémia fejlődésének fokozódó üteme. A Szovjetunióban különös gondot fordítanak a vegyipar és tudomány problémáira.

A vegyipar fejlődése a Szovjetunióban

Néhány tucat technikailag elavult vegyi gyárat örökölt a Szovjetunió az orosz cárok-tól, de az első világháború és az azt követő polgárháború és intervenció még ezeket az üzemeket is majdnem teljesen elpusztította. Ezért a jelenlegi sokrétű, szerteágazó szovjet vegyipar megteremtése nagy teljesítmény volt.

1920-ban, az Oroszország villamosítására irányuló történelmi terv (GOELRO) elkészítésének idején, a vegyipar a háború előtti termelésének csak egy ötödét termelte. Ezt az elmaradást elvben csakis teljesen új vegyipar megteremtésével lehetett behozni.

A vegyipar helyreállítási programját 1928-ban hajtottuk végre; a termelés volumene a háború előtti (1913) kapacitásnak 1,5-ére növekedett. Új ásványi nyersanyagforrások kutatása, azok feltárása és több, mint 100 nagy vegyiüzem és kapcsolódó gyár felépítése jelentették a következő 13 év teljesítményei (1928—1940). A különleges termelési ágak is növekedtek, mint pl. a nitrogénipar, a műgumigyártás, a szerves szintetikus ipar stb. A vegyipar a népgazdaság fontos ágává fejlődött ki a Szovjetunióban. Ezzel egyidejűleg a vegyileg feldolgozható nyersanyagok bázisa óriási módon megnőtt. 1913-hoz hasonlítva a vegyi és gumiipar összes termelése 22-szeresre növekedett. A vas- és színesfémkohászat területe tekintélyesen kibővült, különösen a szovjet állam keleti részeiben. Az építőipari anyagok termelése is erősödött és a vegyipari gépeket gyártó berendezéseket tökéletesítették.

A szovjet vegyiparban a második világháború okozta óriási károk és veszteségek ellenére a vegyi cikkek termelése már 1950-ben majdnem kétszer annyi volt mint 1940-ben. A megsérült vegyi üzemek helyreállítása és újak építése a háború utáni években gyorsan ment végbe szoros kapcsolatban a szovjet kémiai kutatómunka eredményeivel.

1958 óta a Szovjetunió a világon a második helyet foglalja el a vegyipari termelési volumenével.

Azonban még ez a nagyméretű vegyipari termelés sem tudta kielégíteni teljesen a vegyi termékek iránt a szovjet népgazdaságban állandóan fokozódó keresletet. Már 1958-ban elhatározták a kémiai tudományok további fejlesztését és a szovjet vegyipar gyorsabb növelését. Különös figyelmet szenteltek a szintetikus polimerek gyártásának. A kémia és a vegyipar nagy és fontos szerepet visz a népgazdaság 1959—1965-ös hétéves fejlesztési tervében.

E terv szerint a vegyipari termelés volumene 1965-re az 1958-asnak majdnem háromszorosára fog növekedni. 140 új, nagy vegyiművet fogunk építeni és 130-at újítunk fel a hétéves terv során. A polimergyártás fejlesztését új nyersanyagokra alapoztuk.

A Szovjetunióban jelenleg a kőolaj- és földgázipar képezik a szerves anyagok gyártásához szükséges legfőbb nyersanyagforrásokat.

A hétéves terv vegyipari terve teljesítésének előfeltételei adottak mind a vegyipari berende-

* D. I. Mendelejev Vegyipari Intézet Moszkva,

zéseket gyártó, mind az energiaforrások és kohászati anyagok megfelelő növekedésével. A vegyipari berendezések termelése 1965-re az 1958-as szinthez viszonyítva 3,2—3,4-szer nagyobb lesz.

A húszéves távlati terv szintén a vegyipar gyorsabb fejlesztését irányozza elő. Az összes ipari termelés 1980-ra 1960-hoz viszonyítva 6,2—6,4-szeres, a mezőgazdasági termelés 3,5-szeres, de a vegyipari termelés növekedése kb. 17-szeres lesz.

Az 1. táblázat tartalmazza a legalapvetőbb vegyipari termékek termelési növekedésének dinamikus adatait, valamint a vegyiparral összefüggő iparágakét is.

A kémia és a vegyészmérnöki tudomány fejlődése

A korszerű vegyipar és vegyipari gépgyártás megteremtésének két fontos előfeltétele van :

1. a tudományos és kutatómunka fejlesztése,
2. vegyészek, vegyészmérnökök és tudósok képzése. Csak ezek képesek megbirkózni azokkal a nehéz, de megtisztelő feladatokkal, mint az újszerű technológiai eljárások kidolgozása, vegyipari berendezések és gépek tervezése és előzetes kipróbálása, a termelés tervezése, kiépítése és megindítása új vegyipari üzemekben és gyárakban. Szovjet tudósok és mérnökök ezen felül kidolgozták a nukleáris forrásokból származó energia termelésének vegyipari vonatkozásait és együttműködnek a Szovjetunió atomiparának megteremtésében.

Különleges és folytonos gondot fordítanak a Szovjetunióban az új munkatársak kiképzésére és a kémiai tudományok új szakembereinek oktatására.

Manapság a kémia fejlődése szorosan összefügg a fizikai és matematikai kutatómódszerek széleskörű alkalmazásával, valamint kísérleti eredmények gépi feldolgozásával automatikus elektronikus számítógépek és egyéb bonyolult szerkezetek segítségével. A vegyianyagok fizikai kezelése és a vegyi reakciók lefolyásának irányítása fizikai eszközökkel ugyancsak fontos szerepet játszanak a korszerű kémiában. Ez különösen vonatkozik a vegyészmérnöki tudományra, arra a tudományra, amely a leggazdaságosabb módszereket és eszközöket kutatja a természetes nyersanyagok tömeges vegyipari feldolgozására fogyasztási cikkekké és közbenső termékekké további ipari termelés céljára.

A vegyészmérnöki tudomány a vegyipari termeléssel egyidejűleg keletkezett, azonban kezdetben csak leíró tevékenységet végzett. A huszadik század első évtizedeiben nagy mennyiségi és minőségi változások történtek a vegyiparban, ugyanakkor erősen megnövekedett sok vegyipari termék előállítása, a választék bővült és elkezdődött a kémiai technológia új módszereinek fejlődése és bevezetése. Ezek a változások fokozódó ütemben most is folynak.

Manapság a vegyipar és a kapcsolódó iparágak összes termelése nagyobb, mint más igen

1. táblázat

A vegyipar és a kapcsolódó iparágak legfontosabb gyártmányainak termelése a Szovjetunióban

Gyártmány	1913	1940	1958	1959	1960	1961	1962*** (becslés)	1965 (terv)	1970	1980	A termelés növekedése 1980-ban 1960-hoz viszonyítva
1. Öntöttvas, millió t	4,2	14,9	39,6	43,0	46,8	50,9	54,2	65—70	—	—	—
2. Acél, millió t	4,2	18,3	54,9	60,0	65,3	70,7	75,2	86—91	145	250	3,8
3. Koksz, millió t	4,4	21,1	50,9	53,4	—	—	—	—	—	—	—
4. Nyersolaj, millió t	9,2	31,1	113,2	129,6	148,0	166,0	178,6	230—240	390	690—710	4,7—4,8
5. Gáz, milliárd m^3	0,02	3,39	29,9	37,23	47,0	60,9	73,0	150	310—325	680—720	14,4—15,2
6. Villamos energia, milliárd kWh	1,9	48,3	235,4	265,1	292,0	327,0	360,0	500—520	900—1000	2 700—3 000	9,2—10,3
7. Kénsav, millió t	0,12	1,6	4,8	5,1	5,4	5,7	6,0	—	—	—	—
8. Ásványi műtrágya,* millió t	0,07	3,238	12,42	12,90	13,8	15,3	16,6	35,0	77	125—135	9,0—9,7
9. Műanyag, ezer t	—	—	—	—	332,0	405,0	—	—	5300	19 000—21 000	57—63
10. Műszál, szintetikus szál, ezer t	—	11,1	166,0	179,4	211,0	250,0	272,0	666,0	1350	3 100—3 300	14,7—15,6
11. Cement, millió t	1,5	5,7	33,3	38,8	45,5	50,9	55,4	75—81	122	233—235	5,1—5,2
12. Papír, millió t	0,197	0,812	2,236	2,40	2,6	2,8	3,5	—	—	—	—
13. Kristálycukor, millió t	1,397	2,165	5,433	6,011	6,4	8,4**	—	9,25—10	—	—	—

* Beleértve a nitrogén-műtrágyákat (ammónium-szulfát), a kálium-műtrágyákat 41,6% K_2O), a foszfor-műtrágyákat (szuperfoszfát 18,7% P_2O_5-dal és 19,0% P_2O_5-ot tartalmazó foszfátporral

** Beleértve 6,1 millió t répacukrot

*** A számokat úgy kaptuk meg, hogy 1962 első félévének eredményeit kettővel megszoroztuk.

hatékony iparágaké. A műtrágya évi világtermelése pl. elérte a 120 millió tonnát, a kénsav termelése túllépte a 40 millió tonna határt és évi 275 millió tonna cementet termeltek. 1960-ra csak az USA-ban 38,5 millió tonnára becsülték a petrolkémiai termék mennyiségét stb. A világ vegyipara ma 25 000 különféle vegyi terméket állít elő. Mindezek a tények lényeges változásokat hoztak a kémiai technológia alapelveiben. A technológiai folyamatok sokfélesége, a legbonyolultabb műszaki berendezések változatossága, a szilárd anyagok finomőrlésének kiterjedt használata, az alapos keverés, a szilárd, folyékony és gáznemű anyagok elválasztásának különféle módszerei, különleges, bonyolult vegyipari reaktorok tervezése, a reagálóanyagok állapotának megváltoztatására alkalmas eszközök felhasználása, a hőcserélők alkalmazása, az anyagok folyamatos belső szállítására szolgáló rendkívül hatékony berendezések kifejlesztése stb. — mindez jellemző ma már a vegyiparra. Ezekkel az ipari fejlődési irányzatokkal együtt a vegyészmérnöki tudományban alkalmazott elvek és módszerek is megváltoztak. Ez a tudomány, amely eleinte csak megfigyelt ipari tények leírására szorítkozott, most olyan tudománnyá vált, amely a kémia, a fizika, a matematika megbízható elveire, valamint az ipargazdaságtan alapvető törvényeire támaszkodik. Azonban a vegyészmérnöki tudományt, akárcsak egyéb tudományágakat, a saját kutatási területének pontos elhatároltsága, jellegzetes számítási módszerei és jellegzetes elméleti elvei jellemzik.

A vegyészmérnöki tudomány magvát az alapműveletek és a vegyipar sajátos berendezéseinek ismerete, valamint a vegyi és technológiai folyamatok közös adatai képezik, amelyek a hidrodinamika, a termodinamika és a kémiai kinetika törvényeinek és a fizikokémia egyéb tételeinek felhasználásából származnak.

Ez a tudomány a vegyipar iránt támasztott követelmények hatása alatt egyidejűleg fejlődött ki különböző ipari államokban a huszadik század kezdete óta. A vegyészmérnöki tudomány alapjait a forradalom előtti Oroszországban két jól ismert mérnök-tudós rakta le, mégpedig *A. K. Krupszkij* a szentpétervári Technológiai Intézetben és *I. A. Tiscsenko* Moszkvában. „Alapfolyamatok és berendezések a vegyiparban" címmel az első előadássorozatot *I. A. Tiscsenko* 1911-ben tartotta a Moszkvai Műszaki Egyetem vegyészkarának hallgatói előtt. Ezt az előadássorozatot *Tiscsenko* tanítványai és utódai az elmúlt években tovább fejlesztették. *A. K. Krupszkij* gondolatait is tovább fejlesztették *D. P. Konovalov*, később *L. F. Fokin*, *K. F. Pavlov* és tanítványaik a leningrádi Kémiai Technológiai Intézetben.

D. P. Konovalov, aki klasszikus vizsgálatokat folytatott a folyadékok lepárlásával kapcsolatban, meghatározta a konstans forráspontú oldatokra vonatkozó ismeretek alapjait és ő a szerzője az „Anyagok és folyamatok a kémiai technológiában" című tankönyvnek, amelynek első kötete 1924-ben, a második része egy év múlva jelent meg. A vegyészmérnöki tudomány fejlődésében jelentős állomás volt *L. F. Fokin* könyve, „A kémiai technológia módszerei és eszközei", amelynek első részét 1923-ban adták ki *W. Walker*, *V. K. Lewis* és *W. C. MacAdams* jólismert amerikai monográfiájával, a „Vegyészmérnöki tudomány alapelvei"-vel egyidejűleg.

Érdemes megjegyezni, hogy mindkét könyvet sok éven át alapvető tankönyvként használták a Szovjetunió technológiai intézeteiben a vegyészmérnökök képzésénél.

Kaszatkin tankönyve, „Alapműveletek és készülékek a kémiai technológiában" először 1935—36-ban jelent meg a könyvpiacon és később hét kiadást ért meg; ez a könyv fontos szerepet játszott a vegyészmérnökök, a vegyész-technológusok és a vegyipari gépészek képzésében.*

S. I. Volfkovics, *N. F. Juskevics*, *K. F. Pavlov*, *P. G. Romankov*, *A. N. Planovszkij*, *N. I. Gelperin*, *V. V. Kafarov*, *M. E. Pozin*, *A. M. Tregubov* és még sok más szerző könyvei és dolgozatai nagyfontosságúak voltak a vegyészmérnöki tudomány fejlődése, valamint tudósok és mérnökök nevelése szempontjából.

A vegyészmérnöki tudomány egyes problémáiról is sok monográfia jelent meg a Szovjetunióban az elmúlt két évtizedben, de ezekkel helyszűke miatt itt nem foglalkozhatom részletesen.

Természetes, hogy a vegyészmérnöki tudomány fejlődése valamint a korszerű vegyipar megteremtése a Szovjetunióban sohasem volt elszigetelve a más országokban végbemenő hasonló fejlődéstől. Szovjet tudósok gondosan tanulmányozzák és nagyra értékelik az USA, Nagy-Britannia Németország, Lengyelország, Franciaország, Csehszlovákia, Olaszország, Japán és más országok szerzőinek a vegyészmérnöki tudomány fejlődése terén kifejtett munkásságát. A Szovjetunióban jól ismerik az olyan neveket, mint *T. Sherwood*, *W. McCabe*, *M. Benedict*, *W. Badger*, *R. Treybal*, *O. Hougen*, *V. Dodge*, *D. Othmer*, *J. Ciborowski*, *T. Hobler*, *S. Brettschneider*, *G. Standart*, *H. Steidel*, *K. Schoenemann*, *E. Kirschbaum*, *J. Cathala*, *P. le Goff*, *D. van Krevelen* és még sok más szerző nevét is, akiknek tudományos közleményei nagy hatással voltak a vegyészmérnöki tudomány fejlődésére.

A vegyészmérnöki tudomány alapelveit és módszereit folytonos fejlődésükben kell megértenünk.

A vegyészmérnöki tudomány mai főbb irányzatai közül említésre méltók az intenzív folyamatok technikája, az alacsony és nagyon alacsony, a magas és rendkívül magas hőmérsékleten és nyomáson végbemenő műveletek megvalósítása, a reaktánsok transzportfolyamatának és keverésének nagy sebességgel való végrehajtása, kémiailag tiszta vagy rendkívül tiszta anyagokból kiinduló üzemi szintézisek stb. Sok esetben az ilyen folyamatok vagy műveletek műszaki megvalósítása teljes, vagy majdnem teljes automatizálás, vagyis a technológiai feltételek lehető legnagyobb optimalizálása nélkül lehetetlen.

* A könyv magyar nyelven is két kiadást ért meg (a Szerk.)

Manapság a vegyészmérnöki tudomány és a kémiai technológia felveti a problémát, hogyan használjuk ki teljes mértékben a nyersanyagokat és az energiát, hogyan kapcsoljunk össze különféle termelési módokat vagy hogyan működjünk együtt megvalósításuk során, hogyan küszöböljük ki a levegő szennyezését, a vegyi anyagok kiömléséből keletkező kellemetlenségeket stb.

A kémia fejlődése lehetővé teszi, hogy a vegyianyagok gyártásából vagy további feldolgozásából keletkező hulladékokat és melléktermékeket hasznosítsuk és további üzemi folyamatok számára nyersanyagként vagy közbenső anyagként felhasználjuk.

Egyik technológiai folyamatot sem lehet tökéletesnek és lezártnak tekinteni, ha abból hulladék keletkezik, ha a gyártás csak időszakos jellegűvé válik vagy ha az optimálistól eltérő feltételeket kell fenntartani.

Annak ellenére, hogy a kibernetika szintén fontos szerepet játszik a vegyészmérnöki tudományban, a kibernetika önmagában véve nem képes megoldani semmiféle kémiai technológiai problémát, mint pl. a szennyvizek és a levegőt szennyező hulladékgázok megtisztítását, a gázvisszanyerést vagy a nyersanyagok teljes hasznosításának problémáját. Az automatika csak akkor válik forradalmi erejűvé, ha újszerű, haladott technológiai folyamat irányítására szolgál. Természetes, hogy az automatizálás döntő tényezővé válik olyan folyamatok szabályozásában, ahol más szabályozási módszer nem lehetséges mint pl. a detonációs sebességeket megközelítő sebességű reakciók esetén stb.

A vegyi folyamatok és a vegyi anyagok alkalmazást nyertek úgyszólván minden ipari és nemipari ágazatban. Talán nincsen az emberi tevékenységnek egy olyan területe sem, amelyen a klasszikus üzemi módszereket ki ne cserélnék az új, forradalmiakkal, amelyek a kémiai technológián alapulnak. Ezért a kemizálás jelentősége folyton növekszik.

A kémia és a vegyészmérnöki tudomány alapvető tudományos feladatai

Az új energiaforrások kifejlesztése és hasonló problémák kutatása hangsúlyozzák a kémia és a vegyészmérnöki tudomány fontosságát az olyan kutatásokban mint pl. új szigetelőanyagok vezetékek és kábelek számára, a félvezetők és az elektronikus ipar anyagainak új típusai, új vegyi anyagok elektroszintézise, javított típusú elektrolizáló egységek kifejlesztése stb.

Ezzel egyidejűleg érdekes problémák jelentkeznek, mint pl. a nukleáris, a hő-, a vegyi vagy napenergia közvetlen átalakítása villamos energiává stb.

Ezekkel a feladatokkal szoros kapcsolatban van az izommunka molekuláris elméletével kapcsolatos kutatómunka, valamint az olyan újfajta polimer anyagok szintézisének kutatása, amelyek aktív módon képesek átalakítani a kémiai energiát mechanikussá.

Ennek a korszaknak a legfontosabb tudományos problémáját az irányított termonukleáris reakció megvalósítása képezi, mert ez utat nyitna teljesen új energiaforrások felé. Ezzel a problémával a kémiai és vegyészmérnöki problémák egész sorozata kapcsolatos úm. a nehézvíz előállításának javított módszerei, vagy az új vegyi reakciók megvalósításához szükséges magas és nagyon magas hőmérsékletek hasznosítása. Az elektrokémia hatalmas lépésekkel jutott előre az ún. tüzelőanyag cella kidolgozásában, amelynek segítségével a hidrogénnek vagy más éghető gáznak oxigénnel végbemenő vegyi reakciójában keletkező kémiai energiát közel 100%-os hatásfokkal közvetlenül villamos energiává lehet átalakítani. A gazdaságos tüzelőanyagcella megvalósítása teljes technikai forradalmat jelentene főleg ott, ahol a villamos energiát önállóan fogyasztják (szállítás, mezőgazdaság stb.).

Igen fontos a kémia és a technika szempontjából az anyagok, különösen az új anyagok vizsgálata is. Ezek között mindenekelőtt a fémek és ötvözeteik, valamint az építőipari anyagok említendők. A világ azt várja, hogy a vegyészek előre meghatározott tulajdonságú ötvözeteket, minőségileg új cementfajtákat — pl. gyorsan kötő cementet, változó körülmények között is stabil cementet, viszonylag magas vagy alacsony hőmérsékleten kötő cementet stb. — fognak előállítani.

Az elmúlt években a kutató vegyészek egészen szokatlan fajta kristályos üveget fedeztek fel, amelyet „üveg-kerámiának" vagy „Szital"-nak neveznek és amely sok esetben helyettesíteni képes az öntöttvasat a gépiparban, pl. csövezésnél és egészségügyi berendezések gyártásánál. Ez az üvegfajta értékes tulajdonságokkal rendelkezik, amelyeket a vegyi összetételtől és a kristályosodási tulajdonságoktól függően módosítani lehet. Az olvasztott salak szubmikroszkópikus kristályosodásával biztató kilátásaink nyílnak az ilyen anyagok hasznosítására, a kohászati hulladékanyagoknak gépesített és automatizált módon való teljes felhasználására.

A közeljövőben talán új iparág fog kialakulni a Szovjetunióban „szitallurgia" néven, amely az említett hulladékanyagok hasznosításán alapszik. A vegyészmérnökök szellemi munkája döntő lesz ennek további alakulása szempontjából.

Amint tudjuk, a Szovjetunió műanyaggyártási kapacitása még nem kielégítő. Ezért nemcsak a különféle polimerek és az azokból készült késztermékek gyártását tervezik, hanem előkészületek történnek a makromolekuláris anyagoknak kémiai, technológiai, molekuláris-fizikai és mechanikai szempontok szerint történő tudományos vizsgálatára is.

A polimereknek fény, hő stb. hatására beálló bomlásával együttjár a lánc felszakadása és szabad gyökök képződése. Ésszerűen megválasztott inhibitorok csekély mennyiségének segítségével lehetséges a szabad gyökök lekötése és ily módon a polimerek bomlásának legalább részleges meggátlása, ami lényegesen növeli a fénnyel és hővel

szembeni állóképességüket. Ezzel megnövelhetjük a műszálból, műgumiból és műanyagokból készült termékek élettartamát.

Az ipar mai fejlődése és a tudományok haladása is a tiszta és igen tiszta anyagok felé tereli a szakemberek érdeklődését. A kémiának és technológiának sok módszer áll rendelkezésére a keverékek alkotórészeinek éles szétválasztására és a tiszta anyagok kiválasztására. Ezek a módszerek azonban nem kielégítők, amikor rendkívüli követelményeket támasztunk a kiválasztott anyagok tisztasága iránt. Ilyen esetekben új, tökéletesebb módszerekre van szükség a tiszta anyagok elválasztására, elkülönítésére, valamint a korszerű fizikai és fiziko-kémiai elveken alapuló tisztasági ellenőrzésekre.

Fontos probléma, amely már akkor jelentkezett, amikor az ember megjelent a földön és még most is égető kérdés, az elegendő mennyiségű élelem előteremtése. Ez a mezőgazdasági termelés alapvető kérdése. Szeretném felhívni a figyelmet a mezőgazdaság néhány kémiai problémájára, amelyeket a jövőben kétségtelenül meg fognak oldani a mezőgazdászok, vegyészek és vegyészmérnökök együttes erőfeszítései. Ezen a területen a több élelem megszerzésének hagyományos módszerei már elavultak. Az érdeklődés mindenek előtt az ehető anyagok elkülönítésére és sűrítésére irányul, különösen a fehérjéknek a zöld növények tömegéből való kinyerésére és az olyan szerves anyagoknak kémiai és biokémiai módszerekkel történő feldolgozására, amelyeket nem lehet élelemként vagy takarmányként közvetlenül felhasználni. Elvben a növényekben található minden anyag megemészthető, akár közvetlenül az ember vagy állat által, akár közvetve először a mikroorganizmusok (baktériumok, élesztők) által, amelyek azután maguk szolgálnak élelemül vagy takarmányul a magasabbrendű szervezetek számára.

Ez azonban csak az első lépés. A második, amely komoly feladatot jelent a szerves vegyészek, vegyészmérnökök és technológusok számára, az az értékes tápanyagok közvetlen szintézise vízből, levegőből és a mészkőből vagy más karbonátokból nyert szén-dioxidból; nem kétséges, hogy ezt a szellemes ötletet is meg fogják valósítani annakidején.

Sok kémiai vonatkozása van a népegészségügy megjavításának is és ez kiterjed pl. a gyógyszerkészítmények kutatására, tökéletesítésére, vagy a légkörnek és a vizeknek ipari hulladékok által okozott szennyezéseinek megakadályozására.

A vegyészmérnöki tudomány és a technológia elméleti alapjait önmagukban véve is széleskörű kutatómunkának kell alávetni, mert ez is előfeltétele a kémiai eredmények ipari alkalmazásának.

A vegyészmérnöki tudományban három elméleti probléma áll előtérbe: a hidrodinamika, a hőátvitel és az anyagátvitel. Ezeken az alapokon sok technológiai folyamatot kielégítően meg lehet magyarázni mechanizmus és gyakorlati lefolyás szempontjából. Vizsgáljuk meg részletesen fejlődésük alapvető irányait.

Hidromechanikai folyamatok

A kémiai technológiai folyamatok hidromechanikájának tanulmányozása alapvető fontosságú a vegyészmérnöki tudomány minden ágában. Amint tudjuk, minden termokémiai vagy anyagátviteli folyamat vizsgálata az optimális hidromechanikai feltételek vizsgálatával vagy megteremtésével kezdődik. A következő kérdések sok esetben döntők lehetnek: 1. a fluidizált ágyak hidrodinamikája, 2. a kétfázisú elegyek áramlása különféle konstrukciójú készülékekben, 3. a szétválasztó műveletek kinetikája nem-homogén rendszerekben (ülepítés, szűrés, centrifugálás), 4. a keverési folyamatok, 5. a hangsebességhez közeli vagy a hangsebességnél nagyobb sebességgel történő áramlások.

Az utóbbi években a *fluidizációs technika* nagy fejlődésen ment át számos ipari alkalmazás területén és az ezzel kapcsolatos közlemények száma még növekvőben van. Azonban ezt a módszert a gyakorlatban néha kellő elméleti megalapozottság nélkül alkalmazták. Ezért mindenféle fludizációs folyamathoz sürgős szükség van a mechanizmusra általános érvénnyel bíró törvények kikutatására.

A *kétfázisú rendszerek* áramlásának legkényesebb hidrodinamikai problémájához tartozik a turbulens áramlás szerkezetének vizsgálata, a turbulens átvitel vizsgálata, a szilárd és különösen a folyékony felületek melletti határrétegekben, valamint a folyadék-gáz és a folyadék-folyadék diszperziók kutatása.

A szűrés területén a kutatás legmegfelelőbb irányzata, úgy látszik, annak az összefüggésnek meghatározása, amely a szűrőlepény fajlagos ellenállása és a különféle hidrodinamikai és fiziko-kémiai paraméterek között fennáll. Az ilyen kutatások eredményei döntő fontosságúak az egyes folyamatok optimális feltételeinek megteremtésében.

A *centrifugálás területén* jellemző a megfelelő elméleti alapok hiánya. Ezt a fogyatékosságot azzal lehet magyarázni, hogy 1. a szűrő és ülepítő centrifugákban a folyamat több fokozatú, 2. lehetetlen a szűrés és a szabad ülepedés alapelveiről meglevő ismereteket mechanikus módon átvinni a centrifugálásra. Ezért először is ki kell dolgozni a centrifugálás elméletét, amely megmagyarázná az összes összefüggő jelenség törvényszerűségeit. Nagyfontosságúak az elméleti és kísérleti kutatások a centrifugákon belüli áramlás hidrodinamikájával kapcsolatban is. A centrifugálási folyamatok további intenzifikálásának előfeltétele, hogy megismerjük a vibráció hatását a szilárd részecskék elválására a centrifugális térben.

Az energiafogyasztás mértékének mérése valamikor elsőrendű fontosságú volt a keverési folyamatok hidrodinamikájának talnumányozásában. Ma pl. a keverés intenzitását is tekintetbe veszik. Sürgős szükség van a keverőedényekben kialakuló áramlási kép szabatos és matematikai alakban kifejezett leírására, valamint ennek a fiziko-kémiai feltételektől és az egyes keverők alakjától való függésének meghatározására.

A *keverésre vonatkozó* kutatást igen gyakran homogén közegekben végezték, holott a gyakorlatban rendszerint nem-homogén rendszereket (szuszpenziókat, emulziókat, habokat stb.) keverünk. Az utóbbi időben igen érdekes közleményeket szenteltek az ultrahangos keverésnek és az ún. vibro-keverők alkalmazásának.

A gázok áramlását a legnagyobb sebességekig is kutatták. A gáz sűrűsége a legnagyobb a hangsebességnél ; ezt a tényt hasznosítani lehet, ha a gázt hőhordozónak alkalmazzuk intenzív hőcserélőkben. Valamikor az volt az általános vélemény, hogy az ilyen körülmények között fellépő tekintélyes hidraulikus ellenállás lehetetlenné teszi a hangsebességek ipari kihasználását hőcserélőkben. Azonban legutóbb kiderült, hogy a hidraulikus ellenállás erősen csökken, ha túllépjük a hangsebességet (ez valószínűleg annak a következménye, hogy a gázban a nagy negatív nyomáspotenciáltól keletkezett turbulens lüktetések eltünnek). Ezeknek a jelenségeknek a mennyiségi kiértékelése még igen nehéz.

Ennek a feladatnak a megoldásához az látszik szükségesnek, hogy kísérleti módon megteremtsük az összefüggést egyrészt az anyag- és hőátadás között, másrészt az anyagátadás és a hidraulikus ellenállás között ; hogy tisztázzuk a hangsebesség tartományában a hő- és az anyagátadás hidrodinamikai elméletének alkalmasságát ; hogy megvizsgáljuk, milyen hatással van, ha az áramlás elveszti érzékenységét a zavaró hatásokkal szemben és hogy milyen befolyással van a mesterséges turbulencia a hő- és anyagátadás intenzitására, valamint a hidraulikus ellenállásra.

Termikus folyamatok

Intenzív hővezetés mindkét irányban (a hőképződés pontjához vagy pontjától) csökkentheti a felhasznált hő mennyiségét. Ennek közvetlen gazdasági jelentősége van, az sok kémiai technológiai folyamatot is közvetlenül befolyásolhat (különösen a katalitikusokat).

Bár a hőátadás elmélete és a hőcserélés technikája magas szinten áll, ki kellene vizsgálni néhány olyan különleges gyakorlati problémát, mint pl. a termikus folyamatok intenzifikálását a kémiai reaktorok kapacitásának növelésére irányuló általános irányzattal kapcsolatban.

Anyagátadási folyamatok

A vegyipar fejlődésének egyik legégetőbb kérdése az olyan folyamatok intenzívebbé tétele, amelyek a fázishatáron át történő anyagátadáson alapulnak (gáz vagy gőz és folyadék között, gáz és szilárd anyag között, vagy olyan folyadékok között, amelyek nem elegyednek egymással).

A legújabb adatok szerint pl. az olyan berendezések súlya, amelyekben a legáltalánosabb anyagátadási folyamatok mennek végbe — rektifikálási és abszorpciós műveletek — az összes vegyipari berendezések súlyának 50%-át teszi ki ; a műgumi és petrolkémiai üzemekben a teljes berendezés súlyának 70%-át.

A felület nagyságának jelentőségét a fázisérintkezés szempontjából már Gay—Lussac idejében ismerték ; felismerték, hogy a kémiai potenciál különbsége az anyagátadó folyamatok hajtóerői és elfogadták technikai számítások céljára „elméleti fokozatok", „elméleti tányérok" stb. elnevezéssel. Azonban a kinetikai törvények tökéletes tisztázása és mennyiségi értelmezésük eddig még nem történt meg.

Tulajdonképpen az üzemi berendezésekkel szemben támasztott általános követelményeknek mint pl. a „szoros érintkezés" megvalósítása, a felület dinamikus megújítása, „hatékony érintkezés" stb. nincsen pontos értelmük. Különféle módszerek ezek, amelyek nem alapulnak igazi hidrodinamikai fogalmakon, kétértelműek és a gyakorlatban nem biztosítanak kielégítő eredményeket.

Amint tudjuk, a folyadék és gáz, vagy két nem elegyedő folyadék közötti kölcsönös érintkezés intenzívebbé tételére több mint 100 különféle típusú berendezést javasolnak, holott a legtöbbjénél hatékonyság szempontjából kevés vagy semmi különbség sem áll fenn.

Ezzel szemben az anyagátvitel elméletében óriási fejlődést látunk az elmúlt években kiadott tudományos közlemények nagy száma után ítélve. A készülékekre vonatkozó számítási elméleteket kidolgozták és elméletileg megalapozták ; az anyagátadás kinetikai törvényeit behatóan vizsgálták. Ezeknek a tanulmányoknak az alapján lehetségessé vált a készülékek konstrukciójának analízise, a szerkezetek alaptípusainak meghatározása és azok összehasonlítása. A legfejlettebb típusokat a hatékonyság szempontjából jellemezték. Módszereket javasoltak a kevésbé hatékony berendezések hatékonyabbá tételére is. Ennek az elméleti és gyakorlati haladásnak ellenére, a vegyészmérnöki tudománynak ebben az ágazatában sok minden elavult már. A befejezett kutatásokról készült feljegyzések száma meghaladja a bennük található forradalmi, technikai ötletek számát.

Az anyagátadási folyamatok leírására és értelmezésére új módszereket kellene találni. Különös gondot kellene fordítani a több komponensből álló elegy szétválasztására szolgáló berendezések méretezésére, valamint a kísérleti eredmények elektronikus számítógépeken való feldolgozásának programozására.

A tányéros oszlopok és azok intenzifikálása alapos tanulmányozást érdemelnek ; új tányérformákat kellene kidolgozni. A szükséges energiának az elválasztandó rendszerbe kívülről történő bevezetésére szolgáló berendezések és felszerelések nagy hatékonyságú típusainak megtervezése szintén rendkívül időszerű (ez az energiabevezetés mechanikus keverővel, pulzálás segítségével, áramlással, ultrahanggal, a berendezés forgatásával stb. történhet). Csak olyan ötleteket és terveket szabadna elfogadni az ipari gyakorlatban, amelyek mind hatékonyak, mind megbízhatók. Ez mindenek előtt olyan oszlopokra vonatkozik, amelyekben

a töltetet szabályosan rendezték el. Az ilyen töltött oszlopok különféle típusait nedvesítő berendezésekkel látták el, amelyek biztosítják azt, hogy a kezelt folyadék a rendezett töltet egész felületén vékony, homogén rétegben terüljön el, és az ilyen oszlopokat üzemszerű gyártás során sikerrel próbálták ki. Ezeknek a tölteteknek a fő előnyei a nagy folyadék- és gázkapacitás, valamint a kis hidraulikus ellenállás ; ez azt jelenti, hogy az áramlási energiát maximálisan lehet hasznosítani az anyagátadás céljára. A folyadék — gáz érintkezést szolgáló jelenleg létező szerkezetek (töltött oszlopok, mechanikus gázmosók, permetező tornyok stb.) aránylag kis gázsebességekkel dolgoznak, mert ezt a sebességet korlátozzák egyrészt az elárasztás, másrészt a folyadék elvezetésének lehetőségei.

A legújabb kutatási adatok azt mutatják, hogy hasonló műveleteket sikeresen lehet megoldani 50—70 m/s, sőt még nagyobb sebességekkel, ha a gáz vagy a gőzök a folyadék igen vékony rétege (30—100 mikron) felett egyenáramban mozognak.

Azonban az anyagátadás nagysebességű módszereit ipari méretekben még nem lehet közvetlenül bevezetni. Először ki kell dolgozni a folyadékfelszín feletti anyag- és hőátadás elméletét ; másodszor kísérletileg kellene igazolni az elméleti tételek helyességét és végül hatékony laboratóriumi és ipari készülékeket kellene tervezni a nagysebességű anyagátadás céljára.

Természetes, hogy egyenáramú készülékekben a hajtóerő kisebb lesz, mint az ellenáramú készülékekben, de ezt a termodinamikai hátrányt ki lehet küszöbölni. Ez okból az egyenáramú készülék nemcsak elvben alkalmas, hanem azt távlati műszaki elképzelésnek is lehet tekinteni.

Az egyenáramú berendezésekkel kapcsolatos kutatás a Szovjetunióban már 1938—41-ben megkezdődött. A csövekben történő egyenáramú anyagátadás eredményei alapján kombinált egyenáramú és ellenáramú berendezéseket javasoltak, ami azt jelenti, hogy a berendezés egyes szakaszai egyenáramú elrendezésűek, míg az egész készülék ellenáramú. Az ilyenfajta ipari berendezések különféle típusait tervezték a Szovjetunióban és ezek között a legegyszerűbb a csőtípusú volt.

Tanulmányozták az anyagátadást csövekben filmáramlás és aránylag nagysebességű gőzök (gázok) esetében és a kutatási eredményekből azt következtették, hogy az anyagátadási tényező egyenáramban 5—7-szer nagyobb, mint ellenáramban.

A Karpov Fizikai és Kémiai Intézetben vizsgálatokat végeztek a CO_2-abszorpcióval kapcsolatban vízzel nedvesített falú csőben egészen 85 m/s-ig terjedő gázsebességekkel. Kiderült, hogy nagy áramlási sebességek mellett a folyadék felszíne igen hullámossá válik és a konvekciós diffúzió ilyen körülmények között nagyobb, mint a molekuláris diffúzió. Ez a folyamat rendkívüli hatékonyságát eredményezi. Ennek a kutatásnak egy másik értékes eredménye is volt : kiderült, hogy az anyagátadási tényező a hullámhossz és az amplitudó függvénye.

Egy további kísérleti téma volt benzén-*n*-heptán keverék rektifikálása nagy áramlási sebességekkel. A törvények egész sorozatát fedezték fel ; bebizonyosodott az is, hogy az anyagátadási tényezők líneárisan növekednek a gőz áramlási sebességének növekedésével.

A fent említett kutatási sorozatok biztató kilátásokat nyújtanak a nagysebességű áramlásban végrehajtott anyagátadás szempontjából. Véleményünk szerint ily módon lehetséges maximális kapcitású berendezések kifejlesztése.

A kémiai technológiai folyamatok automatizálása elméletének és gyakorlatának fejlődése új tudományágat teremtett, a kémiai kibernetikát. A kémiai kibernetika alapvető feladatait két csoportba lehet sorolni :

1. A folyamatok matematikai leírásával és azok alkalmazásával kapcsolatos problémák a készülékek optimális működéseinek kiszámítása, a vegyipar optimális szervezése és tervezése céljából.

2. A matematikai módszerek és a tudományos számítástechnika alkalmazásával kapcsolatos problémák a kémiai technológiai folyamatok kutatása és matematikai leírása céljából.

Nagyon aktuális és égető kérdések azok is, amelyek a laboratóriumi és félüzemi tapasztalatoknak az üzemi gyakorlatba történő gyors és megbízható átültetésével kapcsolatosak a vegyiparban.

A laboratóriumi eredmények elméleti értelmezése és az ipari gyakorlatban történő alkalmazása szempontjából nagyfontosságú a hasonlóság és modellezés elmélete. Azonban a fizikai modellezés módszere kiegészítésre szorul—új módszerekre, amelyek segítségével a műszaki problémákat tisztán matematikai úton lehetne megoldani nagyszámú kísérleti adat felhasználása nélkül. A laboratóriumi kísérletek feltételeinek szabályokba foglalása és az adatok matematikai hasznosításához szükséges követelmények megfogalmazása az egyik legalapvetőbb feladat.

Ebben a dolgozatban tisztázni igyekeztem a kémia, a kémiai technológia és a vegyészmérnöki tudomány problémáit. Természetesen nem foglalkozhattam a vegyészmérnöki tudomány összes problémájával. Az összes problémának csupán felsorolása is több helyet venne igénybe, mint amennyi rendelkezésemre áll.

Véleményem szerint minden probléma tisztázásának és a nehézségek leküzdésének legfőbb feltétele az, hogy megfelelő tudású és tapasztalatú emberek álljanak rendelkezésre, akik képesek a technológiai folyamatokat tökéletesíteni, új módszereket kidolgozni és újszerű tudományos felfedezéseket tenni. Ezeknek az oktatása, mérnökök és tudósok nevelése a kémia és a vegyészmérnöki tudomány számára mindig az első számú probléma lesz.

E probléma gyakorlati megoldásánál azonban számos nehézség támad.

Az első nehézségek egyike az, hogyan határozzuk meg a tudomány és ipar differenciálásának feltételei között a határvonalakat és a szakosítási feltételeket, ismérveket. A tapasztalat azt mutatja, hogy korunk legnagyobb felfedezései két vagy

több tudományág határterületén történtek, ennek a differenciálódásnak ellenére.

Kétségtelen, hogy van't Hoff szellemes mondása ma is érvényes: „A tudományágazatok bármilyen szétválasztása alapjában véve vaktában történik, hiszen a tudomány (akárcsak a természet, amelynek a tudomány a visszatükrözése) oszthatatlan". Világos, hogy a főiskoláknak olyan szakembereket kellene nevelniük, akik általános tudással vannak felvértezve. Ha azonban a folyton szaporodó tudományos anyagból „ötletszerűen" kikagyunk egész ismereti területeket, olyan szakemberek fognak kikerülni, akik korlátozott értelmi látókörrel bírnak.

Talán hasznosabb volna az oktatási tervekből kiküszöbölni minden felesleges ismeretet és a fiatal szakemberek érdeklődését szinte kizárólag önálló munkára összpontosítani, amellyel tudományos és műszaki problémák megoldását keresik.

Az új nemzedék nevelésének egyéb fontos problémái: miben különbözzék az oktatási terv a mérnökök és technikusok számára a „tiszta" értelemben vett tudósokétól; hogyan tartsunk lépést a tudomány és technika gyors fejlődésével, amely a szakemberek tudásának idő előtti „megöregedéséhez" vezet; hogyan és milyen mértékben kellene a gyakorlati követelményekkel kiegészíteni a tudományos nevelés korlátozott területét stb.

A Szovjetunióban az is általános vélemény, hogy mindenféle szintű iskolának elsősorban jó állampolgárokat kellene nevelnie.

Történelmi távlatban tekintve a kérdést, a tudás átadásának hagyományos módszerét, mint az oktatás alapelvét, ki fogja szorítani az, hogy az ifjúságot a kutató tudósok munkájára fogjuk előkészíteni. Mert a tudományos kutatás lesz a közeljövőben a többség foglalkozása, sőt talán az egész emberiségé.

Örömömre szolgálna, ha a dolgozatomban említett bármelyik problémát a világ különböző országainak tudósai részletesebben tárgyalnák meg.

BÁRD OSZKÁR

Nagy megdöbbenéssel és fájdalommal értesültünk a magyar vegyipar egyik régi kipróbált, nagytudású szakemberének Bárd Oszkár okl. vegyészmérnöknek haláláról.

Bárd Oszkár 1901-ben született. A Budapesti Műszaki Egyetemen 1928-ban szerzett vegyészmérnöki diplomát. Bárd Oszkár kezdettől fogva a pigment iparban dolgozott. Munkáját a volt Keleti-Murányi Vegyigyárban kezdte, majd annak jogutódjánál a Vegyi- és Porfestékipari Vállalatnál, ill. a lakk- és festékipari vállalatok összevonása után a Lakk- és Festékipari Vállalatnál dolgozott.

Bárd Oszkár 35 évig dolgozott fáradhatatlanul egy munkaterületen, tulajdonképpen egy vállalatnál. Ezen hosszú idő alatt számos új technológiát, találmányt dolgozott ki és részt vett a területet érintő minden fontosabb kutatási és tervezési munkákban. Mint a porfestékgyártás kitűnő szakemberét az ország határain kívül is jól jól ismerték.

Bárd Oszkár halálával nem tűnik el nyomtalanul, az őt személyileg tisztelő és szerető, szakmailag nagyra becsülő kollegái és munkatársai köréből. Munkás és eredményes élete példaként szolgálhat új vegyészmérnök-generációnk részére.

K. L.

Tudomány és gyakorlat a vegyipari gépgyártásban

C. J. HECKMANN*

Tudomány és technika

A tudományos metodika alkalmazásában az első lépés a tényeknek megfigyelések és kísérletek útján való megállapításában rejlik. A következő lépés abból áll, hogy a sok tényadatot rendezzük, ezeket egymással kapcsolatba hozzuk és egyetlen egy közlésbe foglaljuk össze [1]. A természettudomány — amely a fakultások régi rangsorolása szerint az utolsó helyen állt — ma joggal vált korunk központi tudományává [2]. Hiszen a természettudományokkal foglalkozó tudós az, aki elméletet vagy munkahipotézist állít fel, hogy azokat a tényeket, amelyek az ő megfigyeléseiből adódnak, megmagyarázza és azokból azok értelmét levezesse [3]. A technikában az így nyert természeti törvényeket a gyakorlati lehetőségek szerint kiértékelik, hogy ezáltal az elméleti tökéletességhez gazdaságos közelségbe jussunk. A vegyipar technikája területén, a gyakorlat igen fontos pontot foglal el az ismeretlen területen; a tudomány segítségével aztán fokozatosan feltárjuk ezt az egész ismeretlen területet [4].

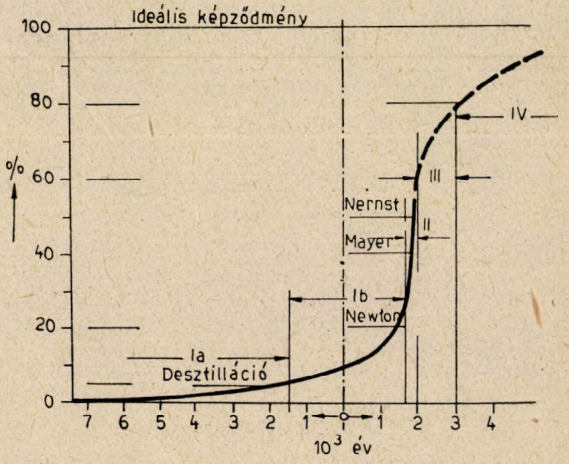
A „műszaki rendszer" [5] fejlődése ezek szerint egy biológiai növekedési görbe (1. ábra) szerint megy végbe. Kimutatható, hogy már 400 000 esztendővel ezelőtt az emberek szerszámkészítő és a tüzet használó egyének voltak. Bár ipari gyártási módszerek már 40 000 évvel ezelőtti időben megállapíthatók, a készülékek fémből való gyártását csak kb. 7—5000 esztendővel ezelőtt figyelhették meg.

Itt kezdődik a vegyipari készülékekkel foglalkozó tudomány első fejlődési fokozata. Kipróbálás és gyakorlati szemlélet által ekkor empirikus ismereteket nyertek az aprítási és keverési műveletekről, vagy az anyagoknak hő hatására történő átalakulásáról. Urukban már 7000 évvel ezelőtt tudományos módszerek is felismerhetők; azonban pl. desztilatív elválasztásokat csak 3500 esztendővel ezelőtt a perzsák alkalmaztak. A tudományos előrehaladás második időszaka azonban kb. csak 100 esztendővel ezelőtt lépett döntő stádiumba. Az elméletnek akkor az a feladata, hogy logikai meggondolások és matematikai vonatkozások alapján előre meg tudja mondani bizonyos intézkedéseknek a gyakorlatra való kihatásait. A készüléktudomány azonban még ennek a fejlődési szakasznak kezdeténél tart. Csak elvétve előforduló jelek mutatnak arra, hogy a konstruktív érettség harmadik fokozata látható közelségbe kerül. Az optimális készülék-kivitelezés a fejlődés — negyedik, végső céljáról ma még alig beszélhetünk. Végül is a tökéletes képződmény megközelítése csak végtelenül hosszú idő után érhető el.

A tudósok a vegyipar technikájában nyílt rendszerekkel dolgoznak, amely rendszerekben még minden cseppfolyós állapotban van. Felismerve az ebből adódó nehéz feladatokat, *P. Grassmann* iránymutatólag a vegyipari készülékekkel foglalkozó tudomány munkája számára a következőket mondja: „Célként az lebeg előttem, hogy alapot teremtsek, amelyen a gépészmérnök, a vegyész, a fiziko-kémikus és a fizikus közös munkájában tovább tevékenykedhet [6]. A műveleti technika túlnyomórészt fizikai alapelveit ez a modern tudós először ábrázolja úgy, hogy az egyes látszólag heterogén alapműveletek közötti számos keresztkapcsolat szemléltetően felismerhetővé válik. Miután a kémia fejlődése a különböző ágazatok szoros és gyümölcsöző egységéhez vezetett, *Linus Pauling* alkalmas alapelveket teremtett meg a vegyészetnek, mint egésznek, a megtárgyalásához a vele összefüggésben álló természettudományos szakok bevonásával.

Newton-nal, *Euler*-rel és *Bernoulli*-val már a 18. században kezdetét vette a hidrodinamika, míg a termodinamika két alapvető főtételét a 19. század közepén *R. Mayer* (1842) és *Clausius* (1865) állította fel. *Newton* ugyan már 1901-ben kifejlesztette a hőátadás megközelítő törvényét, de a hőátadás törvényszerűsége a gyakorlat számára átfogóan csak jelen évszázad elején *Nusselt*, *Reynolds*, *Prandtl*, *Grashoff* és *Schmidt* tevékenységével vált hozzáférhetővé. 1890 körül aztán *Hausbrand* és *Sorel* voltak azok, akik a készülékgyártás tulajdonképpeni technikáját tudományosan kezdték kutatni. Az utóbbi 40 esztendőben aztán a felsorolt tudósok neveit kibővítették az olyanok, mint *Rechenberg*, *Thormann*, *Kirschbaum*, *Kaszatkin* és sok más tudós.

A tudomány a műszaki tudomány egyik új, igen hatalmas ága körül kezd kibővülni. A természettudós gondolkozási és kutatóterületével összehasonlítva, mely terület az atommagnak 10^{-12} cm-es sugarától kezdve a világmindenség 10^{27} cm-es sugaráig terjed, a mérnök munkaterülete



1. ábra. Növekedési görbe

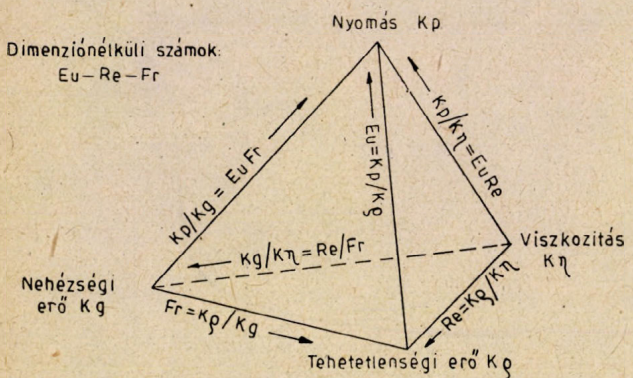
* Technische Hochschule „Otto von Guericke", Magdeburg.

csak 1 atom nagysága, 10^{-8} cm-es sugárral és kb. 10^4 cm-es méretű szerkezetek között fekszik. Azonban a vegyipari készülékeket gyártó mérnöknek 1 K°-tól $2 \cdot 10^6$ K°-ig terjedő hőmérsékleteket és 10^{-9}-től több ezer at-ig terjedő nyomásokat kell uralnia ahhoz, hogy 30—50 alapművelettel kb. 300 szervetlen és 20 000 szerves anyag termelését biztosítsa. E feladat egyrészét magára vállalja a gépészmérnök, akit a fizika, az anyagismeret, a mechanika, a kinematika, a hidraulika és a termodinamika ismeretei jellemeznek. A vegyipari készülékgyártó mérnök ezenkívül a kémiára támaszkodik, mint az anyag felépítéséről, tulajdonságáról és átalakításáról szóló tanra, az anyag- és hőátadási műveletek fizikájára és a fizikai kémiára, mint a kémiai egyensúlyról, a kémiai kinetikáról, az anyagoknak a fázishatárfelületeken való viselkedéséről és a kevert fázisok kezeléséről szóló tanra [7].

A tudomány hatalmas erőfeszítéseket tesz, hogy a vegyipari készülékek technikájában az annyira szükségessé vált elméleti alapelveket megteremtse. Igy pl. több mint 8000 tudós megközelítően 1000 oldal terjedelmű anyagban két esztendős kutatótevékenységről (1958—59) számolt be a vegyipari műveleti technika néhány alapműveletéről [8]. Míg azonban az elmélet egyöntetűen csak vegyileg tiszta anyagokkal vagy ideális elegyekkel foglalkozik, addig a gyakorlatnak legtöbbször teljesen ismeretlen heterogén anyagokkal és sokszor megfogalmazhatatlan sok anyagból összetevődő elegyekkel kell dolgoznia. E szempontból nézve kénytelen vagyok megállapítani, hogy mi a vegyipari készülékgyártás tudományos előrehaladásának teljesen a kezdetén vagyunk.

A kiegyenlítő folyamatok elmélete

Kifejezetten megfigyeléseken alapulnak a termodinamika csak 100 esztendős tapasztalati elvei. Szigorúan véve és minden kivétel nélkül a három főtétel mindegyike önmagában véve megdönthetetlen természeti törvényként érvényes. Míg az I. főtétel szerint elgondolható folyamatok a II. főtétel útján lényegesen korlátozódtak, addig *Nernst* (1906) a III. főtétellel, és róla elnevezett hőtétellel [9] megteremtette a lehetőségeket, hogy az anyagok abszolút entrópiáját kiszámítsuk. *P. Grassmann* — akinek tudományos munkái az itt megtárgyalt kérdésekben számomra döntő ösztönzést adtak — világosan rámutat arra, hogy ezzel arról az útról, amelyet egy folyamat ténylegesen megtesz, és arról a sebességről, amellyel a folyamat az egyes fázisokon keresztül megy, még nem mondtunk semmit. A vegyipari gépgyártásban tevékenykedő mérnöknek éppen főképpen azokat az irreverzibilis folyamatokat kell megjavítania, amelyeknél egy rendszer entrópiája az idővel növekszik. A termodinamika ez ágában azonban eddig nem találunk semmilyen gyakorlati segítséget, úgyhogy ezen a területen döntő és gyors tudományos fejlődésre van szükség. — *P. Grassmann* javaslatát követve, ezeket az impulzus-, hő-, és anyagcserével jellemzett folyamatokat „kiegyenlítő folyamatok"-nak kell nevezni, mivel az egy közegben kezdetben meglevő sebesség-, hőmérséklet- és koncentráció-különbségek kiegyenlítődve egyensúlyi állapotra törekszenek.



2. ábra. Áramlási hatóerők (stacionárius áramlás, inkompresszibilis folyadék) (Grassmann nyomán)

Egy fluidum tömegárama, mint energiaáram igen fontos alkalmazási területe a I. főtételnek. Mélyreható tudományos munkák képezik az áramlástan alapelveit. Az egyensúly tanaként ismert hidrosztatika jó lehetőséget ad annak felismerésére, hogy egy egyetemi hallgató mennyire mélyült el a készülékgyártás gyakorlatában. A ható erők, mint a mozgások (kinematika) és sebesség-különbségek okai képezik a hidrodinamika kutatási területét, az impulzusátadás felderítése céljából, amelynek következtében belső súrlódásként feszültségek és ezzel nyomásveszteségek keletkeznek. Az ilyen erők általánosságban fellépő négy fajtájának kölcsönös kapcsolatai egy tetraéderben szemléltetően ábrázolhatók. Ezek a következők: nehézségi erő, nyomóerő, tehetetlenségi erő, súrlódási erő (2. ábra). Az áramlástannak eddig ismertté vált kapcsolatai túlzottan általánosak ahhoz, hogy azokból a készülékgyártás konkrét esetei számára kiszámíthassuk az áramlások lefolyását. Éppen ezért az egyetlen kiutat a hasonló modelleken végzendő modell kísérletek képezik. Ennek során semmiesetre sem elegendő a geometriai hasonlóság. Az összehasonlítás számára döntő, hogy a hatóerők is azonos arányban álljanak egymással. Ezt kiegészíti még az, hogy gyakran egymást kölcsönösen befolyásoló anyagok stacionárius és instacionárius, legtöbbször két- vagy háromdimenzióban lezajló áramlásai a gyakorlatban általában normális feladatként merülnek fel.

A keverővel ellátott készülékekben — a vegyipari készülék prototípusában — világosan felismerhetővé válik, hogy a gépészmérnök mennyire segítség nélkül állna, ha terveit csak a tudományosan megalapozott elméletekre építené fel. Itt nemcsak az impulzus-, hő- és anyagcsere folyamatai fedik egymást, hanem egyidejűleg gyakran kémiai reakciók is folynak. A keverés műveletét ezenkívül rendszerint instacionárius módon hajtják végre úgy, hogy az egyenletes eloszlás az idővel mindig kisebbé válik (3. ábra). A keverési műveleteket befolyásoló tényezők nagy száma és az ettől függő törvényszerűségek mellett a mérnök feladata sokszor egymagában abban áll, hogy a kiegyenlítő folyamatok meggyorsítását irányítsa. A keverőteljesítmény meghatározásához rendel-

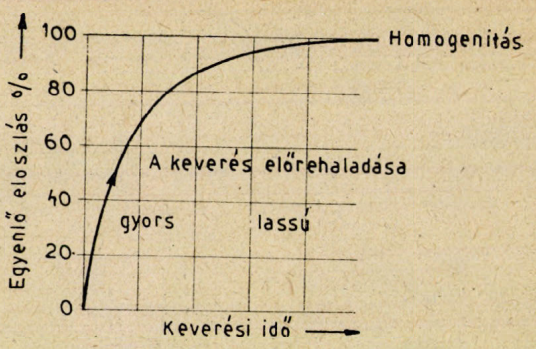
kezésre állnak bizonyos összefüggések [10]. A további tervezési munkában azonban csak a modellkísérletek alapján végzendő hasonlósági vizsgálat segít [11]. Mindenesetre vannak még ellentétes vélemények, egyrészt, ha az azonos keverőteljesítményt a folyadéktartalom egységére vonatkoztatjuk és másrészt, ha a térfogati munkára eső keverőteljesítményt a modell- és nagybani kivitelezésnél csak korlátozásokkal tekintjük egyenlőnek.

A súrlódással egybekötött áramlásra vonatkozó hasonlósági vizsgálatok, ahogyan azokat *von Hagen* (1893) és *Poiseuille* (1841) megkezdték és *Reynolds* (1883), valamint *Prandtl* tovább fejlesztették, ma lehetővé teszik a csőben történő egyfázisú stacionárius áramlások meghatározását. A kétfázisú áramlási folyamatok hasonlósági paramétereinek megállapítása ma még csak az első lépéseknél tart. Különösképpen a permetezett, függőleges, hengeres vagy derékszögű üres testeken végbemenő folyadékfilm-áramlásokról szóló eddigi megállapítások, valamint a csőben vagy üstben ellenáramban haladó gázfázis hatásának megfigyelésével nyert megállapítások nem elégítenek ki bennünket. A modern megfigyelési technika fényképezéssel vagy oszcillográf segítségével e területen további előrehaladást tesz lehetővé. A vizsgálatok egész sorozata, amelyet a Technische Hochschule „Otto von Guericke" Vegyipari Géptani Intézetében Magdeburgben megkezdtünk, azt sejteti, hogy a desztilláló tányérokon három dimenzióban végbemenő többfázisú áramlási folyamatok (4. ábra) a kolonna konstanciójára vonatkozó hasonlósági kapcsolatok megállapítása céljára csak igen nehezen hozzáférhetők. *Davies* [12] és *Bolles* [13] munkái itt csak az első adalékot nyújthatják ahhoz, hogy a harangtányér fontos hidrodinamikai mennyiségeinek számítás útján való megállapítását lehetővé tegyék.

A vegyészmérnöki technikára jellemző, hogy a tudománynak csak komplex alkalmazása igér valóban döntő előrehaladást. Ezt jellemzi, hogy legújabban a hidromechanikát és a hőátadást azonos szempontok alapján tárgyalják [14, 15].

A hőátadás, amely a II. főtétel szerint valamely hőáramlásban a melegebb testről a hidegebb testre történik hőcserélőkészülékekben műszakilag csak akkor valósítható meg, ha a hőtant az áramlástannal együtt vesszük figyelembe. Differenciálegyenletei csak a legritkább esetekben integrálhatók pontosan. A tervezés csak a modelleken empirikusan megállapított hasonlósági kapcsolatokra van utalva, korlátozott érvényességi tartománnyal. A hőáramlás sűrűségét hajtóerőként a hőmérsékletkülönbség határozza meg. A hőáramlás négy fajtájára (vezetés, konvekció, átadás, sugárzás) vonatkozólag a négy különböző dimenzionélküli szám kölcsönös, és a hőáramok függősége ugyancsak tetraéderben szemléltethetők [16].

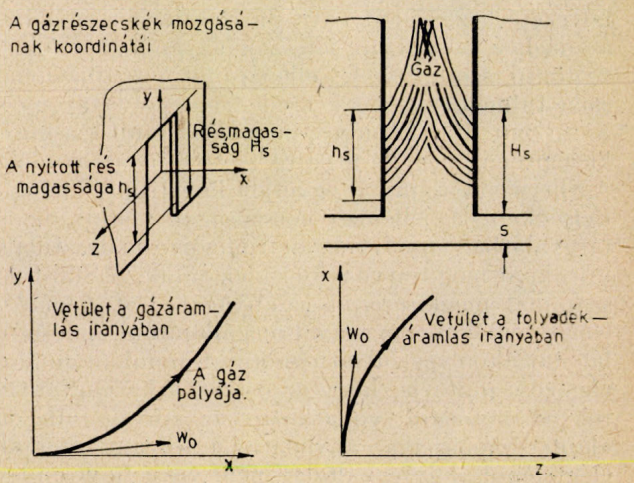
A stacionáriusan üzemeltetett hőátadóberendezések ismert anyagi tulajdonságokkal és üzemi viszonyokkal tiszta anyagok számára pontosan kiszámíthatók. A tudomány eredményeit diagrammokban és munkalapokon úgy foglalták össze, hogy tervező mérnök ilyen készülékek nagyságát



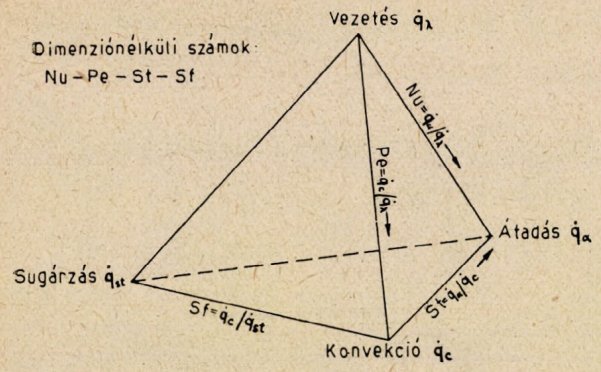
3. ábra. Kiegyenlítődési folyamat a keverésnél (Berl nyomán)

gyorsan és közvetlenül meghatározhatja és kiválaszthatja [17]. Ennek ellenére ilyen készülékeknél a meghatározás módszere és a tervezési munka csak részben kielégítő. A nagyipari eljárások gyors fejlődése miatt a hőcserélők pontos számításához szükséges kiindulási értékeket csak ritkán adjákmeg pontosan úgy, hogy rendszerint a termodinamikailag rosszabb, de olcsóbb és mégis anyagigényes készülékeknek nyújtanak előnyöket a termodinamikailag kitűnő, de drágább készülékekkel szemben.

Az, hogy a függőleges csőköteges elpárologtatóban végbemenő párolgás folyamatáról *Kirschbaum* [18] első alapvető kísérletei óta csak két évtizeddel később váltak ismeretessé, újabb döntő kutatási eredmények [19, 20], azt mutatja, hogy ezek a bonyolult műveletek milyen hatalmas időráfordítással elemezhetők. Emellett kétségtelenül még további hatalmas erőfeszítésekre van szükség ahhoz, hogy valóban általános érvényű megállapításokhoz jussunk. Mindkét fluid fázis mechanikai és hőtani tulajdonságainak, a felületi érdességnek és egyéb üzemeltetési viszonyoknak nagy számú változói miatt csak a legmodernebb tudományos vizsgálati módszerekkel lehet alapvető ismereteket szerezni. Az acélnál 540 000 kcal/m²h és a réznél 1 110 000 kcal/m²h hőáramsűrűséget állapítottunk meg víz elpárologtatására, ezek az értékek a szerves folyadékok esetén csak a 100 000-től 400 000 kcal/m²h-ig terjedő tartományban mozog-



4. ábra. Háromdimenziós áramlás nyíláson át



5. ábra. Hőáramok (Grassmann nyomán)

nak. Meghatározhatatlan még részben a készülékek geometriai hasonlóságának és egyéb konstrukciós elemeknek befolyása.

A vízgőz felületi kondenzációjára *Nusselt* (1916) felállította a hőátadás alapvető egyenletét, azonban 7 paraméter korlátozó elhanyagolása mellett. A filmkondenzáció kutatási eredményei éppen ezért a gyakorlati üzemi készülékekben csak részben valósíthatók meg, és a hatásos cseppkondenzáció még teljes egészében gyakorlati vizsgálatokat követel. Végül gőz-gázkeverékeknél a számítási módszerek még csődöt mondanak ; sőt a helyes légtelenítési hely is csak kísérletek útján határozható meg.

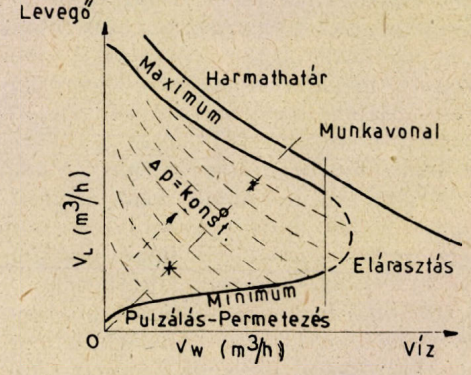
A hőátadást csak az áramlástannal kell egyidejűleg vizsgálni, az egyes tudományos területek közvetlen összefonódása csak az anyagátadásnál válik meglehetősen világossá. Ismert tudósok, mint pl. *Matz* [21] és *Eckert* [22], a hő- és anyagátadást közös hasonlósági szempontok alapján tárgyalják.

Az anyagátadás a vegyipari műveletek egyik döntő területévé fejlődött. Óriási kutatási erőfeszítések ellenére a csekély bizonyítóerejű eredmények az átfogó ismereteknek csak a kezdetén állnak. Itt 2, 3, 4 és még több komponens kölcsönhatásáról van szó. A koncentrációban mutatkozó különbség képezi a hajtóerőt a folyamat tömegáram-sűrűsége és sebessége számára, amelyet azonban a diffúziós tényező késleltet. A diffúzió, a konvektív anyagszállítás és anyagátadás a hővezetéshez, a konvektív hőszállításhoz és a hőátadáshoz hasonlóan játsszák az anyagátvitelnél a döntő szerepet. Az ellenáramú desztillációnál ezen túlmenően még két ellenéttes anyagáramról is szó van. Még kérdéses, hogy a Schmidt-számmal kielégítően megállapíthatók-e az anyagállandók. A Sherwood-számmal egyetlen konstruktív mennyiségként a jellemző hosszúságot vonjuk be a tárgyalásba, amelynek deffinicióját a desztilláló tálcáknál még rejtvényszerűnek tűnik. A Stanton-számmal megkíséreljük az anyagátadást *Reynolds* ismereteinek bevonásával megállapítani. A desztilláló tálcákon végzett átfogó kutatómunkák gondos elemzése mutatja, hogy az összes, a harangtányérok számítására vonatkozó, az anyagátadáson alapuló módszer az anyagátadás folyamatát csak elégtelenül vagy egyáltalán nem veszi figyelembe.

Hiszen csak a határfelület mindkét fázist egyidejűleg figyelembe vevő vizsgálata, az anyagátadási sebesség és az érintkezési idők bevonásával együtt hozhat használható kutatási eredményeket (6. ábra). Harangtányér főméreteinek közvetlen, próbálkozásnélküli kiszámítása *Zenz* [23] elméletének alapulvételével és az equivalens átmérő *Gyökhegyi* [24] által felállított elvének alkalmazásával történhet. Sem *Kirschbaum*nak az egész tányérra vonatkozó kimerítő kísérletei, sem pedig az a sok fáradozás, amely a helyi hatásfoknak egyetlen egy ponton való meghatározására irányult, sem a delaware-i (1958) és a michigeni (1960) műszaki egyetemen végzett átfogó vizsgálatok nem szolgálhattak kielégítő számítási módszert a tányérhatásfoknak a harangtányér egyes szerkezeti méreteitől függő megállapításához. A geometriai hasonlósági tárgyalások egymaguk nem tesznek lehetővé döntő kijelentéseket.

Úgy gondoljuk, hogy Magdeburgban végzett munkánk alapján a dinamikus hasonlósági kapcsolatok felállításával a harangtányér és a harang főméreteinek megállapításához egy lépéssel közelebb jutunk. Végül is döntő marad azonban az anyagátadás sebességének [25] vizsgálata, amelynek méréséhez *Druba* biztos mérési módszert javasol. Az amerikai tudósok által megkezdett út [26] a tányérkonstrukciók pusztán elméletileg történő kiszámítására a sok bizonytalan befolyásoló tényező miatt aligha vezethet eredményre. Javaslatom arra irányul, hogy meghatározott szabvány elegyekkel és részben a gyakorlatban feldolgozandó anyagokkal is félüzemi méretű modellkísérleteket kellene végrehajtani, amelyek eredményeit a dimenziónélküli kifejezések felhasználásával még felállítandó hasonlósági összefüggések segítségével az ipari kolonna számítására ki kellene értékelni. Ezzel bevált módon egyetlen egységgé kötnénk össze a kísérletet a modern számítási terhnikával. Ebben látom az egyedüli lehetőséget arra is, hogy több komponensből álló elegyek elválasztására szolgáló kolonna-rendszerek számításánál tudományos módszereket alkalmazzanak.

E munka elvégzése sürgősnek tűnik, ha elgondoljuk, hogy ma már nemcsak 10^{-2} rész nehezen forró komponenst tartalmazó párlatokra kell rektifikáló oszlopokat építeni, hanem a modern kémiában a párlatok már csak néhány p.p.m., azaz 10^{-6} nagyságrendű nehezen illó szennyeződést tartalmazhatnak.



6. ábra. Harangtányérok működési területe Heckmann 1939—43 folytatott kísérletei szerint. Max.: durva működés (szubjektív megfigyelés), Min.: minden harang működik (vizuális megállapítás)

Ily módon a kicserélődési folyamatok elmélete valóban abban a helyzetben van, hogy a tömegáramra vonatkozólag a gyakorlatban jól hasznosítható egyenleteket állítson fel a hatóreőkről és a hőátadásnál legalábbis az egyes részterületeken, dimenziónélküli kifejezések segítségével számításal lehetővé tegye a mennyiségek meghatározását ; ennek ellenére azonban a tudománynak még céltudatos munkát kell elvégeznie az anyagáadási folyamatának kikutatásához, hogy az elméletmodell elképzeléseket a készülékgyártás számára hatásosan hozzáférhetővé tegye.

A készülékgyártás gyakorlata

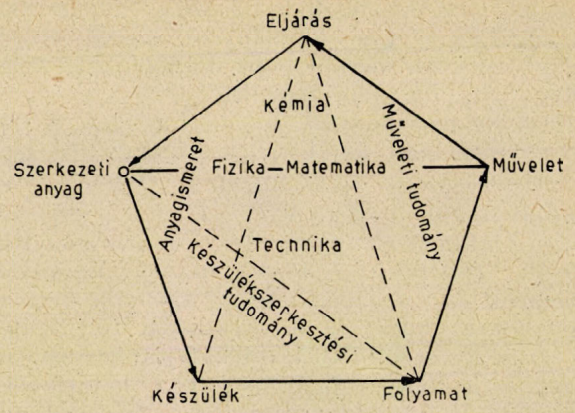
A készülékgyártás a gépipar egyik legtöbb oldalú és legsajátosabb gyártási ága [27]. A megfelelő szerkezeti anyagok átalakításával készülékeket gyártanak a műveletek lefolytatásához, amelyek mint egyes átalakítási fokozatok eljárássá kombinálva a vegyipari termelési folyamatok elvégzését lehetővé teszik (7. ábra) [28].

A keverős üst reaktorként, közbenső tartály- és adagoló edényként minden bizonnyal a legtöbb oldalú alkalmazási lehetőségeket kínálja a vegyiparban. Német mérnökök kb. 10 évvel ezelőtt megkísérelték, hogy éppen a tartályok és keverőművek szabványosításával a készülékgyártást az egyedi gyártás stádiumából a modern és gazdaságos gyártási módszerekhez segítsék (8. ábra) [29].

A tudományos kutatás legújabb állásának kiértékelése [30] a modern felfogás szerint irányelvként kidolgozott tervezési alapelveket adott a készülékperemekre. Ezzel a készülékgyártás egyéb legfontosabb építőeleme részére a sokáig nélkülözött számítási alapelvet teremtették meg. A fejlődést lezáró ismeretekről azonban ebben az esetben sem beszélhetünk még. Mivel keverős készülékeket minden elképzelhető anyagból gyártanak, ezért mechanikai-technológiai követelmények szempontjából nézve évekkel ezelőtt kifejlődött egy átfogó egységesítés egyrészt a készülékek nagysága és kivitelezése tekintetében, másrészt a mechanikai meghajtó elemekre, tekintetbe véve a sorozatgyártást. Ennek ellenére még mindig kb. 20 azoknak a kérdéseknek a száma, amelyeket a megrendelőnek meg kell válaszolnia és a gyártó cégnek figyelembe kell vennie, ha azt kívánjuk, hogy a keverős készülék az üzem elképzeléseinek teljes egészében meg is feleljen.

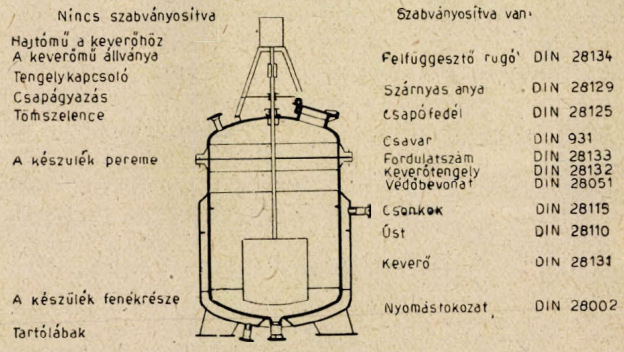
A hőcserélőknél azt a követelményt támasztjuk, hogy adott kiindulási hőmérséklet mellett meghatározott véghőmérsékletet érjünk el és az előírt hőmennyiség átadható legyen. Az erre a célra kiválasztott készüléknek el kell érnie a megfelelő teljesítményt, amelyet a kicserélő felület és a hőátbocsátási tényező megszab [31]. *($Q/\Delta t_m = kF$.)* A gyakorlat számára döntenünk kell arról, hogy mennyiben érhetők el a tiszta anyag esetén érvényes elméleti hőátadási tényezők, vagy arról, hogy szennyeződés veszélye esetében a megnövekedett ventillációs munka már mikor nem teszi lehetővé a hőcsere lényeges javítását (9. ábra).

Két állandó fluid fázis közötti közvetett hőcsere megvalósítására a csőköteges készülékek

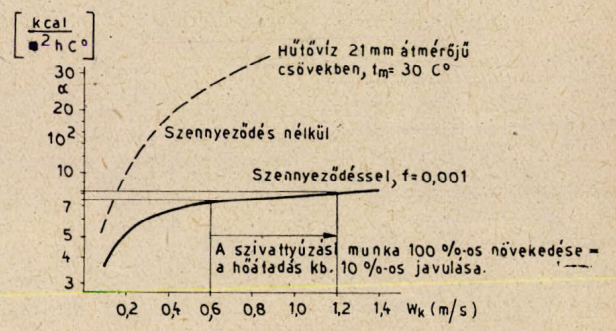


7. ábra. Készülékgyártás és műveleti tudomány

felelnek meg sokféle építési alakjukkal. Ezeknél a csövek behengerlését majdnem teljesen a hegesztés váltotta fel. Nem szabad azonban elfelejteni, hogy egyre növekvő mértékben alkalmazzák a hajtűcsöves-rendszereket kis csőátmérőkkel vagy a speciális célokra szolgáló csöveket. Még kevéssé használják ki a lemezes hőcserélők üzemtechnikai előnyeit. Az egy, vagy mindkétoldali fázisváltozással működő hőcserélőknél a filmelpárológtatók számítása a gyakorlati üzemeltetés néhány meglepetésével csak nehezen egyeztethető össze. A filmelpárologtatók méretükben korlátozott és viszonylag drága készülékek, amelyek csak speciális feladatokra használhatók. A levegő felhasználása hűtőközegként a gőzök kondenzációjához, érdekes új konstrukciókra ösztönzött, amelyek közül azonban csak néhány típus tudja tartani magát. A nagy olvadáspontú termékekhez a körfolyamatban tartott hűtőközegek rendszerét részesítik előnyben. A hőcserélők gyártása a készülékgyártás



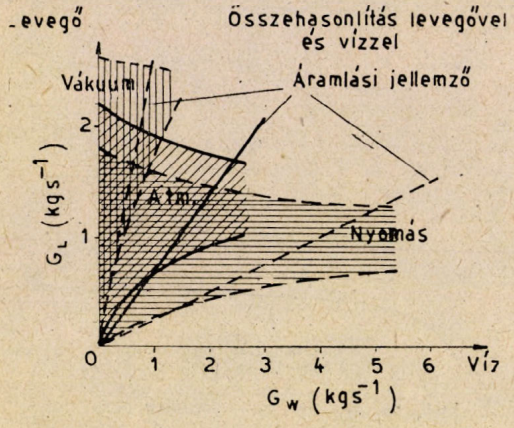
8. ábra. Keverős készülék szabványosítása



9. ábra. Hőátadás

kb. 30—40%-át teszi ki. Gazdag tapasztalati anyaggal és értékes tudományos részeredményekkel a találékony mérnök ezért döntően járul hozzá a vegyi nagyipar fejlesztéséhez.

A méretre készített kolonnákat igen sokféle építési formában kínálja a készülékgyártó ipar. A terhelési viszonyok a folyadék- és gázfázisban rendkívül különbözők. A $P = G_F/G_D \sqrt{\varrho_D/\varrho_F}$ jellemző áramlási paraméter nagyságrendben $0{,}5 \cdot 10^{-2}$-től $15 \cdot 10^{-2}$ között mozog. Az anyagi jellemzők és az üzemeltetési viszonyok annyira különbözők, hogy az anyagátadási folyamatok elvégzéséhez számtalan készülékfajtát javasolnak. *Stage* a legfontosabb típusokat a határfelületi viszonyok szerint nedvesített-, tálcás és permetező-oszlopokként jellemzi [32]. Ma még pontos anyag- és egyensúlyadatok hiánya következtében nem lehet helyes méretet venni, mégis már 1941-ben közölhettem, hogy módunkban áll empirikus módszerek alapján vízzel és levegővel, mint összehasonlító anyagokkal (10. ábra) anyagátadásra szolgáló tálcákat alkalmas konstruktív kialakítással a dinamikusan különböző paraméterekhez igazítanunk. Ezzel a harangtányér az anyagátadásra szolgáló készülékek között királyi helyét nemcsak megtartja, hanem lényegesen meg is erősíti. Mindenesetre sikerült vákuumdesztillációnál a nyomásveszteséget gyakorlati tányéronként 15 mm v. o.-ra csökkentenünk. A modern nedvesített falú oszlopok segítségével még ennél is kisebb nyomásesés, 4 mm v. o. volt elérhető elméleti tányéronként, ilyenkor azonban rugalmassága lényegesen rosszabb, mint a tányéros oszlopoké. Az oszlopok tervezése és építése ma még mindig néhány tapasztalt gyakorlati ember privilégiuma, mert minden elmélet ellenére is az egyik oszlop lágyan és rugalmasan, míg a másik lustán viselkedik és nehezen szabályozható. Ennek oka abban rejlik, hogy az anyagátadás tényleges lefolyása a berendezésben még nincsen végérvényesen kikutatva. Így tehát az oszlopépítésben a tapasztalat mindaddig az egyetlen lehetőség marad, hogy a rektifikáló technika növekvő követelményeinek eleget tehessünk, amíg a modell-elmélet alapján itt is rendelkezésre nem állnak bizonyos mértékig biztos számítási alapelvek. A harangtányéros oszlopok építésének gyakorlatára jellemző, hogy ennek ellenére is már 20 évvel ezelőtt 600-tól 3000 mm-es



10. ábra. Harangtányérok terhelésének összehasonlítása

átmérőig üzemi szabványokat készítettek, amelyek a geometriai összehasonlító mennyiségek tekintetében a mai szemlélet szerint is még optimális konstrukciót képeznek, hiszen az elválasztási hatásfok észrevehető változása nélkül a számított kapacitás +25%-tól —50%-ig való ingadozásait teszik lehetővé.

A készülékgyártás technikájának e rövid áttekintéséből összefoglalóan megállapítható, hogy ezen a területen a gyakorlat messze megelőzi a tudományt.

Műszaki—gazdasági megfontolások

Fokozatosan teret nyernek azonban a készülékgyártás területén a tudományos felismerések. A sztatika, mechanika és dinamika törvényeit értelemszerűen a géptanból vesszük át. A gazdaságossági szempontok kényszerítenek arra, hogy a tudományosan megalapozott technológiát messzemenően alkalmazzák a készülékek szerkesztésénél és építésénél. A tudomány és a gyakorlat a munka- és kutatóközösségekben egyre szorosabban összekapcsolódnak, hogy a tudomány és a technika legújabb eredményeinek gyors bevezetésével a népgazdaságban a munka termelékenységét emeljék, az önköltséget csökkentsék és a termékek kiváló minőségét érjék el. A gondolati kísérletek és az üzemi tapasztalatok kicserélésének intenzív kölcsönhatásával a készülékgyártásban is megközelíthetjük „az erős szerkezetet" és fokozatosan csökkenthetjük a bizonytalansági tényezőket, amelyeket pl. a *biztonsági ráhagyások* jellemeznek. Így pl. a keverőműveknél a meghajtómotort 30%-kal nagyobbra készítjük, mint ahogy ezt a számítással megállapított teljesítmény indokolná. Mivel a hőátadásnál a tényleges viszonyok előre soha nem határozhatók meg pontosan, ezért a hőcserélőket 30—50%-kal túlméretezzük. A harangtányéros oszlopoknál 60—80%-os eltérést lehet megengedni anélkül, hogy ez az anyagátadást lényegesen befolyásolná. Ezzel mindenesetre a technika messze előrehaladott állását értük el, ha elgondoljuk, hogy a szilárdsági számításoknál ezekkel szemben 1,5—4-szeres biztonsággal kell számolnunk az 50—300%-os biztonsági tényezők alkalmazásának megfelelően.

Valamely készülék *gazdaságosságát* végül is csak az elmélet és a gyakorlat egyidejű figyelembevételével ítélhetjük meg objektíven. A tudományos ismeretek értékelése a készülékek árában találja meg határát.

Az elméletileg lehetséges javítások csak akkor válnak gazdaságtalanná, ha a készülékek ára az energiaköltségek megtakarítása útján már nem kerül kiegyenlítésre. Ezt további szempontok egészítik ki, a gazdaságosság meghatározására. Így pl. a munkatartályok főméreteinek kiválasztása a magasságnak az átmérőhöz való (H/D) viszonyától függ, hogy a lehető legkisebb felületet és ezzel a minimális szerkezeti anyagszükségletet és hőveszteséget érjük el. Az is lehetséges, hogy a tartály nagyságát a technológiailag szükséges közepes tartózkodási idő határozza meg. Valamely hőcserélő legjobb gazdaságossági értéke a legkisebb hő-

mérsékletkülönbség megszabta hőcserélőfelület és a leírási költségek még elviselhető nagysága között mozog. A tányéros oszlopok méretezésénél az optimumot a fűtőanyagszükséglet határozza meg döntően úgy, hogy a gyakorlati refluxarány megállapítására az eddig szokásos 20—40% helyett az elméletileg kiszámított értékhez a legújabb időben 10%-nál kisebb értéket adnak hozzá.

Ezt a vegyipari készülékgyártással foglalkozó tanulmányt a minden tudománnyal és gyakorlattal a földön elválaszthatatlanul összekötött egyénekre való utalással szeretném lezárni, az emberre való utalással, akinek sorsa és fejlődése korunk nagy természettudósainak, mint *Bavink*, *Pauling*, *Grassman*, úttörő és előrelátó munkájára végső soron döntő befclyással volt. *Grassmann* erre vonatkozólag jelentős könyvének [33] zárszavában többek között a következőket írja: az embernél ma a közös tett gondolata világméretű technikát és magasfokú tudományt alkot. — A technika a munkamegosztáshoz és ezzel a legmagasabb képességhez vezet. Látjuk hogyan omlanak össze a régi rendszerek és hogyan épülnek az új szerkezetek, ahogy ez minden fázisátmenetre jellemző. Csak azt nem tudjuk még, hogy milyen új egyensúlyi állapotra törekszünk. — Ha a korábbi állapot ténylegesen instabil volt, akkor visszaút már nincs. Tehát minden attól függ, hogy a természeti törvény szükségességével haladó fejlődést kedvező pályára irányítsuk. Ez a mi korunk emberének feladata. Ennek a feladatnak megvalósításában mindazoknak, akik a tudomány és a technika szolgálatát életfeladatuknak vállalták, nagy felelősség jut osztályrészül.

IRODALOM

[1] *Pauling, L.:* Chemie — Eine Einführung, Verlag Chemie, Weinheim, (1956,) 12 old.

[2] *Weizsäcker, C. F.:* Die Veruntwortung der Wissenschaft im Atomzeitalter, Vandenhoek et Ruprecht, Göttingen (1957,) 15. old.

[3] *Pigott, St.:* Die Welt aus der wir kommen, Th. Knaur Nachf., München—Zürich (1961.) 11. old.

[4] *Ost—Rassow:* Lehruch der Chemischen Technologie, J. A. Barth Verlag, Leipzig, (1953.) 2. old.

[5] *Niemann:* Maschinenelemente, Springer Verlag, Berlin, (1959.)

[6] *Grassmann, P.:* Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik, Verlag Sauerländer et Co, Aarau und Frankfurt/M. (1961.) 7. old.

[7] *Fuschs, O.:* Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik, Verlag Sauerländer et Co, Aarau und Frankfurt/M. (1957,) 7. old.

[8] *Miessner—Grigull:* Fortschritte der Verfahrenstechnik, Band 4 Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. (1961.)

[9] *Grassmann, P.:* [6] 593. old.

[10] *Büche, W.:* Z. Ver. dtsch. Ing. *81*, 1065—69, (1937).

[11] *Bogenstätter, G.:* Forschungsbericht des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik, TH München, (1955.)

[12] *Davies:* Petr. Ref. *29*, 93, 121, (1950).

[13] *Bolles:* Petr. Proc. (1956.)

[14] *Kay, J. M.:* Fluid Mechanics and Heat Transfer, Cambridge, University Press, (1957.)

[15] *Knudsen—Katz:* Fluid Dynamics and Heat Transfer, McGraw-Hill Book Comp. New York, (1958.)

[16] *Grassmann, P.:* [6] 611 old.

[17] VDI-Wärmeatlas, Deutscher Ingenieur-Verlag Düsseldorf, (1953—57.)

[18] *Kirschbaum, E.: Kranz, B., Stark. D.:* Wärmeübergang am senkrechten Verdampferrohr, VDI-Forschungsheft *375*, 1—8 (1935).

[19] *Leniger—Velstra:* Wärmedurchgang im senkrechten Verdampferrohr, Chemie, Ing-Techn. *34*, 21—26, 417—422, (1962).

[20] *Kirschbaum, E.:* Einfluss des Rohrdruchmessers und der Rohrlänge auf die Leistung von Verdampfapparaten mit Selbstumlauf, Chemie-Ing.—Techn. *34*, 183—192 (1962).

[21] *Maetz, W.:* Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffausteusches in der Verfahrenstechnik, Verl. Dietrich Steinkopf, Frankfurt/Main (1949.)

[22] *Echert, E.:* Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch, Springer Verlag, Berlin, 1959.

[23] *Zenz:* Chem. Ing. *(1952)* 169.

[24] *Gyökhegyi—Czermann:* Brit. Chem. Eng. *(1961.)* 158—167.

[25] *Warzel, L. A.:* Dissertation Abstr. *17*. 1720 (1957).

[26] Bubble- Tray Design Manuel, Am. Inst. of. Chem. Eng., New York (1958.)

[27] *Ruckes, J.:* Betriebs- und Angebotskalkulation im Stahl- und Apparatebau, Springer Verlag, Berlin (1957.)

[28] *Heckmann, C. J.:* Chem, Techn. *9*. 633—636 (1957).

[29] DIN-Normblattreihe 28 000 1953-tól

[30] Apparate-Flanschverbindungen, Entwurf, April (1961,) DIN 28 030

[31] *Hausen, H.:* Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom, Springer Verlag, Berlin, (1950,) 108 old.

[32] ACV-Prospekt. Kolonnen für jeden Zweck, Köln, 1961.

[33] *Grassmann, P.:* [6] 855. old.

A hőátadás vizsgálata keringető bepárlóban

Prof. Dr. E. KIRSCHBAUM* és Dr. Ing. O. V. NAGEL*

A függőleges csővezésű és önkeringésű (cirkulációs) bepárló a technikában sok évtized óta a legjobban bevált. Nemcsak oldatok és szuszpenziók bepárlására alkalmazzák, hanem elpárologtatásra is szolgál, tehát, mint lepárló üst, sok működő rektifikáló berendezésnél.

A hőátadási viszonyok tanulmányozása, a tiszta buborékbepárlás esetében, szabad konvenciónál a különböző korábbi munkák tekintetbevételével is nagyon nehéz. Még sokkal bonyolultabbak a körülmények a függőleges csövű keringető-bepárlóban az önkeringés esetében. A fent említett tiszta buborékbepárlással ellentétben ennél a hőcserélő felületen kívül megváltoznak a falhőmérsékletek, a forráspontok és a folyadékhőmérsékletek, ahol az utóbbiak az alsó csőszakaszban jelentékenyen a helyi forráspont alá esnek. Amig a hőátadást a tiszta buboréklepárlás esetében a gőzbuborékképződés ugyancsak komplikált mechanizmusa határozza meg ; a keringetőbepárlónál ehhez még hozzájárul az áramlási sebesség, amely a csőhossz mentén mintegy 100 : 1 arányban változik.

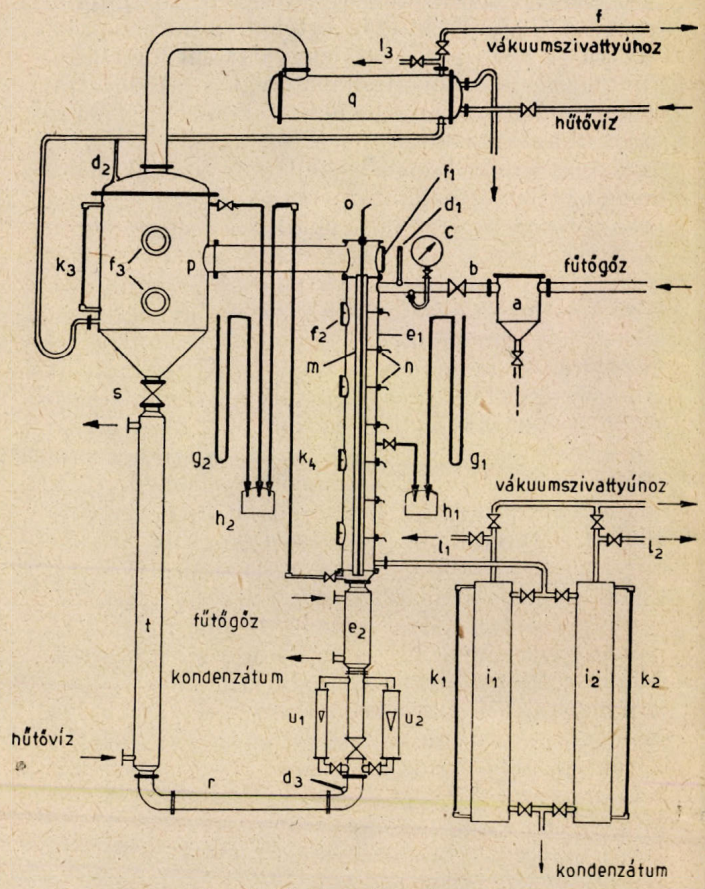
E munka keretében megkíséreljük megállapítani a keringető bepároló esetében a hőátadást meghatározó mennyiségeket és azok összhatását.

Kísérleti berendezés

Az 1. ábrában bemutatott kísérleti berendezés függőleges csövű és kívülfekvő fűtőtestű bepárló. Ezt más helyen [1] részletesen leírtuk, úgy, hogy itt röviden csak a leglényegesebbre kell kitérni. A gyakorlati viszonyoknak megfelelően az m elpárologtató csövet a cső külső oldalán film alakjában kondenzálódó gőzzel fűtjük. A berpálásra kerülő folyadék a kísérleti csőhöz az n_1 illetve az n_2 rotaméteren át áramlik, a termelt folyadék-gőzkeverék a p páratérben kerül szétválasztásra, a párák a q kondenzátorban csapódnak le. Az elpárologtatócső által átadott hőmennyiség a lecsapodó fűtőgőzkondenzátumból állapítható meg. A h látszólagos folyadékszint [%] a bepárló berendezés működésének igen fontos üzemi mértéke [1, 2, 3, 4]. Ez a függőleges csőben levő folyadékoszlop hosszát jelenti, amely egyrészt a páratérrel, másrészt a bepárlócső alsó végével van kapcsolatban. Ennek a folyadékoszlopnak a hosszát a k_4 állványcsövön lehet leméri és a fűtőhossz százalékában megadni. A folyadékszint magasságát, azaz a páratér és az alsó csőfenék közötti nyomáskülönbséget pillangószelep segítségével szabályozzuk be.

A kísérleteket 40 mm belső átmérőjű, 4 mm falvastagságú és 1,5 illetve 4 m hosszúságú rézcsövekkel végeztük. A kísérleti folyadék t_F hőmérsékletemelkedését a csőhossz mentén, a kísérleti cső középtengelyében tengelyirányban elmozdítható o mérőszonda segítségével mértük.

* Institut für Apparatebau und Verfahrenstechnik, Technische Hochschule Karlsruhe.



1. ábra. A kísérleti berendezés vázlata
a víztelenítő edény, *b* fűtőgőz-szelep, *c* csőrugós manométer, d_1, d_2, d_3 hőmérő, e_1, e_2 fűtőköpeny, f_1, f_2, f_3 nézőüveg, g_1, g_2 U-csöves manométer, h_1, h_2 cseppfogó edény, i_1, i_2 szigetelt felfogó edény, $k_1 \ldots k_4$ állványcső $l_1 \ldots l_3$ légtelenítő, *m* bepárlócső, *n* hőelemek, *o* hőszonda, *p* páratér *q* kondenzátor, *r* visszafolyó cső, *s* fojtószelep, *t* hűtősköpeny, u_1, u_2 rotaméter

Kísérleti eredmények

A buborékbepárlás esetében szabad áramlásnál az α (kcal/m²hC°) hőátadási tényezőt mindig ábrázolhatjuk az alábbi alakban [5, 6, 7, 8] :

$$\alpha = c_1 q^{n1} \qquad (1)$$

q a fűtőfelületi terhelés (kcal/m²h). A c_1 tényező a forrási hőmérséklettől, a bepárolandó folyadék anyagi tulajdonságaitól és a fűtőfelület sajátosságaitól függ. Az n_1 kitevő értéke 0,7 és 0,8 között van. Sík lemez esetében $n_1 = 0{,}7$. Ha Δt_s (C°) a fal- és a forrás hőmérséklete közötti különbség, akkor a szabad áramlású buborékbepárlás esetében, amelynél a forrás hőmérséklete a folyadékhőmérséklettel gyakorlatilag megegyezik :

$$q = \alpha \Delta t_s \qquad (2)$$

Ebből (1)-gyel következik :

$$\alpha = c_2 \Delta t_s{}^{n_2} \qquad (3)$$

A c_2 és n_2 állandók, a (2) és (1) egyenlet szerint a c_1 és n_1 függvényei.

A kutatók egész sora az önkeringető bepárlókon az egész csőhosszra közepes hőátadási

tényezőket mért és empirikus egyenleteket állított fel, amelyekhez vagy az (1) szerinti egyenlet, vagy a (3) szerinti egyenlet szolgált alapul [9, 10, 11, 12, 13]. Az 1. ábrán ábrázolt kísérleti berendezés segítségével mértük az α_F (kcal/m²h C°) közepes hőátadási tényezőket az egész csőhossz mentén. A 2. ábra 93 súly-% etanol-tartalmú etanol—víz keveréknek, a páratérben $t_s = 40{,}1$ C° forráshőmérsékletnél, a látszólagos folyadékszint különböző értékeinél nyert kisérleti értékeit tünteti fel a ϑ_F függvényében. A folyadék belépési hőmérséklete: t_e, azonos volt a t_s páratérbeli forráshőmérséklettel.

Érvényes ennél:

$$\vartheta_F = t_{w_M} - t_s$$

ahol t_s a páratér forráshőmérséklete, C°;

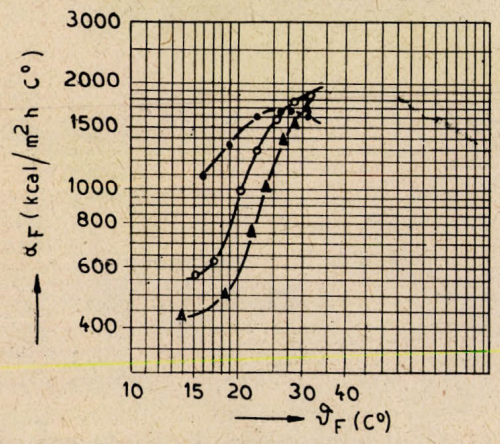
t_{w_m} a csőfalhőmérséklet integrált középértéke az egész csőhossz mentén.

Az α_F hőátadási tényezőt az alábbi egyenlet határozza meg:

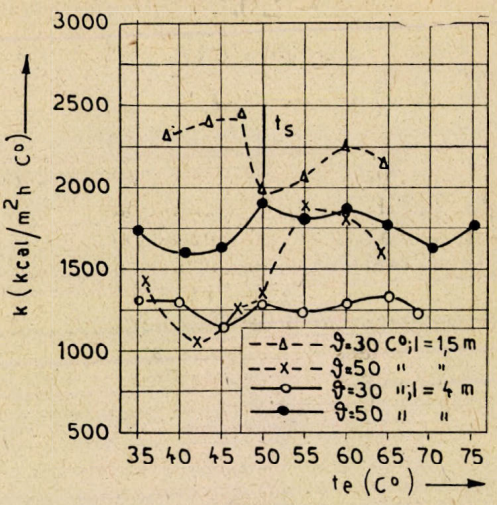
$$q = \alpha_F \vartheta_F \qquad (4)$$

A 2. ábrából következik, hogy az n_2 kitevő az alapegyenletben, a (3) egyenlet szerint nem állandó. A korábbi mérésekből [2] következik, hogy ez a kitevő is a folyadék anyagi tulajdonságaival és azok forráshőmérsékletével változik.

Kísérleti folyadékként vízzel vizsgáltuk a bevezetési hőmérséklet befolyását az önkeringető bepárlók teljesítményére. A forráshőmérséklet a páratérben $t_s = 50$ C°-ra, a látszólagos folyadék szintet $h = 80\%$-ra állítottuk be. A ϑ különbséget a fűtőgázcső külső oldali kondenzációs hőmérséklete és a páratér t_s forráshőmérséklete között eközben állandóan $\vartheta = 30$ C°, illetve $\vartheta = 50$ C°-on tartottuk. A t_e belépő hőmérsékletet az 1. ábra szerint a t hűtőköpeny és az e_2 fűtés segítségével, vagy a t_s értéke alá szabályozzuk, vagy a csőbe lépéskor a forráshőmérsékletnek megfelelő nyomás értékére növeljük. Amig az állandón tartott ϑ-nál a csőfalhőmérséklet integrált középértéke és ezzel a ϑ_F látszólagos hőmérsékletkülönbség gyakorlatilag állandó marad, a keringő folyadékmennyiségek és mindenekelőtt a csőfal és a folyadék belseje közötti valódi különbségek, a zónahatárok a bepárlócsőben és a gőzbuborékok visszakondenzálódásának feltételei a felmelegedési zónában igen jelentősen változnak a bevezetési hőmérséklettel. Mindkét utóbbi jelenségre a következő fejezetben még közelebbről rátérünk.



2. ábra. A ϑ_F hőmérsékletcsökkenés hatása az α_F hőátadási tényezőre különböző h látszólagos folyadékszint mellett. Etanol—víz elegy 93 súly% etanollal, $t_s = 40{,}1$ C°, $48 \times 4 \times 1500$ mm méretű vörösréz-cső. ●$h = 40\%$, ○$h = 60\%$, ▲$h = 70\%$



3. ábra. A t_e belépési hőmérséklet hatása a k látszólagos hőátbocsátási tényezőre. 48×4 mm méretű l hosszúságú vörösréz-cső, víz, $h = 80\%$, $t_s = 50\%$

A t_e belépőhőmérséklet befolyását a ϑ látszólagos összes különbségre vonatkoztatott hőátbocsátási tényezőt a 3. ábrából kapjuk. A méréseket a 48 mm átmérőjű, 4 mm falvastagságú és 1,5 m, illetve 4 m hosszúságú rézcsövön végeztük. A 2. és 3. ábra eredményei arra a szükségszerűségre mutattak rá, hogy a hőátadás mechanizmusát a bepárlócső egyes zónáiban közelebbről kell vizsgálni.

A bepárlócső zónái

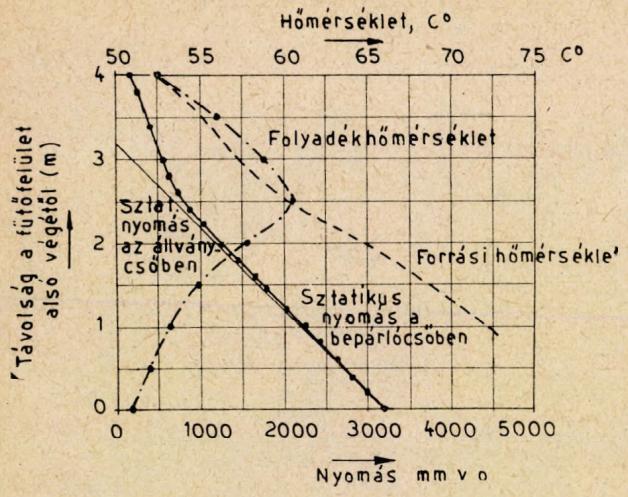
A hőátadás tanulmányozásához az önkeringő bepárlóban elengedhetetlen azoknak a folyamatoknak az ismerete, amelyek a bepárlócsőben lejátszódnak. Az errevonatkozó, intézetünkben kapott kutatási eredményeket a 4. ábra kapcsán lehet röviden összefoglalva megvilágítani [1, 2, 14].

A pontozott vonal a cső tengelyében mért folyadékhőmérséklet alakulását, a szaggatott vonal a helyi forráshőmérséklet alakulását mutatja. Mutatja a folyadéknak az egyes helyeken uralkodó és mért sztatikus nyomáshoz tartozó hőmérsékletét. A folyadék hőmérséklete a belépési értékről egy maximális értékre emelkedik és azután a felső csővég közelében ismét esik. A helyi forrási hőmérséklet az alsó csővégtől mért távolság növekedésével csökken a sztatikus nyomás csökkenésének megfelelően. A folyadékhőmérséklet maximuma a helyi folyadékhőmérséklet és a helyi forráshőmérséklet metszéspontjában van. E szerint a csövet alapjábanvéve két zónára osztjuk: az egyik zóna, amelyben a t_F folyadékhőmérséklet kisebb, mint a t_s helyi forráshőmérséklet, az úgynevezett felmelegítési zóna (l_a hosszal) és a felette elhelyezkedő zóna, az úgynevezett elpárologtatási zóna (l_v hosszal).

A felmelegítési zónában érvényes tehát:

$$t_F \leq t_s$$

Mivel a falhőmérséklet, amelye a 4. ábrában



4. ábra. A folyadékhőmérséklet, a forrási hőmérséklet és a sztatikus nyomás változása a bepárlócsőben [14, 15] *Víz, $h = 80\%$ $\vartheta = 30$ C°, $48 \times 4 \times 4000$ mm méretű cső.*

nincs berajzolva, a helyi forráshőmérsékletet mindig túllépi, amig az önkeringés fennáll, a falon gőzbuborékoknak kell képződniök, amelyek a folyadék belsejében a t_s—t_F különbség befolyása alatt ismét visszakondenzálódnak. Ha a kondenzálódó buborékokkal átjárt folyadék hőmérséklete eléri a helyi forráshőmérsékletet, akkor indul meg a forrás a folyadék belsejében. Ez az elpárologtatási zóna kezdete. A leírt jelenségeket intézetünkben lasított filmen felvétel segítségével rögzítettük [14, 15]. Az elpárologtatási zónában az átvitt hő révén fejlődő gőz mellett a nyomásesés következtében is keletkezik gőz. A csőben fellépő gőzképződés folytán folyadékkeringés következik be a mammutszivattyú-elvhez hasonló törvényszerűségek szerint.

Fenti meggondolások szerint az elpárologtatási zónában nagyobb áramlási sebességet várhatunk, mint a felmelegedési zónában. Ennek az illető zónában kihatással kell lennie a hőátadási tényezőkre. Az időegység alatt a bepárlócső hosszában lecsapódó kondenzátummennyiségből csak az ugyanazon idő alatt összesen átvitt Q (kcal/h) mennyiséggel határozhatjuk meg. A 4. ábrán látható az egyes zónák hossza. A felmelegítési zónában az időegység alatt átvitt Q_a (kcal/h) hőmennyiség adódik, a keringő folyadékmennyiségből és annak hőmérsékletemelkedéséből az l_a hossz mentén az időegység alatt átáramló gőzmennyiség pedig a hőmérsékletmaximum helyén levő keresztmetszetből. Utóbbit arra alapítjuk, hogy a visszakondenzálódó gőzbuborékoknak a felmelegítési zónában bizonyos élettartamuk van, amely a csökkenő t_s—t_F hőmérsékletkülönbséggel a zóna vége felé növekszik. Elméleti meggondolások alapján sikerült a vizsgált területen ezt a gőzmennyiséget a keringő mennyiségre és a folyadékhőmérsékletek mérhető mennyiségeire visszavezetni és azzal meghatározni [16]. Ha Q_a meghatározott, akkor az elpárologtatási zóna mentén átvitt hőmennyiség

$$Q_v = Q - Q_a \text{ (kcal/h)} \qquad (5)$$

Ha a Q_a és Q_v hőmennyiségek adottak, akkor a falhőmérsékletek mérése által könnyen megkaphatjuk az α_a hőátadási tényezőt a felmelegítési zónában, illetve az α_v-t az elpárologtatási zónában.

Az α_a hőátadási tényezőt az alábbi összefüggésekből számítjuk :

$$\alpha_a = \frac{Q_a}{d\pi l_a (t_{Wma} - t_{Fma})} \text{ (kcal/m}^2\text{h C°)} \qquad (6)$$

ahol d = a csőátmérő, m

t_{Wma} = a csőfalhőmérséklet integrált értéke a felmelegítési zóna hosszában, C°

$$t_{Fma} = \frac{t_e + t_{Fa}}{2} \text{ C°}$$

t_e = a folyadékhőmérséklet a belépésnél, C°

t_{Fa} = a folyadékhőmérséklet a felmelegítési zóna végén (v.ö. a 4. ábrával)

l_a = a felmelegítési zóna hossza, m.

Az α_v hőátadási tényezőt a (6) egyenlethez hasonló összefüggésből számítjuk ki.

Gőzképződési magok, burokképződés és buboréknövekedés

Ha a fűtőfelület a helyi forráshőmérsékletnél Δt_s-sel túlhevült, akkor tudvalevően a közvetlenül a fallal érintkező folyadékrétegekben, amelyek ugyancsak Δt_s-sel hevülnek tul, a σ felületi feszültség hatása folytán csak akkor keletkeznek gőzbuborékok, ha a buborékképződéshez $r_B \geqq \geqq r_{B\min}$ sugarú mag áll rendelkezésre, ahol

$$r_{B\min} = \frac{2\sigma}{p'\Delta t_s} \qquad (7)$$

A fűtőfelület homorú érdességei, levegő és gőzzárványok alkotják az ilyen magképző helyeket, amelyeken a gőzbuborékok képződhetnek. Ha az egyébként állandó viszonyok mellett a Δt_s túlhevítés növekszik, akkor már kisebb kezdeti sugaraknál megkezdődik a buborékképződés, azaz növekszik a felületegységre jutó buborékképző helyek száma. A (7) egyenletben a p' a gőznyomásgörbe emelkedése a forrási feltételeknek megfelelő pontban. Ha a gőzbuborék sugara valamivel nanagyobb, mint a (7) egyenlet szerinti, akkor a gőzbuborékokban a forráshőmérséklet kisebb a folyadék túlhevítési hőmérsékleténél és a gőzbuborék ennek a hőmérsékletkülönbségnek a hatására megnő. *Forster* és *Zuber* szerint a buboréknövekedés esetében érvényes [17].

$$\frac{dr_B}{d\tau} = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta t_s C_F \gamma_F \sqrt{a}}{r\gamma_D} = \frac{\pi}{2} \cdot C_F{}^2 \qquad (8)$$

ahol r_B a gőzbuborékok sugara,

τ az idő,

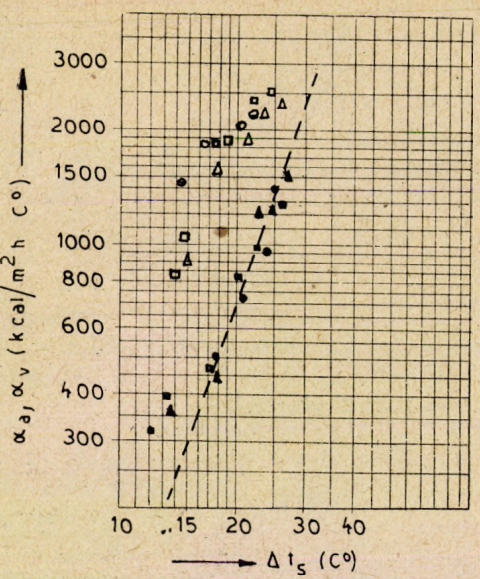
C_F a folydék fajhője,

a a folyadék hővezetési tényezője,

r a párolgáshő,

γ_F, γ_D a folyadék, ill. a gőz fajhője.

Az 5. ábrán az α_a és α_v hőátadási tényezőket ábrázoltuk az adott feltételekre az egyes zónákban levő közepes fal és forrási hőmérsékletek közötti Δt_s függvényében. A Δt_s azonos értékei mellett és következésképpen, az éppen elmondottak szerint, a gőzbuborékképződés és mechanizmusának azonos feltételei mellett a hőátadási tényezők az elpárologtatási zónában lényegesen nagyobbak, mint a felmelegedési zónában mértek.



5. ábra. A felmelegedési zóna α_a és az elpárolgtatási zóna α_v hőátadási tényezői a Δt_s függvényében, különböző látszólagos folyadékállás mellett.

Etanol—víz elegy 93 súly% etanollal, 48 × 4 × 1500 mm méretű vörösréz cső, t_s = 40,1 C° Felmelegítési zóna : • h = 40 % ■ h = 60 % ▲ h = 70 % Elpárolgási zóna : o h = 40 %. □ h = 60 % △ h = 70 %

Az elpárologtatási zónában a nagyobb gőztartalom miatt a tengelyirányú áramlási sebesség lényegesen nagyobb, mint a felmelegedési zónában. Ha figyelmen kívül hagyjuk a felmelegítési zóna és az elpárologtatási zóna közötti csekély nyomáskülönbséget, akkor az α_a és α_v közötti különbséget, a Δt_s azonos értékeinél, mindkét zónában a tengelyirányú áramlási sebesség különbségére vezettük vissza.

A hőátadás bemutatása modellen

A buborékképződési helyen periodikus a folyamat [5, 6, 7, 8]. Képződik a gőzbuborék, amely azután megnövekszik d_A leválási átmérőjére és annak elérése után a falról leszakad. A buboréktól szabaddá vált helyre a folyadék odaáramlik (leválási áramlás). Ezen a buborékképződési helyen kis szünet után ismét új gőzbuborék keletkezik és a folyamat újból megismétlődik. A buborék-növekedés alatt közvetlenül a fal mellett folyó mikroáramok és a leválási áramlás által okozott turbulencia az oka az igen nagy hőátadási tényezőknek a buborékképződési helyeken. Ezáltal magyarázatát is adtuk a viszonylag nagy közepes hőátadási tényezőknek, a tiszta buborék-elpárolgás esetében, szabad konvekciónál. A keringető bepárolóban a hatáshoz még hozzájárul a tengely irányú áramlási sebesség hatása. A következő egyszerű modell alapján lehet megérteni a buborékképződés és az áramlási sebesség összefüggését a hőátadásnál. A gőzbuborékok hatását a hőátadásra úgy képzeljük el, hogy a hőátadás közvetlenül a buborékképző helyek körüli F_n felületen koncentrálódik. A hőátadási tényező közép-ré téke F_n-en belül legyen $\alpha_n \cdot F_n$-en kívül a hőátadást a tengelyirányú áramlási sebesség határozza meg. A közepes hőátadási tényező ebben a tartományban legyen α_K. Ha n a buborékképző helyek száma a felületegységen, akkor a hőcserélő felület egységére és annak közepes hőátadási tényezőjére következik :

$$\alpha = \alpha_n \, n \, F_n + \alpha_K (1 - n \, F_n) \qquad (9)$$

Ebből a hőátadást meghatározó egyenletekre a hasonlósági elmélet [16] ismert módszere szerint következik :

$$\frac{\alpha_K d}{\lambda} = C_K Re_K^m Pr^z \qquad (10)$$

ahol

$$Re_K = \frac{wd}{\nu}$$

w a tengelyirányú áramlási sebesség középértéke a tekintetbe vett zónában,
λ a folyadék hővezetési tényezője,
d a cső átmérője,
ν a folyadék kinematikai viszkozitása,
Pr a folyadék Prandtl-száma,
α_n-re nézve következik :

$$\frac{\alpha_n b}{\lambda} = C_B Re_B^{\delta} Pr^{\omega} \qquad (11)$$

ahol b a Laplace-féle paraméter, amit a d_A leválási átmérő egyenlete hátároz meg :

$$d_A = \text{konst.} b \cdot \beta \qquad (12)$$

ahol

$$b = \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma_F - \gamma_D}} \qquad (13)$$

β a peremszög,
Re_B a Reynolds-szám buborék elpárolgás esetében. Ezt a gőzbuborék d_A leválási átmérőjéből és

$$\frac{dr_B}{d\tau}$$

növekedési sebességéből a leválás pillanatában azaz a buborék súlyponti sebességéből kell képezni. A (8) egyenletből

$$Re_B = \frac{C_F^2}{\nu} \qquad (14)$$

Az nF_n-re elméleti meggondolások alapján kapjuk

$$nF_n = C_V T^{\xi} Re_B^{\xi} \qquad (15)$$

ahol

$$T = \frac{bp'\Delta t_S}{2\sigma} \qquad (16)$$

A (9) egyenletből a (10), (11) és (15) egyenletek felhasználása réven következik :

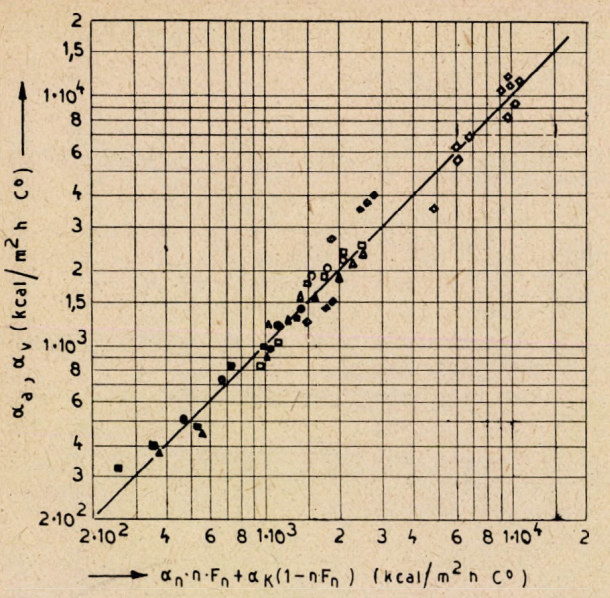
$$\alpha = C_V C_B \frac{\lambda}{b} Re_B^{\delta+\xi} Pr^{\omega} T^{\xi} + C_K \frac{\lambda}{d} Re_K^m Pr^z \qquad (17)$$
$$(1 - C_V T^{\xi} Re_B^{\xi})$$

A C_V, C_B és a C_K kísérletekkel meghatározandó állandók.

Ha a 2. és 3. ábra feltételei mellett kapott kísérleti eredményeket zónák szerint elkülönítve értékeljük ki, akkor a hibakiegyenlítési számítás speciális problémára vonatkoztatott módszere szerint a (17) egyenlet tételével :

$$\alpha = 0{,}237 \cdot 10^{-8} \frac{\lambda}{b} Pr^{1/3} Re_B^{1{,}07} T^{1{,}86} +$$
$$+ 0{,}435 \frac{\lambda}{d} \cdot Pr^{1/3} Re_K^{0{,}51}$$
$$(1 - 1{,}956 \cdot 10^{-8} Re_B^{0{,}52} T^{1{,}86}) \qquad (17b)$$

A 6. ábrán az α_a és α_v mért értékeit ábrázoltuk a (17b) egyenlet szerint számított értékek függvé-



6. ábra. A mért hőátadási tényezők a (9), ill. a (17b) egyenletből számított értékek függvényében. 48 × 4 × 1500 mm méretű vörösréz-cső.

Etanol—víz elegy 93 súly% etanollal: t_s = 40,1 C°, felmelegítési zóna: ● h = 40 %, ■ h = 60 %, ▲ h % 70 %, elpárolgási zóna: ○ h = = 40 % □ h = 60 %, △ h = 70 %.: **Víz** t_s = 50 C°, h△ 80 %, ✦ felmelegítési zóna, ◇ elpárolgási zóna.

nyében. E helyen kell még megjegyezni, hogy a Re_K-ba a zónák kezdetén, és végén uralkodó sebességek közötti logaritmikus középértéket helyettesítettük be. A folyadékra és a gőzre azonos sebességet tételeztünk fel. A dimenzió nélküli jellemző számokat az alábbi tartományon belül variáltuk :

$$513 \leqq Re_B \leqq 34\,400$$
$$129 \leqq T \leqq 1\,255$$
$$2360 \leqq Re_K \leqq 1\,146\,000$$
$$2{,}6 \leqq Pr \leqq 14{,}9$$

Az α-értékek a 6. ábrán így kereken két nagyságrendben változnak.

A (17b) egyenletből a (9) és (10) egyenletekkel összevetve következik a tengelyirányú áramlási sebességek által meghatározott α_K hőátadási tényezőre.

$$\alpha_K \sim Re_K^{0,51} \tag{18}$$

Hasonlóképpen a (11) egyenlettel összevetve az α_n hőátadási tényezőre következik az F_n buborékképződési helyek közvetlen környezetében :

$$\alpha_n \sim Re_B^{0,55} \tag{19}$$

A Reynolds-számok kitevői tehát egy nagyságrendben helyezkednek el, hasonlóan amint az a konvekciós hőcserénél is ismeretes.

A tiszta buborék elpárolgás esetében szabad konvekciónál a fűtőfelület terhelésének és a felületi feszültségnek hatása jól vizsgálható és érvényes [5, 6, 9].

$$\alpha \sim q^m \cdot \sigma^x \tag{20}$$

ahol

$$m = 0{,}7 - 0{,}8$$
$$x = -0{,}33$$

Ha a (17b) egyenletbe $Re_K = 0$ értéket helyettesítünk, akkor a (20) egyenlethez hasonló formában nyerjük :

$$\alpha \sim q^{0,8}\ \sigma^{-0,286} \tag{21}$$

Azaz a q fűtőfelületterhelés, illetve a Δt_s hőmérsékletkülönbség és a felületi feszültség kitevői a tiszta buborék elpárolgás esetében szokott területen mozognak.

Összefoglalás

1,5 m hosszú és 40 mm belső átmérőjű függőleges bepárlócsövön vizsgáltuk a hőátadási körülményeket az önkeringés esetében. A méréseket 93 súlyszázalékú etanol—víz—eleggyel és vízzel végeztük.

A bepárlócsövet két zónára osztottuk, a felmelegítési zónára és az elpárolgási zónára. Meghatároztuk az egyes zónákban átadott hőmennyiségeket és azokból kiszámítottuk a megfelelő hőátadási tényezőket. A kísérleti eredmények érthetővé teszik egyrészt a gőzbuborékképződési helyek közvetlen környezetében lejátszódó folyamatok, másrészt az axiális áramlási sebesség hatását. Egyszerű modell segítségével olyan egyenletet nyertünk a gőzbuborék-képződés és a tengelyirányú áramlás összefüggésére, amely lehetővé teszi, hogy akár a felmelegítési zónában, akár az elpárologtatási zónában a látszólagos folyadékszint, a hőmérsékletkülönbség és a folyadék hozzáfolyási hőmérséklete különböző értékei mellett is a vizsgált folyadékokkal mért hőátadási tényezőket meghatározzuk.

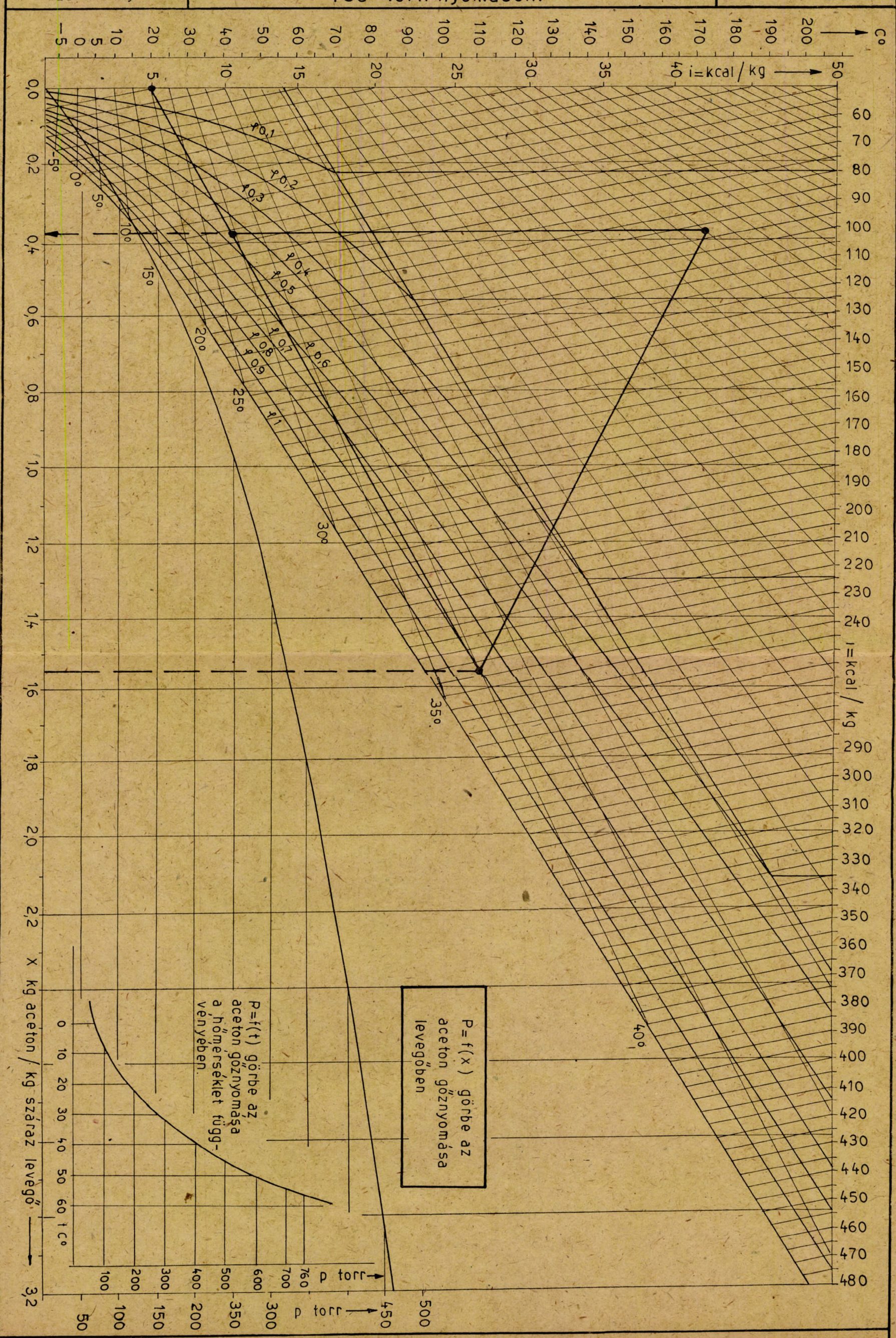
IRODALOM

[1] *Kirschbaum, E.:* Chem. Ing. Techn. *27*, 248—257. (1955).
[2] *Kirschbaum, E.:* Chem. Ing. Techn. *26*, 25—28. (1954).
[3] *Kirschbaum, E., Kranz, B., Starck, D.:* VDI-Forschungheft 375 Berlin, (1935).
[4] *Starck, D.:* VDI-Beihefte Verfahrenstechnik Nr. 6. 175—187 (1937).
[5] *Jakob, M* és *Linke:* Forsch. Ing. Wes. *4*,75—81 (1933).
[6] *Jakob, M.* és *Linke, W.:* Phys. Z., *36*. 267—270 (1935).
[7] *Fritz, W., Z.:* VDI-Beihefte Verfahrenstechnik, *5*, 149—155 (1939).
[8] *Rohsenow, W. M.:* Trans. Am. Soc. Mech. Engres., *73* 969—976 (1951).
[9] *Kirschbaum, E.:* Chem. Ing. Techn. *27* (248—257) (1955).
[10] *Piret, E. L.* és *Isbin H. S.:* Chem. Engng. Progr. *50* 305—311 (1954).
[11] *Coulson, J. M.* és *Mehta, R. R.:* Trans. Inst. Chem. Engrs., *31*. 208—228. (1953).
[12] *Coulson, J. M.* és *McNelly, M. J.:* Trans. Inst. Chem. Engrs., *34* (247—257) (1956).
[13] *Hughmar, J. A.:* Chem. Engng. Progr. *57* 43—47 (1961).
[14] *Kirschbaum, E.:* Chem, Ing. Techn. *33* 479—484 (1961).
[15] *Kirschbaum, E.:* Dechema-Monographien, Bd. 40 121—147 (1962).
[16] *Nagel, O.:* Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe (1962).
[17] *Forster, H. H.* és *Zuber. N.:* Journal of Appl. Phys. *25*, 474—478 (1949).
[18] *Gröber, Ek* és *Grigull:* Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, Springer Verlag (1957).
[19] *Kruschilin, G. N.:* Nachr. Akad. Wiss., UdSSR, Abt. techn. Wiss. *5*. 701 (1949) és *7* 967 (1948).

M.K.E.
vegyipari gépészeti
szakosztály.

Aceton–levegő elegy i–x diagramja 760 torr. nyomáson.

F-052.



Szerkesztette: Schailing Antal

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Melléklet a Magyar Kémikusok Lapja 19. évfolyam 2. számához.

Aceton-levegő elegy i—x diagramja 760 torr nyomáson

A levegő acetontartalma és a nyomás közötti összefüggést a következő formula fejezi ki:

$$x = \frac{58{,}08}{29} \cdot \frac{p_g}{p - p_g}$$

ahol x a levegő acetontartalma, kg/kg
p_g az acetongőz parciális nyomása, torr
p a barometrikus nyomás, torr

Az acetongőz telítési nyomása és a hőmérséklet közötti összefüggést külön görbe ábrázolja.

1 kg acetonnal nedvesített levegőnek (tehát $1 + x$ kg nedves levegőnek) a hőtartalmát a következő egyenlet írja le:

$$i = (c_e + c_a x)\, t + r_a x$$

ahol i a levegő hőtartalma, kcal/kg
c_1 a levegő fajhője 0 C°-on, kcal/kg C°
c_e az acetongőz fajhője 0 C°-on, kcal/kg C°
t a levegő hőmérséklete, C°
r_a az aceton párolgáshője 0 C°-on, kcal/kg
$c_1 = 0{,}24$; $c_e = 0{,}296$; $r_a = 134{,}74$

Az i = konst. vonalak a vízszintes tengellyel szöget zárnak be. Bármely i = konst. vonal bármely pontjának az x tengelytől mért távolságához $r_a x$-et kell adnunk, hogy a teljes hőtartalmat megkapjuk. Ezek alapján az i = konst. vonal és az x tengely által közrezárt szög tangense éppen r_a-val egyenlő.

A második egyenletnek csak az első tagja függ a hőmérséklettől és t = konst. esetén ez a tag csak x-től függ. (A másik tag egyedül x függvénye.)

Tekintettel arra, hogy a levegő hőtartalmának a hőmérséklettől nem függő része ($r_a x$) az i = konst. vonalak ferdesége miatt az x tengely alá esik, derékszögű koordináta rendszerben az $i = (c_1 + c_a x)\, t$ egyenlet illik a t = konst. vonalakra.

A $\varphi = 1$ határgörbe pontjait úgy kapjuk, hogy az első egyenletbe minden hőmérsékletnél a telítési nyomást helyettesítjük p_g helyébe. Az így kapott $x = x_s$ telítési értékeknél húzott függőlegesnek a számított i = konst. vonallal létrejövő metszéspontjai rajta fekszenek a határgörbén. Másrészről az így kapott valamennyi pont rajta kell, hogy legyen a megfelelő t = konst. és az előbbi x_s = konst. vonal metszésén. A t érték megegyezik az x_s kiszámításánál alapul szolgáló telítési hőmérsékletekkel.

A forrponttal megegyező t = konst. vonal a végtelenben metszi a határgörbét; az ennél nagyobb értékeknek nincs a határgörbével metszéspontjuk.

A φ = konst. (állandó relatív nedvességtartalmú) vonalak szerkesztése a telítési görbe és a $p = f(x)$ görbe segítségével történik a következő összefüggés alapján:

$$\varphi = \frac{p_g}{p_s}$$

ahol p_s a telítési nyomás adott hőmérsékleten.

A diagramban x = konst. vonalak mentén követhető a melegítés és hűtés, i = konst. vonalak mentén a szárítás és nedvesítés. A diagram alkalmas arra, hogy az acetonnal nedvesített levegő öt paramétere közül (i, x, t, φ, p_g) bármelyik kettő ismeretében a többit meghatározzuk.

Valóságos szárítási folyamatoknál a levegő állapotváltozásának figyelembevételénél tekintetbe kell venni a szárító levegő környezetnek leadott hőjét, vagy a szárítás közben pótlólag közölt hőt.

Példa:

Acetonnal nedvesített anyagot szárítunk

$$t_1 = 20\ \text{C°-os és } \varphi_1 = 0$$

relatív nedvességtartalmú friss és

$$t_2 = 40\ \text{C°-os és } \varphi_2 = 0{,}8$$

relatív nedvességtartalmú fáradt levegő 3 : 1 arányban kevert elegyével. Szárítás előtt az elegyet 120 C°-ra melegítjük és a berendezésben elhelyezett fűtőtestek segítségével közben is közlünk hőt vele. A szárítást úgy folytatjuk, hogy a kilépő fáradt levegő hőmérséklete 40 C° és relatív nedvességtartalma 0,8 legyen. Meghatározandó az elegy állapota, a közlendő hőmennyiség a szárítás elején, ill. közben és az eltávolítható aceton mennyisége.

Megoldás:

Az elegy a $t_1 = 20$ C°-os és $\varphi_1 = 0$ relatív nedvességtartalmú és $t_2 = 40$ C°-os és $\varphi_2 = 0{,}8$ relatív nedvességtartalmú levegőből tevődik össze.

Mindkét értékpárhoz tartozó pontot megkeressük a diagramban, majd a kapott pontokat összekötjük egy egyenessel. Mivel a levegőt 3 : 1 arányban kevertük, az egyenest négy egyenlő részre osztjuk. A friss levegőt meghatározó ponttól felmérve egy részt, megkapjuk a levegőelegy állapotát meghatározó pontot. Leolvasva az elegy hőtartalmát, ill. nedvességtartalmát, az 62,05 kcal-nak, ill. 0,385 kg-nak adódik. Az így kapott pontból x = konst.-val párhuzamost húzunk a $t = 120$ C°-ig. Ennek az állapotnak 92 kcal felel meg. Tehát a felmelegítéshez $92 - 62 = 30$ kcal volt szükséges. A $t = 120$ C°-os egyenesen levő pontot összekötjük a távozó levegőt meghatározó ponttal. Ehhez a ponthoz tartozó levegő hőtartalma 233,2 kcal, nedvességtartalma 1,543 kg. Ebből adódik, hogy szárítás közben $233{,}2 - 92 = 141{,}2$ kcal hőt kell közölni a levegővel, kilógrammonként. Az összes felhasznált hőmennyiség $141{,}20 + 30 = 171{,}20$ kcal/kg. Az eltávolított aceton mennyisége $1{,}543 - 0{,}385 = 1{,}153$ kg, egy kg levegőre vonatkoztatva.

A szerkesztés helyességéről számítás útján is meggyőződhetünk. A friss és fáradt levegő állapotát jelző pontok berajzolásával a diagramba, megállapítható azoknak hő-, ill. nedvességtartalma, amit leolvasva kapjuk, hogy a friss levegő $i_1 = 5$ kcal hő-, ill. $X_1 = 0$ nedvességtartalmú, a fáradt levegő $i_2 = 233{,}2$ kcal hő-, ill. $X_2 = 1{,}543$ kg nedvességtartalmú. Ha a meglevő adatokat a következő egyenletekbe behelyettesítjük, meghatározhatjuk az elegy állapotát.

$$X_e = \frac{mx_1 + nx_2}{m + n}$$

ahol X_e az elegy nedvességtartalma,
m a friss levegő mennyisége,
n a fáradt levegő mennyisége.

$$X_e = \frac{3 \cdot 0 + 1 \cdot 1{,}543}{3 + 1} = \frac{1{,}543}{4} = 0{,}3857\ \text{kg}$$

$$i_e = \frac{mi_1 + ni_2}{m + n}$$ ahol i_e az elegy hőtartalma

$$i_e = \frac{3 \cdot 5 + 1 \cdot 233{,}2}{3 + 1} = \frac{248{,}2}{4} = 62{,}05\ \text{kcal}$$

Tehát az elegy nedvességtartalma 0,3857 kg, hőtartalma 62,05 kcal. Ezt a két értéket a diagramba berajzolva kapjuk az elegy állapotát meghatározó pontot. Így leolvasható, hogy az elegy hőmérséklete 29 C° és relatív nedvességtartalma 0,47.

IRODALOM

[1] *Perry:* Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, London 1953.
[2] International Critical Tables. McGraw-Hill, New York and London 1926.
[3] *Likov:* A szárítás elmélete, Nehézipari Kiadó, Budapest, 1952.
[4] *Komondy:* Hűtőgépek, Tankönyvkiadó, Budapest, 1952.
[5] VDI Wärmeatlas, VDI Verlag Düsseldorf, 1957.
[6] *Pavlov—Noszkov—Romankov:* Vegyipari Műveletek és készülékek számításai, Műszaki Kiadó. Budapest, 1958.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

Habkolonnás eljárás gázok kezelésére folyadékokkal

M. Je. POZIN*

A vegyipari készülékekben a folyadék-felhabzást a közelmúlt időkig szinte valamennyi esetben káros, a termelési folyamatot megnehezítő jelenségnek tekintették. Így például, erős habzás olyan rektifikáló kolonnában, amelyben közel vannak egymáshoz a tányérok, a folyadékfázisnak az alsó tányérokról a felsőkre való átdobását okozhatja. Ez megzavarja a normális koncentrációeloszlást a kolonnában, s rontja a komponensek szétválását. Számos esetben azonban a habképződés pozitív tényező, amely a folyadék- és a gázfázis közötti hőcsere és anyagátadás jelentős mértékű gyorsítását teszi lehetővé.

Gázok és folyadékok közvetlen kölcsönhatásakor, a gázoknak folyadékokkal való lehűtésekor vagy felmelegítésekor, folyadékoknak forró gázok segítségével való elpárologtatásakor, gázoknak folyadékokkal való szárításakor, gázok abszorpciója és deszorpciója esetén stb. a gáz—folyadék határfelületen keresztül hő- vagy anyagátadás játszódik le. Nyilvánvaló, hogy minél nagyobb a készülék térfogategységében létrehozott érintkezési felület, annál intenzívebben menek végbe e folyamatok. A habképződés pedig éppen az a jelenség, amely a fázisok közti határfelület nagymértékű megnövekedését eredményezi.

Legkönnyebben képeznek habot a kis felületi feszültséggel rendelkező, vagy felületaktív anyagokat tartalmazó folyadékok. De az ilyen folyadékokból létrejövő hab stabilis, kevéssé mozgékony. Habár az ilyen hab megjelenése is gyorsítja a folyamatot az érintkezési felület megnövelése révén, ez nem tul nagy mértékű. Részben lassú a tömegdiffúzió, illetve a hőátadás a folyadék és a gáz kevéssé mozgékony határfelületi rétegeiben, a kialakult stabil habban. Azonkívül az ilyen esetekben rendszerint csupán a folyadéknak jelentéktelen része alakul át habbá.

Az anyag- és hőátadás erőteljes növelése érhető el abban az esetben, ha az egész kezelésnek alávetendő gáz—folyadék rendszert teljes egészében mozgékony, labilis habbá alakítjuk át. Az ilyen hab képződését csak a hidrodinamikai feltételek szabják meg, habképző anyagok nem kellenek hozzá. Például nagy szabad keresztmetszetű szitatányéron, amikor a tányéron levő folyadékrétegen a szabad buborék-felszállás sebességénél sokkal nagyobb sebességgel fuvatunk át gázt, szintén létrehozhatunk ilyen habfázist. Ebben az esetben az általunk kezelendő gáz—folyadék rendszer teljesen átalakul egy félig lebegtetett réteggé, amelyben a gázbuborékok és gázáramok erősen keverednek a gyorsan mozgó folyadékfilmekkel és áramokkal. Az ilyen erősen turbulens rendszert mi habnak neveztük el, a közönséges, stabil hab analógiájára. De eltérően az utóbbitól, az anyag- és a hőátadási folyamatok a turbulens, mozgékony habrétegben sokkal intenzívebben játszódnak le, mint egy szerkezetileg egységesebb, stabil habban.

A diffúziós folyamatok gyorsulása a mozgékony habban nemcsak a nagy fázisközi felület révén következik be, hanem a diffúziós rétegek vastagságának lecsökkenése miatt is. Egy erősen turbulens hab-rendszerben az anyag- és hőátadás jelentős mértékben örvénymozgások révén valósul meg, mig a molekuláris transzport részaránya lényegesen lecsökken. Ezenkívül az érintkezési felület gyakran megújul. Az egyes felületszakaszok átlagos fennmaradási ideje nagyon rövid, ennek következtében a kváziszilárd test tulajdonságaival rendelkező és a fázisközi transzport-jelenségek fő akadályát képező felületi folyadékrétegnek nincs elég ideje a végleges kialakulásra. Mindez azt eredményezi, hogy a mozgékony habrétegben, vagyis habfázis létesítésekor a gázok és folyadékok közötti folyamatok nagy sebességgel mennek végbe, sokszorosan felülmúlva buborékoltatásos, vagy permetezéses rendszerek hasonló folyamatainak intenzitását.

Habfázis, vagy habkolonna különböző módszerekkel hozható létre, de a legkényelmesebb és a legegyszerűbb ilyen célra a szitatányéros készülékek alkalmazása, amelyek konstrukciójuk tekintetében hasonlóak a buborékoltató, a rektifikációs vagy az abszorpciós kolonnákhoz. Azokat a készülékeket, amelyekben habfázist létesítünk, habkolonnáknak neveztük el. E készülékek a buborékoltató szitatányéros kolonnáktól részben az egyes alkatrészek konstrukciója tekintetében különböznek (például sokkal nagyobb szitatányérjaik és túlfolyóik szabad keresztmetszete), főként azonban abban, hogy a tányérokon nincs számottevő felhabozatlan folyadékmennyiség. Számos esetben — például a portalanításos gázmosáskor — elegendő az egytányéros habkolonna. Hőátadási folyamatokhoz 2—3 tányérral rendelkező készülékeket használunk.

A folyadék átömlése egyik tányérról a másikra megvalósítható ugyanazokon a lyukakon, vagy réseken keresztül is, melyeken a gázt fuvatják át. Az ilyen ún. átcsöpögős tányérú készülék konstrukciója egyszerűbb, mivel hiányoznak a túlfolyó csövek, üzemeltetéséhez azonban az kell, hogy a készüléknek gázzal és folyadékkal való terhelése ne ingadozzék, vagyis az adagolt gáz- és folyadékmennyiség gondos szabályozására van szükség.

A szita- vagy rácstányéron levő folyadéknak gázzal való keresztülfuvatása során a készülék teljes keresztmetszetére vonatkoztatott gáz-sebességtől (valamint a rács geometriai paramétereitől, a rajta lebegő folyadék mennyiségétől stb.) függően különböző hidrodinamikai rendszerek alakulnak ki. Kis gázsebességnél, amikor a buborék-

* „Lenszovjet" Technológiai Főiskola, Leningrád.

felszállási sebesség a gázsebességnél nagyobb, tipikus buborékoltatással van dolgunk. Ennél a rendszerněl is kialakulhat a buboréktól átjárt folyadékréteg felett bizonyos mennyiségű stabil hab, amely a gázsebesség növelésével nő. Amikor azonban a gázsebesség meghaladja a szabad buborékfelszállási sebességet, a buborékoltatást a habfázis kialakulása váltja fel. Ebben az esetben ha a szabad keresztmetszet nem nagyon kicsi (10—40%), a tányéron levő egész folyadékmennyiség a rajta áthatoló gázzal együtt egy erősen turbulens, mozgékony habbá alakul át. A gázsebesség fokozásának mértékében változik a hab jellege: a buborékoltatásról a habrendszerre való áttérés közben a hab egy nem nagyon mozgékony, sejtes szerkezetű rendszert képez, amely fokozatosan felbomlik, s átadja helyét — nagyobb gázsebességnél — a mozgékony, struktúra nélküli habnak. Nagyon nagy gázsebességnél erősen megnő a cseppelragadás. A habfázist gyakorlatilag 1—3 m/sec teljes készülékkeresztmetszetre vonatkoztatott gázsebesség alkalmazásával ésszerű megvalósítani. Minél nagyobb a gáz sebessége, annál intenzívebben mennek végbe a folyamatok; viszont, minél kisebb a gázsebesség, annál kisebb mértékű a cseppkihordás, s annál kisebb a készülék hidraulikus ellenállása.

Az egytányéros habkolonna áramlási ellenállása csekély. Így pl. a habkolonnás porfogók esetében a nyomásveszteség 20 és 40 v.o. mm között ingadozik. Többtányéros készülékeknél ez az érték természetesen a tányérszámtól függ. Egyetlen tányér hidraulikus ellenállása a maximálisan megengedhető sebességtől függően 60—70, sőt, ennél is több v.o. mm-t érhet el.

A habkolonna tányérszámát a végzendő művelet jellege szabja meg. Az irreverzibilis abszorpcióhoz, a gázokból való por-, ill. ködkivonáshoz, a hőcseréhez, és egyéb hasonló műveletekhez, amelyek teljesen végrehajthatók, egyetlen elméleti tányéron is, a habkolonna szükséges n tányérszáma függ az egyetlen tányér η hatásfokától és a készüléktől megkövetelt η_n össz-hatásfoktól. Ha η értéke valamennyi tányérra nézve azonos:

$$n = \frac{\lg (1 - \eta_n)}{\lg (1 - \eta)}$$

Egy tetszésszerinti abszorpciós tányér η hatásfokát nagyságrendileg — a buborékoltatásos és a habkolonnás készülékeknél — a gáznak a folydékban való oldhatósága szabja meg; abszolút értéke viszont aránylag szűk határok között mozog és függ a gáz- és folyadékáramok sebességétől a tányér geometriai paramétereitől, valamint egyéb tényezőktől. Így a tányérhatásfok értéke jól oldható gázokra nézve az 1—0,5, a közepesen oldhatókra nézve 0,5—0,05, mig a rosszul oldódók esetében 0,05—0,001 között ingadozik. Az alábbi

$$\eta = \frac{2K}{2w + K}$$

közelítő összefüggés segítségével, ahol K az abszorpciós együttható (m/h) 1 m² gázáram-keresztmetszetre vonatkoztatva, mig w — az iners gázkomponens lineáris sebessége (m/h), a különböző gázokra előre megállapítható az abszorpciós együttható értékének nagyságrendje anélkül, hogy kísérletekre lenne szükség. Természetesen legalább is megközelítően ismerni kell az illető gáz oldhatóságát.

A speciális vizsgálatok és az üzemi gyakorlat tanúsága szerint azokban az esetekben, amikor a habkolonna használata szóba jöhet, nagyon hatékonynak bizonyult. A habkolonnában a hőátadás és az abszorpció több-tízszer, sőt egyes esetekben több-százszor intenzívebb lefolyású, mint a permetezéses rendszerű töltetes oszlopokban, illetve, többszörösen intenzívebb, mint a buborék-

1. táblázat

A habkolonnákban, ill. egyéb konstrukciójú készülékekben lejátszódó folyamatok sebességi együtthatói (a készüléktérfogat 1 m³-ére vonatkoztatva)

Megnevezés	Habkolonnában	Más konstrukciójú készülékekben	Az együttható dimenziója
Hőátadás	10^4—$2{,}5 \cdot 10^4$	800—1000*	kcal m³ h fok
H_2SO_4-monohidrátos SO_3-abszorpció	$4 \cdot 10^4$	930*	kg/m³ h at
Ammóniás sóoldattal való CO_2-megkötés	$1{,}2 \cdot 10^4$	100—115**	kg/m³ h at
NaCl-oldatos NH_3-abszorpció	$1{,}2 \cdot 10^4$—$1{,}4 \cdot 10^4$	250**	kg/m³ h at
Ammónium-szulfit-biszulfit oldatos SO_2 abszorpció	$1{,}3 \cdot 10^4$—$1{,}5 \cdot 10^4$	1300*	kg/m³ h at
Kénsavköd-megkötés vízzel	$3 \cdot 10^4$—$6 \cdot 10^3$	150*	$\frac{\text{g } H_2SO_4}{\text{m}^3 \text{ h g/m}^3}$
Arzénköd megkötése vízzel	$20 \cdot 10^4$—$25 \cdot 10^4$	1000**	$\frac{\text{g } As_2O_3}{\text{m}^3 \text{ h g/m}^3}$
Por- és szállóhamú-megkötése vízzel	$30 \cdot 10^4$—$70 \cdot 10^4$	10 000***	$\frac{\text{g}}{\text{m}^3 \text{ h g/m}^3}$

* Raschig-töltetes permetező toronyban
** Harangtányéros kolonnában
*** Elektromos portalanítóban

oltatásos készülékekben. Szemléletesen mutatják ezt az 1. táblázatban közölt számadatok, ahol a habkolonnában és az egyéb készülékekben lejátszódó folyamatok sebességi állandói egymás mellett szerepelnek.

A habkolonna sikeresen alkalmazható nagyon sok technológiai folyamatnál. Jelenleg a Szovjetunió különböző vállalatainál üzemeltetett habkolonnákban hőátadási, gáz-abszorpciós, ill. deszorpciós, különféle seznnyezésektől való gáztisztítási stb. műveleteket valósítanak meg. Ilyen készülékeket alkalmaznak jelenleg Csehszlovákiában, Kínában és más országokban is.

Jelentős eredmény érhető el a Solvay-féle szódagyártásnál is a habkolonna alkalmazásával. A szűrőkről, a karbonizáló kolonnákból, illetve a kalcináló csőkemencékből távozó gázokat ammóniától és széndioxidtól való mentesítésére, vagyis e két értékes anyag visszanyerésére szolgálnak. Fölöttébb kényelmesnek bizonyul a mészégető kemencék gázának habkolonnás mosása, mivel egyidejűleg végezhető el a gáz lehűtése és a portól való megtisztítása. A harangtányéros kolonnákhoz képest hatékonyabb a habkolonna a szódagyártási folyadékok ammónia- és széndioxid-tartalmának kihajtására. A számítások azt mutatják, hogy az ammóniás sóoldat előzetes nagyfokú karbonizálásához (vagyis a bikarbonát-kristályok megjelenéséig) elegendő egy hat szitatányérral rendelkező habkolonna. A tapasztalat azt mutatja, hogy sikerrel alkalmazható habkolonna a kompresszorok a karbonizáló oszlopokba lépő gáz hűtésére is. Habkolonnát használnak a szódagyárakban a csomagoló helyiségek levegőjében lebegő szódapornak sóoldattal való megkötésére, az egészségvédelmi szellőztető rendszerből jövő levegőnek mészportól való mentesítésére stb. De használhatók a szóbanforgó készülékek a bikarbonátszuszpenzió dekarbonizálására, és számos egyéb szódagyári művelet elvégzésére.

A kontakt kénsavgyártásban habképzés létesítésével oldható meg a kemencegáz tisztítása és szárítása, valamint a kénsavanhidrid abszorpciója. A kénsav- és arzénsavköd megkötése a habkolonnákban eléggé intenzíven végezhető, ami kisméretű készülékek alkalmazását teszi lehetővé. Jó eredmények születtek az eljárással kapcsolatban a kénsav-koncentrálókból távozó füstgázok kénsavködtől való mentesítésére. Az egyik cellulóz- és papírgyárban mindössze két tányérral rendelkező habkolonnával egyidejűleg tisztítják a piritpörkölő kemencéből távozó gázt a pörkportól, a kénsavködtől és az arzéntől. A pormentesítés 100%-os, mig a kénsavköd 90%-osan, az arzén pedig (az áramlástani viszonyoktól függően) 75—90%-osan köthető meg. A gyártás körülményeihez mérten ezek az adatok kielégítőek. A kénsavanhidridnek kénsav-monohidráttal való elnyeletésére szolgáló habkolonnás abszorber méretei (térfogata) 99,9 százalékot meghaladó abszorpciós hatásfok mellett 40-szer kisebbek, mint egy azonos teljesítményű permetezéses töltetes oszlop méretei, s emellett 3,5-szer kisebb cirkulációt tesz szükségessé.

Habfázisos eljárást alkalmaznak a szintetikus ammónia- és salétromsavgyártásban is. Habkolonnában hajtják végre a gáz szaturációját (forró vízzel való nedvesítését) a konverzió előtt. Az eljárás alkalmazásával gyorsítani lehetett a nitrózus-gáz lehűlését a salétromsavgyártásnál. Bebizonyosodott, hogy célszerű habkolonnát alkalmazni a gáz kénhidrogén-mentesítésére arzénsavas szódaoldattal. Az abszorber-térfogat a töltetes oszlophoz képest 18-szor kisebb, s jelentékenyen lecsökken a gázszállítás és a folyadék-cirkuláltatás energiaigénye. Nagy sikerrel működnek a néhány atmoszférás nyomású, salétromsavgyártásnál alkalmazott szitatányéros habkolonnák.

A habkolonnás eljárást alkalmazzák a szervetlen kémiai technológia más területein is. Kétségtelen, hogy ugyancsak sikerrel bevezethető a szerves anyagok gyártásánál.

A habkolonnát leginkább gázok pormentesítésére használják. Alkalmazzák őket technológiai gázok, ill. levegőbe eresztendő véggázok tisztítására egyaránt. Például a Kirovi Ércdusító Üzemben, ahol apatit-nefelin ércből készítenek apatit-nefelin koncentrátumokat, több mint 60 db habkolonna üzemel; ezekben történik az aprító- és őrlő, valamint egyéb gépek köpenyéből elszívatott, nagy portartalmú levegő, továbbá a szárítókemencékből származó gáz vizes mosása. Van már bizonyos üzemi tapasztalat a füstgázok szállóhamutól való mentesítésére vízzel táplált habkolonnával. Valamennyi felsorolt esetben nagyon nagy a pormentesítés foka: egytányéros készülékben is nem ritkán meghaladja a 99%-ot, a tányéron létesített habrétegnek mindössze kb. 100 mm-es vastagsága mellett.

A tányérnyílások eltömődésének elkerülésére a portisztító folyadék egy részét okvetlenül keresztül kell folyatni e nyilásokon. A hőcserélőknél és a abszorbereknél ez természetesen nem szükséges. A folyadéknak a rácson való részleges átfolyását a szabad keresztmetszet, a nyílásméretek és a gázsebesség közti meghatározott összefüggés szabja meg.

A vízzel jól nedvesíthető pornak mozgékony habrétegben (egytányéros készülékben) való megkötődési foka (súly-hányada) az alábbi egyenlettel számítható ki:

$$\eta = 0{,}89\, z^{0{,}005}\, St_k^{0{,}04}$$

Ugyanez az egyenlet érvényes a rosszul nedvesedő por esetében is, amikor $St_k > 1$. Ha viszont $St_k < 1$, akkor a rosszul nedvesedő porra nézve:

$$\eta = 0{,}89\, z^{0{,}005}\, St_k^{0{,}235}$$

Itt:

$$z = \frac{w\, i}{g\,(h_c - h_p)^2}; \qquad St_k = \frac{\gamma \delta^2 w}{g \mu d_0};$$

ahol w a gáz sebessége a készülék teljes keresztmetszetére számítva, m/sec; i a vízáramlás intenzitása a túlfolyó nyílás 1 méterére számítva m^3/sec; g a nehézségi gyorsulás, m/sec^2; h_c a túlfolyócső magassága, m; h_p a túlfolyó peremének magassága az illető tányérhoz képest,

m ; γ a por fajsúlya, kg/m^3 ; δ a porrészecskék közepes átmérője, m ; μ a gáz dinamikus viszkozitási tényezője, kp sec/m^2 ; d_0 a habkolonna rácsának nyílás-átmérője, m.

A szerző és munkatársai : *I. P. Muhlenov, E. Ja. Tarat, B. A. Kopüljev, Je. Sz. Tumarkina* és mások, egyéb egyenleteket is levezettek, amelyek a habkolonnában lejátszódó hő- és anyagátadási folyamatok hidrodinamikai hasonlóságáról tanúskodtak. Jelentős számú kísérleti adat áll rendelkezésükre a habkolonnás eljárás alkalmazására, különféle kémiai-technológiai folyamatokra vonatkozóan [1—4].

IRODALOM

[1] *Pozin—Muhlenov—Tarat :* Pennüje gazoocsisztityteli, tyeploobmenyiki i abszorberü. Leningrad, 1959.

[2] *Pozin—Muhlenov—Tumarkina—Tarat :* Pennüj szposzob obrabotki gazov i zsidkosztyej. Trudü LTI, vüp. 31. Leningrad, 1955.

[3] *Pozin—Muhlenov—Tarat :* Pennüj szposzob ocsisztki gazov ot püli, düma i tumana. Trudü LTI, vüp. 26. Leningrad, 1952.

[4] Cikkek a Zsurn. Prikl. Himii c. folyóiratban : *25*, 1032 (1952); *26*, 1133 (1953); *27*, 12, 1170, 1180 (1954); *28*, 135, 345, 841, 922, 1116, 1231 (1955); *30*, 45, 293, 362, 674, 1750 (1957); *31*, 45, 387, 542, 849, 1007, 1332, 1342, 1647 (1958); *32*, 1004, 1011, 2008 (1959); *34*, 1886, 1940 (1961).

Szabadalmi szemle

150 839 magyar 12 m 5—9
C 01 f

Eljárás lemezesen kristályosodó alfa-alumíniumoxid előállítására.

Feltaláló : *Dr. Lőcsei Béla* vegyészmérnök.

Bejelentés napja : 1961. július 15.

Az alfa-korundnak általában a zömök, oszlopos módosulata ismeretes. A lemezeseb kristályosodó változat csak igen kedvező körülmények között képződik, pedig a lemezesen kristályosodó alumínium-oxidból készült kerámiatermékeknek nagyobb a tömörsége és a hajlító szilárdsága. A belőle gyártott pigmenteknek jobb a fedőképességük. A találmány szerint gazdaságosan állítható elő nagytisztaságú lemezes alfa-korund, AlF_3 vagy AlOF hidrolízisével :

$$2\ AlOF + H_2O = 2\ HF + Al_2O_3$$

A hidrolízis alacsony hőmérsékleten, 800—1000 C° között megy végbe, előnyösen lebegtető fluidizálással aknakemencében. A lebegtetést a levegő, füstgáz és túlhevített vízgőz befúvatásával végzi. Az eljárás gazdaságossága nagymértékben fokozható, ha a hidrolízisnél képződő hidrogénfluoridot melegen reagáltatják alumínium-hidroxiddal és így a reakcióhoz szükséges alumínium-fluoridot és alumínium-oxifluoridot állítják vele elő, szintén lebegtetéssel. A találmány szerinti eljárással legalább 97%-ban lemezes alfa-korundot tartalmazó terméket állítanak elő, nagy kaolintartalmú agyagból.

150 852 magyar 12 k 1—2
C 01 c

Eljárás ammónium-szulfát előállítására ipari hulladék gázokból elektromos térrel való oxidáció útján.

NEVIKI. Feltalálók : *Ács Miklós* fizikus, *dr. Takács Pál, Sipos János, Szücs Zoltán* és *dr. Korányi György* okl. vegyészmérnökök.

Bejelentés napja : 1962. jún. 12.

Az ipari hulladék gázok, pl. füstgázok, véggázok kéntartalmának hasznosítására sokféle eljárás ismeretes. A kéntartalom gazdaságos hasznosítása fontos feladat, mert a korrozív kén megakadályozza a gázok melegtartalmának hasznosítását. A találmány szerint a feladat gazdaságosan megoldható. A kéndioxidot és oxigént tartalmazó gázelegyet ammóniagázzal keverve reaktorban rétegstabilizált csendes elektromos kisülésnek vetik alá, amit nagyfeszültségű váltóárammal, 7—15 kV/cm átlagos térerősséggel hoznak létre. A tarózkodási idő 4—10 mp, az átalakulás hatásfoka 90% körüli. A csendes kisülés hatására szilárd ammónium-szulfát válik le az utána kapcsolt porleválasztóban. Az eljárásnak az az elvi alapja, hogy az erősen endoterm ózonképződéssel ellentétben az ammónium-szulfit oxidációját szinte csak aktiválni szükséges és ezért energiaigénye lényegesen kevesebb, mint az eddig alkalmazott kéndioxid oxidációké.

150 799 magyar 39 a 8—13

Eljárás szabadon vulkanizált gumiáruk előállítására butadién-sztirol kopolimerből.

Ruggyantaárugyár, *Sprung János, Selényi Flóra* és *Vad László* mérnökök.

Bejelentés napja : 1962. márc. 21.

A forma nélkül, gőzben vagy levegőben vulkanizált gumiáruk megtartják azt a felületi kiképzést, amelyet a nyers kialakításnál kaptak. Ezzel a módszerrel állítják elő pl. a kerékpártömlőt, gumicipőket stb. Az eljáráshoz azonban csak olyan nyersanyagok használhatók fel, amelyeknek felülete a nyers kialakításnál is sima, tehát növényi kaucsuk, alacsony polimerizációs fokú butadién blokkpolimer stb. A legelterjedtebb műkaucsukok, a butadién-sztirol kopolimerek családja erre a célra nem volt alkalmazható, mert felületük hullámos és rücskös. A találmány kombinatív eljárást ismertet, amiben a katalitikus lebontást extendálással kötik össze. A kombinációt úgy lehet megvalósítani a minőség romlása nélkül, ha a magas polimerizációs fokú butadién-sztirol kopolimert egy, az eredeti állapotú polimerre nézve hatástalan lebontószerrel hozzák érintkezésbe, ami azonban az extendált polimerre nézve lebontó hatással rendelkezik. Ilymódon a lebontás az extendálással párhuzamosan és annak függvényében történik. A lebontószer pl. az ismert pentaklór-tiofenol cink sója (Renacit IV). Az eljárással Buna S—3-ból teljesen sima felületű áru készíthető.

150 760 magyar 42 l 3

Eljárás a potenciometrikus titrálás végpontjának megkeresésére a titrálási függvény harmadik deriváltjának segítségével.

Berky Dénes elektrotechn., *Dr. Dévay József* egy. adjunktus és *Dr. Pungor Ernő* egy. docens.

Bejelentés napja : 1961. május 17.

A potenciometrikus titrálásnál a mérendő vagy a titráló ionra reverzibilis elektród potenciálját hasonlítják össze konstans potenciálú referencia elektróddal. A reverzibilis elektródok ugyanis az oldatban levő ionok koncentrációjának függvényében változó elektromos potenciált mutatnak. Az indikátor elektród és a referencia elektród alkotta mérőláncon megjelenő elektromos erő tehát az adagolt mérőoldat mennyiségének egyértelmű függvénye. A függvény ismeretében a koncentráció meghatározható. A függvény kitüntetett pontja, az inflexiós pont, egybeesik a titrálás végpontjával. Mivel azonban az oldat koncentrációja a titrálás során állandóan változik, és az ionokat az oldatból az elektród felületére a viszonylag lassú diffúzió szállítja, ezért az elektród felület koncentrációja időbeli késést mutat az oldat belsejében levő koncentrációhoz viszonyítva. Ez a késés a legerélyesebb mechanikus keverés esetében is fennáll. A késés miatt a potenciometrikus titrálást szakaszosan kellett végezni és be kellett várni az egyensúlyi potenciál kialakulását. A találmány szerint folyamatos adagolás mellett kiküszöbölhető az indikációs késés. Az eljárás szerint az elektro moserő-titráló oldat mennyiség függvényt háromszor deriválják. A harmadik derivált zérus értéke a titrálás végpontja előtt következik be, éppen olyan mértékben, mint ami megfelel az indikátor elektród késésének. Ezzel az eljárással és az eljárás alapján készített készülékkel kiküszöbölhető a nehézkes és szubjektív szakaszos titrálás.

Vegyipari készülékek rugalmas stabilitása

Doc. Dr. ing. V. PLACÁK*

A vegyipari gépgyártás főleg különböző formájú és terhelésű lemezhéj szerkezeteket állít elő. Tipikus gyártmányként tekinthetők a több tíz méter magasságú és néhány méter átmérőjű kolonnák, amelyek jellegükben hengeres héjak. Ezeknek terhelése a következő lehet: tengelyirányú nyomás, belső vagy külső nyomás, szélnyomásból vagy a szerelésből eredő hajlítás, illetve a terhelések kombinációi. További jellegzetes elem a gömbhéj, amely tárolótartályként, illetve fenék vagy fedélként alkalmazható. Ezt a héjat hasonlóképpen terhelhetjük.

A héjszerkezetek súlycsökkentésére való törekvés jobb szilárdsági tulajdonságú acélok felhasználását teszi szükségessé. Ugyanakkor kényszerítő körülményként hat a készülékek hosszabb élettartama, a geometriai méretek és a terhelési paraméterek növekedése. A fenti követelményekből kiindulva olyan konstrukciókhoz jutunk, amelyeknél a méretarányok, pl. hengernél a sugár és a falvastagság aránya, megközelítik a repülőgép héjszerkezeteknél használatosakat.

A szilárdsági, merevségi, ridegtörési és hasonló követelményeken kívül ezért a szerkezet stabilitását is számításba kell venni. Mindezekből következtetéseket kell levonni mind a méretezésre, mind a gyártási tűrésekre vonatkozólag, mert a kívánt szempontok szerinti tökéletes geometriai formát jelentősen befolyásolják.

A terhelési esetek egész sorát megoldották már elméletileg, és kísérleteileg is igazolták. Néhány esetben azonban az elméleti eredmények alkalmazása nem vezetett sikerre, ezért a statisztikusan vagy félempirikusan kidolgozott kísérleti eredmények alkalmazása vált szükségessé. Egyes terhelésekre egyáltalán nem kaptunk használható eredményeket, másoknál pedig ki kellett egészíteni a kísérleteket a gyártási tűrések hatásának vizsgálatával.

Tekintettel nagy jelentőségükre a továbbiakban az alapfelfogásokkal és néhány konkrét megoldással kívánunk foglalkozni. Tárgyalni fogjuk a megoldás fizikai feltételeit, a lineáris elméletalapelvét, az elmélet és gyakorlat diszharmóniájának okait, a hengeres héj nemlineáris sajátosságainak matematikai feldolgozásával és az egyes kísérleti eredményekkel való összehasonlításukkal. Bemutatjuk továbbá a hajlított és nyomott hengeres héjakra nyert eredményeket, a gömbhéjra vonatkozó alapszemléleteket, a terhelés-elmozdulás diagramból leolvasható ismereteket, és a kritikus terhelést befolyásoló egyéb körülményeket.

A lineáris elmélet alapelvei

A héj stabilitásának megszűnését az alábbi szokásos feltételek mellett vezettük le:

1. A külső terhelésből származó összenyomódások a membrán-elméletnek megfelelően egyenletes eloszlásúak.
2. A héjban ébredő feszültségek kizárólag membránfeszültségek.
3. Bizonyos értéknél kisebb nyomásokkal nyomott héj stabil egyensúlyban van.
4. Nagyobb nyomásokon a nyomott héj nincs stabil egyensúlyban. Kritikus nyomásnak azt nevezzük, amelynél az egyensúly megváltozása bekövetkezik. Ez egyúttal az a legkisebb nyomás, amelynél egy szomszédos egyensúlyi állapot keletkezik.

Régebbi elméleti megoldásoknál, amikor a nyúlást a felület egy pontjának elmozdulásaival, fejezték ki, csak a lineáris kifejezéseket alkalmazták. A megoldást tehát a klasszikus, vagy lineáris elmélet segítségével végezték, amelynek alapfeltétele a következő: „A héj egy pontjának elmozdulásai a héj vastagságához képest kicsinyek."

Kiderült azonban, hogy ez a feltétel, amely nélkülözhetetlen a linearitáshoz és ezzel a megfelelő matematikai kidolgozáshoz is, nem teljesült. Ezért már eleve tartózkodással kellett fogadni az elméleti eredményeket, és egy meghatározott bizonytalansági fokkal kellett számolni.

A nyúlások és szögelfordulások kifejezésében az utolsó négyzetes tagokat — amelyek a pontos deformáció leírásához szükségesek voltak — nem vették figyelembe. Kiinduló rendszerként, a kritikus terhelések meghatározásához az u, v, w változókra így három parciális differenciálegyenletet kaptak.

Az elmélet és gyakorlat disszharmóniájának okai

Mint ismeretes, az elméleti megoldás a kísérletekkel nem egyezett. Így pl. tengelyirányú nyomással terhelt hengernél nagyobb deformációknál is fennállt az egyensúlyi állapot. Ezeket a deformációkat azonban sokkal kisebb terhelések okozták, mint amilyenek a fent említett megoldásból adódtak. Ez a jelenség azonban nemcsak észlelhető, hanem magyarázható is:

a) Az egyik eltérés az elméletnek a már említett linearizációjából adódik.

b) A második eltérést a terhelés definíciója adja. A legvalószínűbb állapot, ugyanis amelyben a héj kihajlik az, amely a lehető legkisebb energianívót feltételezi.

A magasabb energianívóról az alacsonyabbra mindig lehetséges az átmenet, ha figyelembe vesszük a pontatlanságokat és az alakhűségtől való eltéréseket.

Az energianívó a következőkből adódik:

1. A belső és külső erők egyensúlyából.
2. A végek megfogásának és a terhelés módozataiból.

c) A továbbiakban a pontos geometriai alaktól való eltéréseket is figyelembe kell venni.

* Královopolske Gépgyár Kutatóintézete, Prága.

A nemlineáris elmélet matematikai feldolgozása

A nemlíneáris elmélet elméleti kezelésére példaként egy tengelyirányú nyomással terhelt henger esetét mutatjuk be. Induljunk ki a következő feltételekből :

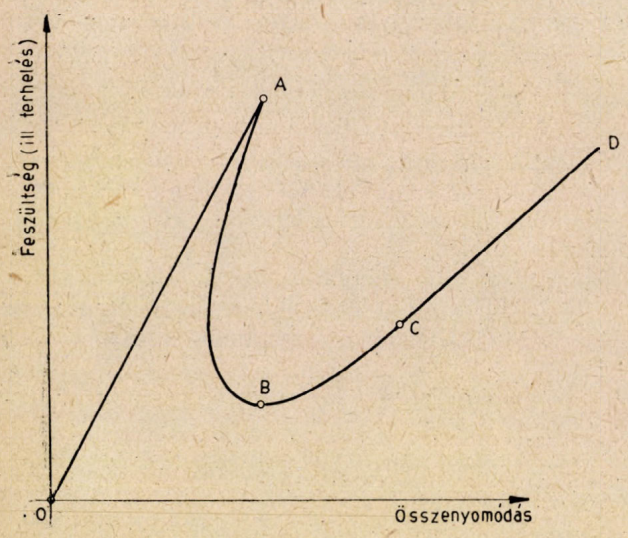
A henger hosszának és sugarának a viszonya L/r oly nagy, hogy a szélek megfogásának körülményei kisebb fontosságúvá válnak, továbbá a falban ébredő feszültségek a rugalmassági határon belül maradnak. Az elmélet és a kísérlet a legtöbb esetben azt mutatja, hogy a rugalmassági határ túllépése a stabilitás elvesztése után csakhamar bekövetkezik.

Az *1. ábrán* az látható, hogyan változik az átlagos nyomófeszültség az átlagos összenyomódással. A kihajlás előtti állapotnak az OA egyenes felel meg, a kis elmozdulások lineáris elmélete szerint. Az A pont azt az állapotot tünteti fel, ahol a stabilitás elvesztése az említett elmélet szerint bekövetkezik. Mint ismeretes, a gyakorlatban a kritikus feszültség sokkal kisebb, mint azt az A pont megadja. Az, hogy hányszor kisebb, a terhelés és a belső pontatlanságok helyzetétől függ. Egy tökéletes pontossággal gyártott hengerre, amely az A pont elérése előtt nem hajlik ki, az $OABCD$ elméleti görbe érvényes. Az AB szakasz nem felel meg a fizikailag lehetséges egyensúlyi feltételeknek. Ezért a gyakorlati feszültség-alakváltozás-görbe tulajdonképpen két részre osztható, az OA és a BCD szakaszra. Az említett nemlineáris elméletből adódó feszültség a B pontban mintegy harmadrésze a klasszikusfeszültségnek. A merevség pedig, amelyet a görbe C pontjának gradiense határoz meg kb. $E/4$.

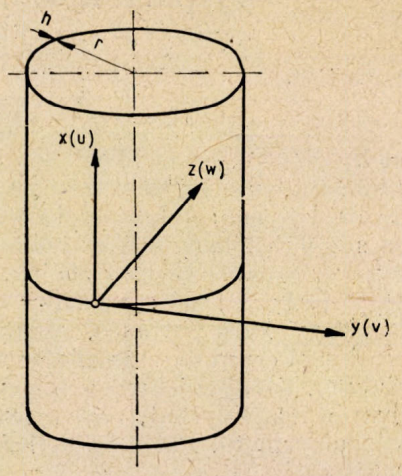
A nemlineáris terület matematikai kidolgozása tengelyirányú nyomással terhelt körhengerhéjra, a *2. ábra* szerinti koordinátatengelyek esetén a következő.

A deformált elem egyensúlyi feltétele a normális irányban :

$$D\nabla^4 w = N_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + 2N_{xy} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + N_x \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right)$$



1. ábra



2. ábra

Az elmozdulások és nyúlások közötti összefüggés :

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2$$

$$\varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 - \frac{w}{r}$$

$$\chi_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}$$

A nyúlások és feszültségek közötti összefüggés :

$$E\varepsilon_x = \sigma_x - \mu\sigma_y$$
$$E\varepsilon_y = \sigma_y - \mu\sigma_x$$
$$E\chi_{xy} = 2(1 + \mu)\tau_{xy}$$

A feszültség és a feszültségfüggvény közötti összefüggés :

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}$$

$$\sigma_y = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$$

$$\tau_{xy} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y}$$

A probléma a következő két egyenlet megoldására redukálódott :

A feszültségfüggvénnyel kifejezett egyensúlyi egyenlet :

$$D\nabla^4 w = h \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{1}{r} \right) \right]$$

Az összeférőségi (kompatibilitási) egyenlet :

$$\nabla^4 \Phi = E \left[\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right] - \frac{E}{r} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$$

Igen nehéz ennek a két egyenletnek a pontos megoldását megkapni, ezért azt a közelítő módszert alkalmazzuk, hogy az egyensúlyi egyenlet helyett a potenciális energia minimumának feltételeit használjuk.

A w meghatározásához válasszuk a kihajlott felület alakját, amely a szabad paraméterek nagy számát öleli fel. Ezt az alakot jó közelítéssel a kihajlott felület valóságban megfigyelt alakja

szolgáltatja. A Φ feszültségfüggvényt a kompatibilitási egyenletből határozzuk meg. A szükséges szabad paramétereket az energiaminimum feltételeiből vezetjük le.

A héj középfelületének energiája :

$$U_k = \frac{h}{2E} \int_F \int \left\{ \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right)^2 - 2(1+\mu) \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] \right\} dx\, dy$$

A hajlítás potenciális energiája

$$U_h = \frac{D}{2} \int_F \int \left\{ \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right)^2 - 2(1+\mu) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] \right\} dx\, dy$$

A külső nyomóerők munkája :

$$W = \frac{Nh}{E} \int_0^L \int_0^{2r\pi} \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \mu \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \frac{E}{2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right)^2 \right] dx\, dy$$

A rendszer összes energiája.

$$\mathfrak{E} = U_k + U_h - W$$

Az összes energiának a választott paraméterek szerinti variációjával *(Rayleigh—Ritz)* eljutunk a végkövetkeztetéshez, amelyből a B pontnak megfelelő alsó kritikus terhelést megkapjuk.

Összehasonlítás a kísérleti eredményekkel

Az energetikai szempontok az alkalmazott terhelés módjától függenek.

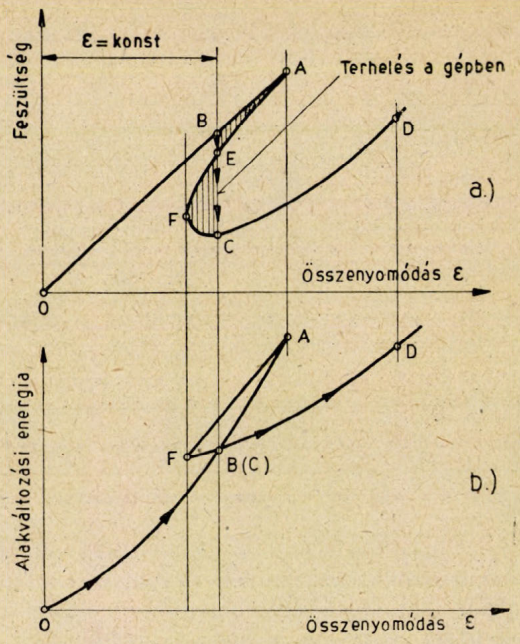
A deformációk ellenőrzése határt szab a merev vizsgálóberendezés alkalmazhatóságának. A kihajlás ugyanis állandó összenyomódás értéknél következik be. A második határ a súllyal való terhelésnél van : a teher ellenőrzése, mivel a kihajlás állandó terhelésnél következik be. A realitás a két határeset között van.

A nyomott henger kihajlását nagy kihajlásoknál merev vizsgálóberendezéssel mérjük. Az eredmények a *3. ábrán* láthatók. A hengert a klasszikus elméletnek megfelelően az OBA egyenes szerint nyomtuk össze és A-nál kihajlott. *A 3b* ábra szerint B elérésekor kisebb energiaráfordításra van szükség a BD ágra — azaz a kihajlás egyensúlyi állapotára véges nagyságú kihajlásnál — mint BA-ra, azaz a nem kihajlott állapotra.

Mivel a hengerben valamilyen eltérés van, kihajlott állapotban ugrás következik be a BC egyenes szerint *(3a ábra)*, a peremek állandó összenyomódásánál. Ez az energiaelven meghatározott kritikus terhelés 62%-a a klasszikus értéknek.

Súllyal történő terhelésnél a kihajlási folyamat alatt az erő mozog, ezért a rendszer egész potenciális energiáját kell mérni *(4. ábra)*.

A B pontnak kisebb az energiája a BD úton *(4b ábra)* mint BA-hoz szükséges. Ezért állandó átlagos feszültségnél BC mentén ugrás következik



3. ábra

be *(4a ábra)*. A kritikus terhelés ebben az esetben 40%-a a klasszikus értéknek.

Az F pont megfelel az első eset szerinti megrövidülés minimális értékének, vagy a második eset feszültségének, amelynél egy ugrás következik be.

A tengelyirányú nyomással terhelt hengerre kapott eredményeket egy közepes hosszúságú hengerre a következő összefüggésben foglalhatjuk össze :

$$\sigma_{krit} = CE \cdot \frac{h}{r}$$

Az 5. *ábrán* látható diagram szerint :

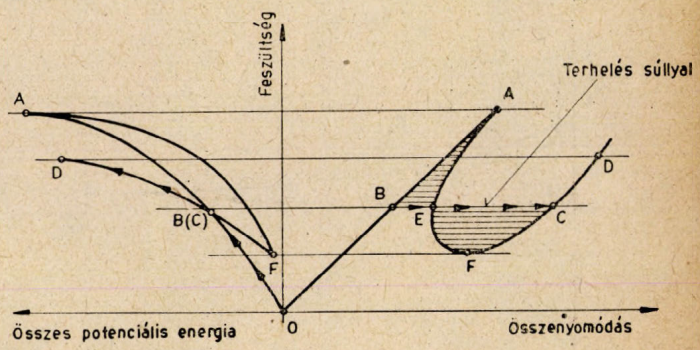
a) A lineáris elmélet szerint $C = 0{,}6$.

b) Az energia elv a korábban említett határok közé esik.

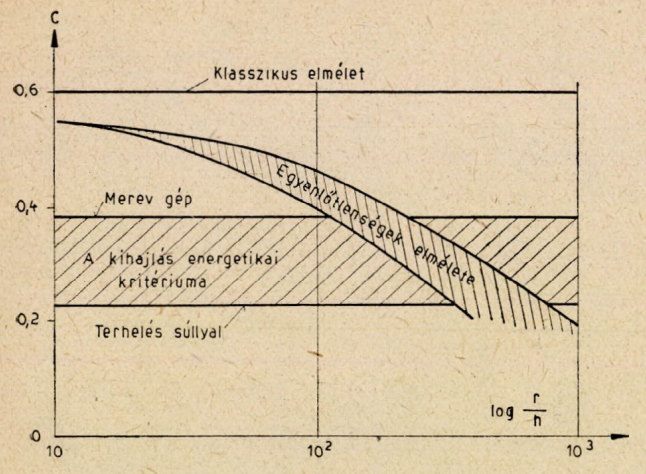
c) A belső pontatlanságokat mérlegelő elmélet nem használható jól, mert a pontatlanságokat előre kellene ismerni.

Hajlított és belülről nyomott hengeres héjakra kapott eredmények

A vegyipari gépészet szempontjából érdekes eset annak a hengeres héjnak stabilitása, amelyet *a)* hajlítással ; *b)* hajlítással és belső túlnyomással terhelünk.



4. ábra



5. ábra

a) A hajlítás esetében az eredmények kidolgozásakor azokat az elméleti paramétereket használtuk föl, amelyek egy hosszú henger esetében a stabilitási összefüggés klasszikus alakjából következnek :

$$\sigma_{krit} = C_b E \cdot \frac{h}{r}$$

A C_b tényező kísérletileg nyert értékeit $\frac{r}{h}$ függvényében a *6. ábrán* láthatjuk.

b) A hajlítással és belső túlnyomással terhelt henger esetében az eredményeket két részletben kell meghatározni :

1. A belső túlnyomás nélküli henger kritikus feszültsége.

2. Kritikus feszültség növekedés a belső túlnyomás következtében.

A görbéket a következő dimenzió nélküli paraméterek szerint kell megállapítani.

$$\left(\frac{\Delta\sigma_{krit}}{E}\right)\left(\frac{r}{h}\right) \text{ ill. } \left(\frac{p}{E}\right)\left(\frac{r}{h}\right)^2$$

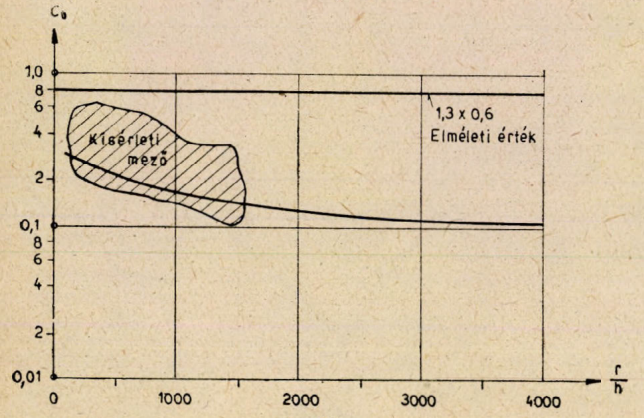
Két kísérletsorozatot kell elvégezni :

1. A belső túlnyomás csak a köpenyre hat.

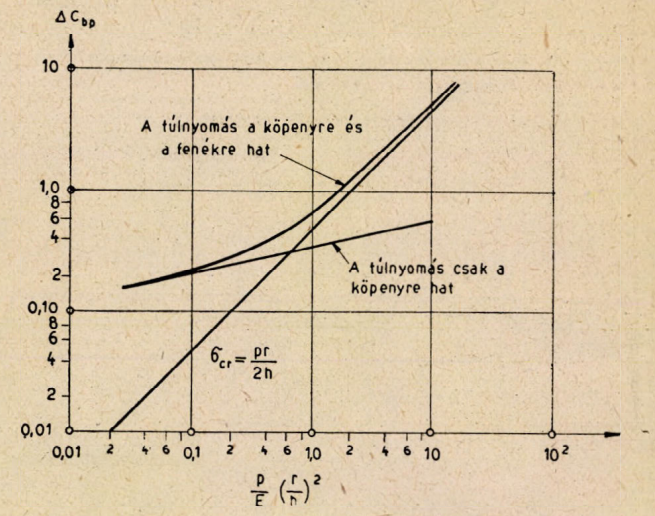
2. A belső túlnyomás a köpenyre és a fenékre hat. A számításokhoz a *6.* és *7. ábrán* látható diagramokat használhatjuk. A számítás a 2. esetben a következő :

$$\sigma_{krit_p} = C_{bp} E \left(\frac{h}{r}\right)$$

$$C_{bp} = \Delta C_{bp} + C_b$$



6. ábra



7. ábra

Tengelyirányban és belülről nyomott hengeres héj kihajlása

Részben ismert terhelési eset a hengeres héj kihajlása

a) tengelyirányú nyomás

b) tengelyirányú nyomás és a köpenyre ható belső túlnyomás esetén.

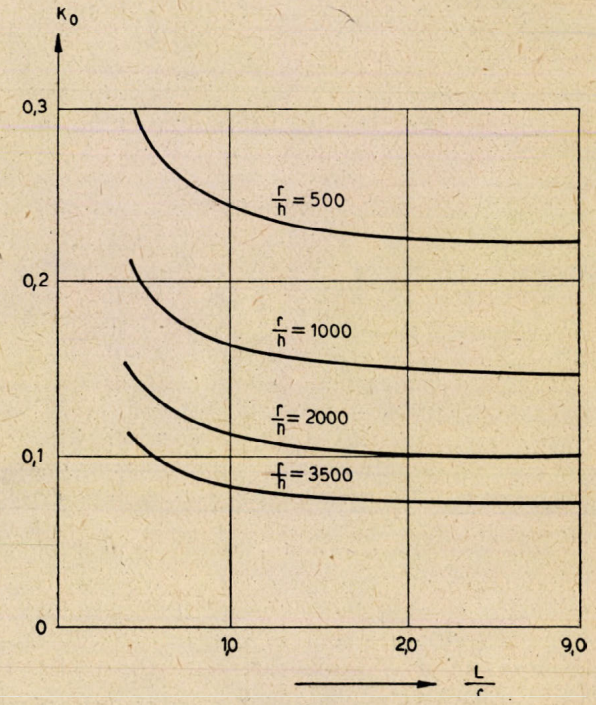
A vizsgálatok eredményeit ismét két dimenzió-nélküli paraméterre írjuk fel :

$$\left(\frac{\sigma_{krit}}{E}\right)\left(\frac{r}{h}\right) \text{ illetve } \left(\frac{p}{E}\right)\left(\frac{r}{h}\right)^2$$

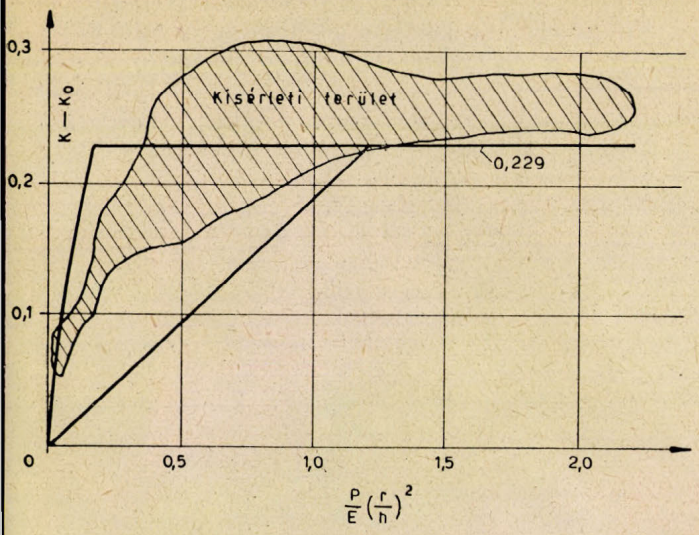
A megoldás menete a következő :

A csak tengelyirányú nyomással terhelt hengerre alkalmazzuk az ismert összefüggést :

$$\sigma_{krit_0} = K_0 E \left(\frac{h}{r}\right)$$



8. ábra



9. ábra

A K_0 tényezőt a *8. ábrán* látható, kísérletileg nyert diagramból határozhatjuk meg.

A belső túlnyomással és tengelyirányú nyomással terhelt henger méretezéséhez a *9. ábrából* meghatározzuk $(K - K_0)$ értéket. Meghatározzuk K_0 értékét a 8. ábrából, majd ennek ismeretében a K tényezőt. Ezzel

$$\sigma_{krit} = KE\left(\frac{h}{r}\right)$$

Gömbhéjak vizsgálata

A gömbhéjaknál hasonló a helyzet mint a hengernél. Mivel a gömb stabilitásának meghatározására a klasszikus elmélet alkalmatlan, fordítsuk figyelmünket a nemlineáris elméletnél a kritikuson túli állapotokra. A kutatás mindenek előtt a kis középponti szögű forgás (v. szimmetria) tengelyekre koncentrálódott. Hasonló módon alkalmazzák a *Rayleigh—Ritz* vagy *Galerkin*-féle módszert, és a megnyúlás nemlineáris tagjait mint az elmozdulások függvényét vették számításba.

A minimális kritikus terhelés meghatározására két — a kritikuson túli viselkedésen nyugvó — kritériumot használhatunk :

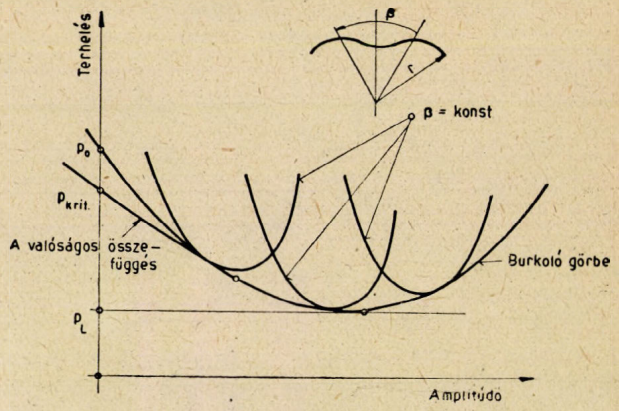
1. Alsó kritikus terhelés

Vannak olyan nagy kihajlásokhoz tartozó egyensúlyi állapotok, amelyekhez jelentékenyen kisebb nyomások tartoznak, mint a klasszikus elméletnek megfelelő kritikus túlnyomás p_{krit} *(10. ábra)*.

p_L az alsó kritikus terhelés, az a minimális terhelés, amely a héjat kihajlott állapotba egy végleges deformációval viszi át. Ennél, vagy ehhez közel eső értékeknél következik be a kihajlás. p_L kis értéke belső pontatlanságokkal, vagy a vizsgálat közben észlelt sérülésekkel magyarázható.

2. Energetikai kritérium

Az eddigi kutatások megmutatták, hogy egy héjnak (a *11. ábra* szerinti B pontnak megfelelő) kihajlott állapotában nagyobb a potenciális energiája, mint a nem kihajlott (A pont szerinti) állapotában.



10. ábra

Ezért kritikus terhelésként a p_L „átmeneti terhelést" javasoljuk. Ezt a terhelést így definiáljuk : „Minden terhelés alsó határa, amelynél a kihajlott állapot alacsonyabb energianívót igényel, mint a megfelelő nem kihajlott állapot."

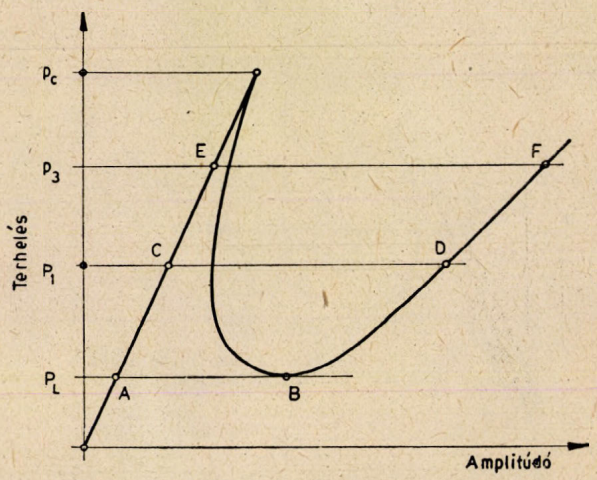
Ekkor a C pont potenciális energiája ugyanakkora mint D ponté, E-ben azonban már nagyobb, mint F pontban.

Hasonlóan vannak olyan vélemények, amelyek a kísérletek feltételeinek felhasználását, vagy amelyek a kritikus terhelést, mint az állandó peremközeledés (rövidülés), vagy az állandó terhelés feltételét ugyanúgy definiálják, mint a hengernél *(12. ábra)*.

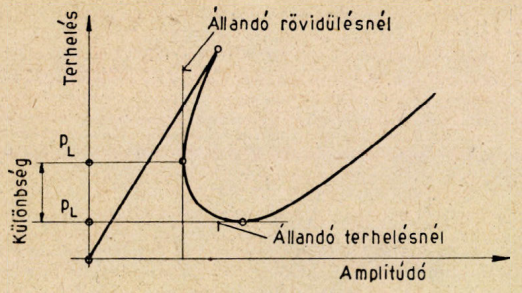
A terhelés elmozdulás ábra

A következőkben, a *13. ábra* vázlatos diagramjában a nyomás-elmozdulás viszonyt fejezzük ki, amellyel a gömb, ill. a tengelyirányú nyomással terhelt körhenger néhány stabilitás problémájának megoldását szemléltethetjük.

Az egyenes vonal adja az egyensúlyi állapotokat, a görbe rész feltételezett és a kihajlás egyensúlyi állapotait fejezi ki. Az a vonal a kihajlás utáni állapot közelítő megoldását ábrázolja, úgy ahogy a kihajlott felület feltételezett alakjából következik, a b vonal pedig a kezdeti



11. ábra



12. ábra

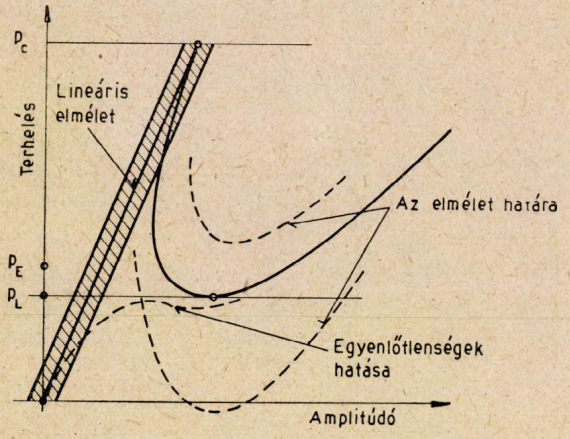
pontatlanságok hatásának feltételezett befolyását fejezi ki. A vonalkázott sáv szélessége a lineáris elmélet eredményeinek területe. A kísérletileg meghatározott nyomásnak a p_E pont felel meg.

A kihajlást befolyásoló egyéb tényezők

Meg kell még említeni azokat a tényezőket, amelyek a kihajlást siettetik és befolyásolják. Ilyenek a kezdeti hajlítások a falban és a feszültségek egyenlőtlen eloszlása. Különösen a hajlítás, ha olyan irányban működik, elősegíti a stabilitás elvesztését.

Hasonló módon — az energia mérlegnek megfelelően — kedvezőtlenül hat az a belső feszültség, amelyet pl. a hegesztéssel idéztünk elő. Ha ezek a feszültségek ugyanolyan irányban hatnak, mint a terhelésből származók a kritikus terhelés csökken.

A normális irányában ható terhelések különböző befolyással lehetnek. Pl. egy tengelyirányú nyomással terhelt hengernél — mint már említettük — a belső túlnyomás növeli a stabilitást. Figyelembe kell venni az ismétlődő terheléseket is. Fel kell tételeznünk, hogy az ismétlődő nyomásterhelések lassanként felhalmozódnak, mint meghatározott körülhatárolt helyeken ébredő kihajlások és maradó alakváltozássá válhatnak, különösen a hullámosodások közelében. Ezért a kritikus terhelések alacsonyabbak, mint a statikus terhelésnek megfelelők. Hasonló módon jelentősen befolyásolja a terhelés sebessége a héj kihajlásának jellegét. Ezt egyes kísérletek igazolják, amelyeknél ez a hatás a hullámszám megváltozásához vezetett.



13. ábra

Fenti ismertetésünkkel áttekintést kívántunk nyújtani legalább kétfajta geometriai formájú héj kihajlási problémáival foglalkozó jelenlegi nézetekről.

Ezeknek a kérdéseknek gondos vizsgálata lehetővé teszi a lemezkészülékek héjkonstrukcióinak javítását, pontosabbá tételét, súlyuk csökkentését, és nagyobb szilárdságú acélok alkalmazását.

IRODALOM

[1] *Leggett, D. M. A.* and *Jones, R. P. N.:* The Behaviour of a Cylindrical Shell under Axial Compression when the Buckling Load has been Exceeded. Reports and Memoranda No. 2190, August, 1942.

[2] *Donnel, L. H.* and *Wan, C. C.:* Effekt of Imperfections on Buckling of Thin Cylinders and Columns under Axial Compression. Journal of Applied Mechanics, March 1950.

[3] *Stabilini, L.* Instabilitätsprobleme im Stahlbau. Der Bauingenieur 33, Heft. 6. (1958).

[4] *Fung, Y. C.* and *Sechler, E. E.:* Buckling of Thin—Walled Circular Cylinders under Axial Compression and Internal Pressure. Journal oft the Aeronautical Sciences, May, 1957.

[5] *Hsue- Shen Tsien:* A Theory for the Buckling of Thin Shells. Journal of the Aeronautical Sciences, August, 1942.

[6] *Harris, A., Suer, S., Skene, T.* and *Benjamin, J.:* The Stability of Thin — Walled Unstiffened Circular Cylinders under Axial Compression Including the Effects of Internal Pressure. Journal of the Aeronautical Sciences, August, 1957.

[7] *Suer, S., Harris, A., Skene, T.* and *Benjamin, J.:* The Bending Stability of Thin-Walled Unstiffened Circular Cylinders Including the Effects of Internal Pressure. Journal of the Aeronautical Sciences, May, 1958.

[8] *Alekszandrovszkij, S. V.:* Ob usztojcivosti cilindriceszkoj obolocski pri bolsich progibach, „Raszcset prostransztv. konsztrukcij". Sztrojizdat, 1955.

[9] *Isenbaeva, F. S.:* Opredelenie niznej kriticsszkoj nagruzki cilindriceszkoj obolocski pri vszesztronnem szatii, Izv. Kaz. F-la An SzSzSzR 7 (1955).

[10] *Volmir, A. C.:* Gibkie plastinki i obolocski, Moszkva, 1956.

A JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

C, K	a kritikus feszültségek együtthatója
$D = \frac{Eh^3}{12(1-\mu^2)}$	hajlítási merevség
E	a rugalmassági modulus
h	a héj falvastagsága
L	a hengerhéj hossza
N_x, N_y, N_{xy}	az élerők a héj középfelületén
p	a belső túlnyomás
r	a héj sugara
u, v, w	az elmozdulás az x, y, z tengely irányába
U, W, $\mathfrak{E}$	energia
ε_x, ε_y, ε_z	nyúlás
μ	a Poisson-féle tényező
σ_x, σ_y, τ_{xy}	feszültség
Φ	feszültség-függvény

Helyreigazítás.

Lapunk ez évi januári számában *Ipolyi Károly* „A kábeliparban használt polietilén öregedése és stabilizálása" c. közleményében a 2. ábra a 10. ábrával, a 9. ábra a 2. ábrával, a 10. ábra a 9. ábrával cserélődött fel. Az ábrák aláírásai a szám szerinti sorrendben érvényesek.

Turborácsos tálcák és szitatálcák áramlástani vizsgálata

Prof. Dr. T. HOBLER, R. KRUPICZKA és J. CZAJKA*

Bevezetés

A lefolyó nélküli tálcákra jellemző hidrosztatikai nyomómagasságot (továbbiakban h_0-t) kizárólag a réseken átömlő folyadék, illetve a vele szemben irányuló gázáram idézi elő. (A h_0 egyenlő azzal a folyadékoszlop-magassággal, amely egyensúlyt tart a tálcán tartózkodó folyadék-gázkeverék hidrosztatikai nyomásával.) A h_0 az egymással szemben áramló fázisok áramlástani jellemzőitől, továbbá a tálca geometriai méreteitől függ. Vízszintes (tálcával párhuzamos) folyadék, illetve gázáramlás nincs, ennek megfelelően járulékos nyomásesés nem lép fel. A lefolyónélküli turborácsos tálcákat és a szitatálcákat egyszerű szerkezeti kialakítás jellemzi. Üzemeltetési és beruházási költségük, azonos feltételek mellett, a buboréksapkás tálcák költségeinek 50%-át képezi [16]. A nyomáscsökkenés a turborácsos tálcáknál 40—80%-kal kisebb, mint a buboréksapkás tálcáknál, azonos feltételek (azonos h_0) mellett [16], [18]. Az volt a célunk, hogy kísérletek alapján [1, 2, 3] lehetőleg olyan általános összefüggést találjunk, amellyel a tálcákon, illetve lemezeken kialakuló áramlás jellemző tényezői számíthatók.

Kísérleti vizsgálatok

A kísérleteket az 1. ábrán bemutatott készülékkel végeztük. A kísérleti berendezés legfontosabb része a kísérleti oszlop (1), (D = 196 mm). Az oszlopba egy tálca van beépítve. Az oszlopban lejátszódó jelenségeket két, készüléktengellyel párhuzamos, hosszú kémlelő ablakon keresztül figyeltük meg, és a jelenségek jellemző paramétereit megfelelő műszerekkel mértük.

Az oszlop felső része leemelhető, és így az oszlopban levő tálca eltávolítható, illetve cserélhető. A levegőt légfúvó segítségével vezettük kiegyenlítő tartályon keresztül az oszlopba. Az egyenletes levegőeloszlást úgy biztosítottuk, hogy a levegőt függőlegesen lefelé irányuló csőcsonkon keresztül juttattuk az oszlop alsó részébe.

Az oszlop zárt készülék. A tömítést a készülék alsó részében folyadékzárral biztosítottuk. A folyadékot centrifugálszivattyú (5) szállította a tartályból (4), a hűtőcsőkígyón (6) keresztül a (7) tartályba, innen a gravitáció hatására áramlott az oszlop felső részébe (1). A folyadék mennyiségét a hűtő után elhelyezett kerülővezeték szelepének és a (7) tartályból kivezető gumitömlőn elhelyezett csőszorítónak a segítségével szabályoztuk. A betáplált gáz mennyiségét a centrifugál-ventillátor szívócsonkjának fojtásával, illetve a ventillátor nyomóvezetékére épített csap nyitásával változtattuk.

Az átáramló gáz mennyiségét az ISA (Nemzetközi Szabványügyi Szövetség) által előírt mérőperemmel, $m = 0{,}4$ szűkítési tényezőnél mértük. A mérőperemet előzetesen száraz mennyiségmérőkkel (gázórával) hitelesítettük. Az átáramló folyadékmennyiséget térfogat- és időméréssel határoztuk meg. A h_0-t szintjelzővel mértük. A folyadékszint ingadozásait a szintjelzőben úgy csökkentettük, hogy a szintjelzőt és az oszlopot összekötő gumitömlőt szorítóval láttuk el. Ez a mérési mód kielégítő egyezést mutatott azzal a közvetlen módszerrel, amelyet korábbi vizsgálatainknál alkalmaztunk. Korábbi kísérleteinknél a vizsgált tálcán kialakuló folyadéknyomás magasságát abból a folyadékmennyiségből számítottuk, amely a fúvóberendezés leállítása után a tálcáról kalibrált üvegtartályba folyt le.

A vizsgált tálcán jelentkező folyadékhab (folyadék-gázkeverék) magasságát az oszlopon elhelyezett kémlelőablakokon keresztül figyeltük meg.

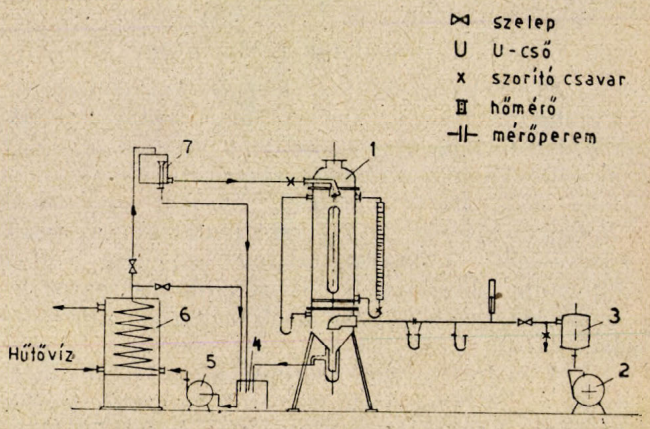
A teljes nyomásesést, a Δp-t (a tálca előtt és a tálca után mérhető nyomások közötti különbséget) „U"-csöves nyomásmérővel határoztuk meg. Száraz és nedvesített tálcák hidraulikai ellenállását (a tálca okozta nyomásesést) *Recknagel*-féle mikromanométerrel mértük.

A tálcarések szélességét, illetve a tálcában levő lyukak átmérőjét tolómércével mértük.

Kísérleti méréseink alapján felállítottuk a h_0 és a tálcán bekövetkező nyomásesés (Δp) közötti összefüggést, amelyet a következő képlettel fejezhetünk ki :

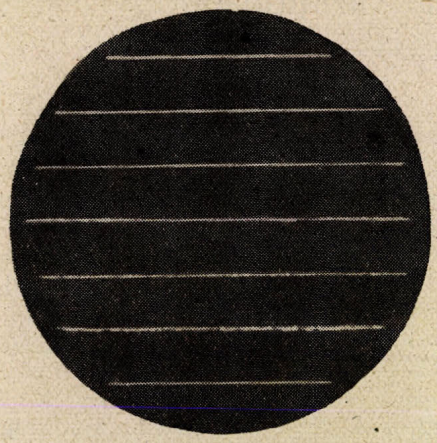
$$\Delta p \approx 0{,}95\ h_0\ \gamma_f \div 1 h_0\ \gamma_f \qquad (1)$$

Azokban az esetekben, amikor Δp a h_0-hoz képest csökken, (főleg a rácsos lemezek esetében) a folyadékszint erősen ingadozott a lemezen. A kísérleteket fokozatosan növekedő h_0 értékeknél végeztük. Végeztünk kísérletet fordított irányban is, és azt tapasztaltuk (különösen rácsos lemezek esetében), hogy kis résszélességeknél és kis h_0 értékeknél a hiszterézishez hasonló jelenség észlelhető. Ezeknél a kísérleteknél (h_0 fokozatos csökkentésénél), azonos átáramló gázmennyiségek esetén

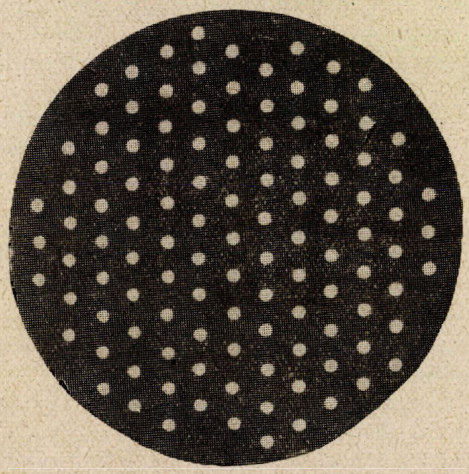


1. ábra. A kísérleti berendezés vázlatos rajza

* Lengyel Tudományos Akadémia, Műszaki Kémiai és Készülékszerkesztési Kutató Központ



2. ábra. Sárgaréz turborácsos tálca mart résekkel



3. ábra. Sárgaréz szitatálca fúrt lyukakkal

nagyobb h_0 értékeket kaptunk, mint h_0 fokozatos növelésénél. Egy-egy kísérlet időtartama 15 perc, illetve szükség esetén több óra volt. Különösen hosszú időtartamú kísérleteket kellett végezni, ha kevés folyadékot tápláltunk az oszlopba, de ugyanakkor a beáramló levegő mennyiségét, a levegő sebességét erősen megnöveltük. Elfogadtuk azt a feltevést, hogy ha 10 perc eltelte után a folyadékszint ingadozása megszűnt, beállt a hidraulikus egyensúly. Kísérleteinket mart résekkel ellátott turborácsos tálcákkal (2. ábra) és háromszög osztású fúrt lyukakkal ellátott szitatálcákkal (3. ábra) végeztük.

A vizsgálatok eredményei

Első kísérleteinket levegő—víz-rendszerrel, közönséges szerkezeti acélból készített turbórácsos tálcákon végeztük. Bebizonyosodott, hogy az ötvözetlen szerkezeti acél céljainknak nem felel meg, mivel korróziós károkat észleltünk. Néhány kísérlet után csökkentettük a rések szélességét. A kapott eredmények nem voltak elfogadhatók. További kísérleteinket sárgaréz lemezekkel végeztük. Az utóbbi esetben korróziós károkat nem észleltünk.

A mérések rendjét úgy állapítottuk meg, hogy a h_0-t befolyásoló tényezők hatását lehetőleg egymástól függetlenül vizsgálhassuk meg. Különböző kialakítású tálcákon levegő—víz-rendszerrel végzett kísérleteinket állandó folyadéksebességnél és állandó átáramló gázmennyiségnél végeztük (L = konst., G = konst.). Ez lehetővé tette, hogy külön-külön megvizsgálhassuk a geometriai méretek, illetve alak, továbbá az átáramló folyadék és gázmennyiségek növelésének, illetve csökkenésének hatását. Megállapítottuk, hogy a rések egymástól való távolsága (osztása) 10—25 mm között és a lemezvastagság 1,6 és 3,1 mm között a h_0 értékét nem befolyásolja. Ugyanakkor a rések szélessége (turbórácsos tálcák esetében 1,85—4 mm között) és a lyukak átmérője (szitatálcáknál 4—8 mm között) a lemezen kialakuló áramlási viszonyokat igen erősen befolyásolták.

A rések összterületének és az oszlop keresztmetszetének aránya kísérleteinkben 0,06 és 0,14 között változott. A kísérleteket kilenc különböző turbórácsos tálcán (2. ábra) és öt különböző szitatálcán (3. ábra) hajtottuk végre. A gázsűrűség hatását egy másik, D = 300 mm átmérőjű, ötlemezes oszlopban vizsgáltuk, oly módon, hogy a gáz nyomását változtattuk az oszlop belsejében. Ezek a kísérletek azt mutatták, hogy h_0 a gázsűrűség négyzetgyökével arányos. Ezután azt vizsgáltuk, hogy a folyadék fizikai tulajdonságai hogyan befolyásolják a tálcákon lejátszódó áramlási jelenségeket. Kísérleteinkhez olyan folyadékokat választottunk, amelyek belső súrlódása (dinamikai viszkozitása) és felületi feszültsége jelentősen különbözött. A kísérleteknél alkalmazott folyadékok fizikai tulajdonságait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

A kísérlethez használt folyadékok fizikai tulajdonságai

Sorszám	Anyag neve	Fajsúly, kp/m³	Viszkozitás, cP	Felületi feszültség, kp/m
1.	víz	1000	1,0	0,00725
2.	glicerin	1200—1250	70—118	0,00659
3.	70%-os glicerin oldat	1160	5	0,00705
4.	50%-os glicerin oldat	1129	4,7	0,00712
5.	kogazin	770	2	0,00364
6.	olaj I.	920	300	0,00330
7.	olaj II.	910	270	0,00330
8.	olaj III.	905	132	0,00330
9.	olaj IV.	900	78	0,00330

Vízzel és kogazinnal végzett kísérletek eredményeinek összehasonlítása alapján megállapíthatjuk, hogy a felületi feszültség a tálcákon kialakult áramlási viszonyokat gyakorlatilag nem befolyásolja. Az említett két folyadék viszkozitása közel azonos, a felületi feszültség értékei azonban jelentősen különböznek. ($\sigma_{víz}$ = 0,00725 kp/m, $\sigma_{kogazin}$ = 0,00364 kp/m.) Kis viszkozitású folyadékok esetében (víz, kogazin; η = 2 cP, víz-glicerin oldat η = 5 cP) a viszkozitás hatása igen kis mértékű. Nagy viszkozitás esetében (gépolaj, η = 300 cP, 270 cP, 132 cP) a viszkozitás hatása már észlelhető, a folyadék ugyanis lassabban ömlik át a réseken, és ezáltal a h_0 értéke nagyobb

lesz, egyébként azonos áramlástani viszonyok között. A folyadékviszkozitás hatását φ dimenzionélküli tényezővel fejezzük ki, amely tényező az alábbi képlettel számítható :

$$\varphi = 1 + 0{,}00002 \left(\frac{\eta_f}{\eta_v}\right)^2 \qquad (2)$$

A kísérleti eredmények általánosítása

302 kísérleti adat alapján először a turborácsos tálcákra érvényes egyenletet állítottuk fel. Később 402 kísérleti adat alapján kidolgoztuk a szitatálcákra vonatkozó egyenletet is. Mivel mindkét egyenlet matematikai alakja hasonló, felállítható egy általános összefüggés, amelynél a lemez alakját (nyílások alakját) egy C állandóval vesszük figyelembe. Megbízhatóbb összefüggést kapunk mindkét esetben, ha az érvényességi tartományt a folyadék—gáz aránya szerint két szakaszra bontjuk. Az összefüggés az alábbi alakban írható fel:

$$Eu' = \frac{h_0 \gamma_f g}{w_g^2 \gamma_g} = C \left(\frac{L^*}{G^*}\right)^a \left(\frac{2l}{d_e}\right)^{1{,}5} \varphi \qquad (3)$$

$\frac{2l}{d_e}$ a geometriai méretarány

Az l hosszúság, s szélességű rések esetén az ekvivalens hidraulikai átmérő értéke a következő :

$$d_e = \frac{4ls}{2l + 2s} \qquad (4)$$

ha $s \ll 1$, $d_e = 2\,s$

Szitatálcák esetében az egyenértékű átmérő a tényleges átmérővel egyenlő :

$$d_e = d$$

Ha $L^*/G^* < 0{,}35$: $a = 0{,}1$

$C = 1{,}07 \cdot 10^{-3}$ (turborácsos tálcák esetében),

$C = 1{,}31 \cdot 10^{-3}$ (szitatálcák esetében)

Ha $L^*/G^* > 0{,}35$: $a = 0{,}5$,

$C = 1{,}51 \cdot 10^{-3}$ (turborácsos tálcák esetében)

$C = 1{,}87 \cdot 10^{-3}$ (szitatálcák esetében)

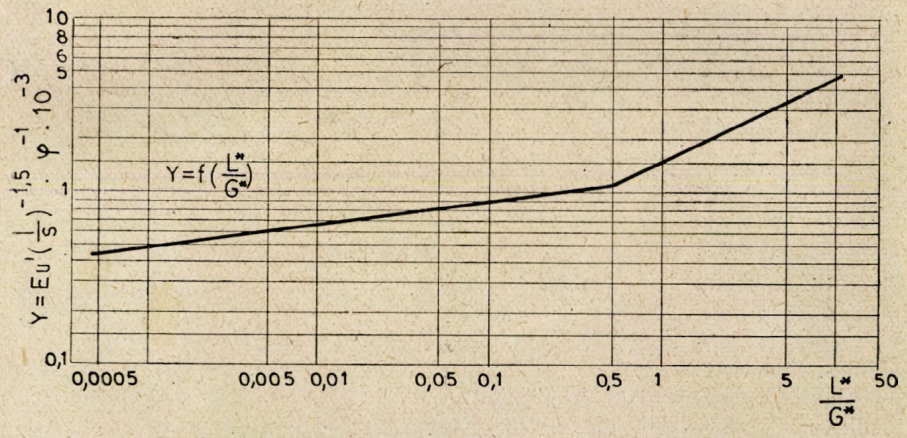
A (3) egyenlet a kísérleti adatok 90%-át $\pm 30\%$-os pontossággal közelíti meg (4. és 5. ábra). A (3) képletben szereplő változók tartománya a következő :

Turborácsos tálcák:

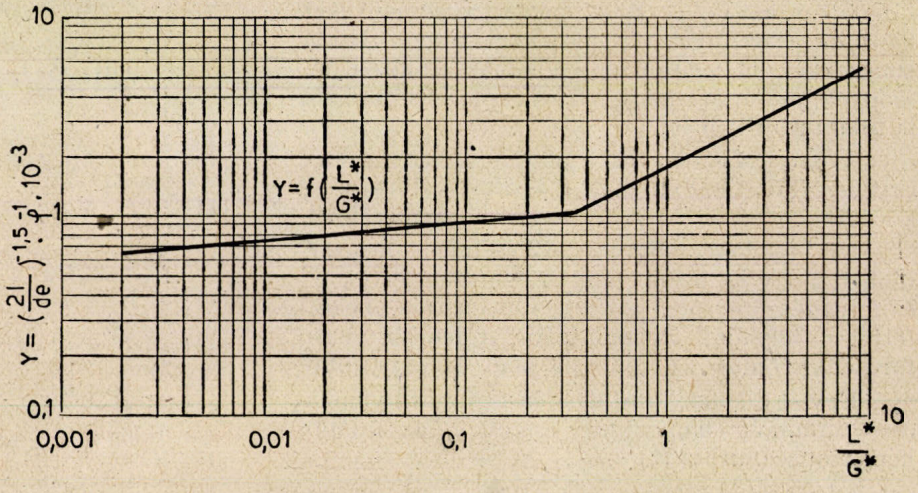
$w_g = 3 — 10$ m/s
$w_f = 0{,}000003 — 0{,}09$ m/s
$\gamma_g = 1{,}15 — 4{,}5$ kp/m³
$\gamma_f = 770 — 1250$ kp/m³
$h_0 = 15 — 160$ mm
$s = 1{,}85 — 4$ mm
$\delta = 1{,}6 — 3{,}1$ mm
$\eta_f = 1 — 300$ cP
$\sigma_f = 0{,}00305 — 0{,}00725$ kp/m

Szitatálcák :

$w_g = 3{,}24 — 7{,}7$ m/s
$w_f = 0{,}0000174 — 0{,}0327$ m/s
$\gamma_g = 1{,}12 — 1{,}23$ kp/m³
$\gamma_f = 770 — 1230$ kp/m³
$h_0 = 16 — 124$ mm
$d = 4 — 8$ mm
$\gamma = 2$ mm
$\eta_f = 1 — 132$ cP
$\sigma_f = 0{,}00330 — 0{,}00725$ kp/m



4. ábra. Rácslemezekre vonatkozó általános összefüggés



5. ábra. Szitalemezekre vonatkozó általános összefüggés

Igen lényeges a tálcákon tartózkodó folyadék—gáz keverék tényleges magasságának ismerete, a lemezek közötti távolság ugyanis, a tényleges magasság számítása alapján jelölhető ki. Kísérleti adataink alapján a következő összefüggést állítottuk fel :

$$\frac{h_0}{W_{0g}^{1/4}} = C\,(h_0 - 10)^a \qquad (5)$$

ahol w_{0g} az oszlop teljes (üres) keresztmetszetére vonatkoztatott gázsebesség.

Az állandók és a kitevők értéke :

turborácsos tálcáknál $C = 4$: $a = 0{,}9$
szitatálcáknál $C = 11{,}5$; $a = 0{,}7$

A képlet csupán a vizsgált rendszerekre érvényes, az egyes folyadék—gáz-rendszerek habképző tulajdonságait ugyanis nem veszi figyelembe. Az utóbbi tényezők a lemezen kialakuló folyadék—gáz-keverék tényleges magasságát jelentősen befolyásolhatják.

Következtetések

Áramlástani kísérleteink alapján számításra alkalmas képleteket kaptunk. A képletekkel lepárló, abszorbeáló, gáztisztító oszlopok stb. fontos szerkezeti elemének, a tálcának geometriai méreteit meghatározhatjuk. Kísérleteinknél levegőt és különböző fizikai jellemzőkkel rendelkező folyadékokat használtunk, így vizet, kogazint, különböző olajokat, glicerint és glicerin vizes oldatait. Megvizsgáltuk a lemezvastagság, a résosztás, a résméret hatását, valamint a rések összkeresztmetszete és az oszlop keresztmetszete viszonyának befolyását.

A rések átmérőjét pontosan be kell tartani. A résméretek ugyanis a h_0 értékét erősen befolyásolják.

A rések szélességét korróziós hatások módosíthatják, ennek következtében az áramlástani feltételek is megváltoznak. Ezt a jelenséget az előkészítő vizsgálatok során figyeltük meg. Lényeges szerepet játszik a lemez szennyezettsége, ill. tisztasága. Kísérleteket végeztünk olajjal bekent és tiszta lemezekkel. Kísérleti folyadékként vizet használtunk. Más mérési eredményeket kaptunk a szennyezett lemezekkel, mint a tiszta lemezekkel. E lemezeken kialakuló áramlási viszonyok számításánál tehát erre a körülményre is tekintettel kell lenni.

Azonos áramlástani viszonyok és azonos egyenértékű átmérő mellett a h_0 23%-kal nagyobb a szitalemezeknél, mint a turborácsos lemezeknél.

Kis folyadékmennyiségek esetében megtörténhet, hogy az üzemi pontot még nem értük el, és folyadékréteg nem alakul ki a lemezen. Tekintettel a folyadék hullámzására, a lemezre ható folyadéknyomás 24 mm-nél nem lehet kisebb.

Egy-egy lemez által előidézett teljes nyomásesés mindkét lemeztípus esetében az alábbi képlettel számítható :

$$\Delta p = 0{,}95\, h_0\, \gamma_f \qquad (6)$$

A vizsgált rendszerekre vonatkozóan a lemezen tartózkodó folyadék—gáz-keverék tényleges magassága mindkét lemeztípusnál az (5) egyenletből számítható.

A JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

a kitevő
C állandó
d a szitatálcák lyukátmérői, m
d_e az egyenértékű átmérő, m
D az oszlop átmérője, m
Eu' a módosított Euler-szám $= \dfrac{w_0 \gamma_f g}{w_g^2\, \gamma_g}$
F_0 az oszlop keresztmetszete, m²
G átáramló gázmennyiség, m²/s
G^* a teljes (üres oszlopkeresztmetszetre vonatkoztatott gáz tömegáramlás, kg/m² s
g nehézségi gyorsulás, m/s²
h_0 az a szintjelzőben mért folyadékoszlop-magasság, amely egyensúlyt tart a tálcán tartozkodó folyadék—gáz keverék hidrosztatikai nyomásával, m
h a folyadék—gáz keverék tényleges magassága a tálcán, m
L oszlopon átáramló folyadék mennyisége, m³/s
L^* a teljes (üres oszlopkeresztmetszetre vonatkoztatott folyadék tömegáramlás, kg/m² s
l a rések hossza, m
s a rések szélessége, m
t osztás, m
w az áramlási sebesség a résekben, m/sec
w_0 a teljes oszlopkeresztmetszetre vonatkoztatott gázsebesség (v. folyadék sebesség), m/sec
γ fajsúly, kp/m³
δ a lemez (tálca) vastagsága, m
η dinamikai viszkozitás, cP
ϱ sűrűség, kp s²/m⁴
σ felületi feszültség, kp/m

Indexek :
f folyadék,
g gáz
v víz

IRODALOM

[1] *T. Hobler, R. Krupiczka :* Chemia stoscwana *2*, 105 (1957).
[2] *T. Hobler, R. Krupiczky :* Chemia stoscwana 2, 293 (1959).
[3] *T. Hobler, J. Czajka :* Chemia stoscwana *4*, 449 (1960).
[4] *M. E. Aerow, E. P. Darowskich :* Chim. Prom. *2*, 92 (1957).
[5] *W. W. Dilmen, E. P.Darowskich, M. E. Aerow, L. S. Akselrod :* Chim. Prom. *3*, 156 (1956).
[6] *I. N. Kuzminyoh, Z. A. Kowal :* ZPCh, *1*, 21 (1955).
[7] *M. E. Pozin, B. A. Kopylew, E. J. Tarat :* ZPCh *5*, 1004 (1959).
[8] *M. E. Aerow, F. A. Bystrowa, E. P. Daro).skich L. E. Sum-Szik :* Chim. Prom. *1*, 62 (1960
[9] *I. P. Muchlienow :* ZPCh, *1*, 45 (1959).
[10] *I. P. Muchlienow, E. J. Tarat :* ZPCh, *4*, 542 (1958).
[11] *I. P. Muchlienow, E. J. Tarat :* ZPCh, *9*, 2006 (1959).
[12] *M. E. Pozin, I. P. Muchlienow, E. J. Tarat.* Kiskorod 3. 23. (1959)
[13] *J. B. Johnes, C. Pyle :* Chem. Eng. Progr. *9*, 424 (1955).
[14] *A. S. Foss, J. A. Gerster :* Chem. Eng. Progr. *1*, 28-J (1956).
[15] *P. Foldes :* Brit Chem. Eng., *7*, 498 (1960).
[16] Shell Development Company, Emeryville, California ; Chem. Eng. Progr. *50*, 257 (1954).
[17] *Kaszatkin, A. G., Ditnierskij, Ju I.* and *Umarow S. U. :* Chim. Prom. *3*, 166. (1958).
[18] *J. Majewski :* Brit. Chem. Eng. *6*, 336 (1959).

Kémiai reaktorok optimális működésének számítása

I. I. IOFFE és L. M. PISZMEN*

A műszaki kémia alapvető feladata ipari reaktorok tervezése a folyamatok laboratóriumi tanulmányozása során nyert adatokból kiindulva. Emellett a tervezés sikerességének mércéjéül mindenkor az ipari méretekben megvalósított reaktor gazdasági hatékonysága szolgál. A kémiai reaktorok meglevő típusai rendszerint nem optimálisak, távol állnak attól, hogy biztosítsák a kívánt kémiai reakció legjobb feltételeit. A reaktortervezés rendszerint abból áll, hogy kiszámítják azokat a hőátadási feltételeket és anyagáram-keveredési karakterisztikákat, amelyeknek biztosítaniok kellene kisebb vagy nagyobb megközelítéssel a reakciónak valamilyen megadott, laboratóriumi kutatások útján megválasztott feltételek szerinti lefolyását. A jelenlegi kémiai reaktorok rendkívül kevés szabadsági fokkal rendelkeznek a tervezés és a működtetés számára, vagyis kevés azoknak a paramétereknek a száma, amelyek változtatásával elérhető valamely megadott, ill. optimális működés a reaktor tervezésnél, és az üzemi körülmények között működő berendezés vezérlése során. Ezért a kívánt szinten jórészt csupán bizonyos legfontosabb, a folyamat menetét irányító paramétert sikerült tartani, amilyenek pl. a hőmérséklet-értékek a reakciótér bizonyos pontjaiban, valamint a kontakt-idő, míg a reaktorban az egész hőmérsékleti és koncentráció-mező magától áll be.

A számítási technika és a kísérleti módszerek fejlődésére támaszkodó jelenlegi fejlődés a műszaki kémiában minden alapot megad ahhoz, hogy új módon közelítsük meg a kémiai reaktorok tervezésénél előttünk álló alapvető feladatot, aminek során fő motívum az optimális működés számítások útján történő megválasztása. A folyamat hatékonyságának mennyiségi mértékéül valamilyen kriteriális függvény szolgál, amely az optimálisan megtervezett folyamatnál maximumot ér el. Bármilyen reálisan alkalmazható kriteriális függvénynek végső soron gazdasági természete van, s elsősorban a reagáló anyagáram összetételbeli, következésképpen értékbeli megváltozása, másodsorban pedig a folyamat üzemköltségei jellemzik. Nem játszik a kriteriális függvény valamennyi összetevője azonos súlyú szerepet, s ezért a különböző feladatok megoldásánál a kriteriális függvény különböző egyszerűsített változatait lehet használni. Legegyszerűbb, tisztán kémiai kriteriális függvényként szerepelhet a céltermék koncentrációja a reaktorból kilépő anyagáramban. A kriteriális függvény maximális értékét a tervezett folyamat menetét megszabó független változók variálásával kapjuk meg.

Nem nehéz bebizonyítani, hogy minél nagyobb a Φ tervezési szabadsági fokok száma, általában annál nagyobb a kriteriális függvény maximálisan elérhető értéke (maximuma). Tegyük fel, hogy Φ számú paraméter variálásával az f_Φ kriteriális függvénynek bizonyos maximális értékét értük el. Adjunk ezekhez a paraméterekhez még egyet, előre lerögzítve, vagy függő változóként. $(\Phi + 1)$ paraméter variálásával az $f_{\Phi+1}$ kriteriális függvényre egy új maximumot kapunk. Könnyű belátni, hogy

$$f_{\Phi+1} \geqq f_\Phi \qquad (1)$$

ahol az egyenlőségjel csak abban az esetben érvényes, ha az $(\Phi + 1)$-ik változót, mielőtt szabaddá válhatott volna, véletlenül, vagy törvényszerűen pontosan az optimális értéknél rögzítettük le.

A tervezési szabadsági fokok számának növelése technológiailag úgy oldható meg, hogy a folyamatot nem egyetlen készülékben, hanem sorbakapcsolt reaktorláncban, vagy pedig rekeszekre osztott reaktorban hajtjuk végre, s emellett minden egyes fokozatban, vagy rekeszben változtatjuk a reakció hőmérsékletét, a készülék geometriai méreteit stb.-t. Jó kilátásokkal kecsegtető megoldások: ideális keveredésű reaktorok sorbakapcsolása, ami alkalmazható a folyadék-fázisban lejátszódó katalitikus és közönséges folyamatoknál egyaránt, továbbá a fluidágyban lejátszódó gázfázisú reakcióknál; csöves reaktor szakaszokra osztott hőcserélővel, amelynek minden egyes szakaszában egy meghatározott hőmérsékleten tartható a hőhordozó; többfokozatú adiabatikus reaktor, közbenső hőcserével. A fokozatok növelésének, következésképpen a változtatható változók számának csupán az szab határt, hogy az egyes fokozatok beiktatásával párhuzamosan nő a folyamat üzemköltsége, többi közt a kezelés és az automatikus ellenőrzés költsége. Ha a fokozatok számának egy egységgel való megnöveléséhez szükséges pótlólagos ráfordítások δ-val egyenlőek, s f_N és f_{N+1} a kriteriális függvénynek az N-, illetve $(N + 1)$-fokozatú reaktorban elérhető maximális értékei, akkor az N fokozatszám az alábbi egyenlőtlenség fennállása esetén tekinthető optimálisnak:

$$f_{N+1} - f_N < \delta \qquad (2)$$

A tervezési szabadsági fokok számának növelésével azonban a folyamat optimális működésének megválasztása egyre nehezebbé válik. Az optimum számítás útján történő keresésének legáltalánosabb, de egyúttal legnehezebb, legmunkaigényesebb módszere a matematikai modellen való „kísérletezés", az optimumnak a *meredek emelkedés módszerével* való megközelítése. Ez a folyamatra, minthogy automatizált, eléggé hatékony módszer lehet az optimum-kereséshez (a szabadsági fokok nem túlságosan nagy száma mellett). Bármilyen iterálási módszer szerves fogyatékossága azonban — amellett, hogy a számítási nehézségek a variálható változók számának növelésével exponenciálisan fokozódnak — az empirizmus, a szó rosszabb

* Szerves Közbenső Termékek és Színezékek Tudományos Kutató Intézete, Moszkva

értelmében, vagyis a megoldás általános struktúrájának kiderítését célzó kísérletekről való lemondás. A kutató mindig érdekelt abban, hogy általános megoldáshoz jusson, amely az optimum meghatározására különböző feltételek mellett is alkalmas, mondjuk — a reaktorba lépő anyagáram különböző összetételei mellett. Ha nem is lehet analitikai megoldást találni, kívánatos legalább minőségileg megismerni annak struktúráját, amely a megváltozott feltételek melletti optimumkeresés során irányítani képes az intuiciót, s hasznossá teszi az optimális tervezést még akkor is, ha a matematikai modell nem felel meg teljesen a reális folyamatnak. Semmilyen iterálási módszer nem adhat elvileg sem hasonló lehetőséget.

Az optimumkeresés tökéletesebb útját nyitja meg *Bellman* [1] *dinamikus programozási elmélete*. Ez elmélet az optimalitás intuitive világos elvén alapul, amelyet *Bellman* a következő szavakkal definiált: „Az optimális stratégia olyan tulajdonsággal rendelkezik, hogy bármilyen legyen is a kezdeti állapot és a megoldás a kezdeti pillanatra nézve, a soronkövetkező megoldásoknak optimális stratégiát kell eredményezniök az első megoldás eredményeképpen kialakult állapothoz képest". A kémiai technológia nyelvére lefordítva: valamely N-tagú sorozat kriteriális függvényének f_N maximális értéke — amely az anyagáram kiindulási állapotának (legyen ez leírható egy bizonyos X_{N+1} vektorral) függvénye — csak abban az esetben érhető el, ha a kezdeti sorozatból a sorrend szerint első reaktor elhagyásával képzett $(N-1)$-tagú sorozat optimális körülmények mellett dolgozik az első reaktorból kilépő anyagáram X_N állapotához képest. Ha az $(N-1)$-tagú sorozatra nézve a kritériális függvény $f_{N+1}(X_N)$ maximumát már megtaláltuk, akkor az N-tagú sorozatra nézve a kritériális függvény maximumát, az $f_N(X_{N+1})$-et az $f_{N-1}X_N$ és a sorrend szerint az első (melybe az anyagáram először lép) reaktorban képződő p_N kritérium-mennyiség összegének maximalizálásával határozzuk meg. Matematikailag:

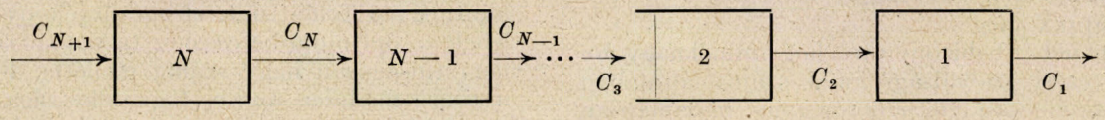
$$f_N(X_{N+1}) = \max. \{p_N + f_{N-1}(X_N)\} \qquad (3)$$

A (3) egyenletben a maximum eléréséhez csupán azoknak a paramétereknek a variálása szükséges, amelyek a folyamat menetét az anyagáram mozgási iránya szerinti első reaktorban irányítják. Az optimalitás elve ily módon lehetővé teszi, hogy az egyidejűleg $M \cdot N$ független változóra nézve történő optimumkeresés (vagyis $M \cdot N$ számú optimum-érték megkeresésének) feladatát az N-fokozatú optimumkeresés sokkal egyszerűbb feladatával helyettesítsük, mely utóbbi esetben az optimumot minden egyes fokozatra nézve M számú változó variálásával keressük meg (M a szabadsági fokok száma, N a reaktorok száma). A (3) egyenlet tulajdonképpen egy rekurrens viszonyt fejez ki, melynek segítségével egymásután kiszámíthatók az $f_n(X_{n+1})$ függvény értékei, kezdve $f_0 \equiv 0$-tól $(n = 1, 2, \ldots, N)$; eközben minden egyes fokozatra nézve iterálással keressük meg a maximumot a (3) egyenletben. A dinamikus programozási módszer fent ismertetett általános procedúráját *Aris* [2—4] alkalmazta első ízben kémiai reaktorok optimális üzemmenetének számításához. E módszer kényelmetlen motívuma — amellett, hogy megtartja az iterálás műveletét a maximumkeresésnél — az, hogy minden egyes fokozatra nézve a kiindulási állapotot jellemző paraméterek széles változási tartományában kell kiszámítanunk a kriteriális függvény maximális értékeit, s táblázatokat kell összeállítanunk a kiszámított értékekből. Ez a rendkívül munkaigényes feladat jelentős mértékben korlátozza a dinamikus programozási módszer általános procedúrájának alkalmazhatóságát, olyannyira, hogy — amint ezt *Horn* [5] megjegyezte — miatta a módszer még a meredek emelkedés tisztán iterálásos módszerénél is gyakran kevésbé hatékonnyá válhat.

A fent ismertetett általános procedura az optimalitás elvét csupán a számszerinti számítás módosítására használja fel, amely alapjában véve azonban iterálásos marad. A dinamikus programozási módszer széles körű analitikai lehetőségei itt semmilyen módon nincsenek kihasználva, s ez is az oka a számítás viszonylag kis hatékonyságának. A továbbiakban egy másfajta számítási módszert [6, 7] ismertetünk, melynél lehetővé válik, hogy a dinamikus programozási módszer általános procedúrájának mindkét kényelmetlen motivumától megszabaduljunk, s „csaknem analitikai" megoldást kapjunk a leggyakrabban használatos reaktortípusokból álló reaktorláncok optimális tervezése során.

Ideális keveredésű reaktorok sorbakapcsolása

Vizsgáljuk meg valamely, ideális keveredésű reaktorokból összeállított reaktorláncban a folyamatot. Bizonyos Q számú anyag R számú reakción áteső elegyében mindig kiszemelhető egy kulcsanyagokból álló K számú összesség, amelyek koncentrációi egyértelműen meghatározzák a reagált anyag összetételét. A kulcsanyagok száma egyenlő a sztöchiometrikus együtthatókból az adott folyamatra nézve felvett táblázat rendűségi értékével, s nem nagyobb, mint a Q és R számok közül a kisebbik. A kulcsanyagok koncentrációinak C_i összessége $(i = 1, 2, \ldots, K)$ a C összetételnek egy K dimenziójú vektorát jelenti. Állapodjunk meg abban, hogy a sorbakapcsolt reaktorokat az anyagáram irányával ellenkező irányban haladva számozzuk meg, s az n indexszel az N-ik reaktorból távozó anyagáram állapot-paramétereit jelelöljük:



Minden egyes fokozatban a T_n hőmérséklet és az s_n közepes kontakt-idő optimuma keresendő meg; az összes tervezési szabadsági fokok száma $2N$-nel egyenlő. A kriteriális függvény az N-foko-

zatú reaktorláncra nézve a következő alakban írható fel :

$$P_N = \sum_{n-1}^{N} P_n ;$$

$$p_n = \sum_{j-1}^{K} u_j (c_{jn} - c_{j,\,n+1}) - \lambda s_n \qquad (4)$$

ahol u_j $(j = 1, 2, \ldots, K)$ a kulcsanyagok érték-koefficiensei, míg λ „a kontaktidő egységára", a katalizátorra és a berendezések amortizációjára fordított költségeket figyelembe vevő együttható. Ha csupán egy termék a cél, egy kivételével valamennyi u_j-érték egyenlő zérussal, s a cél-termék érték-koefficiense 1-nek tekinthető. Ez esetben a λ szorzótényező az egységnyi reaktortérfogat megengedhető legkisebb lokális teljesítményével lesz egyenlő. A hőcserére fordítandó költségeket elhanyagoljuk, bár ezek is minden nehézség nélkül beiktathatók a formulába.

A (4) kriteriális függvény maximális értéke csak a kulcsanyagok kiindulási koncentrációitól függ. Az alapvető (3) rekurrens összefüggés tehát a (4) figyelembevételével az alábbi alakra hozható :

$$f_N(C_{N+1}) = \qquad (5)$$

$$= \max \left\{ \sum_{j-1}^{K} u_j (c_{jN} - c_{j,\,N+1}) - \lambda s_N + f_{N-1}(C_N) \right\}$$

Az (5) egyenlet maximuma analitikai úton kapható meg. Az (5) kifejezésnek az anyagáram haladási iránya szerinti első reaktorban végbemenő folyamatot irányító s_N és T_N paraméterek szerinti differenciálásával két számítási egyenlethez jutunk :

$$0 = \sum_{j=1}^{K} \left(u_j + \frac{\partial f_{N-1}}{\partial c_{jN}} \right) \frac{\partial c_{jN}}{\partial s_N} - \lambda \qquad (6)$$

$$0 = \sum_{j=1}^{K} \left(u_j + \frac{\partial f_{N-1}}{\partial c_{jN}} \right) \frac{\partial c_{jN}}{\partial T_N} \qquad (7)$$

Ezekben az egyenletekben a számításra nézve rendkívül fontos értékek szerepelnek : a kriteriális függvény maximális értékének a kulcsanyagok koncentrációi szerinti differenciálhányadosai. Az (5) kifejezésnek $c_{i,\,N+1}$ szerinti differenciálásával a függvények számára felírt rekurrens összefüggésből differenciálhányadosokra vonatkozó rekurrens összefüggéseket kapunk :

$$\frac{\partial f_N}{\partial c_{i,\,N+1}} = \sum_{j=1}^{N} \left(u_j + \frac{\partial f_{N-1}}{\partial c_{jN}} \right) \frac{\partial c_{jN}}{\partial c_{i,\,N+1}} - u_i ;$$
$$(i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (8)$$

Ahhoz, hogy a (6)—(8) képleteket használni tudjuk, analitikai kifejezésekkel kell rendelkeznünk a reaktorból kilépő anyagáram kulcsanyag-koncentrációinak a bemeneti koncentrációk, a hőmérséklet és a kontaktidő szerinti parciális differenciálhányadosaira vonatkozóan. Az ideális keveredésű reaktorban lejátszódó folyamat algebrai egyenletrendszerrel írható le :

$$H_{in} = c_{in} - c_{i,\,n+1} - s_n r_{in}(C_n T) = 0 ;$$
$$(i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (9)$$

ahol r_i — az i-edik kulcsanyag képződési sebessége egységnyi reakció-térben, amely az aktuális összetétel és hőmérséklet tetszőleges alakú függvényeként írható fel. A bennünket érdeklő differenciálhányadosok közvetlenül megkaphatók a (9) egyenletből az implicit függvények differenciálási szabálya szerint. Eltekintve a [6] közleményben ismertetett részletes levezetéstől, a számítási képleteket végső alakban közöljük :

$$\sum_{i=1}^{K} \sum_{j=1}^{K} h_{j,\,n-1} A_{ijn} r_{in} = \lambda \Delta_n ; \; (n = 1, 2, \ldots N), \qquad (10)$$

$$\sum_{i=1}^{K} \sum_{j=1}^{K} h_{j,\,n+1} A_{ijn} \frac{\partial r_{in}}{\partial T_n} = 0 ; \; (n = 1, 2, \ldots, N) \qquad (11)$$

$$h_{in} = \frac{1}{\Delta_n} \sum_{j=1}^{K} h_{j,\,n+1} A_{ijn} ; \; (i = 1, 2, \ldots, K) \quad (n = 1, 2, \ldots, N) \qquad (12)$$

A (10)—(12) képletekben az alábbi jelöléseket vezettük be :

$$h_{in} = u_i + \frac{\partial f_n}{\partial c_{i,\,n+1}} \qquad (13)$$

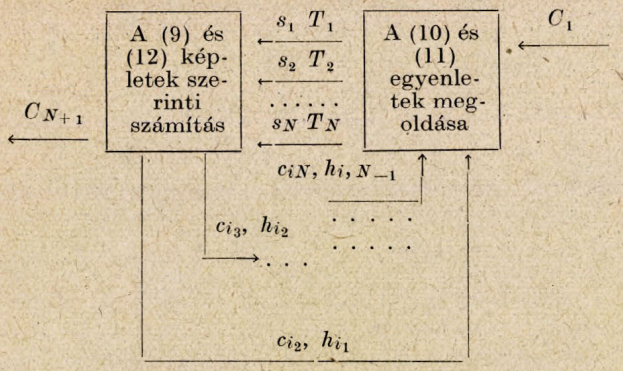
Δ_n a (9) egyenletrendszer c_{jn} szerinti funkcionális determinánsa, vagyis egy olyan K-ad rendű determináns, amelynek az i-edik sorban és j-edik oszlopban álló eleme egyenlő a $\partial H_{in}/\partial c_{jn}$ parciális differenciálhányadossal. Az A_{ijn} a Δ_n determináns $\partial H_{in}/\partial c_{jn}$ elemének algebrai kiegészítése (korrekciója). A Δ_n determináns elemeinek kiszámítása az alábbi képletek szerint történik :

$$\frac{\partial H_{in}}{\partial c_{jn}} = \delta_{ij} - s_n \frac{\partial r_{in}}{\partial c_{jn}} ; \; (i, j = 1, 2, \ldots, K) \qquad (14)$$

ahol δ_{ij} — a Kronecker-féle delta; $\delta_{ij} = 0$, $i \neq j$ esetben ; $\delta_{jj} = 1$. Minthogy egy zéró számú reaktorból álló „reaktorláncra" nézve $f_0 \equiv 0$, ezért :

$$\partial f_0 / \partial c_{i1} = 0, ; \; h_{i0} = u_i ; \; (i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (15)$$

Ezek hát azok az egyenletek, amelyek a megoldás kiindulópontjául szolgálnak. Megállapodván a reaktorláncból kilépő reakcióelegy C_1 összetételében, kiszámítjuk az anyagáram haladási iránya szerinti utolsó reaktorra nézve az optimális T_1 hőmérsékletet és s_1 kontaktidőt a (10) és (11) egyenletek megoldása útján ; kiszámítjuk továbbá az utolsóelőtti reaktorból kilépő anyagban a kulcsanyagok c_{i2} koncentrációit a (9) egyenletekből ; a h_{i1} értékeket a (12) képletek alapján ; ugyanígy járunk el az s_2 és T_2 stb. esetében, bármilyen $n = N$ fokozatszámig (lásd a 96. oldalon látható vázlatot). Ahhoz, hogy eljussunk a megadott C_{N+1} kiindulási összetételhez, a szukcesszív approximáció módszeréhez kell folyamodnunk.



Ha a valamely n-edik reaktorra vonatkozóan kiszámított optimális hőmérséklet értéke meghaladja a T^* technológiai határértéket, akkor $T = T^*$-t fogadunk el, és s_n értékét a (10) egyenlet megoldásával határozzuk meg. Soha nem érjük el a hőmérsékleti optimumot olyan folyamatok tervezésénél, melyekre nézve a $\Sigma h_i r_i$ függvény minden körülmények között nő a hőmérséklet emelésével. A hőmérséklet-emelkedés, miközben meggyorsítja az ilyen folyamatokat, azok szelektivitását is fokozza (vagy legalábbis változatlanul hagyja a szelektivitást). Ebben az esetben a reakció optimális hőmérséklete mindenütt egyenlő T^*-gal, s az optimális körülmények keresése során csupán az s_n közepes kontaktidők választandók meg a reaktorlánc minden egyes reaktora esetében. A megoldás tanulmányozását egyes speciális reakció-mechanizmusok esetében a [7] munka tartalmazza.

Kétfázisú reaktorokból álló reaktorlánc

Egy fentiekben ismertetett módszerrel analóg procedura alkalmazható az aktív fázisban (vagyis abban a fázisban, ahol lejátszódnak a kémiai reakciók) ideális keveredésű kétfázisú reaktorokból álló reaktorlánc optimális működésének kiszámításához [6]. Ilyen típusú reakciókról van szó — mint ismeretes — egy folyadék és egy gáz, vagy két, egymással nem elegyedő folyadék között végbemenő kölcsönhatás során, valamint az inhomogén fluid-ágyban lejátszódó gázfázisú folyamatoknál. Feltételezzük, hogy a fázisok közötti egyensúly a Henry-törvényt követi, ezért az i-edik anyag molekuláinak aktív fázisból passzívba (= reakciók nélküli fázisba), ill. fordított irányba való fázisközi átmenetét jellemző effektív sebességi állandók (α_i, illetve β_i) az alábbi módon függnek össze egymással:

$$\alpha_i = \chi_i \cdot \beta_i ; \quad (i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (16)$$

Az ideálisan keveredő aktív fázis anyagegyenlege az alábbi algebrai egyenletrendszerrel fejezhető ki:

$$\omega(c_{in} - c_{i,n+1}) + \beta_i s_n(\chi_i c_{in} - \overline{b}_{in}) - r_n(C_n, T_n)s_n = 0 ; \quad (i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (17)$$

ahol ω az anyagáramnak az aktív fázisra eső hányada, $\overline{b}_i$ — az i-edik anyag koncentrációja a passzív fázisban. A kulcsanyagok képződési sebességeit, r_i-t, az egész reaktortérfogat egységnyi értékére vonatkoztatjuk (beleértve a passzív-fázist is). Ha a passzív fázisban ideális keveredés van, e fázisban bármely i-edik anyag b_i koncentrációjára nézve érvényes a következő egyenlet:

$$(1 - \omega)(b_{in} - b_{i,n+1}) - \beta_i s_n(\chi_i c_{in} - b_{in}) = 0 ; \quad (i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (18)$$

Ha a passzív fázisban az ideális kiszorítás hidrodinamikai feltétele érvényesül, az anyagok bemeneti és kimeneti koncentrációi közötti összefüggést minden egyes reaktor esetében az alábbi egyenlet adja meg:

$$c_{in} - b_{in} = (c_{in} - b_{i,n+1}) \exp\left(-\frac{\beta_i s_n}{1 - \omega}\right) ; \quad (i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (19)$$

Akárcsak az egyfázisú reaktorok tervezésénél, itt is készülékenként választandók meg a T_n hőmérsékletek és s_n közepes kontaktidők optimális értékei. Az N-fokozatú reaktorláncra vonatkozó kriteriális függvény (4)-gyel analóg módon az alábbi alakú:

$$P_N = \sum_{n=1}^{N} P_n ; \quad p_n = \sum_{j=1}^{K} \{\omega u_{cj}(c_{jn} - c_{j,n+1}) + (1 - \omega) u_{bj}(b_{jn} - b_{j,n+1})\} - \lambda s_n ; \qquad (20)$$

ahol u_{cj} és u_{bj} a kulcsanyagok érték-koefficiensei az aktív, illetve a passzív fázisban; ezeknek az értékeknek a különbségét az anyagok tisztítási körülményei szabhatják meg.

Annak érdekében, hogy a két általunk vizsgált esetet formális egyezésbe hozzuk, tegyük fel, hogy

$$t_{in} \equiv \frac{\beta_i s_n}{1 - \omega + \beta_i s_n} ; \quad q = 1 \qquad (21)$$

az ideális keveredés esetében, illetve

$$t_{in} \equiv 1 - \exp\left(-\frac{\beta_i s_n}{1 - \omega}\right) ; \quad q = 0 \qquad (22)$$

ideális kiszorítás esetében (a passzív fázisból). A fentiekben elfogadott jelölésekkel az s_n és T_n értékek optimális értékeinek minden egyes fokozatban való kiszámítására szolgáló alapvető számítási egyenletek az alábbi alakban írhatók fel:

$$\sum_{j=1}^{K} \left\{\frac{\beta_j}{1 - \omega}(1 - t_{jn})^q (\chi_j c_{jn} - b_{jn}) + \frac{1}{\Delta_n}(h_{j,n+1} + \chi_j t_{jn} g_{j,n-1}) \times \sum_{i=1}^{K} A_{ijn} [r_{in} - \beta_i (1 - t_{in})^q (\chi_i c_{in} - b_{in})]\right\} = \lambda ; \quad (n = 1, 2, \ldots, N) \qquad (23)$$

$$\sum_{j=1}^{K} (h_{j,n-1} + \chi_j t_{jn} g_{j,n-1}) \sum_{i=1}^{K} A_{ijn} \frac{\partial r_{in}}{\partial T_n} = 0 ; \quad (n = 1, 2, \ldots, N) \qquad (24)$$

A Δ_n funkcionális determináns elemeit a következő képletek segítségével számítjuk ki:

$$\frac{\partial H_{in}}{\partial c_{jn}} = [\omega + (1 - \omega)\chi_i t_{in}] \cdot \delta_{ij} - s_n \frac{\partial r_{in}}{\partial c_{jn}} ; \quad (i, = 1, 2, \ldots, K) \qquad (25)$$

Az egyes fokozatok közötti kapcsolatok alábbi

$$h_{jn} = \omega u_{cj} + \frac{\partial f_n}{\partial c_{j,\,n+1}};$$

$$g_{jn} \equiv (1-\omega)\, u_{bj} + \frac{\partial f_n}{\partial b_{j,\,n+1}};\ (j = 1, 2, \ldots, K) \quad (26)$$

paraméterek meghatározása rekurrens összefüggések segítségével történik :

$$h_{in} = \frac{\omega}{\Delta_n} \sum_{j=1}^{K} (h_{j,\,n-1} + g_{j,\,n-1} \cdot \chi_j t_{jn})\, A_{ijn};$$

$$(i = 1, 2, \ldots, K;\ n = 1, 2, \ldots, N) \quad (27)$$

$$g_{in} = (1 - t_{in})\, g_{i,\,n-1} +$$

$$\frac{1-\omega}{\Delta_n} t_{in} \sum_{j=1}^{K} (h_{j,\,n-1} + g_{j,\,n-1} \chi_j t_{jn})\, A_{ijn};$$

$$(i = 1, 2, \ldots, K;\ n = 1, 2, \ldots, N) \quad (28)$$

kezdve a

$$h_{j0} = \omega u_{cj};$$

és

$$g_{j0} = u_{bj}$$

értékektől

$$(j = 1, 2, \ldots, K) \quad (29)$$

A közölt képletek levezetésének ismertetésétől eltekintünk. A X_i és β_i hőmérséklet-függését elhanyagoltuk ; a hőmérsékletfüggés figyelembevétele esetén csak a (24) egyenlet válik bonyolultabbá. Az optimális működés kiszámításának útja ugyanaz, mint az egyfázisú reaktoroknál.

Elsőrendű reakciók izotermikus reaktorláncokban

Mielőtt lezárnánk az ideális keveredésű reaktorokból álló reaktorláncok optimális számítási módszereinek tárgyalását, ki óhajtunk térni azoknak a folyamatoknak érdekes sajátosságára, amelyek csupán elsőrendű reakciókat foglalnak magukba. *Grütter* és *Messikomer* [8] mutatott rá, ha ilyen folyamat játszódik le egy ideális keveredésű reaktorokból álló izoterm reaktorláncban, akkor optimális esetben az s_n közepes kontaktidőknek a lánc valamennyi reaktorában azonosaknak kell lenniök. A kérdést egy másik oldalról, az átáramlásos reaktorok számításának statisztikai módszere alapján közelítve meg [9], kimutatható, hogy ez a tétel milyen esetekben érvényes bonyolultabb hidrodinamikájú izoterm reaktorláncokra nézve is.

Az anyagok koncentrációi az N-fokozatú izoterm reaktorláncból való kilépésnél — mely reaktorláncban csupán elsőrendű reakciókat magában foglaló folyamat játszódik le — az alábbi kifejezés szerint függnek össze a bemeneti koncentrációkkal :

$$c_{i1} = \sum_{j=1}^{K} \eta_{ijN} c_{j,\,N-1};\ (i = 1, 2, \ldots, K) \quad (30)$$

ahol a [9] közleménynek megfelelően :

$$\eta_{ijN} = \int_0^\infty \xi_{ij}(\Theta)\, \varphi_N(\Theta)\, \mathrm{d}\Theta;\ (i, j = 1, 2, \ldots, K) \quad (31)$$

ahol $\varphi_N(\Theta)$ az N-fokozatú reaktorláncban való tartózkodás idejének (vagy, a kétfázisú folyamat esetén az aktív fázisban való tartózkodás idejének) differenciális megoszlási függvénye ; $\zeta_{ij}(\Theta)$ egy kinetikai mátrix-elem, amely annak a valószínűségével egyenlő, hogy a j-edik anyagnak egy molekulája, miután bejutott a reaktorláncba, s ott Θ időt töltött el, egy i-edik anyag molekulájává változik át. A $\zeta_{ij}(\Theta)$ együtthatók meghatározása egy kinetikai egyenletrendszer integrálásával történik. Általános esetben, egy tetszőleges számú elsőrendű reakciót magában foglaló folyamatra nézve a $\zeta_{ij}(\Theta)$ kiszámítására szolgáló képletek alakja az alábbi :

$$\xi_{ij}(\Theta) = \sum_q m_{ijq} \exp(-\mu_q \Theta) \quad (32)$$

ahol m_{ijq} és μ_q konstans együtthatók ; valamennyi $\mu_q \geqq 0$.

A csupán elsőrendű reakciókat magában foglaló, és állandó hőmérsékleten, a reaktorláncban való közepes összes tartózkodási idő állandó értéken maradása mellett lejátszódó folyamat eredménye kizárólag a tartózkodási idő $\varphi(\Theta)$ eloszlási függvényének alakjától függ. Minél „kompaktabb" tömörebb ez a függvény, azaz minél kisebb a σ_N^2 szórásnégyzet értéke, annál jobb lesz a folyamat eredménye, feltéve, hogy a közepes kontaktidőt optimálisra választottuk meg. A valószínűségszámítás elméletéből ismeretes, hogy független valószínűségi változók összegének szórásnégyzete egyenlő az említett összeg tagjai szórásnégyzeteinek összegével. Tehát, minthogy $\Theta = \sum_n \Theta_n$, és a reaktorlánc különböző reaktoraiban való Θ_n tartózkodási idők egymástól kölcsönösen függetlenek,

$$\sigma_N^2 = \sum_{n=1}^{N} \sigma_{1n}^2 \quad (33)$$

ahol σ_{1n}^2 az n-edik reaktorban való tartózkodási idő $\varphi_1(\Theta)$ eloszlási függvényének szórásnégyzete. Bizonyos meghatározott hidrodinamikai feltételek szerint üzemelő reaktorlánc tervezésekor (amikor a feltételek eltérnek az ideális kiszorítás esetétől) a σ_{1n}^2 értékét az s_n közepes kontakt-idő változtatásával tudjuk befolyásolni ; eközben a σ_{1n}^2 valamennyi esetben az s_n monotonul növekvő függvényeként szerepel. A feladat abban áll, hogy a közepes összes kontaktidő rögzített $S = \sum_n s_n$ értéke mellett oly módon válasszuk meg az s_n értékeket, hogy a σ_N^2 szórásnégyzetet minimumra tudjuk leszorítani. A dinamikus programozás elméletének [1] módszereivel bizonyítható, hogy ha a σ_{1n}^2 egy végig homorú lefutású függvénye az s_n-nek, akkor az optimum megválasztása abból áll, hogy az összes közepes kontaktidőt azonosnak vesszük :

$$s_n = \text{idem} = s = S/N;\ (n = 1, 2, \ldots, N) \quad (34)$$

Ha viszont a $\sigma_{1n}^2(s_n)$ függvény képe mindenütt domború, akkor legjobb a folyamatot egyetlen

reaktorban lejátszatni. Az ideális keveredésű reaktorra nézve :

$$\varphi_1(\Theta) = \frac{1}{s} \exp\left(-\frac{\Theta}{s}\right)$$

és a σ_1^2 szórásnégyzet :

$$\sigma_1^2 = \int_0^\infty (\Theta - s)^2 \varphi_1(\Theta)\, d\Theta = s^2 \qquad (36)$$

vagyis s-nek egy végig homorú és növekedő függvénye, és az s_n közepes tartózkodási idők optimális relatív értékeinek megválasztása a (34) egyenlőség szerint történik. Az átáramlásos reaktorok számítására szolgáló statisztikus módszer felhasználásával olyan egyenletet is kaphatunk, amely az s abszolút értékeinek meghatározására is alkalmas az optimumban. Az N-fokozatú reaktor-láncban a tartózkodási idő eloszlási függvénye :

$$\varphi_N(\Theta) = \frac{\Theta^{N-1}}{(N-1)!\, s^N} \exp\left(-\frac{\Theta}{s}\right); \qquad (37)$$

Behelyettesítve (32)-ből és (37)-ből (31)-be, és elvégezve az integrálást azt kapjuk, hogy :

$$\eta_{ijN} = \sum_q \frac{m_{ijq}}{(1-\mu_q s)^N}; \quad (i, j = 1, 2, \ldots, K) \qquad (38)$$

Behelyettesítve (30)-at és (38)-at, valamint (34)-et az optimum kritériális függvényének (4) egyenletébe, és utóbbit s szerint differenciálva a a következő egyenlethez jutunk :

$$\sum_q \frac{\mu_q \cdot \Psi_q}{(1+\mu_q s)^{N+1}} = \lambda; \qquad (39)$$

ahol

$$\Psi_q \equiv -\sum_{i=1}^{K} \sum_{j=1}^{K} u_i m_{ijq} c_{j,\,N+1}; \qquad (40)$$

A (39) egyenlet megoldásait egynémely egyszerű reakciósémára vonatkozóan a [7] munkában közöltük.

Ideális kiszorítású adiabatikus reaktorokból álló reaktorlánc

Az ideális kiszorítású reaktorban végbemenő kémiai átalakulásokat az alábbi kinetikai egyenletrendszer írja le :

$$\frac{dc_i}{d\tau} = r_i(C, T); \quad (i = 1, 2, \ldots, K) \qquad (41)$$

ahol τ a kontakt-idő. Az adiabatikus folyamat számításakor ezeket az egyenleteket a hőegyenleg egyenletével kell kiegészíteni :

$$\gamma \frac{dT}{d\tau} = -\frac{dH}{d\tau}; \qquad (42)$$

ahol γ az anyagáram egységnyi térfogatú részletének fajhője, H a reakcióelegy egységnyi térfogatú mennyiségének entalpiája, amely az összetétel additiv függvénye. Bevezetve a kulcsanyagok fentebb közölt h_i ($i = 1, 2, \ldots, K$) termokémiai koefficienseit az alábbi összefüggéssel :

$$H = -\gamma \sum_{i=1}^{K} h_i c_i; \qquad (43)$$

(42)-t a következő alakra hozhatjuk :

$$\frac{dT}{d\tau} = \sum_{i=1}^{K} h_i r_i; \qquad (44)$$

Optimálisra a T_n^0 kezdeti hőmérséklet-értékek és az s_n kontaktidők választandók a reaktorlánc minden egyes tagjában.

Az ideális kiszorítású reaktorokból álló reaktorlánc számításánál analítikai kifejezést kaphatunk — amint kaptunk is az előző fejezetekben — a kiindulási koncentrációknak az egyes fokozatokban a folyamat menetét irányító paraméterek szerinti parciális differenciálhányadosaira. A megoldás kulcsát itt [10] a folytonos megoldási menet matematikai apparátusának [1, 11] alkalmazása jelenti. Kihasználva azt a körülményt, hogy egy soklépéses folyamatnál nem szükséges minden lépésre nézve optimális-számítást végezni [1], nekünk sem szükséges a hőmérséklet-optimumot mindenütt megválasztani — ahogyan ez a reaktorlánc optimális hőmérséklet-számítási feladatának megoldásánál [4, 12] történik (ahol a variálandó változók számát végtelen nagynak tételezzük fel) — hanem csupán véges számú pontban : a reaktorbemeneteknél. A (4) kritériális egyenletből, valamint a (41) és (44) egyenletekből kiindulva, s felhasználva az optimalitás elvét egy parciális differenciálhányadosokat tartalmazó elsőfokú egyenlethez jutunk, amelynek teljesülnie kell a reaktorlánc minden pontjában :

$$\sum_{i=1}^{K} (u_i + f_i + h_i f_T) r_i - \lambda = 0; \qquad (45)$$

ahol $f_i \equiv \partial f/\partial c_i$ és $f_T \equiv \partial f/\partial T$ a kritériális függvény maximális értékének a kulcsanyagok koncentrációi, illetve az adott pontban mért hőmérséklet szerinti parciális differenciálhányadosai. Az f_i és f_T értékek változását az anyagáram haladása során az alábbi egyenletek írják le :

$$\frac{df_j}{d\tau} = \sum_{i=1}^{K} (u_i + f_i + h_i f_T) \frac{\partial r_i}{\partial c_j}; \quad (j = 1, 2, \ldots, K) \qquad (46)$$

$$\frac{df_T}{d\tau} = \sum_{i=1}^{K} (u_i + f_i + h_i f_T) \frac{\partial r_i}{\partial T}; \qquad (47)$$

amelyek a (41)-gyel és a (42)-vel együtt a (45) jellemző egyenletei. Ha az n-edik reaktor T_n^0 belépési hőmérsékletét optimálisra választottuk, akkor nyilván az f_T differenciálhányadosának értéke ebben a pontban zérussal egyenlő :

$$f_{T_n}^0 = 0; \quad (n = 1, 2, \ldots, N) \qquad (48)$$

Az anyagáramnak a reaktorláncba való belépés pillanatától számított τ kontakt-idővel mért

belépési koordinátái egyelőre még meghatározatlanok, optimumuk keresendő. Megjegyezzük, hogy a kilépési hőmérséklet már egyik reaktornál sem befolyásolja az illető reaktor folyamatának menetét, következésképpen

$$f_{T_n} = 0\,; \quad (n = 1, 2, \ldots, N) \tag{49}$$

A (49)-nek (45)-be való behelyettesítésével olyan feltételhez jutunk, amelynek a reaktorlánc minden egyes reaktor-kimeneténél érvényesülnie kell:

$$\sum_{i=1}^{K} (u_i + f_{in})\, r_{in} - \lambda = 0\,; \quad (n = 1, 2, \ldots, N) \tag{50}$$

Ez a feltétel szemléletesebb alakra hozható. Ugyanis (48) értelmében az (50) egyenlőség a következő reaktor bemeneténél is érvényesül, s azonkívül nyilvánvaló, hogy:

$$c_{in} = c^0_{i,\,n-1}\,; \quad f_{in} = f^0_{i,\,n-1}\,; \quad (i = 1, 2, \ldots, K\,; \; n = 2, 3, \ldots, N) \tag{51}$$

ezért (50) helyett felírhatjuk, hogy:

$$\sum_{i=1}^{K} (u_i + f^0_{i,\,n-1})\,(r_{in} - r^0_{i,\,n-1}) = 0\,; \quad (n = 2, 3, \ldots, N) \tag{52}$$

Más szóval, a $\varphi(T) \equiv \sum_i (u_i + f_i) r_i$ értéke a közbenső hőcserélőben való optimális hőmérsékletváltozás után változatlan marad. Az (52) egyenlőség nyilvánvalóan a hőmérsékleti korlátozások hiánya esetére tartalmazza a megoldhatóság feltételét: ahhoz, hogy az (52) ki legyen elégítve, a $\varphi(T)$ függvény értékének egy bizonyos, a T^*_{n-1} és a T^0_n közé eső hőmérsékletnél maximumot kell elérnie.

Mostmár leírhatjuk az optimális megoldás procedúráját. A reaktorlánc kimenetelénél az alábbi feltételek teljesülnek:

$$f_{i1} = 0\,; \quad (i = 1, 2, \ldots, K)\,; \; f_T = 0\,; \tag{53}$$

$$\sum_{i=1}^{K} u_i r_{i1} - \lambda = 0\,; \tag{54}$$

Megállapodván a kulcsanyagok koncentrációinak értékében a reaktorlánc kimenetelénél, addig integráljuk a (41), (44), (46), (47) egyenletrendszert, amíg csak nem teljesül a (48) feltétel. E művelet eredményeképpen megkapjuk az anyagáram haladási iránya szerinti utolsó ($n = 1$) reaktor bemeneti pontját, és valamennyi változó értékét ebben a pontban. A (49), (51), (52) feltételek alapján megkapjuk a változók értékét az utolsóelőtti ($n = 2$) reaktor kimenetelénél; ismét integráljuk a számítási egyenletrendszert, s í. t., egészen $n = N$ bármely értékéig. Ahhoz, hogy az előre megadott kiindulási összetételhez jussunk, kénytelenek vagyunk, mint rendesen, a szukcesszív approximáció módszeréhez folyamodni. Olyan folyamatokra nézve amelyek szelektivitása nem csökken a hőmérséklet emelkedésével, a $\varphi(T)$ a hőmérsékletnek monotonul növekvő függvénye. Ebben az esetben a (48) feltétel teljesíthetetlenné válik, s a hőmérsékletet minden egyes reaktor bevagy kimeneténél a T^* határértéknél kell fixálni. Érvénytelenné válik az (50)-ről (52)-re való áttérés is, de maguk az (50) egyenlőségek, s egyéb határfeltételek továbbra is érvényben maradnak. A megoldás menete ez esetben csupán jelentéktelenül változik meg [10]. Megjegyzendő, hogy a reverzibilis exoterm reakcióra *Boreszkov* [13] és *Aris* [14] által kapott optimalitási feltételek az (52) és (48) feltételekből, valamint a (45) és (47) egyenletekből $K = 1$-nél fennálló speciális esetként levezethetők.

IRODALOM

[1] *Беллман, Р.:* Динамическое программирование. ИЛ, Москва 1960.
[2] *Aris, R.:* Chem. Eng. Sci. *13*, 75 (1960)
[3] *Aris, R.:* Z. f. Elektrochem. *65*. 229 (1961)
[4] *Aris, R.:* Optimal Design of Chemical Reactors. Academic Press, New-York, 1961.
[5] *Horn, F.:* Z. f. Elektrochem. *65* 242 (1961).
[6] *Письмен, Л. М., Иоффе, И. И.:* ДАН СССР *144*, 753 (1962).
[7] *Письмен, Л. М., Иоффе, И. И.:* Хим. пром. № 5, 352 (1962).
[8] *Grütter Messikomer:* Helv. Chim. Acta *44*, 285. (1961)
[9] *Письмен, Л. М., Иоффе, И. И.:* Кинетика и катализ, *2*, 606 (1961).
[10] *Письмен, Л. М., Иоффе, И. И.:* ДАН СССР *144*, 609 (1962).
[11] *Понтрюлин, Л. С., Болтюнский, В. Т., Тамкрелидзе, Р. В., Мищенко, Э. Ф.:* Математическаю теорию оптимальных процессов. ФМ, Москва 1961.
[12] *Aris, R.:* Chem. Eng. Sci. *12*, 243. (1960)
[13] *Боресков, Т. К.:* Катализ в производстве серной кислоты. Госхимиздат, Москва 1954.
[14] *Aris, R.:* Chem. Eng. Sci. *13* 18 (1960).

Polidiszperz anyagok áramlásos szárítóban történő szárításának dinamikus számításai

JAROSLAV VALCHÁR*

A szárítási-technika sok problémájának egyike a szemcsés anyagok szárítása. Az ilyen esetekben alkalmazott sokféle szárítási módszer között egyre gyakrabban alkalmazzák az áramlásos szárítást, azaz a szárítást a kiszárított anyag egyidejű pneumatikus továbbításával.

Az áramlásos szárítóban végbemenő folyamatok leírásával és elméleti elemzésével több közlemény foglalkozott [1—4], ez ideig azonban a szárítás folyamatát befolyásoló jelentős tényezők közül eggyel nem foglalkoztak, éspedig az anyag polidiszperzitásával. E probléma elemzésével foglalkozik ez a tanulmány.

Elemzés

Az áramlásos szárítóban végbemenő szárítás fizikai folyamatát differenciálegyenletek fejezik ki, amelyek három csoportba sorolhatók :

1. A hő- és nedvességmérleg alapvető egyenletei,
2. A szárítás külső feltételeit jellemző egyenletek,
3. A szárítás belső feltételeit jellemző egyenletek.

Az [1] alatti irodalomban szerepel az a számítási metodika, amelynek alapja a differenciálegyenletek ismertetett rendszerének numerikus vagy grafikus integrálása, monodiszperz vagy polidiszperz anyagokra vonatkozóan, amelyeket bizonyos statisztikai átlagérték jellemez. (esési sebesség középértéke, átlagmérő stb.).

Az említett módszer szerint a szárítás folyamata az áramlásos szárítóban a következő egyenletekkel határozható meg :

1. Az alapvető nedvességmérleg egyenlete :

$$\overline{x} - \overline{\mu}_{MS}\overline{u} \tag{1}$$

amely az anyag nedvességének a szárító közeg nedvesség-változása szerinti összefüggését jellemzi. Az (1) egyenletben $\overline{u}$ az anyag viszonylagos nedvessége.

$$\overline{u} = \frac{\overline{u}_1 - \overline{u}}{u_1} \tag{2}$$

$\overline{x}$ a szárító közeg viszonylagos nedvessége

$$\overline{x} = \frac{x - x_1}{x_1} \tag{3}$$

$\overline{\mu}_{MS}$ a beadagolt anyagmennyiség és a szárító közeg redukált aránya

$$\overline{\mu}_{MS} = \frac{u_1 M_{MS}}{x_1 M_{LS}} \tag{4}$$

2. A szárító közeg állapotváltozásának termodinamikáját meghatározó egyenletek, amelyek az elméleti számító esetében az alábbi egyenlettel fejezhetők ki :

$$i = \text{konst.} \tag{5}$$

A valóságos szárítónál a szárító közeg állapotváltozása grafikusan ábrázolható az $i - x$ diagramban, amely folyamat figyelembevészi a veszteségtényezőket.

3. A kiszárított anyag részecskéinek mozgását leíró egyenletek

$$\frac{\mathrm{d}\overline{W}_M}{\mathrm{d}s} = \frac{1}{W_M}\left[\left(\frac{\overline{W}_L - \overline{W}_M}{W_k}\right)^2 - 1 - a_1 w_M^2\right] + \frac{W_M}{a_2 - \overline{u}}\,\frac{\mathrm{d}\overline{u}}{\mathrm{d}s} \tag{6}$$

amelyben a $\overline{W}_L$, $\overline{W}_M$, $\overline{W}_k$ viszonylagos sebességeket, az $\overline{s}$ méret nélküli pályát és a a_1 és a_2 állandók az 1. táblázatban rögzített függvények határozzák meg.

1. táblázat

Függvények a W_L, W_M, W_k, S, a_1, a_2 értékek kiszámításához

$w_L = \dfrac{w_L}{w_{L_1}}$	$\overline{s} = \dfrac{gs}{w_{L_1}^2}$
$w_M = \dfrac{w_M}{w_{L_1}}$	$a_1 = \dfrac{4\xi_M w_{L_1}^2}{Dg}$
$w_k = \dfrac{w_k}{w_{L_1}}$	$a_2 = \dfrac{1 + u_1}{u_1}$

Kis részecske-koncentrációk esetére a szárító közegben $\mu_M < 1{,}4$, ami a szárítási gyakorlatban szokásos, el lehet hanyagolni a részecskék folyamatos mozgására vonatkozó levonások hatását és így az a_1 állandót nullának lehet venni.

A részecskék beáramlási sebességét, amelyet a (6) egyenletbe beállítunk kísérletileg lehet meghatározni [8] és a kísérletek eredményeit az [1] szerint lehet feldolgozni a Schlichter-féle függvény (Sch_k) szerint az Archimedes-féle függvényre (Ar_G) modifikálva.

$$Sch_k - W_k \sqrt[3]{\frac{3\gamma_2}{4(\gamma_M - \gamma_L)\, g\, \nu_L}} - f(Ar_G) \tag{7}$$

ahol az Ar_G kritériumot a következő egyenlet határozza meg :

$$Ar_G = \frac{Gg}{\gamma_L \nu L^2} \tag{8}$$

A modifikált Archimedes-egyenletbe felvett G-érték [8] a monodiszperz anyagoknál az egyes ré-

* SVUTT, Praha

szecskék súlya, a polidiszperz anyagoknál a részecskék átlagsúlya.

A felsoroltakból kitűnik, hogy a mozgó részecskék dinamikus áramlási tulajdonságait jellemezni lehet anélkül, hogy meghatároznánk az anyagrészecskék geometriai méreteit.

4. A szárító közeg áramlásának folyamatossági egyenlete, amelyet állandó keresztmetszetű csővezeték esetén kis anyagkoncentrációt feltételezve, dimenzió nélküli alakban a következőképpen lehet kifejezni :

$$\overline{W}_L = \frac{\gamma_{L_1}}{\gamma_L} \tag{9}$$

5. Az anyagrészecskék szárítási sebességének egyenlete :

$$\frac{d\overline{u}}{d\overline{s}} = a_3 \frac{\overline{W}_L - \overline{W}_M}{W_M} \mathrm{St} \frac{\overline{x}_M - \overline{X}}{\overline{I}_{STR}} \Theta x \tag{10}$$

amelyben az $\overline{u}$, $\overline{s}$, $\overline{W}_L$, $\overline{W}_M$, értékeket az 1. táblázatban közölt függvények, a a_3 állandót pedig a következő képlet határozza meg :

$$a_3 = \frac{f w_{L_1}^2 \cdot \gamma_{L_1} S x_1}{g u_1} \tag{11}$$

A (10) egyenlet levezetésénél a nedvességátvitel potenciálját a részecskék és a szárítóközeg között a részecskék felületén mért nedvesség $\overline{x}_M$ és a szárítóközeg közötti különbözetet $\overline{x}$ vették figyelembe (ez értékek dimenziói nélkül formája a (3) egyenlet szerint definiálható).

A β_x és a mért nedvességek csökkenésére vonatkoztatott átviteli tényező (β_c) összefüggését a következő egyenlet határozza meg [1] :

$$\beta_x - \beta_c \gamma_L{}^S \Theta \tag{12}$$

amelyben a $\gamma_L{}^S$ a szárító közeg száraz részének hipotetikus súlya, amely meghatározható a

$$\gamma L^S = \frac{p}{R_L I_{STR}} \tag{13}$$

egyenlettel. A Θ érték a (10) egyenletből.

$$\Theta = \frac{R_L}{R_P} \frac{\dfrac{x_M}{x_M + (R_L/R_P)} - \dfrac{x}{x + (R_L/R_P)}}{x_M - x} \tag{14}$$

A szárító közeg mért nedvességcsökkenésének kis értékei esetén az 1 felé tart.

Az $1/T_{STR}$ érték a (10) egyenletben az anyag és a szárító közeg viszonylagos középhőmérsékletét fejezi ki.

$$\frac{1}{T_{STR}} = \frac{T_{STR_1}}{T_{STR}} = \frac{(T_{L_1} + T_{M_1})/2}{(T_L + T_M)/2} \tag{15}$$

Figyelemmel a (15) egyenletre

$$\frac{1}{T_{STR}} - \frac{\gamma L^S}{\gamma L_1^S} = \overline{\gamma L^S} \tag{16}$$

A hőátadás és az anyagátadás analógiája alapján levezetett függvény szerint az anyagátadási tényező (β_c) a gőzkoncentráció esésére vonatkozik. Az [1] irodalom szerint a β_c együttható a következő kritériális függvénnyel határozható meg :

$$\mathrm{St} = \frac{\beta_c}{W_L - W_M} = f(Sch\, Sc_1\, \mu_M) \tag{17}$$

amelyben a Schlichter-kritérium

$$Sch = \sqrt[3]{\frac{W_L - W_M}{W_K}}\, Sch_k \tag{18a}$$

a Schmidt-kritérium pedig

$$Sc = \frac{\overline{v}_L}{D_c} \tag{18b}$$

A kiszárított részecskék elfolyási folyamata a szárítóközeggel, tehát az *Sch*-kritériummal leírható, amely nem függ a részecskék geometriai méreteitől.

Az x érték a (10) egyenletben a viszonylagos szárítási sebességet jelenti, amelyet *G. K. Filonenko* vezetett be [6] a következő egyenlettel :

$$x = \left(\frac{du}{d\tau}\right) \Big/ \left(\frac{du}{d\tau}\right)_{MAX} = f(u - u_R) \tag{19}$$

Ez az egyenlet figyelembe veszi a szárítás belső feltételeinek hatását a szárítás folyamatára ; abban a szakaszban, ahol a felületi elpárologtatás uralkodik $x = 1$.

Az ismertetett öt egyenletrendszer (1), (5), (6), (9) és (10) és öt ismeretlen függvényt határoz meg.

$$u = u(s), t_L = t_L(S), X = X(S), W_L = W_L(S) \text{ és } W_M = W_M(S)$$

E rendszer analitikus megoldása nem vihető végbe bizonyos egyszerűsítő feltételek bevezetése nélkül, amelyek kifejezetten rontanák az elért eredmények előnyeit ; ezért általánosságban a megoldásra fennmarad a numerikus vagy grafikus integrálás, amelynek lényege a differenciálegyenlet rész-integráljainak fokozatos kiszámítása annak érdekében, hogy a megoldás megfeleljen az adott kezdeti feltételeknek. Az áramlásos szárítók ilyen eljárással történő szárításának példáit tartalmazza pl. a [7] közlemény.

A differenciálegyenletek rendszerének levezetése

Végezzük el most e számítási módszer általánosítását polidiszperz anyagokra vonatkozóan :

A szilárd anyagrészecskék polidiszperz rendszerére jellemezzük azt akár a szemcseeloszlás $G(W_k)$ — a differenciális eloszlási törvénnyel — amellyel az adott esetben előnyösen definiálható a végső különbözet : a $G(W_{ki})$ függvény megadja az anyag részesedését — a frakciót — amelynek részecskéire az esési sebesség W_{ki} és W_{ki+1} érték között mozog. Az ilyen függvényre feltétlenül vonatkozik általánosságban a következő egyenlet :

$$\sum_{i=1}^{n} G(W_{ki}) = 1 \tag{20}$$

1. Az anyag belépésének helyétől s távolságban a szárító csővezeték felé tűzzünk ki egy ds magasságú térfogatelemet amely megegyezik a szárítóvezeték metszetének egyenes F felületével.

Ha az M_{MS} az áthaladó szárazanyag mennyiségét jelenti, és az ugyancsak száraz szárítóközeg M_{LS} akkor a nedvességmérleg alapvető egyenlete a szárítóvezeték szakaszára vonatkoztatva

$$M_{LS}\mathrm{d}x = -M_{MS}\sum_{i=1}^{n} G(W_{ki})\,\mathrm{d}u \qquad (21)$$

Integrálva a kezdő ponttól $s = 0$, ahol $x = x_1$ és $u_i = u_{i1} = u_1$ egészen a s pontig, ahol x és u_1 van, az egyenlet

$$M_{LS}(X - X_1) = -M_{MS}\sum_{i=1}^{n} G(W_{ki})(u_1 - u_1) \qquad (22)$$

Az anyagnedvesség és a szárítóközeg mért nedvessége viszonylagos különbözetének bevezetésével a (2) és (3) egyenleteknek megfelelően

$$\overline{u}_1 = \frac{u_1 - u_1}{u_1} \qquad (23)$$

$$\overline{x} = \frac{x - x_1}{x_1} \qquad (24)$$

megkapjuk a nedvességmérleg egyenletének végleges formáját.

$$\overline{x} = \overline{\mu}_{MS}\sum_{i=1}^{n} G(W_{ki})\overline{u}_1 \qquad (25)$$

amely a polidiszperz anyagokra vonatkoztatva az (1) egyenlet általánosítását jelenti.

2. A szárítóközeg termodinamikus állapotváltozásának egyenlete (5) — elméleti szárítóhoz viszonyítva — polidiszperziós anyagok szárítása esetén is változatlan marad.

3. A kiszárított részecskék mozgását leíró egyenletek (6) az anyag egy frakciói szerint szétbontandók.

$$\frac{\mathrm{d}\overline{W}_{Mi}}{\mathrm{d}_{\bar{s}}} = \frac{1}{\overline{W}_{Mi}}\left[\left(\frac{\overline{W}_L - \overline{W}_{Mi}}{W_{ki}}\right)^{2ki} - 1 - a_1 W_{Mi}2\right] - \frac{\overline{W}_{Mi}}{a_2\overline{u}_1}\frac{\mathrm{d}\overline{u}_1}{\mathrm{d}\bar{s}} \qquad (26)$$

ahol $i = 1, 2, \ldots, n$.

A W_L, W_{Mi}, W_{ki}, a_1, a_2, $\bar{S}$ értékeket az 1. táblázatban foglalt függvények határozzák meg. A W_M és W_k sebességek helyett az 1. táblázat függvényeiben be kell helyettesíteni a fokozatos sebességet, és a vonatkozó frakció részecskéinek esési sebességét. A vonatkozó frakció részecskéinek esési sebessége kiszámítható a (7) és (8) egyenletek szerint. A G_M érték helyett az adott frakció részecskéinek átlagsúlyát G_{Mi} helyettesítjük be.

4. A szárítóközeg áramlására vonatkozó folytonossági egyenlet (9) polidiszperz anyagok szárítása esetén is változatlan marad.

5. Az anyagrészecskék szárítási sebességének egyenletét (10) szét kell bontani az egyes frakciókra.

$$\frac{\mathrm{d}\overline{u}}{\mathrm{d}_{\bar{s}}} = a_{3i}\frac{\overline{W}_L \cdot \overline{W}_{Mi}}{W_{Mi}}St\frac{\overline{x}_{Mi} - \overline{x}}{T_{STR}}\Theta_L\lambda \qquad (27)$$

ahol $i = 1, 2, \ldots, n$.

A (27) egyenletben szereplő értékek az előző fejezet 5. pontjában leírt függvényekből következnek. A W_M, W_k, u és f paraméterek helyett ez egyenletekbe be kell helyettesíteni a frakcióknak megfelelő értékeket.

A polidiszperz anyag szárítását áramlásos szárítóban fentiek szerint a (25), (5), (26), (9) és (27) egyenletek rendszere határozza meg.

A differenciálegyenlet-rendszerek ismertetett általánosítása, amely a polidiszperz anyagok áramlásos szárítóban történő szárítási folyamatát írja le, mutatja, hogy a (2) egyenleten kívül az alapvető egyenletek formája változatlan. Ezekbe azonban a vonatkozó frakcióknak megfelelő értékeket kell behelyettesíteni.

A megoldás módszere

A numerikus megoldás céljából az anyagot felosztjuk frakciókra a $G(W_{ki})$ függvény segítségével. A szárítóvezeték hosszát Δs_j szakaszokra osztjuk fel, és az adott kezdeti állapotból indulunk ki. A vonatkozó rész-integrálok irányából fokozatosan meghatározzuk a görbe további pontjait. A kiszámított koordináták bevezetésével a grafikonba megkapjuk a keresett függvény lefutását, amely megfelel az adott differenciálegyenleteknek és az adott kezdeti feltételeknek.

Az S_j általános pontban, amelyben meghatározást nyertek a u_j, x_j, t_{Lj}, W_{Lj} és W_{Mji} értékek (a j szárítóvezeték j-szakaszának felel meg; a $i = 1, 2, \ldots, n$ az adott anyag i-frakciójának felel meg), és az azoknak megfelelő dimenzió nélküli $\overline{x}_j$, $\overline{u}_{ij}$, $\overline{W}_{Lj}$ és $\overline{W}_{Mji}$ értékek, meghatározhatjuk az Ar_{Gij} és Sch_{ij} kritériumokat. E kritériumok adott értékeihez a folyamatot jellemző alapvető függvényekben megtalálhatjuk a gáz—szilárdrészecske rendszerre vonatkozóan (7) és (17) az egyes W_{kij} frakciók beadagolási sebességét, valamint a Stanton-értékeket St_{ij} az egyes frakciók anyagátadására — éspedig a szárítóvezeték adott j pontján. Az adott u_{ij}, x_j és t_{Lj} értékekhez megtaláljuk továbbá a vonatkozó anyagtulajdonságokat a szárítóközegben.

A (26) és (27) egyenletekből kiszámítjuk az adott j ponton a keresett rész-integrálokat

$$(\mathrm{d}\overline{u}_i/\mathrm{d}_{\bar{s}})_j \text{ és } \mathrm{d}\overline{W}_{Mi}/\mathrm{d}\bar{s})_j \ldots$$

az összes frakciókra vonatkozóan ($i = 1, 2, \ldots, n$). A dimenzió nélküli paraméterek átszámítása után megkapjuk a megfelelő értékeket valóságos értékben kifejezve $(\mathrm{d}u_i/\mathrm{d}s)_j$ és $(\mathrm{d}\overline{w}_{Mi}/\mathrm{d}s)_j$. A differenciálegyenletek megoldásának megközelítő módszerével (pl. numerikus módszerrel, *Runge—Kutta* szerint grafikus módszerrel) meghatározzuk a keresett függvények Δx_{ij} és ΔW_{Mij} növekedését az összes $i = 1, 2, \ldots$ n-re vonatkozóan az adott $S_j \ldots S_j + 1$ intevallumban. Most már meghatározhatjuk a tervezett lépés függvényeinek értékét.

$$\left.\begin{aligned} U_{ij+1} &= U_{ij} + \Delta U_{ij} \\ W_{Mij+1} &= W_{Mij} + \Delta W_{Mij} \end{aligned}\right\} (i = 1, 2, \ldots, n)$$

A u_{ij-1} átalakítása $\bar{u}_{ij+1}$ dimenzió nélküli paraméterré kiolvasható a (25) egyenletből, ugyanígy a $\bar{x}_{j+1}$ és $\bar{x}_{j+1}$ értékek is. A szárítóközeg állapotváltozásának görbéjéből, amely a $i - x$ diagramban van ábrázolva az adott szárítási folyamat jellegének megfelelően megtaláljuk a x_{j+1}-nek megfelelő szárítóközeg hőmérsékletét (t_{Lj+1}).

A szárítóközeg t_{Lj+1} és x_{j+1} paramétereire meghatározzuk a γ_{Lj+1} fajsúly a (9) folyamatossági egyenletből kiszámítjuk az értéknélküli szárítóközeg sebességét W_{Lj+1}; átszámítással megkapjuk a W_{Lj+1} tényleges sebességet.

Ily módon meghatároztuk az értékeket a S_{j+1} pontban és a számítást ismételjük, ami által eljutunk a $\bar{S}_{j+2}$ pontig stb.

Az egyes pontok így meghatározott koordinátáinak bevezetésével a grafikonba megkapjuk a függvények keresett lefutását.

$$U_i = U_i(s),\ W_{Mi} = W_{Mi}(S)$$

és $(i = 1, 2, \ldots, n)$

$$t_L = t_2(s),\ x = x(s).$$

Példa

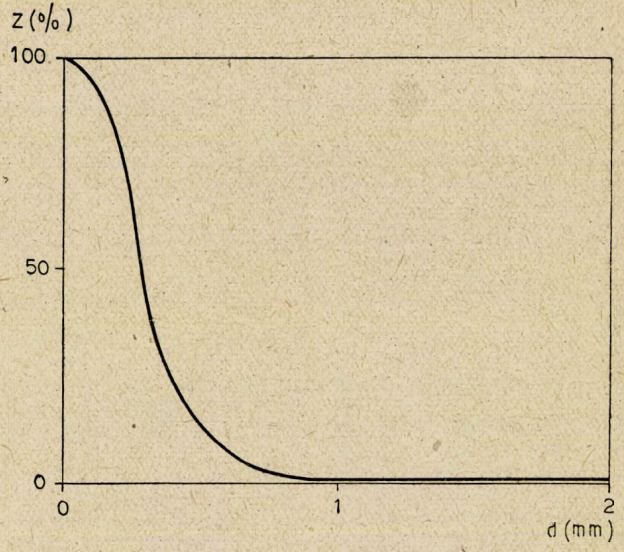
A javasolt számítási módszer alkalmazására példaként a polidiszperz anyagok áramlásos szárítóban történő szárítására vonatkozóan a kristályos NaCl szárítási folyamatát ismertetjük.

A szárítás főbb paramétereit az adott példa esetében a 2. táblázat foglalja össze. A felsorolt értékek a kristályos NaCl szárítás konkrét példájából kerültek átvételre.

2. táblázat

A szárítási folyamat főbb paraméterei

Anyag	Szárítóközeg
$M_{M1} = 67{,}35$ kg/h $M_{M2} = 65{,}00$ kg/h $\Delta W = 2{,}35$ kg/h $u_1 = 3{,}76\,\%$	$t_{L1} = 170$ C° $x_1 = 0{,}0028$ kg/kg száraz gáz $w_{L1} = 9{,}6$ m/s



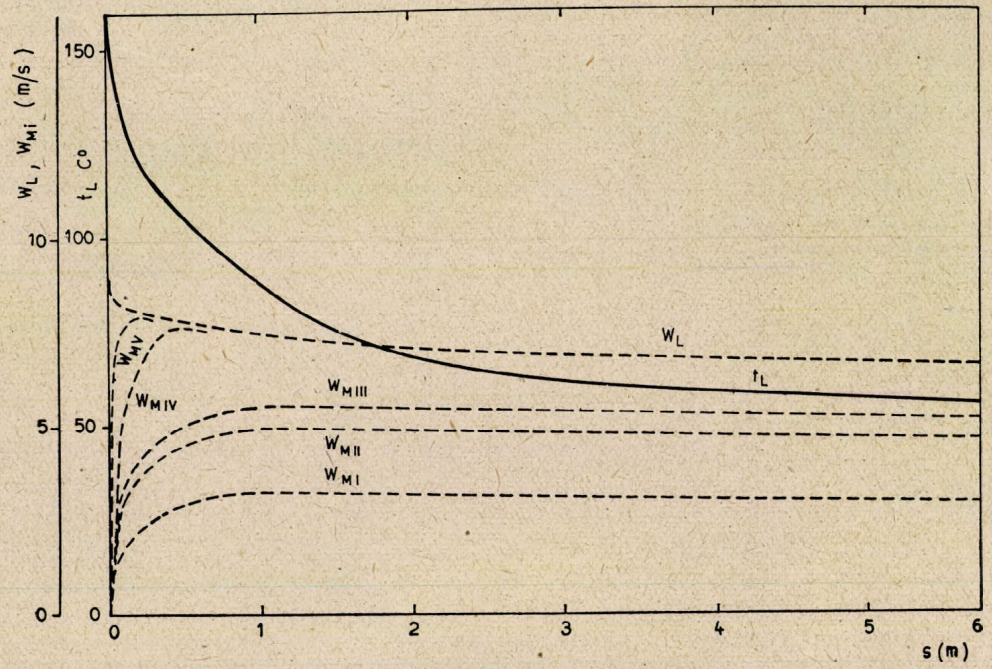
1. ábra. NaCl granulometriás összetétele

Az anyag granulometriás összetételét az 1. ábra tartalmazza. A számítás céljára az anyagrészecskék polidiszperz rendszerét öt frakcióra osztották fel, amelyeket az alábbi határok definiálnak:

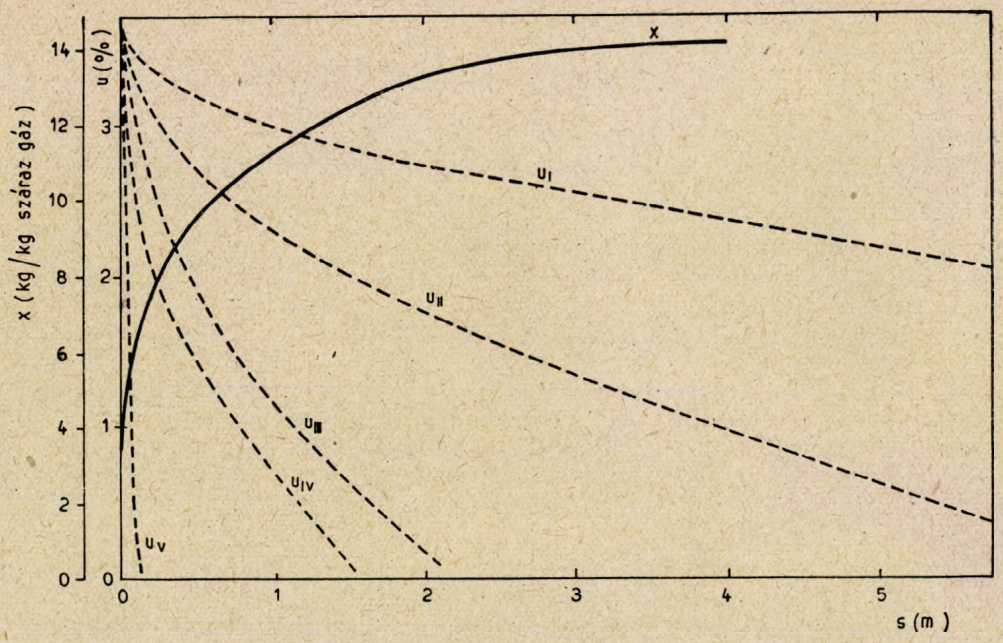
I. $d > 0{,}75$ mm
II. $d = 0{,}5 - 0{,}75$ mm
III. $d = 0{,}3 - 0{,}5$ mm
IV. $d = 0{,}2 - 0{,}3$ mm
V. $d = 0{,}2$ mm

A szárítási folyamat kiszámítása a differenciálegyenletek grafikus integrálásának módszerével történt, a közölt eljárás szerint. 2. ábra.

Az $U_i = U_i(S)$, $W_{Mi} = W_{Mi}(S)$ függvényekből (3. ábra) kitűnik, hogy a legfinomabb frakciók (III, IV. és V.) nedvessége nagyon gyorsan csökken a 0-hoz közelálló értékekre és a IV. és V.



2. ábra. A $t_L = t_L(s)$, $w_L = w_L(s)$ és $w_{Mi} = w_{Mi}(s)$ függvények



3. ábra. Az x és u értékek változása a megtett út függvényében

Frakciók sebessége a pálya rövid szakasza alatt gyakorlatilag a gáz sebességére növekszik. A legnagyobb frakciók (I. és II.) görbéje a nedvesség lassú csökkenését mutatja a lefutott pályához viszonyítva.

Az $U_i = U_i\ (S)$ függvény kiszámított lefutás tehát igazolja, hogy a különböző nagyságú szemcsék szárításához szükséges idő nem kompenzálható teljes mértékben az anyagrészecskék tartózkodási idejének differenciálásával az áramlásos szárítóban.

IRODALOM

[1] *Valchár, J.:* Raszcset processza szuski v pnevmaticseszkoj szusilke, IFZ *5*, No. 11 (1962).
[2] *Rühle, W.:* Chem. Ing. Techn. *32*, 73—84 (1960)
[3] *Fedorov, I. M.:* Teorija i. raszcset processza szuski vo vzvesennom szosztojanii, Moszkva (1955).
[4] *Taganceva, T. F.:* Ekszperimentalnoje isszledovanije processza szuski frezernogo torfa vovzvesennom szosztojanii, Disszertáció, Moszkva, 1955.
[5] *Gorbisz, Z. R.:* Izvesztija A. N. SzSzSzR, OTN, 1958., 9.
[6] *Filonenko, G. K.:* Szkoroszty szuski i temperatura materiala, Szbornyik Komiteta VSzNTO po szuske. Energeticseszkaja szekcija, Moszkva, 1958.
[7] Az SVUTT kutatási jelentése.
[8] *Muschelknautz, E.:* VDI-Forschungsheft *25B*, 476 (1959).

A JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

a	állandó	
d	részecske átmérő	mm
f	mért felület	m^2/kg
g	gravitációs gyorsulás	m/sec^2
i	szárítóközeg entalpiája	kcal/kg száraz gáz
n	természetes szám	
p	nyomás	kg/m^2
s	az anyag belépésétől számított pálya a csővezetékben	m
t	hőmérséklet	C°
u	mért nedvesség (szárazanyag súlyra számítva)	kg/kg
w	sebesség	m/sec
x	a szárítóközeg nedvessége	kg/kg száraz gáz
D_e	diffuziós együttható	m^2/sec
D	a csővezeték átmérője	m
G	függvény jele	
M	átáramló mennyiség	kg/sec
R	gázállandó	kgm/kg K°
T	abszolút hőmérséklet	K°
Z	maradvány a hálón	%
β^{u}_{x}	a nedvességátadási együttható a koncentráció csökkenésére vonatkoztatva	kg/m^2 sec
γ	fajsúly	kg/m^3
λ	exponens	
μ	beadagolt anyag súlyaránya	kg/kg
ν	kinematikus viszkozitás	m^2/sec
ξ	az anyag súrlódási együtthatója	
τ	idő	sec
ψ	az ellenállás aerodinamikus együtthatója	
Θ	a (14) egyenlettel meghatározott érték	kg száraz anyag/kg
x	viszonylagos szárítási sebesség	

Indexek:

i	az általános frakcióra
j	a szárító csővezeték általános szakaszára
K	a kritikusra
L	a szárítóközegre
M	az anyagra
max	a maximumra
STR	az átlagra
S	a szárazra
1	az állapotra a szárítóvezeték elején
2	az állapotra a szárítóvezeték végén

Automatikus adatgyűjtő, tároló és számítógépi szabályozó rendszerek*

T. B. M. RYBAK**

Szerző az előadás bevezetőjében általánosságban ismerteti a vegyipari folyamatok szabályozásában elért legújabb eredményeket. Nagy jelentőséget tulajdonít a jelátalakító berendezések pontossága fejlesztésének, valamint a kimenő jelek szabványosításának. Ismerteti az elektronikus szabályozó műszerekkel kapcsolatos általános követelményeket. A számítógépi szabályozó rendszerek ismertetése előtt foglalkozik az adattárolók (jelrögzítők, memóriaegységek), a jelátalakító szelektorok, a jelerősítők és az adatgyűjtők korszerű megoldásaival és a működtetésükkel kapcsolatos problémákkal.

Digitális számítógépek folyamatszabályozási feladatokra

A számítógépi szabályozó rendszerek elterjedésének fő területe jelenleg és valószínűleg a jövőben is a vegyipar és a kőolajfeldolgozó ipar bonyolult üzemei. Az első ilyen szabályozó rendszereket négy évvel ezelőtt vezették be, de azóta e két iparágban közel 50 számológépi szabályozórendszert építettek be. Ugyanakkor az összes többi iparágban beépítésre került rendszerek száma nem haladja meg a 200-at.

A vegyipari és kőolajfeldolgozó ipari folyamatok szabályozása már magas színvonalat ért el. Ezekben az iparágakban általában sok zavaró körülmény adódhat pl., a nyersanyagok változó minősége, a környezeti viszonyok, stb. amelyek a konvencionális szabályozó rendszerekkel szemben támasztható követelményeket meghaladják. Ugyanakkor éppen ezekben az üzemekben a szabályozott technológiai egységek nagy kapacitása miatt néhány százalékos javulás is nagy gazdasági eredményt jelenthet. Néhány olyan cég, amely már használ üzemeiben elektronikus szabályozó rendszereket, további egységeket épített be, vagy rendelt meg, s ez arra mutat, hogy e téren jó tapasztalatokat szereztek. Az Egyesült Államokban pl. a Monsanto és a Du-Pont 5—5, az Union Carbide pedig 4 számítógépi szabályozó rendszert tart üzemben, s továbbiak beépítését tervezik.

Általában a számítógépi szabályozó rendszereket alkalmazó vállalatok az elért tényleges megtakarításokkal kapcsolatos nyilatkozataikban eléggé tartózkodóak. Ismeretes azonban, hogy pl. az egyik nagy vállalat egy ilyen szabályozó rendszer beépítése után üzemében 6%-os teljesítménynövekedést ért el, míg egy másik cég csupán katalizátor költség megtakarítása alapján nyereségét évi 25 000 £-tal növelte. Általánosan elterjedt az a vélemény, hogy a számítógépi szabályozó rendszerek 1—3 éven belül amortizálódnak.

Megbízhatóság

A folyamatok szabályozására kifejlesztett digitális számítógépi rendszerek igen megbízhatóan működnek. A gépek minden esetben tranzisztorokkal dolgoznak, s ennek következtében nincs szükség periodikusan ismétlődő megelőző karbantartásra. Több olyan rendszert ismerünk már, amely két éven át volt üzemben 99%-os készenléti eredménnyel. Néhány rendszert folyamatosan üzemben tartottak hat hónapnál hosszabb időtartamon keresztül anélkül, hogy bármilyen meghibásodás fordult volna elő. Az üzemben tartott rendszerek hibájának kijavításához szükséges idő átlagban 2 óra 50 perc volt. Az üzemi készenléti állapotnak az áramellátástól való függetlenítését egyes esetekben tölthető telepekkel oldották meg, melyek az áramszolgáltatás szünetelése esetén mintegy 30 percnyi időtartamra a rendszert még üzemben tudják tartani.

Egyidejű adatszolgáltatás és a számítógép-rendszer

Igen hatékony és rugalmas egy olyan szabályozó rendszer, ahol központi folyamatszabályozóként adattároló készülék és digitális számítógép van összekapcsolva. Az ilyen rendszerek folyamatosan gyűjtik az üzemi adatokat, azokat átalakítják és megfelelő impulzusokat adnak az üzem szabályozásához. Természetesen nem egyszerű az üzemnek olyan matematikai modelljét megszerkeszteni, amely közvetlenül szabályozásra alkalmas, éppen ezért az ilyen rendszereket először adatgyűjtésre és ellenőrzésre szokták beállítani.

Az analóg vagy digitális bemenő jeleket az üzemi követelményeknek megfelelő gyakorisággal lehet letapogatni. Bizonyos paramétereket esetleg gyorsabban kell észlelni, mint más paramétereket. Ilyen esetben, ha szükséges, folyamatos érzékelés és jelátadás is biztosítható. Az analóg jeleket kettes számrendszerbe kell átalakítani (biner—kódolás). Ezt a műveletet ma már 0,1%-nál nagyobb pontossággal lehet végrehajtani.

A számítógépi vezérlő rendszert programozhatjuk oly módon is, hogy jelezze azokat az állapotokat, amikor az üzemi paraméterek az előre megadottól eltérnek, de ugyanakkor programozhatjuk a folyamatok optimumának meghatározásához szükséges bonyolult számításokat is. Megfelelő program kidolgozása esetén a számítógép végrehajtja az összegyűjtött üzemi adatok elemzését oly módon, hogy az adatfeldolgozás alapján az üzem matematikai modelljét fel lehessen állí-

* Kivonatos ismertetés. Sajtó alá rendezte Kováts Gábor

** Elliott Automation Ltd.

tani. A gép az érzékelt és gyűjtött adatokat a megoldástól függően különféle formában tudja a kezelő számára érzékelhetővé tenni, így pl. görbéket rajzol a meghatározott pontokból, vagy táblázatokat tölt ki, fény, vagy hangjeleket ad le.

Abban a mértékben, ahogy az üzemi paraméterek megismerése bővül, módosítani lehet a rendszer programját, most már üzemeltetési irányelvek kiadására. Kezdetlegesebb formában ilyenkor a gép vagy vizuális jelzéseket ad le, vagy utasításokat nyomtat ki, amelyek alapján a kezelő bizonyos vezérlőelemek beállítását megváltoztathatja. Ebben a formában tehát a vezérlés még a kezelő feladata. Megfelelő mennyiségű tapasztalati adat összegyűjtése után, valamint amikor a kidolgozott program használhatósága már beigazolódott, a rendszer már átalakítható közvetlen vezérlésre.

Tanácsos az eredeti szabályozó egységeket megtartani és a közvetlen vezérlést ezeknek a műszereknek beállítási pontja megváltoztatásával végrehajtani. Ilyen módon biztonságos üzembentartást érhetünk el akkor is, ha netán a számítógép maga meghibásodik.

Az eddig felszerelt számítógépi szabályozórendszerek beigazolták sokoldalúságukat és hatékonyságukat, megbízhatónak bizonyultak, hozzájárultak az üzemben lejátszódó folyamatok alaposabb megismeréséhez és megértéséhez, fokozták az üzemek teljesítményét, stabilabb minőséget, nagyobb nyereséget és biztonságot eredményeztek.

ARCH rendszer

(ARCH = Articulated Computing Hierarchy)

Az eddig tárgyalt adatközlő és számítógépi vezérlő rendszerek meglehetősen nagyok, minthogy legalább egy megfelelő teljesítményű digitális számítógépet kell beépíteni. Ezeket a rendszereket éppen ezért csak nagyobb üzemek, vagy több vezérlendő folyamattal dolgozó üzemek építhették be.

Újabban az Egyesült Királyságban az adatközlő és számítógépi vezérlő rendszerek új koncepciója kerül bevezetésre.

Az ARCH rendszer modul egységekből épül fel. Ez lehetővé teszi, hogy az ipari számítógépi szabályzórendszert alapmodulokból szerkeszthessük meg, s idomítsuk a sajátos üzemi követelményekhez. Az alapmodulok magukban foglalják mind az analóg, mind a digitális típusokat, közös nyelven működnek és egymással szabadon felcserélhetők. Így a szabályozó rendszert kis költséggel lehet megváltoztatni, kibővíteni, fejleszteni. A modulokból kezdetben csupán néhány feladatkört ellátó számítógépi vezérlő rendszer is összeállítható, s abban a mértékben, ahogy a szabályozással kapcsolatos ismereteink bővülnek, további alapmodulok beállításával lehet a szabályzó rendszert bonyolultabb feladatok ellátására is alkalmassá tenni. Az alapmodulok megfelelő kombinációjával tisztán analóg vagy tisztán digitális működésű szabályozó rendszert építhetünk ki és természetesen kialakíthatjuk e két működési rendszer kombinációját is.

A modulokból felépített ARCH rendszerben különböző szinten végezhetünk szabályozást és kiépíthetünk az egyes szabályozó rendszerek között fölé és alárendeltségi viszonyt, tehát egy bizonyos szabályozási hierarchiát is.

A termelő üzem bizonyos, hagyományos szabályzó elemekkel ellátott műveleti egységek sorából alakul ki. Az ARCH típusú szabályozás megvalósítása esetén az egyes műveleti egységekben építendő be többváltozó számítására alkalmas szabályozó modul egység. Ezek az egységek hagyományos szabályzóműszerek beállítási pontjait változtatják meg és ily módon válik lehetségessé az egységben lejátszódó folyamat szabályozása. Az ARCH szabályozó rendszerhez tartozó modulegységek a hagyományos szabályozó műszerekkel bizonyos összekötő, áthidaló rendszerek révén vannak összekapcsolva, mégpedig oly módon, hogy a hibátlan működés előfeltételei biztosítva legyenek. Ha véletlenül a számítógépi szabályozó egység meghibásodna, a hagyományos szabályozó műszerek beállítási pontja az utolsó gépi beállításnak megfelelően fog maradni. A közbenső csatoló szerv beállítható korlátátléptetéssel is rendelkezik, s így lehetséges a kézi beavatkozás is.

A szabályozási hierarchia második lépcsőjén olyan ARCH szabályozó egységet kell beépíteni, amely több alacsonyabb szinten működő ARCH egység ellenőrzését és koordinálását tudja elvégezni. Az alapmodulok és a magasabb szintű szabályozó között az összeköttetést ugyancsak hibamentes csatlakozó egységek révén lehet biztosítani, s így a biztonság az egész rendszerre kiterjeszthető.

A szabályozási hierarchia alapelemeinek és lépcsőinek száma az üzem bonyolultságától és az egyes szintektől megkívánt feladatok jellegétől függ. Általában valószínű, hogy alacsonyabb szinteken analóg adatok alapján lehet szabályozni, míg a magasabb szinteken már digitális adatokat kell feldolgozni. A digitális adatok ugyanis alkalmasabbak a logikai döntések meghozatalára.

A fentiek szerint tehát a hierarchikus szabályozás lényege, hogy a szabályozó rendszer egészét önálló egységekre bontják fel és ezeket az önálló egységeket központibb szerepkört betöltő más egységekkel kapcsolják össze. A megoldás egyik előnye, hogy az egyik alapegység meghibásodása esetén a szabályozó rendszer többi része tovább működik, sőt esetleg a meghibásodott modul feladatát a többi beépített egység át tudja venni. Így pl. ha egy olajfinomító vagy petrolkémiai üzem bonyolult szabályozó rendszerében üzembe helyezünk bizonyos számú ARCH számítógépi szabályozó egységet és ezek méretét és bonyolultságát helyesen határozzuk meg, akkor az egyes szabályozó egységek meghibásodása esetén a lehető legkisebb zavarral kell számolnunk. Az is könnyen belátható, hogy a vertikális felépítésnek megfelelő valamely magasabb szinten működő számítógépi szabályozó egység meghibásodása esetén a szabályozó rendszer egésze még így is viszonylag jól fog működni, hiszen az alapszabályozást az alsóbb szinten végző egységek biztosítják. Az ARCH rendszer analóg működésű alapmoduljai az ipari

számításokhoz és szabályozáshoz szükséges szokásos feladatok legtöbbjét ellátják (összegező erősítők, inhibitorok, együttható potenciométerek, jelerősítők, szorzók stb. vannak beépítve).

Az ARCH rendszer digitális működésű alapmoduljai a következő elemekből állíthatók össze:

Papírszalagos és billentyűs jelbeviteli egységek, analóg értékeket kiválasztó egységek, üzemi regiszterek, variálható ferrit memóriák (4096 szó kapacitásig), huzalozott memória egységek (256 szavas kapacitással), dugaszolható (dióda-mátrixos) adattároló, aritmetikai modulok, számoló regiszterek, kinyomató berendezést működtető szerelvény egységek, vizuális és hangjelzők stb. A szabályozó rendszerek kiépítéséhez természetesen tartoznak áramszolgáltató és jelátalakító egységek is, mint pl. analóg digitális és digitális analóg átalakítók, egyenirányítók, csatlakoztató (vagy parancsadó) egységek. Ez utóbbiak végzik az ARCH rendszerben az átalakítást analóg vagy digitális jelekről oly analóg jelekre, melyek már alkalmasak a hagyományos szabályzókörök beállítási pontjainak szabályozására.

Az ARCH rendszer előnyei a következőkben foglalhatók össze:

a) Teljesen tranzisztorizált modulokból építhető fel.

b) Közös nyelv (az információ csatornákon).

c) Az általános szabályzó rendszer fokozatosan építhető ki.

d) Ennek következtében kis tőkebefektetéssel lehet a számítógépi szabályozásra áttérni.

e) A rendszerek pontosan alakíthatók az üzemi követelményekhez.

g) Kisebb üzemek költségvetésébe is könnyebben beilleszthető a számítógépi szabályozás.

h) A számítógépi technikában kevésbé járatos üzemi szakemberek részére is könnyen áttekinthető és megérthető.

i) A számítógépi szabályozás hierarchikus rendszere is megvalósítható.

A Műszaki Könyvkiadó hirdetéseket felvesz az alábbi díjszabás szerint:

Egészoldalas hirdetés ára ..... 1440,—Ft
Féloldalas hirdetés ára ..... 720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára ..... 360,— „

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, V., BAJCSY-ZSILINSZKY ÚT 22

Telefon: 112-273

Befizetéseket az MNB 46 egyszámlára kérjük

Fluidizációs modellberendezések a szerves vegyiparban

H. FÜRST*

A Drezdai Műszaki Szerveskémiai Intézet a kémiai technológia tanításával és kutatásával, valamint kémiai eljárások üzemi reakcióvezetésével foglalkozik. Ehhez a munkához többhetes műszaki kémiai hallgatói gyakorlat is tartozik. A kísérleti berendezések és készülékek nem üzemi méretűek. A gyakorlati feladatokat ugyanúgy, mint a diploma- vagy doktorátusi munkákat laboratóriumi méretben dolgozzák ki. Modellegységeinken sok, a folyamatot befolyásoló tényezőt és jellemző összefüggést lehet meghatározni és variálni egy műszaki-kémiai műveletre vonatkozóan.

Intézetünkben sok feladat a katalízissel kapcsolatos. Öt év óta fluidizációs katalitikus reaktorokkal is foglalkoztunk. Ezek a reaktorok nem léphetik túl azt a nagyságot amire a műszaki-kémiai laboratórium lehetőségeket biztosít. Ilyenfajta miniatűr berendezések lehetővé teszik, hogy új eljárásokra vonatkozó kémiai, a fiziko-kémiai és a művelettani adatokat határozzunk meg. Ez az egyetemünkön végző vegyészek kiképzésénél igen fontos. Ezenkívül a végzős hallgatók és a doktorálók gyakorlatot szereznek ebben a legújabb műszaki-kémiai eljárásban.

Korábbi feladatainkkal kapcsolatos munkák közül néhányat már nyilvánosságra hoztunk, így például „β-pikolin gázfázisú oxidációja", „Kismolekulasúlyú szénhidrogének fluidágyas pirolízise kvarcliszten" és általánosságban „Fluidizációs eljárás laboratóriumi méretekben" címmel.

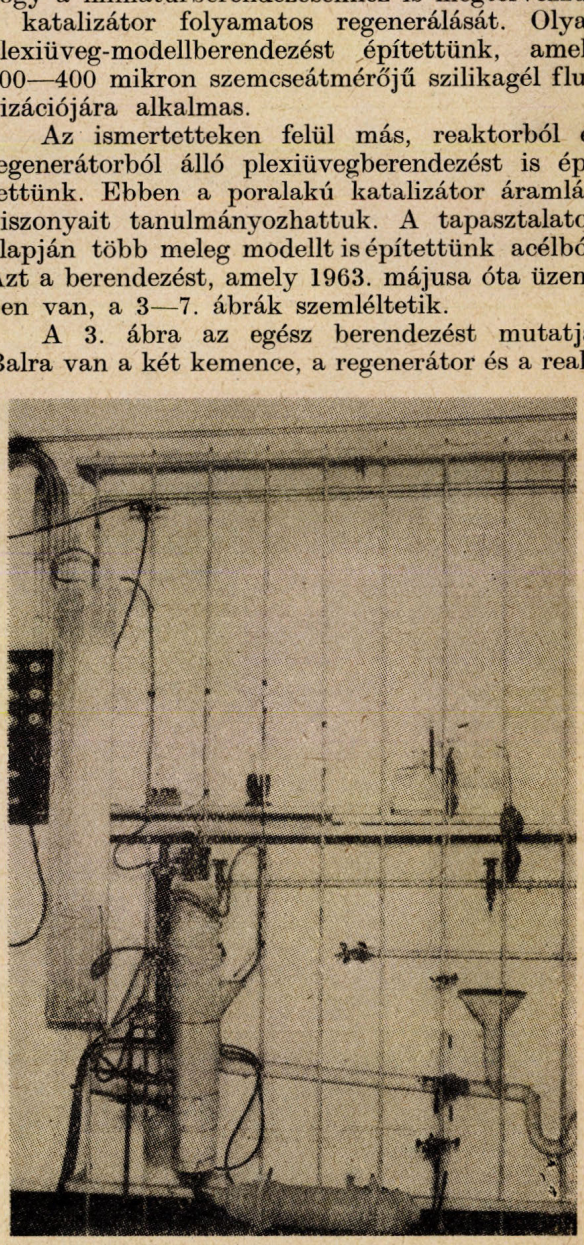
Miniatűrberendezéseink szerkezetét először plexiüveg-készülékeken hidegen próbáljuk ki egészen addig, amig az üzemeltetési körülményeknek megfelelő fluidizációs réteget kapunk. A fluidizációs réteg fizikai tulajdonságait meghatározzuk és összehasonlítjuk az irodalmi adatokkal. Modellszámításokat végzünk például a minimális fluidizációs sebesség meghatározására, ismert egyenletek alapján. Az optimális hőátvitel kérdését készülékeinkben még nem lehet kidolgozni, minthogy méretátviteli nehézségekkel kell számolnunk a nagyobb berendezésekre történő átmenetnél. Megállapítható azonban, hogy a modellkészülékeknél igen egyszerű a szükséges reakcióhőmérséklet fenntartása. A reakciók többnyire hőigényesek. A közölt hő a gázok előmelegítéséből, továbbá a fluidizációs kamra külön hevítéséből tevődik össze, melyet elektromos ellenállással végzünk. A reaktorfal felülete a miniatűrkészülékeknél aránylag nagy. Nagyüzemi berendezésekben készülékeinkkel megegyezésben a hőt ugyancsak gázok, gőzök és vízgőz előmelegítésével közöljük. A nagy fluidizációs krakkoló berendezéseknél azonban a cirkuláló fluid-rétegű katalizátort a korom leégetése is melegíti, ez a nagyüzemű reaktor számára lényeges hőforás.

Bemutatjuk két egyszerű készülékünket. Készülékeink legnagyobb szerkezeti eleme az előhevítést szolgálja (l. az 1. és 2. ábrát). További egység szolgál a kis molekulasúlyú szénhidrogének pirolízisére. Plexiüvegben a kvarcliszt fluidizációhoz alkalmas szemcsefrakcióit határozzuk meg. Ezek után hőálló acélból megépítjük a fluidizációs kemencét, elektromos ellenállás fűtéssel. A reaktor egészen 900 C°-ig hevíthető fel.

Az alkalmazott reakcióknál a katalizátort a koromlerakódás inaktiválja. A 2. sz. készülék legutolsó kivitele ezért töltő- és leeresztő-nyílásokat tartalmaz. Ennek ellenére szükség van arra, hogy a miniatűrberendezésekhez is megtervezzük a katalizátor folyamatos regenerálását. Olyan plexiüveg-modellberendezést építettünk, amely 100—400 mikron szemcseátmérőjű szilikagél fluidizációjára alkalmas.

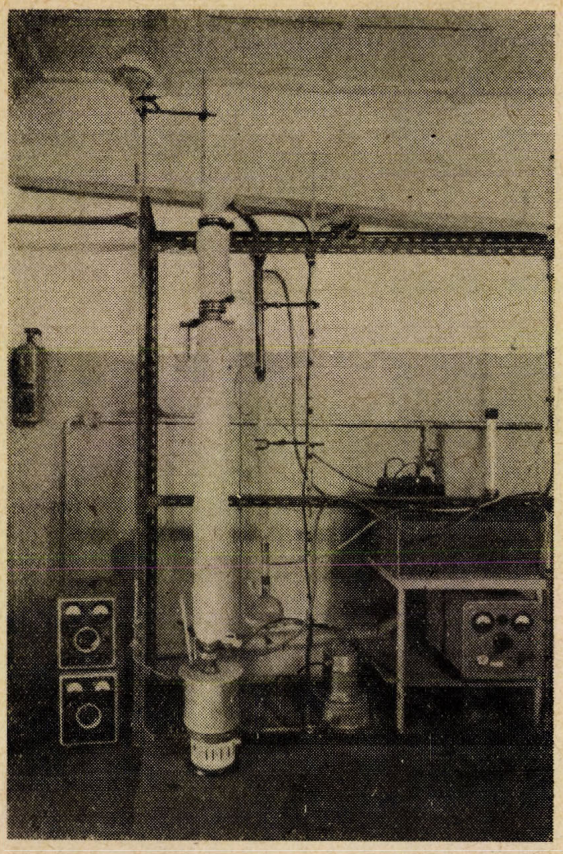
Az ismertetteken felül más, reaktorból és regenerátorból álló plexiüvegberendezést is építettünk. Ebben a poralakú katalizátor áramlási viszonyait tanulmányozhattuk. A tapasztalatok alapján több meleg modellt is építettünk acélból. Azt a berendezést, amely 1963. májusa óta üzemben van, a 3—7. ábrák szemléltetik.

A 3. ábra az egész berendezést mutatja. Balra van a két kemence, a regenerátor és a reak-

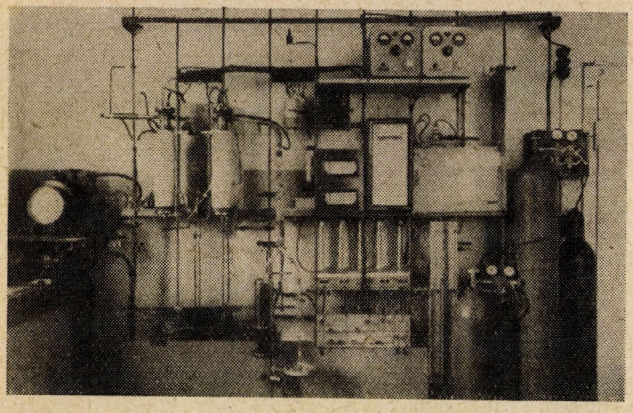


1. ábra. Laboratóriumi fludizációs reaktor

* Műszaki Egyetem, Drezda



2. ábra. Laboratóriumi fluidizációs reaktor

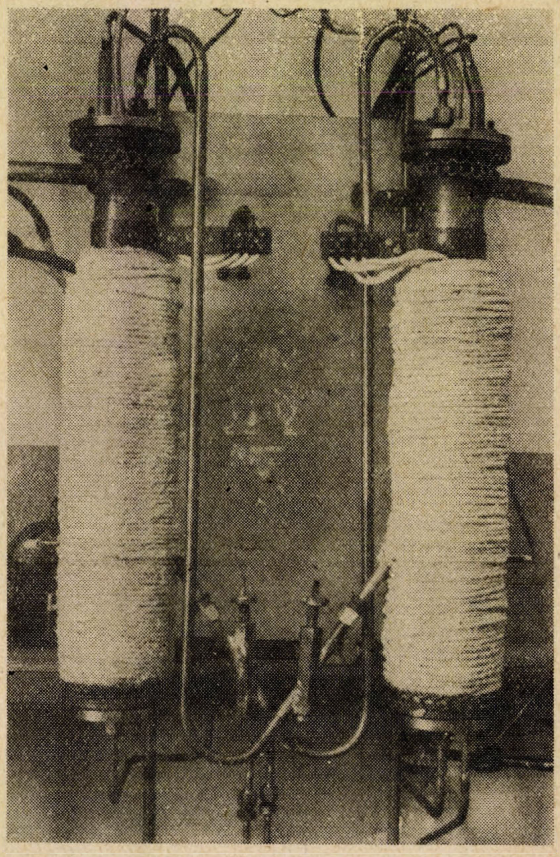


3. ábra. Teljes laboratóriumi berendezés fluidizációs vizsgálatokhoz

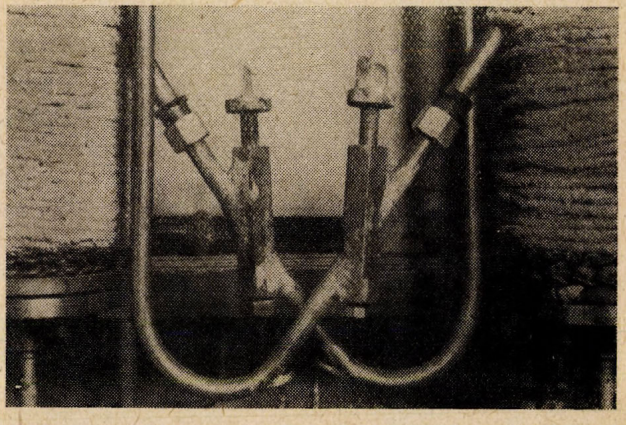
tor. A fluidizált réteg speciális katalizátor n-hexánnak 500 C°-on, hidrogén jelenlétében történő izomerizálása. A n-hexánt mikroadagoló-szivattyúval 100—300 ml/h mennyiségben fecskendezzük be a reaktorba. A hidrogént rotaméteren keresztül mérve adagoljuk. A reaktor alsó részét nyeregtesttel töltöttük meg és előmelegítőként szolgál.

Következő, 4. képünk az előbbinek egy részlete. Balra látható a regenerátor, jobbra a reaktor. A kemencék anyaga V4A, a csővezetékeké V4A és réz. A több szakaszból álló fűtést hőelemekkel, ejtőkengyeles szabályozóval szabályozzuk. Jobb oldalt a reaktor látható, lent a befecskendezőcső és a hidrogéncső, jobbra fent a gáz-elvezetés. A fedélen a szállítócső-csatlakozás látható a regenerált katalizátor számára. A reaktorból távozó katalizátor útja a következő. Pneumatikus szállítással a regenerátorba kerül. A regenerátorban a fluidizált rétegű katlizátort levegővel leégetjük. Innen folytonosan elvezetjük és a katalizátor visszaáramlik a reaktorba. A két katalizátoráram mennyiségi szabályozása két tolózár segítségével végezhető (5. ábra).

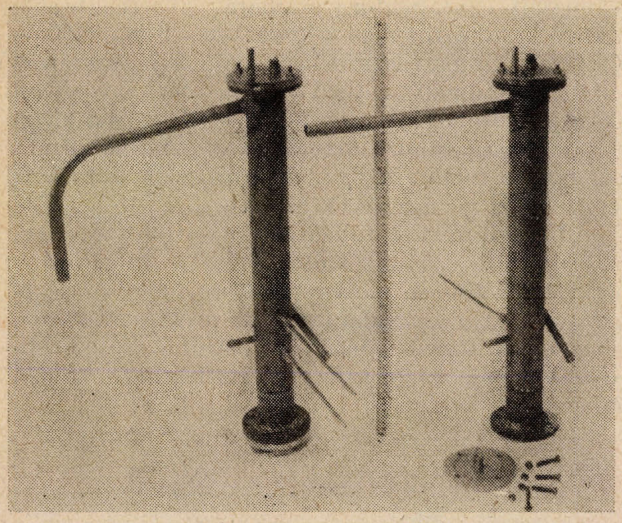
A tolózárak a katalizátor síma átfolyását megszakíthatják vagy csökkenthetik. A katalizátorporoszlop a tolózár előtt a reaktorgáztér és a regenerátor között, valamint fordított irányban, hermetikus zárást valósít meg. Alul a szállítócsőíven látható a gázejektor. A katalizátort nitrogén segítségével szállítjuk felfelé.



4. ábra. A 3. ábrán látható berendezés részlete: bal oldalt a regenerátor, jobb oldalt a reaktor



5. ábra. A katalizátoráramot szabályozó tolózárak

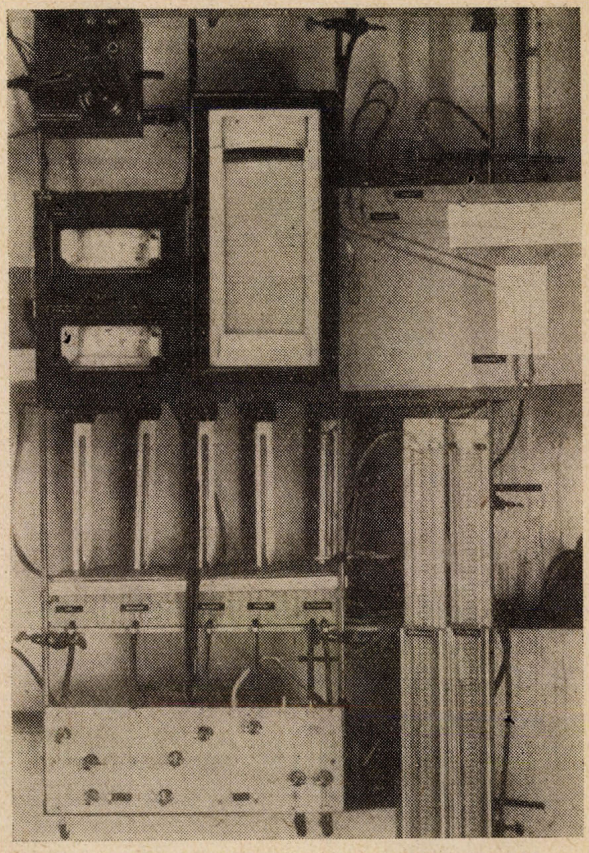


6. ábra. A kemencék a fűtőtekercsek és a szigetelés nélkül

A 6. ábrán láthatók a kemencék a fűtőtekercsek felszerelése előtt. A 7. ábra a mellékberendezéseket mutatja. A különböző gázáramokat az alsó csapcsoporton állítjuk be. Ezek felett látható a gáz-rotaméter. Jobbra vannak a regenerátort és a reaktort kiszolgáló differenciál-nyomásmérők. Ezek felett nagyérzékenységű differenciálnyomásmérő helyezkedik el, amely lehetővé teszi, hogy a katalizátor rétegmagasságát a regenerátorban pontosan mérni lehessen. Ugyanitt található az a differenciálnyomásmérő, amely lehetővé teszi a két fluidizált rétegű készülék belső nyomásának azonos értéken való tartását.

A bemutatott berendezés alkalmas arra, hogy egyedül a reaktorban vagy egy a regenerátorral kapcsolt reaktorban tetszés szerinti fluidizált rétegű reakciót valósítsunk meg, egészen 600 C°-ig terjedő hőmérsékleten. A berendezés feltöltése egyszerű, a katalizátor keringtetése vagy vezetése szintén könnyű. A berendezést fáradság nélkül lehet állandósult munkakörülmények között tartani.

A vázolt berendezés segítségével petrolkémiai műveleteket, gázok és gőzök közötti átalakulásokat (amelyek a VA-szerkezeti anyagokat nem korrodeálják), izomerizálást, hidrogénezést, dehidrogénezést, krakkolást, dehidratálást és oxidációt vizsgáltunk.



7. ábra. A szabályozó berendezések

A leolvasott értékek lehetővé teszik, hogy a művelet tervezéséhez szükséges adatokat kiszámíthassuk.

A modellberendezéseken végzett hasonló kísérletek alapján már terveztünk és megépítettünk egy kis fluidágyas berendezést, amely a gyógyszerszintézis előtermékeinek, féltermékeinek előállítására szolgál. Ezek a miniatűrberendezések túlnyomóan arra alkalmasak, hogy bebizonyítsák a fluidizációs reaktorok előnyeit az álló ágyas reaktorokkal szemben. A fluidizált rétegű katalizátorok alkalmazásának bizonyos határa van, ezeket a határokat a különböző műveleteknél számítással vagy modellkísérletekkel előre könnyen meg lehet állapítani.

Szemcsés anyagok kifolyása tartályokból

BADZINSKY MIROSLAV*

A szemcsés anyagot tároló tartályok ürítése fontos művelet ; ennek ellenére ezt a folyamatot még nem ismerjük kielégítő módon. Szemcsés anyagok gravitációs kifolyási sebességével aránylag kevés nyilvánosságra hozott tanulmány foglalkozik, a legtöbb munka a síkfenekű tartályból való kiömlést tárgyalja. Az egyes szerzők összefüggései mind matematikai alakjukat, mind a paraméterek számát illetően, erősen különböznek és a segítségükkel számított kifolyási sebességek közötti különbség gyakran igen jelentős.

Az irodalomban feltehetően elsőként (1852-ben) megjelent, szemcsés anyagok kifolyási sebességére vonatkozó képlet *Hagen*-től származik [1]. A képlet alakja :

$$W = C_1 \, (D - 2d)^{2,5} \, H^{0,5} \qquad (1)$$

E képletnek megfelelően a szemcsés anyag kifolyási sebessége arányos a szemcseátmérő kétszeresével, a csökkentett nyílásátmérő 2,5-ik hatványával és a tartályban levő anyag szintmagasságának négyzetgyökével. Az egyenlet állandójának értéke a kiáramló anyag természetétől függ. Már a következő munkában (1911-ben) *Ketchum* megállapítja [2], hogy a tartályban levő anyag szintmagassága a kifolyási sebességet nem befolyásolja és ezzel a kutatók általában egyetértettek. Később *Herrmann* [15], említést tesz a H befolyásáról, majd *Newton*, *Dunham* és *Simpson* [8] (1945-ben) krakkoló eljárások katalizátorszemcséire vonatkozóan az alábbi képletet javasolják :

$$W = 3,5 \; D^{2,96} \; H^{0,05} \qquad (2)$$

Hasonló

$$W = C \, D^n \qquad (3)$$

alakú képletet javasol számos más szerző is. Az egyik már említett szerző, *Ketchum* [2] szerint : $n = 3$, nem osztályozott homokra : $C = 3,6$ és $n = 2,7$ [3]. *Takahashi* [5] kiáramló homokkal, kénnel, talkummal, rizzsel és más szemcsékkel végzett kísérletek alapján $n = 2,5$ értéket ad meg. *Kelley* [7] szerint $C = 5,1$ és $n = 2,84$; *Gregory* [11] munkájában $C = 12,3$ és $n = 2,5$; *Oyama* és *Nagano* [13] közleményében $n = 2,5$ szerepel, *Kuwai*nál [14] jelentősen nagyobb értékű állandót és 2,75-ös hatványkitevőt találunk.

A Shirai [10]

$$W = 10,4 \; D^{2,5} \varrho \; \mu^{-0,5} \qquad (4)$$

összefüggést javasolja.

Franklin és *Johanson* [16] szerint :

$$W = \frac{\varrho_s \cdot D^{2,93}}{(0,085\mu + 0,297)\,(d + 4,8) - 1,46} \qquad (5)$$

* Műszaki Egyetem, Szczecin.

A fentebbi hatványfüggvényeken kívül az irodalomban található még néhány, dimenzió-nélküli kifejezéseket tartalmazó egyenlet ; így *Rausch* [9] különféle anyagokkal végzett kísérletek alapján az alábbi képletet közli :

$$\frac{W}{\varrho g^{0,5} D^{2,5}} = C_6 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,2} \mu^{-0,5} \qquad (6)$$

Grigorjan és munkatársai [26] aktívszén gömbök — tartályokat összekötő, függőleges csővezetéken át történő — áramlására az alábbi képletet adják meg :

$$\frac{W}{\varrho g^{0,5} D^{2,5}} = 2,82 \qquad (7)$$

Tanaka [17] szerint, ha $4,35 < D/d < 10$:

$$\frac{W}{\varrho g^{0,5} D^{2,5}} = 0,1 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,5} \left[\mu \operatorname{tg}\left(\frac{90 - \beta}{2}\right)\right]^{-0,32} \qquad (8)$$

A képlet alakja $D/d > 10$ esetére :

$$\frac{W}{\varrho g^{0,5} D^{2,5}} = 0,18 \left(\frac{D}{d}\right)^{0,2} \left[\mu \operatorname{tg}\left(\frac{90 - \beta}{2}\right)\right]^{-0,32} \qquad (8a)$$

Fowler és *Glastonbury* [22] különféle szemcsés anyagokkal végzett kísérletek alapján az alábbi egyenletet adják meg :

$$\frac{W}{\varrho F \sqrt{2 g D_e}} = 0,236 \left(\frac{D_e}{\lambda d}\right)^{0,185} \qquad (9)$$

Az említett szerzők *Fowler* és *Chodziesner* [23] munkájára hivatkozva azt állítják, hogy a súrlódási szög csak közvetve befolyásolja az anyag áramlási sebességét.

Zienkov [12] szerint — ideális szemcsés anyagra — elméleti meggondolások alapján :

$$\frac{W}{\varrho F (g D)^{0,5}} = f(\mu) \qquad (10)$$

ahol $f(\mu)$ értéke kis mértékben változik, a kiáramló anyagtól függően.

Az ismertetett egyenletek közül egyik sem tesz eleget az alábbi lényeges feltételnek :

$$\lim_{D/b \to \infty} \left[\frac{W}{\varrho F (g D)^{0,5}}\right] = \text{véges érték.}$$

Valamennyi további képlet a fentebb említett feltételt kielégíti. Első munkájukban *Brown* és *Richards* [19] az alábbi képletet javasolják :

$$\frac{W}{\varrho F (g D)^{0,5}} = C \left(\frac{D}{D'}\right)^{0,5} \exp\left(-k \frac{D'}{D}\right) \qquad (11)$$

ahol a C és k állandók, különféle anyagokra különbözők. A képletben D értéke köralakú nyílás esetében $4d$-vel egyenlő. Később — az említett szerzők — az alábbi képletet közölték [25] :

$$\frac{W}{\varrho_s \dfrac{\pi (D - \text{konst})^2}{4} \sqrt{2g (D - \text{konst})}} = \frac{4}{15} \varphi \qquad (12)$$

Takahashi [6] második egyenletének alakja :

$$\frac{W}{\varrho g^{0,5} D^{2,5}} = \frac{k}{f(\mu) + a\frac{d}{D}} \qquad (13)$$

Lukjanov és munkatársai [27] szerint

$$W = 16{,}9\sqrt{D}\,(D^2 - 3{,}8\,D\,d + 6{,}64\,d^2) \qquad (14)$$

1960-ban *Kienieman* [24] különböző szemcsés anyagok kifolyási sebességét mérte és eredményei alapján laposfenekű tartályokra az alábbi képletet javasolja :

$$\frac{W}{\varrho g^{0,5} D^{2,5}} = 0{,}67 - \frac{5}{\frac{D}{d} + 5} \qquad (15)$$

és azt állítja, hogy anyag súrlódási tényezője a kifolyási sebességet nem befolyásolja.

Deming és *Mehring* [4] szerint ($\beta = 45° - 75°$)

$$W = \frac{100 D^{2,5} \varrho}{\mu[6{,}57 + \{12{,}8 + 84{,}3 \sin(90 - \beta)\}\left(\frac{d}{D} + 0{,}130 - 0{,}161\mu\right)} \qquad (16)$$

ahol β a kúpos tartályfenék hajlásszöge.

Egy második, a kúpos fenék hajlásszögének befolyását vizsgáló munka *Rauschtól* származik [9]. Egyenletében [lásd a (6) egyenletet] szereplő C_6 tényező feltehetően a C' (a falhatás helyesbítő tényezője) és a C'' szorzata. A C'' a β fenékhajlásszög és a D/d arány függvénye.

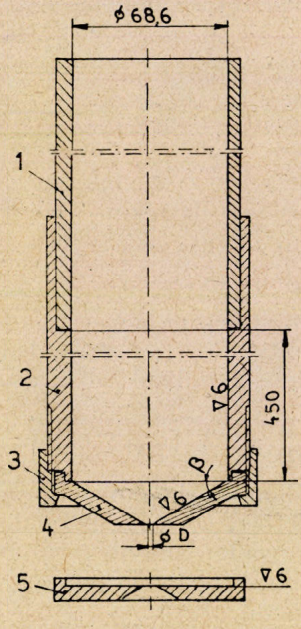
Tanaka [17] a kúpos fenék hajlásszögének befolyását — 0,32 kitevőjű hatványfüggvénnyel veszi figyelembe [lásd pontosan (8) egyenletet].

Kienieman [24], diagramot közöl, amelyről leolvasható W/W_0 arány β hajlásszögtől és a D/d aránytól való függése.

A hozzáférhető irodalom áttekintéséből látható, hogy a közölt összefüggések közötti különbség gyakran igen jelentős. Csak négy munka [4, 9, 17 és 24] foglalkozik kúpos tartályokkal, a kúpos fenék hajlásszögének befolyását — jóllehet különböző módon — mindegyik figyelembe veszi.

A kísérletek leírása

Cserélhető, kúpos fenékkel ellátott tartályokkal (1. ábra) kísérleteztünk. A *2* jelű hengeres és *3* jelű kúpos részek sárgarézből készültek. A hengeres rész átmérője 68,6 mm, magassága 450 mm. A hengeres tartály hosszát különböző hosszúságú, cserélhető üvegcsövek segítségével változtattuk. A cserélhető kúpos fenekek (12 darab) jellemző méreteit az 1. táblázat tartalmazza.



1. ábra. Kísérleti tartály

1 üvegcső, 2 hengeres rész, 3 hengeres anya, 4 cserélhető kúpos fenék 5 lapos fenék

1. táblázat

A kúpos fenék jellemzői

Szám	Hajlásszög, (fok)	A kifolyónyílások átmérője, D (mm)		
1.	0	1,500	2,615	5,045
2.	5	—	2,685	5,045
3.	10	1,520	2,630	5,045
4.	20	—	2,610	5,048
5.	30	—	2,620	—
6.	40	1,610	2,620	5,050
7.	45	1,575	2,620	—
8.	50	—	—	5,044
9.	60	—	2,600	5,055
10.	70	1,540	2,630	5,085
11.	80	1,705	2,635	5,040
12.	85	1,556	2,705	5,035

A kúpos fenékben levő nyílásokat esztergapadon forgácsoltuk ki, azután a nyílás közelében, a belső felületeket különleges maróval políroztuk. Csak ilyen pontos megmunkálás esetében kapunk élesszélű, köralakú kifolyónyílásokat. A kifolyónyílás átmérőjét mikroszkóp alatt 0,005 mm pontossággal mértük.

Tengeri homokkal kísérleteztünk. A homokot szabványos (DIN 1171) szitákkal osztályoztuk, nyolc frakciót kaptunk. A frakciók jellemzőit a a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

A homokfrakciók jellemzői

Szám	Szitafrakció, mm	A szemcsék közepes mérete, (d) mm	Halmazsűrűség (litersúly), g/cm^3
1.	—0,80 ... + 0,63	0,710	1,357
2.	—0,63 ... + 0,5	0,561	1,340
3.	—0,5 ... + 0,4	0,447	1,323
4.	—0,4 ... + 0,315	0,355	1,315
5.	—0,315 ... + 0,25	0,281	1,315
6.	—0,25 ... + 0,2	0,224	1,315
7.	—0,2 ... + 0,16	0,179	1,315
8.	—0,16 ... + 0,125	0,141	1,300

A frakciókat különböző eljárásokkal tisztítottuk. Kísérleteinkhez csak tisztított (szérelt) frakciókat alkalmaztunk ; tárolásuk szobahőmérsékleten történt.

A homok valódi fajsúlya 2,62 g/cm³ volt. Az egyes frakciók halmazsűrűségét (litersúlyát) a kísérletekkel egyidejűen határoztuk meg. Kiengedtünk a tartályból 500 cm³ homokot és mértük a kifolyt homok súlyát. Az eredményeket a 3. táblázat adja meg.

3. táblázat

A τ idő alatt kifolyó homok súlya (gramm)

A frakció száma	7	6	5	5
A fenék száma	12	11	2	12
D (mm)	1,556	1,706	2,685	2,705
H_0 (cm)	80	76	76	105
τ (min)	5	5	3	2
A mérés száma				
1.	69,540	69,050	89,900	123,750
2.	68,950	68,670	89,850	121,700
3.	68,590	68,430	88,790	120,620
4.	68,550	68,500	88,590	120,130
5.	66,900	68,610	88,520	119,570
6.	68,400	68,770	88,330	119,500
7.	68,450	69,000	88,500	120,050
8.	68,310	68,920	88,320	120,700
9.	68,020	69,000	88,130	120,350
10.	67,920	69,090	88,230	120,290
11.	68,420	69,050	88,290	120,290
12.	68,630	68,680	88,420	119,920
13.	68,600	68,870	88,200	119,620
14.	68,540	68,710	88,310	119,820
15.	68,480	—	88,420	119,980
16.	68,330	—	—	120,000
17.	68,540	—	—	120,000
18.	68,510	—	—	119,710
19.	68,530	—	—	120,000
20.	68,530	—	—	119,500

A belső súrlódási szöget talajvizsgáló műszerek segítségével határoztuk meg. A kapott értékek : az 1. frakcióra 32°10′, a 8. frakcióra 32°. A mintáknál nem mutatkozott érdemleges kohézió.

Méréseink szerint — kezdetben — a homok visszatöltése után (a második ürítésnél) nagyobb a kifolyási sebesség, mint az első ürítésnél. A visszatöltés ismétlésével a sebesség-növekedés csökken. Négy vagy öt visszatöltés után, az áramlási sebesség további növekedése már elhanyagolható. Azt is megállapítottuk, hogy a kísérletek közötti időtartam, továbbá a tartály töltési módja nem befolyásolja a sebességet.

Munkánkat a szintmagasság és a kifolyási sebesség közötti összefüggés vizsgálatával kezdtük. A mérőtartályra a tartállyal azonos belső átmérőjű üvegcsövet szereltünk. Mértük a τ idő alatt kifolyó homok súlyát. A H_0 magasságig töltött tartályt teljesen kiürítettük. Közel valamennyi kúpos fenékkel és majdnem mindegyik frakcióval végeztünk méréseket.

Méréseink szerint a stacionárius állapot elérése (kb. 10 perc) után az időegység alatt kiáramló homok mennyisége állandó. Az anyag szintmagassága a kifolyási sebességet nem befolyásolja. Így további méréseinknél a szintmagasságot (homokmennyiséget) továbbá a betöltés módját nem vettük figyelembe.

Mérés előtt a készülék belső felületét megtisztítottuk, majd a vizsgált (ellenőrzött) homokfrakcióból meghatározott mennyiséget öntöttünk bele. Mértük meghatározott idő alatt a kifolyó homok súlyát. A mérési idő 5, 3 és 1 perc volt, az alkalmazott nyílás átmérőjének megfelelően.

A tartályból kifolyt homok súlyát 0,01.p pontossággal mértük. A tartály ürítése közben a kifolyási sebesség mérését 6—15 alkalommal megismételtük. Összesen 1500 mérést végeztünk. Néhány mérést ötletszerűen megismételtünk, azonos feltételek mellett, azonos eredményt kaptunk.

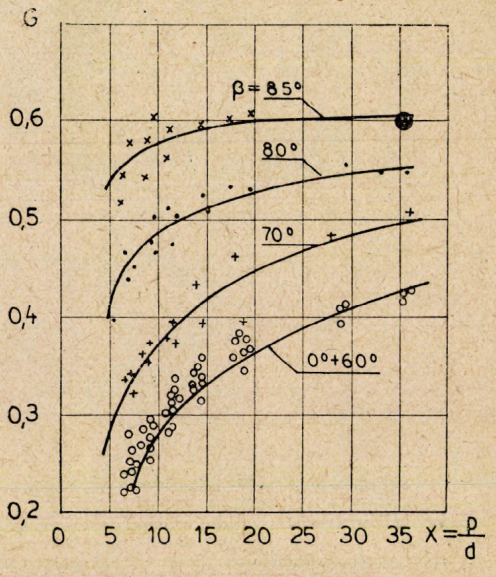
Az eredmények értékelése

Egy mérési sorozaton belül az első és az utolsó mérést nem vettük figyelembe, a legnagyobb értéket fogadtuk el. Minden mérési sorozatban (ürítésnél) az első eredmény eltért a többitől, valószínűleg az áramlás még nem állandósult. Az utolsó mérési eredmény — közvetlenül kifolyás befejezése előtt — mindig különbözött a többitől. A kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy minden járulékos befolyás (hirtelen lökés, a frakció vagy a kifolyónyílás elszennyeződése stb.) csökkenti a kifolyás sebességét.

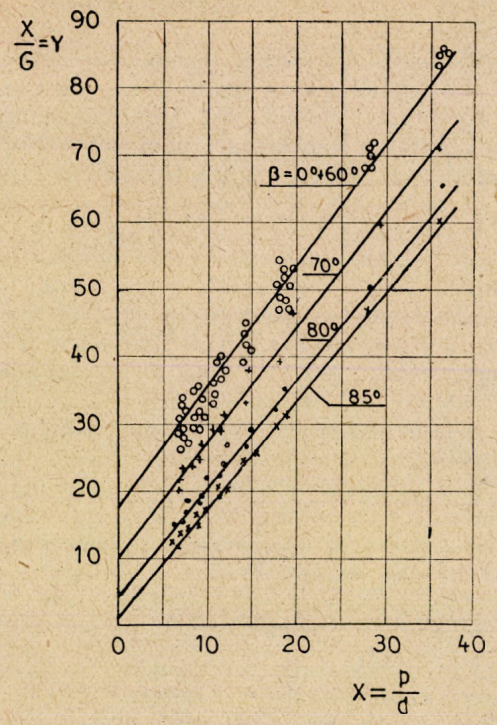
Adott sorozatban a legnagyobb értéket megközelítő értékek voltak túlsúlyban, az eltérés igen kicsi, néhány ezrelék.

Kis D/d aránynál $D/d \geqq 6$ a kifolyási sebesség az áramlás szabálytalansága és gyakori eltömődés következtében nem volt mérhető.

Méréseink szerint a homok kifolyási sebessége a kúpos fenék hajlásszögeinek növekedésével nő, de a növekedés csak akkor mérhető, ha $\beta > 60°$.



2. ábra. A $G = f\,(D/d,\ \beta)$ függvény



3. ábra. Az $Y = X/G = f(X, \beta)$ függvény

A mérési eredményeket a következő két, dimenziónélküli kifejezés segítségével adjuk meg :

$$G = \frac{W}{\varrho \frac{\pi D^2}{4} \sqrt{2gD}}$$

és

$$X = \frac{D}{d}$$

A két dimenziónélküli szám közötti összefüggést — különböző fenék-hajlásszögeknél — a 2. ábrán szemléltetjük.

A kapott görbék — a vonatkozó munkák állításával ellentétben

$$y = ax^b \quad \text{vagy} \quad y = a\,e^{bx}$$

alakú függvényekkel nem közelíthetők.

Ha az

$$Y = \frac{X}{G} = f(X)$$

függvénygörbét megszerkesztjük, egyeneseket kapunk (3. ábra).

Tehát $$Y = AX + B \qquad (17)$$

illetve

$$G = \frac{X}{AX + B} \qquad (17a)$$

vagy

$$\frac{1}{G} = A + \frac{B}{X} \qquad (17b)$$

Az A és B értékeit a 4. táblázatban közöljük.

A táblázat adatai alapján az A és B értékei : ha $\beta = 0 - 60°$ $A = 1{,}81$ és $B = 17{,}4$

4. táblázat

A (17) és a (17a) egyenletekben szereplő A és B értékei ($\beta = 0 \ldots 60$)

	A	B
0	1,84	16,7
5	1,86	17,0
10	1,83	16,2
20	1,81	17,8
30	1,83	16,8
40	1,91	16,9
45	1,77	19,3
50	2,03	14,3
60	2,05	11,7
70	1,74	9,77
80	1,69	4,02
85	1,61	1,23

A és B értéke $\beta \geqq 60°$-nál a β függvénye.

$$A = 0{,}9 \sin\left(\frac{90 - \beta}{2}\right) + 1{,}58 \qquad (18)$$

$$B = 78{,}45 \sin\left(\frac{90 - \beta}{2}\right) - 2{,}93 \qquad (19)$$

Végül a (17) egyenlet az alábbi alakban írható :

$$Y = \left[0{,}9 \sin\left(\frac{90 - \beta}{2}\right) + 1{,}58\right] X + 78{,}45 \sin\left(\frac{90 - \beta}{2}\right) - 2{,}93 \qquad (20)$$

A (20) egyenlettel számított és a mért értékek közötti különbség — 143 mérési sorozatból — csak 9 esetben haladja meg a 10%-ot.

Behelyettesítve Y kifejezését $\left(Y = \frac{X}{G}\right)$ a

$$\frac{\varrho \frac{\pi D^2}{4} \sqrt{2gD}}{W} = \left(78{,}45 \sin \frac{90 - \beta}{2} - 2{,}93\right)\left(\frac{d}{D} + 0{,}0115\right) + 1{,}61 \qquad (21)$$

egyenletet kapjuk.

A képlettel szemcsés anyagok kúpos fenekű tartályokból történő kiömlésének tömegsebessége $\pm 10\%$-os hibával számítható. $\beta = 0 \ldots 60°$ fenék hajlásszögnél a $\beta = 0 - 60°$ hajlásszög tartományra érvényes A és B értéket kell behelyettesíteni.

Egyszerűbb, ha az A és B állandókat a 4. táblázatból vesszük és a (17a) egyenlettel számolunk.

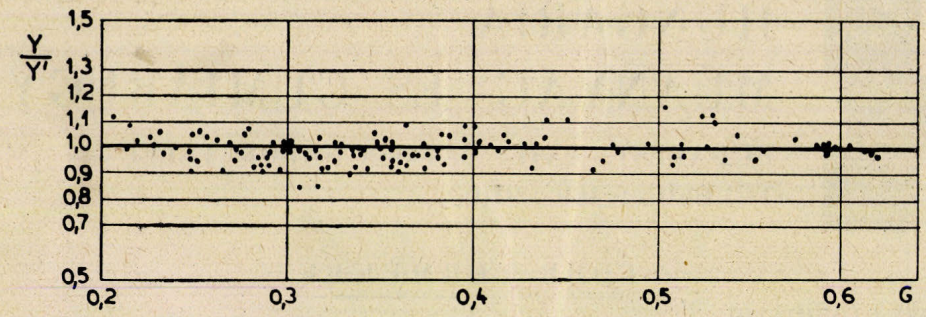
Nagy β és X értékeknél

$$\frac{1}{G} \cong A = 0{,}55 \ldots 0{,}62,$$

tehát a G gyakorlatilag állandó.

A JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

- a állandó
- A dimenziónélküli szám, a β szög függvénye
- B dimenziónélküli szám, a β szög függvénye
- d a szemcsék közepes mérete (a méret-meghatározás szitaanalízissel történt), cm
- D a köralakú nyílás átmérője, cm



4. ábra. A mért és a (20) egyenletből számított értékek összehasonlítása. (Y mért, Y' számított érték).

D_e a kifolyónyílás egyenértékű átmérője = $= 4\ F/K$, cm
F a kifolyónyílás keresztmetszete, cm²
g a nehézségi gyorsulás (= 981) cm/s²
H a szemcsehalmaz felszínének magassága a kifolyónyílás felett (rétegmagasság a tartályban), cm
H_0 a kezdeti szintmagasság, cm
K a kifolyónyílás kerülete, cm
W a tömegsebesség, g/s
β a kúpos fenék hajlásszöge, fok
ϱ a halmazsűrűség (litersúly), g/cm³
ϱ_s a valóságos sűrűség, g/cm³
λ a szemcsék alaktényezője
μ a súrlódási tényező ($\mu = \operatorname{tg} \Theta$)
Θ a súrlódási szög, fok
τ a mérés időtartama, s
φ a kifolyási tényező

Dimenzionélküli tényezők:

$$G = \frac{W}{\frac{\pi D^2}{4}\sqrt{2gD}}$$

$$X = D/d$$

$$Y = X/G$$

IRODALOM

[1] *Hagen, E.:* Berliner Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften. 35 (1852).
[2] *Ketchum, M. S.:* Walls, Bins and Grain Elevators. New York, 1911.
[3] *Hinchley:* Encyclopaedia Britannica, 1926.
[4] *Deming—Mehring:* Ind. Eng. Chem. *21*, 661 (1929)
[5] *Takahashi, K.:* Bull. Inst. Phys. Chem. Research. Tokio, *12*, 984 (1933).
[6] *Takahashi, K.:* Sci. Pap. Inst. Phys. Chem Research. *26*, 11 (1934).
[7] *Kelley, A. E.:* Petr. Eng. *16*, 136 (1945).
[8] *Newton—Dunham—Simpson:* Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. *41*, 215 (1945).
[9] *Rausch, J. M.:* Ph. D. thesis, Princeton University, 1948.
[10] *Shirai, T.:* Chem. Eng. (Tokio), *16*, 86 (1952).
[11] *Gregory, S. A.:* J. Appl. Chem. London, *2*, 1 (1952).
[12] *Zjenkov, R. L.:* Mehanika naszpnyuh. gruzov. Moszkva, 1952.
[13] *Oyama—Nagano:* Repts. Sci. Research Ints. Tokio, *29*, 349 (1953).
[14] *Kuwai, G.:* Chem. Eng. (Tokio), *17*, 453 (1953).
[15] *Herrmann, A.:* Freiberger Forschungshefte, *18*, 75 (1953).
[16] *Franklin—Johanson:* Chem. Engng. Sci *4*, 119 (1955).
[17] *Tanaka, T.:* Chem. Eng. (Tokio), *20*, 144 (1936).
[18] *Peck, W. C.:* Chem. &. Industry, *51*, 1674 (1958).
[19] *Brown—Richards:* Fluid Handling, *105*, 289 (1958).
[20] *Hampel, H. R.:* Die Bergbauwissenschaften, *5*, 313 (1958).
[21] *Leva, M.:* Fluidization. New York, 1959.
[22] *Fowler—Glastonbury:* Chem. Engng. Sci. *10*, 150 (1959).
[23] *Fowler—Galstonbury:* Chem. Engng. Sci. *10*, 157 (1959).
[24] *Kienieman, F. E.:* Izveszty, Akad. Nauk. SzSz SzR Otgyel. Tekn. Nauk. *2*, 70 (1960).
[25] *Brown—Richards:* Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. *38*, 243 (1960).
[26] *Grigorjan—Alijev—Kulijev:* Azerb. nyefty. hozj. 6, 35 (1960).
[27] *Lukjanov—Guszev—Nyikitina:* Tehn. Topliv. i Maszel. *5*, 45 (1960).

HUNGÁRIA MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

EGYT

TÁPSZEREK

NOVOMALT

ZAMAKO KÉK

ZAMAKO SÁRGA

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR, BUDAPEST X.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

KŐBÁNYAI GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)

BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 279-030. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 478-966

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfürdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

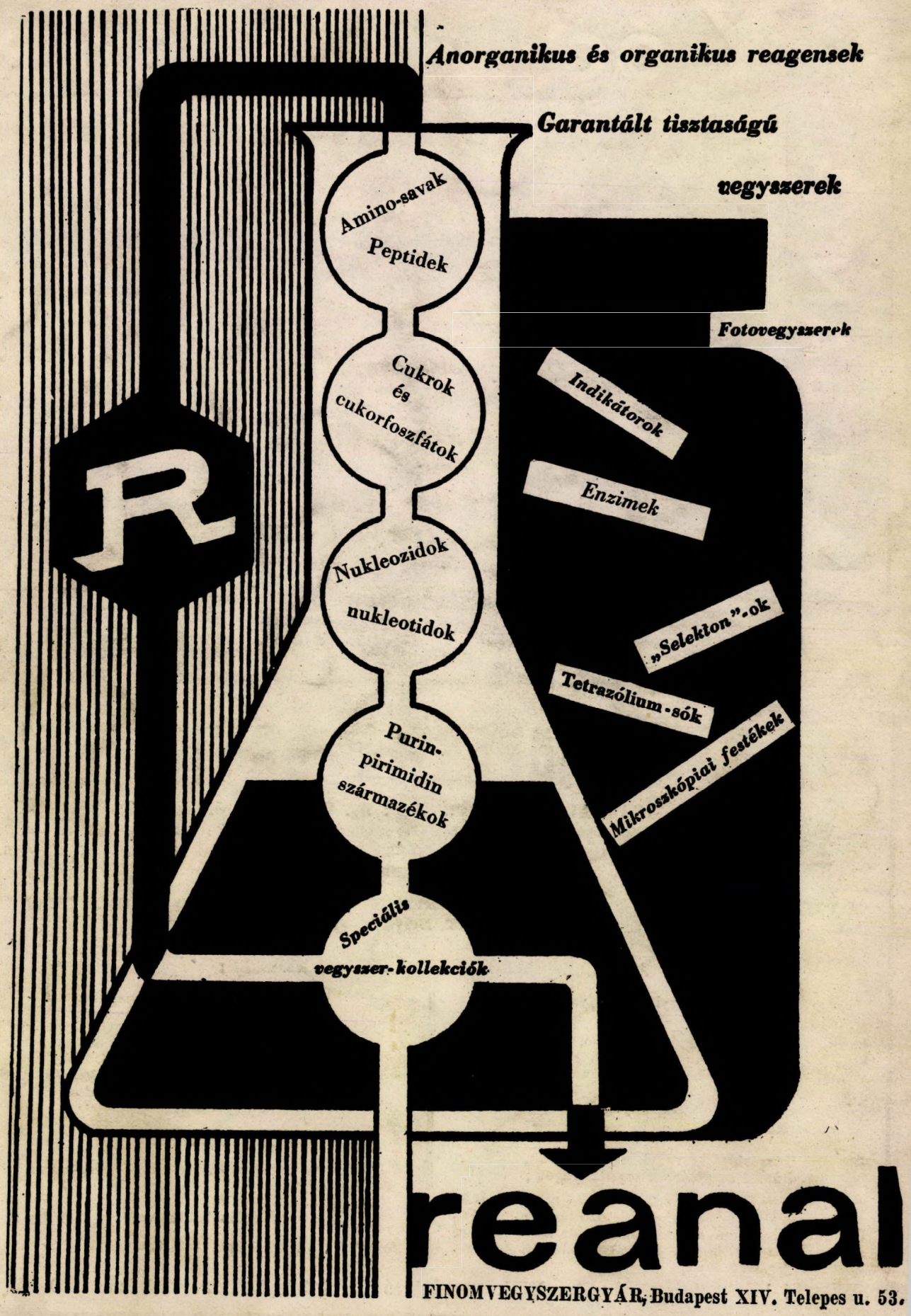
Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmén

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk .·. Telefon: 200—384

Példányonkénti eladási ár: 7,— Ft

B



E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A KOMÁROMI KŐOLAJIPARI VÁLLALAT ÚJ FURFUROLOS KENŐOLAJ-FÍNOMÍTÓ ÜZEME

4

XIX. ÉVFOLYAM 4. SZÁM. 173—228 OLDAL BUDAPEST, 1964. ÁPRILIS

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA · BARTHA ZOLTÁN · BELICZAY ANDRÁS · HARDY GYULA · HASKÓ LAJOS · HORVÁTH GYULA · INZELT ISTVÁN · KAYSER ALBERT · KENCZLER ÖDÖNNÉ · LIENERTH ALADÁR · 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:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nnádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.4-18363 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 4. SZÁM 1964. ÁPRILIS

MŰSZAKI KÖNYVTÁRA

CÍMKÉPÜNKHÖZ:

Címképünk a Komáromi Kőolajipari Vállalat új furfurolos kenőolaj-finomító üzemét mutatja be. Az üzem a Komáromi Kőolajipari Vállalat almásfüzitői telepén 1959—1962 között épült. Terveit a Vegyiművek Tervező Vállalat készítette a csepeli kísérleti furforolos kenőolaj-finomító üzem adatainak és külföldi szovjet, valamint romániai tanulmányi utak tapasztalatainak felhasználásával. Az üzem célja nafténes és paraffinos motorolaj-párlatok furfurolos finomítása. Az alapanyag fő tömegét a „Barátság" kőolajvezetéken érkező szovjet kőolajból származó paraffinos motorolajpárlatok képezik, de feldolgozására kerül még kisebb mennyiségben nafténes motorolaj-párlat és paraffintalanított gépolaj-párlat is. A paraffinos alapanyag 15 tonnás közúti tankautókban érkezik a vállalat közeli szőnyi telepéről, a többi alapanyag a helyi vákuum-desztillációs üzemben kerül előállításra.

A finomítási művelet Raschig gyűrűkkel töltött, folytonos üzemű ellenáramú extrakciós oszlopban történik. Az üzemvitel optimális körülményeinek beállítására, a megfelelő minőség és hozam biztosítása érdekében a korszerű extrakciós üzemekben szokásos valamennyi technológiai fogás (olaj-oldószer arány változtatása, extrakt reflux, hőfokgrádiens, finomítás hőmérséklet, finomító zóna magasság stb.) alkalmazására van lehetőség. Az oldószeres finomítvány és extrakt oldószer-mentesítése egymással párhuzamosan történik, a furfurol magasabb hőfokon történő bomlékonysága miatt, az oldószer-veszteség alacsony szinten való tartása érdekében több lépcsős egyensúlyi desztillációval, flash és vákuum stripper tornyokban.

Az üzem vitelét nagyszámú mérő és automatikus szabályozó műszer segíti. A műszerek pneumatikus rendszerűek. Valamennyi automatikus szabályozó műszer magyar gyártmány, a Mechanikai Mérőműszerek Gyárának gyártmánya.

A technológiai berendezéseket a Budapesti Kőolajipari Gépgyár és a Dunántúli Kőolajipari Gépgyár készítette és a szerelést is e két vállalat végezte. Valamennyi gép és technológiai berendezés magyar gyártmány. A többféle alapanyag rugalmas feldolgozása érdekében megfelelő számú különböző űrtartalmú tartály, szivattyútelep, lefejtő és töltőállomás, valamint anyagvezeték-hálózat áll az üzem rendelkezésére.

Az üzem termékei közül a paraffinos finomítványok a csepeli és az almásfüzitői üzemekben kerülnek paraffintalanításra. A paraffinmentesített, valamint a nafténes finomítványok ezután savas és derítőföldes utófinomításra kerülnek. Az extraktot fűtőolajba keverik.

Az üzem az 1962. év IV. negyedévi sikeres próbaüzeme után 1963-ban tervszerűen termelt. A beruházáshoz fűzött remények teljes mértékben teljesültek. Az üzem telepítése a minőségi motorolaj-gyártás terén mind minőségben, mind mennyiségben jelentős előrehaladást jelentett.

...OS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES... DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT...

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Dr. Schay Géza—Nagy Lajos György: **Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból** 173

Korlátlanul elegyedő folyadékpárok szilárd felületen kialakuló adszorpciós izotermái közül három típusnál ún. grafikus módszerrel a fajlagos felület nagysága meghatározható. A grafikus módszerrel, például benzol-etilalkohol eleggyel meghatározott fajlagos felületek aktív szén, korom, grafit esetében jó egyezést mutatnak a gőzadszorpcióval, BET módszerrel mért és számított felületértékekkel.
Szilikagél, alumíniumoxid esetében a felületmeghatározásra alkalmas elegypárok egyik komponense (pl. az alkohol) általában kemiszorbeálódik is a felületen, ezért az adszorbenst elő kell kezelni, de az az előkezelés a felület nagyságát is megváltoztathatja.
Oxidadszorbenseknél a benzol-heptán, toluol-heptán, metilacetát-benzol elegyekkel lehet felületet meghatározni. Az adszorpciós izotermák azonban az 1. és 2. típus közötti átmenetet képviselték, ezért a grafikus kiértékelésnél jobb eredményt ad a $\chi/1-x$ (azaz a fajlagos adszorpció (χ) osztva a gyengébben adszorbeálódó komponens egyensúlyi móltörtjével ($1-x$)) extrapolációja $x = 1$-ig.
Az adszorpciós izotermák felvétele pa. anyagokkal, extrahált és szárított adszorbenseken történt. A koncentrációváltozást törésmutatóméréssel (fűthető kettősprizmás Zeiss merülő refraktométer sorozattal) határoztuk meg.

Vajta László—Szára Nándor: **A kőolajfeldolgozóipar fejlődése a 6. Kőolaj Világkogresszus tükrében** 180

A szerzők röviden beszámolnak a kőolajtermelés mennyiségi növekedéséről a két kongresszus közti időtartamban. Utalnak arra a változásra, ami a kőolajtermelés földrajzi megoszlásában bekövetkezett. Részletesebben foglalkoznak a főbb kőolajtermékek minőség-változásával. Ismertetik a kőolajtermékek újabb felhasználási területeit. Jellemzik azt a technológiai fejlődést, ami az utolsó években bekövetkezett. Külön foglalkoznak a legperspektivikusabb új technológiával, a hidrokrakkolással. Végül ismertetik azokat a benyomásokat, amelyeket néhány új finomító megtekintésénél szereztek. Ezek során kitérnek azokra az intézkedésekre, amelyeket a légkör és talajvíz tisztaságának megóvása érdekében a nyugat-európai finomítóknál tesznek.

Imre Lajos—Nagy József: **A Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszékének új izotóp laboratóriuma** 185
II. A létesítmény műszaki berendezése

A laboratórium műszaki tervezésében érvényesült az a követelmény, hogy a kutató munka mellett a nagyobb létszámú egyetemi hallgatóság izotóptechnikai kiképzésére is meg legyen a mód. Ennek megfelelően a szokásos típusú laboratóriumi munkahelyekről is gondoskodás történt, a helyiségek olyan elrendezésében, hogy a „forró" fülkéből ne juthasson radioaktív szennyeződés a mérőhelyiségekbe, vagy a „nyomjelzős" laboratóriumi munkahelyekre, sem a személyi forgalom, sem pedig a víz- és levegőáramlás révén. Az önműködő aktivitásmérő műszerek feljegyzésein túl dozimetrikus kutatás tárgyát is képezi a laboratórium légtisztító berendezéseinek működésmechanizmusa, melyek hazai tervek alapján készültek.

Csorba Lőrinc—Kerti József: **Tüzelőanyag elemek I.** 189

A szokványos hőerőművekben a hő villamos energiává való átalakításának hatásfoka alacsony és az erőmű teljesítményének csökkenésekor ez a hatásfok még jobban csökken. Ezért a kis teljesítményű energiaforrások szokványos kivitelben való megépítése nem gazdaságos. A közlemény ismerteti azokat a főbb fejlődési irányokat, melyek jelenleg világszerte a hő- és kémiai energiát közvetlen villamos munkává való átalakítására alkalmas módszer kidolgozására irányulnak. Ismerteti a termoelektromos generátor, a magnetohidrodinamikus generátor a termionikus konverter, valamint a fényelemek és néhány jelenleg alárendeltebb jelentőségű áramtermelő berendezés illetve módszer alapelvét.

Hódossy Lajos—Péter István—Haidegger Ernő: **Új hazai vegyitermék : a furfurilalkohol** 196

Szerzők furfurilalkoholnak furfurol nagynyomású redukciójával történő előállításának technológiáját ismertetik. A furfurol, furfurilalkohol és a túlhidrogénezés révén képződő tetrahidrofurfurilalkohol és metilfurán kémiai jellemzéseinek összesítése után leírják az optimális technológia megállapítását célzó kísérleteket. Előbb a szakaszos autokláv, majd a folyamatos 200 ml űrtartalmú reaktorkísérletek után félüzemi méretű 30 l-es reaktorral ellátott nagynyomású berendezésben kísérleti gyártásra került sor, melynek során az elmúlt években 100 t terméket állítottak elő. A hidrogénezésnél rézkromit katalizátort használtak. A furfurilalkohol régebbi lúgellenálló műgyantaként való felhasználása mellett a közelmúltban a furánvázas gyantáknak jelentős alkalmazási terület nyílt az öntödei kötőanyagok vonalán.

Szőkefalvi Nagy Zoltán: **Martinovics Ignác vegyészeti munkássága** 200

A forradalmár Martinovics Ignác abban az időben, míg Lembergben (Lvov) a kísérleti fizika professzora volt (1784—1792) nagyon sokat foglalkozott kémiával. Fizikai előadásait is kémiai alapon tartotta, s önálló kutatásokat is végzett, amelyekről L. Crell folyóirataiban számolt be. A durranó arany robbanásának vizsgálata közben, minthogy ezt a folyamatot égésnek tekintette, új égéselmélet megalkotásáig jutott el, amely különbözött a flogisztonelmélettől, élesen szembenállott azonban Lavoisier nézeteivel. Több helyes megfigyelést tett arra vonatkozóan, hogyan befolyásolja a hőmérséklet és a nyomás a gázok oldhatóságát. Egy másik kísérletsorozatában a lúgok közös alkotórészét vélte megtalálni. Élénken érdeklődött a szerves kémia iránt is. Amikor 1792-ben lemondott a professzorságról, a császár udvari vegyésszé nevezte ki, ebben az állásában azonban már nem tevékenykedhetett, működése politikai síkra tolódott.

Czuppon Alfréd: **Fényszóródásmérő fotométer makromolekulák vizsgálatára** 204

A cikk oldatban levő makromolekulák vizsgálatára alkalmas fényszóródás mérő fotométert ír le. Röviden megadja egy elméleti fejezetben az alapfogalmakat és a módszer alapjául szolgáló összefüggéseket. Ezután a fotométer felépítését és néhány ellenőrző mérés eredményét ismerteti a szerző az elektronikus és mechanikus rendszerre vonatkozóan.

Végül mérési eredményeket közöl, melyeket azonos anyagokon külföldi készülékekkel, illetve más módszerrel végzett mérések eredményeivel hasonlít össze.
Az összehasonlítás azt mutatja, hogy a fotométer reprodukálhatósági hibája $\pm 5\%$ és a referencia értékektől való eltérés a fényszóródás mérésnél a szokásos hibahatárokat nem haladja meg.

Csordás Zoltán: **A vegyipari szabályozott szakaszok jellege és osztályozása** 211
A vegyipari műveleteket és folyamatokat a módszeres tárgyalás végett folyamatdinamikai szempontból osztályozni kell. Az alaposztályozás öt fő csoportot különböztet meg. Ezek: anyagmozgatás és tárolás, mechanikai műveletek, hőtechnikai folyamatok, anyagátadás és kémiai műveletek. A közlemény csak az anyagmozgatás folyamatdinamikai kérdéseivel foglalkozik, mivel a többi feladat a későbbi közlemények során kerül tárgyalásra. Az egyes folyamatoknál elvi rendszertechnikai kapcsolásokat is közlünk, amelyek a folyamatok legegyszerűbb lehetséges szabályozását tartalmazzák. A folyamatdinamikai és rendszertechnikai feladatok matematikai tárgyalását leegyszerűsíti az operátoros módszer, aminek elvi kérdéseit a közlemény érinti.

B. Nagy Sándor: **"Vegyi műveletek dielektrometrikus nyomonkövetése"** ..... P 217
Vegyi műveletek nyomonkövetésénél a dielektrometriai mérőmódszer alkalmazásának lehetőségét vettük vizsgálat alá lepárlás, bepárlás, extrahálás (perforáció, perkoláció), szorbció stb. területén, laboratóriumi körülmények között. Bemutattuk, hogy a Szabó—B. Nagy-féle „Univerzális Dielektrométer" hogyan szélesíti ki a dielektrometriai módszerek alkalmazását a vegyi műveletek követésénél és miképpen segíti elő az ipari bevezetés megvalósítását. Vegyi műveletnek „Univerzális Dielektrométerrel" és szabályozó műszerrel való összekapcsolása lehetővé tette desztillálásnál az automatikus szedőcserét, extrakciónál az automatikus művelet-megszakítást előre beállított DK értéknél.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Г. Шай и *Л. Д. Надь:* **Возможности определения удельной поверхности адсорбентов на основе адсорбционных изотерм жидкостных смесей** ..... С 173
Три типа адсорбционных изотерм, полученных по твердой поверхности, беспрепятственно смешивающихся друг с другом жидкостями, дают возможность для определения величины удельной поверхности графическим методом. Определение удельных поверхностей графическим методом с применением например смеси бензола с этиловым спиртом в случае активированного угля, сажи, графита показывает хорошее совпадение со значениями поверхностей, измеренными и вычисленными методом адсорбции пара.
В случае силикогеля и окиси алюминия один из компонентов смесей, пригодных для определения поверхности — напр. спирт — подвергается по поверхности также и хемисорбции, поэтому необходимо производить предварительную обработку адсорбента; однако, такая обработка может вызвать также и изменение величины поверхности.
В случае оксидных адсорбентов определение поверхности можно осуществить с помощью смесей бензола с гептаном, толуола с гептаном, метилацетата с бензолом. Адсорбционные изотермы, однако, представляют переход между типами 1. и 2., поэтому лучший результат получается с применением — вместо графической оценки — экстраполяции значения $\frac{X-I}{X}$ до предела $x - 1$, где X — величина удельной адсорбции, и $1 - x$/-равновесное молярное частное менее интенсивно адсорбирующегося компонента.
Снятие адсорбционных изотерм было выполнено химически чистыми веществами по экстрагированным и высушенным адсорбентам. Изменение концентрации было определено путем измерения показателя переломления (с помощью рефрактометра погружения Цейс, снабженного с серией нагреваемых двойных призм).

Л. Вайта и *Н. Сава:* **Развитие нефтеперерабатывающей промышленности в отражении VI мирового нефтяного конгресса ...** С 180
Авторы вкратце приводят данные о количественном росте добычи нефти за период между двумя международными конгрессами. Они указывают на изменения, происшедшие в географическом распределении нефтедобычи, останавливаются более подробно на изменении качества основных нефтепродуктов, перечисляют новые области использования нефтепродуктов и характеризуют то технологическое развитие, которое произошло за последние годы. Авторы отдельно занимаются самой перспективной новой технологией гидрокрекингом. Наконец они делятся впечатлениями, приобретенными при посещении некоторых новых перерабатывающих заводов. При этом они останавливаются на тех мероприятиях, которые принимаются на западно-европейских перерабатывающих заводах в интересах сохранения чистоты атмосферы и грунтовых вод.

Новая изотопная лаборатория кафедры физической химии в Университете наук им. Л. Кошут. П. Технические устройства учреждения ..... С 185
При разработке технических проектов лаборатории учитывалось требование, чтобы помимо исследовательской работы можно было производить и обучение значительного числа студентов университета по технике радиохимии. В соответствии с этим были обеспечены и лабораторные рабочие места обычного типа, при таком расположении помещений, чтобы из „горячей" кабины радиоактивные загрязнения не могли попасть в измерительные помещения, или в лабораторные рабочие места для работы с „трассировкой", ни путем передвижения людей, ни посредством течения воды и воздуха. Кроме записей автоматических приборов для измерения активности производится также и дозиметрическое исследование механизма действия устройств для очистки воздуха лаборатории, изготовленных на основе отечественных проектов.

Л. Чорба—Й. Керти: **Топливные элементы I.** С 189
Обыкновенные теплоэлектроцентрали работают при низком коэффициенте полезного действия превращения тепла в электроэнергию, и при сокращении производительности теплоэлектроцентрали этот к. п. д. еще снижается. Поэтому постройка источников энергии небольшой мощности в обычном исполнении является не экономичной. В публикации обсуждены важнейшие тенденции развития, направленные ныне во всем мире на разработку метода, подходящего к превращению тепло-

вой химической энергии непосредственно в электрическое действие. Описаны основные принципы действия термоэлектрического генератора, магнетогидродинамического генератора, термоионизационного конвертера, а также и фотоэлементов, и некоторых электрически генераторов, и токопроизводящих методов, имеющих ныне меньшее значение.

Л Ходоши—И. Петер—F. Хайдеггер: **Фурфуриловый спирт — новый отечественный химический продукт** ..... **С** 196
Авторы излагают технологию производства фурфурилового спирта из фурфурола, гидрированием фурфурола под высоким давлением. Дают химические характеристики фурфурола, фурфурилового спирта, и полученного перегидрированием тетрагидрофурфурилового спирта и метилфурана, и перечисляют эксперименты, связанные с изысканием оптимальных технологических условий. Проведены периодические процессы в автоклаве, непрерывные процессы : в 200 мл — вом реакторе, затем в 30 л-вом реакторе пилотной установки. В последней установке получено 180 тонн пролукта. При гидрировании применялся катализатор хромит-меди. Раньше из фурфурилового спирта уже готовили щелочноустойчивые искусовенные смолы, теперь кроме этого материал применяется в области литейного производства в качестве вяжущего вещества.

З. Секефальви—Надь: **Деятельность И. Мартиновича в области химии** ..... **С** 200
Революционер И. Мартинович в то время, когда он в Лвове работал профессором экспериментальной физики (с 1784 по 1792 г.), довольно много занимался химией. Даже и физические лекции преподавал он на основе химии. Им были произведены и самостоятельные исследования, о которых он писал в журналах Л. Крелла. При испытании взрыва фульмината золота — поскольку он считал этот процесс горением — он создал новую теорию горения, отклонившись от теории флогистона, но которая была резко противоположна зрению Лавуазье. Им было сделано много правильных наблюдений относительно влияния температуры и давления на растворимость газов. В связи с другой серией опытов он думал, что нашел общую составную часть щелочей. Он интенсивно интересовался и органической химией. Когда он в 1792 г. отказался от должности профессора, кайзером был назначен на должность надворного химика, но в этой должности он не мог уже действовать, так как его деятельность переместилась в сторону политики.

А. Цуппон: **Фотометр для измерения светорассеяния в области изучения макромолекул** . **С** 204
Статья описывает фотометр для измерения светорассеяния применяемый в области изучения макромолекул, находящихся в растворе. Автор даёт основы и взаимосвязи метода светорассеяния, далее излагает конструкцию фотометра и несколько результатов контролных измерений касающихся электрической и механической систем. Наконец автор помещает результаты измерений, которые сравнивает с результатами измерений, проводимых индентичными веществами с помощью-иностранных фотометров другим методом.
Сравнение показывает, что погрешность воспроизведения фотометра $\pm 5\%$ и различие от стандартных величин не превышает обычной погрешности измерения светорассеяния.

З. Чордаш: **Характер регулированных участков в химической промышленности и их классификация** ..... **С** 211
Операции и процессы в химической промышленности должны быть подвергнуты классификации с точки зрения динамики процессов — с целью их систематического обсуждения. По основной классификации различаются пять главных групп, а именно : транспортировка и хранение материалов, механические операции, теплотехнические процессы, передача материалов и химикопромышленные реакторы. В настоящей работе автор занимается только вопросами динамики процессов по транспортировке материалов, так как остальные задачи будут обсуждаться в последующих публикациях. При отдельных процессах сообщаются также и принципиальные схемы по технике систем, включающие в себя простейшую возможную регулировку процессов. Математическое обсуждение задач по динамике процессов и технике систем упрощается операторным методом, принципиальных вопросов которого касаются в настоящей публикации.

Д-р Шандор Б. Надь: **Диэлектрометрическое наблюдение за химическими процессами** ..... **С** 217
При наблюдении за химическими процессами, испытаны были возможности применения диэлектрометрического измерительного метода в областях дистилляции, выпаривания, экстрагирования (перфорации, перколяции), сорбции итд. в лабораторных условиях. Было продемонстрировано каким образом „Универсальный диэлектрометр" типа *Сабо—Б. Надь* расширяет область применения диэлектрометрических методов при наблюдении за химическими процессами и каким образом способствует осуществлению внедрения его в промышленность. Совместное применение в химическом процессе „Универсального диэлектрометра" и регулировочного прибора дало возможность автоматической замены баллона для продукта перегонки при дистилляции ; при экстрагировании — автоматического перерыва операции у заранее установленной величины ДК (Диэлектрической Константы).

SUMMARY

G. Schay—L. G. Nagy: **Facilities in determining specific surfaces of adsorbents from adsorption isotherms of liquid mixtures** 173
The specific surface values can be determined with the aid of the so called graphic method in the case of three adsorption isotherm types developing on solid surfaces out of those of two liquids miscible in all proportions. Specific surfaces determined e. g. with a mixture of benzene-ethylalcohol by the graphic method, agree well with the surface values calculated from data of vapour adsorption measurements with the BET method in the case of activated carbon, carbonblack and graphite.
With silicagel and alumina one constituent of the liquid pair suitable to surface determination, e. g. the alcohol undergoes also a chemisorption on the surface, hence the adsorbent is to be pretreated, this procedure, however, can alter also the size of the surface.
The surface of oxide absorbents can be determined with benzene-heptane, toluene-heptane, methylacetate-benzene mixtures. The adsorption isotherms, however, occupy an intermediate position between types 1 and 2, so the extrapolation of $x/1-x$, i.e. the specific adsorption (χ) divided by the equilibrium mole fraction of the constituent adsorbing in smaller

degree to $\chi = 1$ yields more favourable results, than the graphic evaluation. The adsorption isotherms were taken down with analytic grade materials on extracted and dried adsorbents. The concentration changes were determined by refraction index measurement with immersion refractometer series system Zeiss of heatable double prisms.

L. Vajta—F. Száva: **Development of the crude oil processing industry as reflected by the 6-th World Petroleum Congress** 180

A short account is given of the increase in oil production between the two congresses. Changes occurring in the geographic repartition of oil production are referred to. Qualitative changes in some important oil products are dealt with in a more detailed way. Recent domains of oil products consuming are also characterized. Special attention is given to the most promising new technology, i.e. the hydrocracking. Finally the impressions obtained by visiting some new refineries are acquainted with. In this connection the meassures taken by West-European refineries with a view of maintaining the purity of both the atmosphere and the underground water are also touched upon.

L. Imre J. Nagy: **Isotop laboratory of the Institute for Physical-Chemistry, Kossuth Lajos University** 185

II. Technikal equipments of the laboratory

The technical design of the laboratory based on the requirement of being able to educate isotop-technically a certain number of students. In compliance with it lab working places of customary type have been provided for. The layout of the rooms has been performed as to hinder any radioactive contamination from the „hot" booth to get to the measuring apartments or to the „tracing" lab neither by personal communication nor by water or air flow. The working mechanism of the air cleaning equipment made on the basis of Hungarian projects is an object of dosimetry research over the recording of automatic activity [illegible]ing instruments.

L. Csorba—J. Kerti: **Fuel cells I.** 189

The efficiency of heat conversion into electric power is low in the customary heat power plants and it lessens further with decreasing output of the plant. Thus construction of power sources of low potential in customary execution in uneconomical. The paper deals with the main trends aiming nowadays the world over at the elaboration of a method suitable to a direct conversion of heat and chemical energy in electric power.

It acquaints with the basic principles of the thermoelectric generator, magnetohydrodynamic generator, thermionic converter, photoelectric cell, further some other power generating equipments and methods having nowadays a rather secondary importance.

L. Hódossy—St. Péter—E. Haidegger: **A new Hungarian chemical product, the furfuryl alcohol** 196

Technology of producing furfuryl alcohol by high pressure reduction of furfural is acquainted with. After summing up the chemical characterization of furfural, furfuryl alcohol, further tetrahydrofurfuryl alcohol and methyl furane both developing by overhydrogenation experiments carried out to establish optimum technology are described. First trials in a batch autoclave, and in a continuous reactor of 200 ml volume were carried out, these being followed by experimental production in a high pressure equipment with a pilot scale reactor of 30 l.-s. In the recent years 180 metric tons have been produced. Hydrogenation has been carried out by a copper chromite catalizator. Besides the previous utilization of furfuryl alcohol as an alkali resistant resin in the recent years a considerable field for furane-structure resins as binding agents in the foundries has presented itself.

Z. Szőkefalvi Nagy: **Ignatius Martinovics' activity in chemistry** 200

I. Martinovics, the revolutionist's activity in chemistry is acquainted with. During his professorship of experimental physics in Lemberg (Lwow) (1784—1792) he was very busy in chemistry. Some of his independently performed researches are: creating a new theory of oxidation whilst investigating the explosion of gold fulminate, several observations concerning the influence of temperature and pressure on solubility of gases, tracing the common component of the bases. He took also a strong interest in organic chemistry. In 1792 was appointed to court-chemist. It was not possible, however, to work in this position because of activity in politics.

A. Czuppon: **Photometer measuring light-scattering for investigating macromolecules.** 204

A photometer measuring light-scattering and suitable for investigation of macromolecules in solution is described. Some fundamental relationships of the light-scattering method are also given. Further, construction of the photometer and some results of control measurements relating to the electronic and mechanical system are reported.

Finally, the author publishes a few of this results on polystyrene — toluene and poly-(dimethylsiloxan) — benzene systems. In addition, certain standard values of the same materials measured by commercial light-scattering apparatuses and other methods, respectively, are presented.

Comparison shows that the error of reproduction of the photometer is $\pm 5\%$ and the deviations from the reference value do not exceed the usual limits of error of this method.

Z. Csordás: **Type and classification of controlled systems in the chemical industry** 211

Operations and processes in the chemical industry have to be ranged in process dynamical respect. The basic classification contrasts five principal groups; material conveyance and storage, mechanical operations, heat-technical processes, material transfer and chemical operations. This paper discusses only process dynamical problems of material conveyance, the other tasks being objective of the subsequent publications. With the single processes system-technical connections are also published containing the simplest possible controls of the processes. Mathematical discussion of process dynamical und system-technical tasks will be simplified by the operator method the principal problems of which are referred to in this paper.

A. B. Nagy: **Dielectrometric checking of chemical processes** ..... P 217

The possibility to use dielectrometry for the continuous checking of chemical processes: distillation, evaporation, extraction (percolation, perforation) sorption etc., has been investigated in laboratory scale. It has been shown how the „Universal Dielectrometer (System Szabó—B. Nagy)" helps to extend the field where dielectrometry is applicable as a continuous check, and how this instrument helps to the commercial realization of it. The coupling of a chemical process with the „Universal Dielectrometer" and a controller makes possible e. g.: Automatic exchange of receivers in a distillation, automatic interruption of an extraction at a pre-set value of dielectric constant.

OMSZ. ÁLLAMOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 4. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Adszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei folyadékelegyek adszorpciós izotermáiból

SCHAY GÉZA*—NAGY LAJOS GYÖRGY*

Kétkomponensű folyadékelegyek szilárd felületen kialakuló adszorpciós viszonyait *Ostwald* és *De Izaguirre* nyomán a következő kifejezéssel írhatjuk le :

$$\chi = H^0(x^0 - x) = n_1'(1 - x) - n_2'x =$$

$$= n_1' - (n_1' + n_2')x \qquad (1)$$

ahol H^0 (mmól/g adszorbens) a kiindulási elegy mennyisége ;

x^0 ill. x az 1. komponenes kiindulási, ill. egyensúlyi moltörtje a folyadékban ;

n_1' és n_2' a két komponens mennyisége a határfelületi rétegben, egynsúly esetén (mmól/g adsz.).

Amennyiben feltehető, hogy tisztán fizikai adszorpció esetében a határfelületi réteg gyakorlatilag egy molekula vastagságúnak tekinthető, fennáll még az

$$n_1'\Theta_1 + n_2'\Theta_2 = F \qquad (2)$$

összfüggés is, ahol : Θ_1, ill. Θ_2 a komponensek felületigénye (m^2/mmól), és F az adszorbens fajlagos felülete (m^2/g adsz.).

Az elegyizotermák főbb típusai

Közismert és nyilvánvaló, hogy (2) érvényessége esetén ennek és (1)-nek a felhasználásával számítható a komponensek mennyisége a határfelületi fázisban (n_1' és n_2'), ha ismerjük az adszorbens fajlagos felületét, az adszorbeálódó molekulák felületigényét, és mérjük az adott mennyiségű kiindulási elegy koncentrációváltozását. Nem elegendő azonban ez a két összefüggés akkor, ha az F fajlagos felület is ismeretlen, ill. ezt kívánjuk a mért izotermából meghatározni.

* Budapesti Műszaki Egyetem.

Az, hogy folyadékelegyek adszorpciós izotermáit alkalmas körülmények között ennek ellenére fel lehet használni fajlagos felület meghatározására, csak az utóbbi években vált ismeretessé [1—4].

Korlátlanul elegyedő folyadékpárok adszorpciós izotermáinak különböző típusait vizsgálva — lényegében öt izotermatípust különböztethetünk meg [2] — megállapíthatjuk, hogy három típusnál a χ—x izoterma egy szakasza gyakorlatilag lineáris.

Az 1. ábra az elegyizotermák említett öt alaptípusát mutatja be. A 2—4. típusnál mutatkozik a χ—x izotermán lineáris szakasz és látható, hogy ennek az egyéni izoterma ($n' - x$) vízszintes szakasza felel meg, vagyis itt az n_1' és n_2', a komponensek mennyisége a határfelületi fázisban állandó.

A fajlagos felület meghatározása „grafikus" módszerrel

Az (1) összefüggés a lineáris szakaszra a következő formában írható fel :

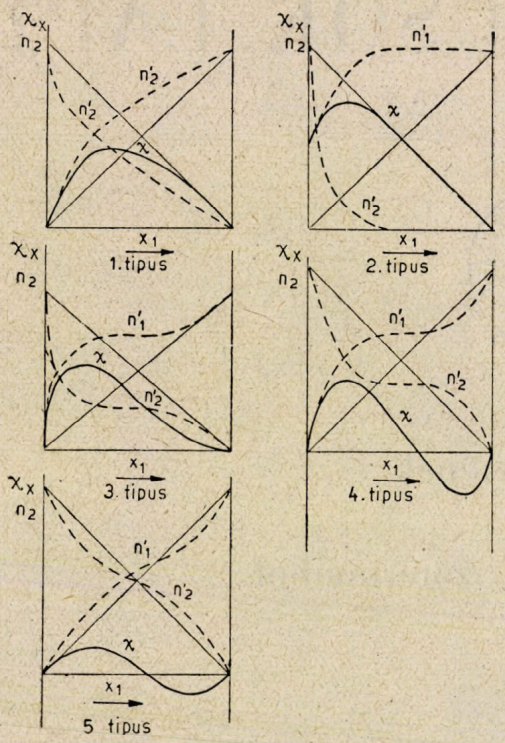
$$n_1' - (n_1' + n_2')\,x = a - bx \qquad (3)$$

$$a = n_1' = \text{konst.}$$

$$b = n_1' + n_2' = \text{konst.}$$

Ezek szerint a lineáris szakasz meghosszabbítása az $x = 0$ és $x = 1$ tengelyig megadja az 1. és 2. komponens mennyiségét a hátárfelületi fázisban (grafikus módszer).

A kísérleti eredmények — ismert fajlagos felületű adszorbenseken felvett izotermák — kiértékelése alapján megállapítottuk, hogy számos rendszernél a lineáris szakasz grafikus extrapolálásával megállapított n_1' és n_2' értékek helyettesítése

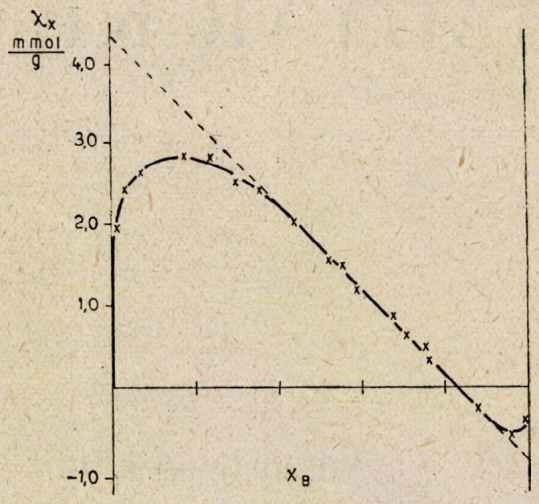


1. ábra. Folyadékelegyek adszorpciós izotermáinak főbb típusai

a (2) egyenletbe a hibahatárokon belül helyes értéket szolgáltat F-re, ez az eljárás tehát alkalmas felületmeghatározásra és ez az eredmény azt is mutatja, hogy a lineáris szakaszon belül az összetétel állandónak tekinthető.

Megjegyezzük azonban, hogy elméletileg az összetétel állandósága a határfelületi fázisban csak közelítésként fogadható el [2].

Az irodalomban közölt és saját mérési adataink alapján különböző adszorbenseken (aktív szén, szilikagél, alumínium-oxid, korom, grafit) felvett izotermákkal határoztunk meg fajlagos felületet [3, 4] és azt tapasztaltuk, hogy több elegypárnál jó az egyezés a BET módszerrel (gőz adszorpció) és a grafikus módszerrel meghatározott értékek között. A kétfajta módszerrel meghatározott felületek $\pm 5\%$-on belül egyeztek, ami adszorpciós



2. ábra. Az etilalkohol-benzol elegy adszorpciós izotermája aktív szénen, 25 C°-on. $n'_B = 4{,}3$ *mmól/g;* $n'_A = 0{,}8$ *mmól/g;* $F_G = 4{,}3 \cdot 180 + 0{,}8 \cdot 120 = 870$ *m²/g.* $\Phi^*_B = 180$ *m²/mmól;* $\Phi^*_A = 120$ *m²/mmól;* $F_{BET} = 840$ *m²/g;* * *a felületértékek irodalmi adatok [10].*

felületmeghatározásnál igen jó egyezésnek tekinthető.

Az 1. táblázatban néhány adszorbens BET módszerrel és grafikus módszerrel meghatározott fajlagos felület értékét mutatjuk be.

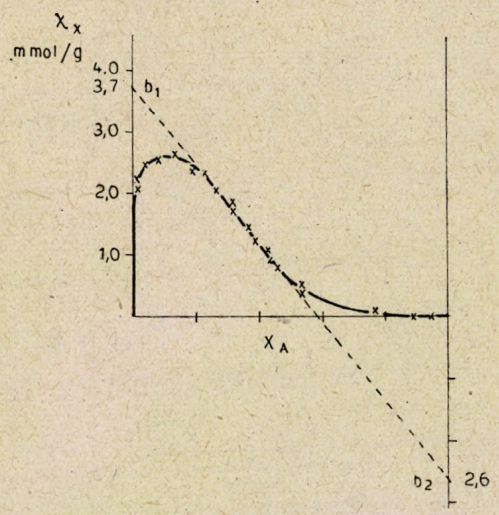
Aktív szén adszobenseknél a legjobb eredményt a metilalkohol-benzol, etilalkohol-benzol, propilalkohol-benzol és az etilalkohol-széntetraklorid elegyekkel kaptuk, ugyanakkor méréstechnikailag is ezek az elegypárok váltak be a legjobban (4. típusúak).

A felsorolt elegypárokon kívül a vizsgáltak közül még a következő elegyek adnak grafikusan kiértékelhető izotermát aktív szén esetében: ecetsav-benzol (4. típus); ecetsav-víz (3. típus); etilalkohol-víz (3. típus); butilalkohol-benzol (3. típus); propionsav-víz (3. típus); piridin-víz (4. típus); metanol -széntetraklorid (4. típus); aceton-benzol (4. típus); propilalkohol-víz (4. típus); kapronsav-széntetraklorid (4. típus) és ciklopentán-hexán (3. típus).

1. táblázat

Néhány abszorleus BET módszerrel (F_{BET}) és grafikus módszerrel (F_g) meghatározott fajlagos felülete

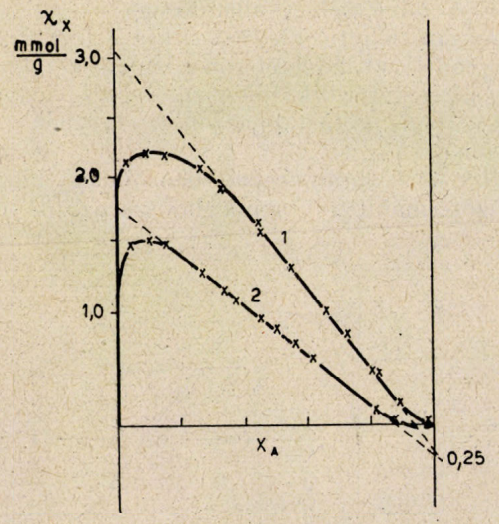
Adszorbens	F_{BET}	F_G	Elegy	Izoterma típusa	Irodalmi hivatkozás
Korom	116	127	ciklopentán-n-hexán	3	[2]
grafit	84	82	n-vajsav ciklohexán	3	[2]
Aktív szén	612	587	etilalkohol-benzol	4	[5]
Aktív szén	590	620	etilalkohol-benzol	4	
Aktív szén	840	870	etilalkohol-benzol	4	
Aktív szén	840	840	ecetsav-benzol	4	
Aktív szén	540	556	benzol-ciklohexán	3	[5]
Korom	81	81	benzol-ciklohexán	(1)—2	[6]
Szilikagél	580	560	metilacetát-benzol	1—2	[7]
Szilikagél	540	522	etilalkohol-benzol	4	
Szilikagél	340	340	toluol-n-heptán	(1)—2	[8]
Szilikagél	540	560	toluol-n-heptán	2	
Alumínium-oxid	184	174	piridin-ciklohexán	3	[9]
Alumínium-oxid	240	236	toluoln-heptán	2	
Alumínium-oxid	212	207	etilalkohol-benzol	4	
Aktív szén	620	601	ecetsav-víz	3	



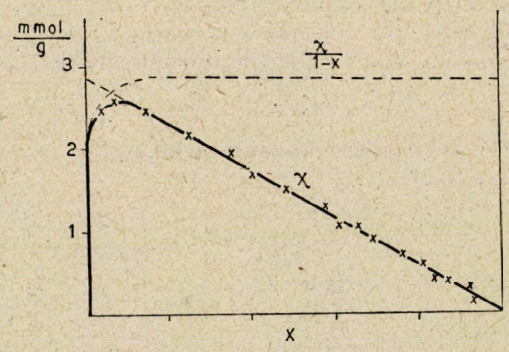
3. ábra. Ecetsav-víz elegy adszorpciós izotermája aktív szénen, 25 C°-on. $n'_E = 3{,}7$ *mmól/g;* $n'_V = 2{,}6$ *mmól/g;* $F_G = 601$ m^2/g, $F_{BET} = 620$ m^2/g, $\Phi^*_E = 120$ m^2/g; $\Phi^*_V = 60$ m^2/g. * = *a felületértékek irodalmi adatok* [11]

A 2. ábrán etilalkohol-benzol izotermáját mutatjuk be aktív szénen (4. típus). A 3. ábra az ecetsav-víz adszorpciós izotermát mutatja be aktív szénen.

A felsorolásból is látható, hogy elsősorban a 4. típusú, előjelváltásos izotermák alkalmazhatók a gyakorlatban. Ezeknél a leghosszabb a lineáris szakasz, itt adódik a legjobb egyezés a BET eredményekkel, az ilyen típusú izotermák közelítik meg a legjobban azt a határesetet, hogy a felületi összetétel változatlan egy adott szakaszon. Oxidadszorbenseknél a felsorolt elegypárok általában nem alkalmazhatók, mert valamelyik komponens kemiszorbeálódik, bár nem egy közülük ugyancsak grafikusan kiértékelhető izotermát ad.



4. ábra. Etilalkohol-benzol adszorpciós izotermák szilikagélen, 25 C°-on. 1. izoterma: előkezeletlen szilikagél $n'_A = 3{,}1$ *mmól/g,* $n'_B = 0{,}25$ *mmól/g,* $F_{BET} = 280$ m^2/g $F_G = 430$ m^2/g. *2. izoterma: alkohollal előkezelt szilikagélnél* $n'_A = 1{,}8$ *mmól/g;* $n'_B = 0{,}25$ *mmól/g,* $F_{BET} = 260$ m^2/g; $F_G = 240$ m^2/g



5. ábra. Metilalkohol-benzol elegy adszorpciós izotermája előkezelt szilikagélen 25 C°-on; a $\chi - x$ *és a* $\frac{\chi}{1-x} - x$ *görbék bemutatása egy 2. típusú izotermánál*

Oxidadszorbensek fajlagos felületének meghatározási lehetőségei

A 4. ábra etilalkohol-benzol izotermákat mutat be szilikagélen. Az 1. izotermát előkezeletlen, a 2. izotermát alkohollal előkezelt (2 hétig alkoholban áztatott) szilikagélen vettük fel, amelyiken már csak fizikai adszorpció van.

Az oxidadszorbensek előkezelése azonban a felület nagyságát jelentősen megváltoztatja, ezért olyan elegypárok jöhetnek elsősorban számításba, amelyeknél nincs kemiszorpció. Ilyen pl. a benzol-heptán (2. típus), toluol-heptán (2. típus), metil-acetát-benzol (2. típus), toluol-i-oktán (2. típus).

A 2. típusú izotermák igen szélsőséges határesetet jelentenek. Ebbe a típusba elvileg csak azok az esetek sorolhatók, amelyeknél egy jelentős koncentráció-tartományban csak az egyik komponens képezi a határfelületi fázist. Ez szigorúan soha nem valósulhat meg, a gyakorlatban is csak abban az esetben, amikor az egyik komponens kemiszorbeálódik (metilalkohol-benzol-szilikagél, 5. ábra). Gyakori viszont az az eset, hogy az egyik komponens már kis egyensúlyi koncentrációknál (0,2—0,4 móltört) erősen feldúsul a felületen (x' elérheti a 0,85—0,95 értéket). Ebben az esetben a lineárisnak látszó izotermaszakasz grafikus kiértékelése a valóságosnál kisebb felületértéket ad.

Jobb eredményeket kapunk ilyenkor, ha a $\chi - x$ izoterma helyett a $\frac{\chi}{1-x} - x$ izotermát értékeljük ki, azaz a $\frac{\chi}{1-x}$ görbét extrapoláljuk az $x = 1$ tengelyig és az így kapott értéket tekintjük az erősebben adszorbeálódó komponensből a teljes borítottsághoz szükséges mennyiségnek (n'_∞)

A $\frac{\chi}{1-x}$ összefüggés extrapolálása az $x = 1$ tengelyig az ún. 1—2. típusú átmeneti izotermák esetén egyértelműen az erősebben adszorbeálódó komponens azon mennyiségét adja meg, amely a tiszta komponensből adszorbeálódik (n'_∞), mert

$$\lim_{x \to 1} \frac{\chi}{1-x} = \lim_{x \to 1} n'_1 - n'_2 \frac{x}{1-x} = n'_{1\infty}$$

abban az esetben, ha n'_2 magasabb rendben tart 0-hoz, mint az $\frac{x}{1-x}$, az 1—2. átmeneti izoterma

típusnál pedig éppen arról van szó, hogy a 2. komponens az 1-nek már viszonylag kis koncentrációjánál nagymértékben kiszorul a felületről.

2. táblázat

Metilacetát-benzol-szilikagél*

x	x'	χ	$\frac{\chi}{1-x}$
0,1	0,548	1,56	1,73
0,2	0,662	1,68	2,11
0,3	0,762	1,66	2,37
0,4	0,835	1,58	2,64
0,5	0,886	1,42	2,85
0,6	0,920	1,18	2,95
0,7	0,945	0,908	3,02
0,8	0,962	0,614	3,07
0,9	0,982	0,309	3,09
0,95	0,997	0,158	3,16

(gőzadszorpcióval $n'_{\infty MAC} = 3{,}2$)

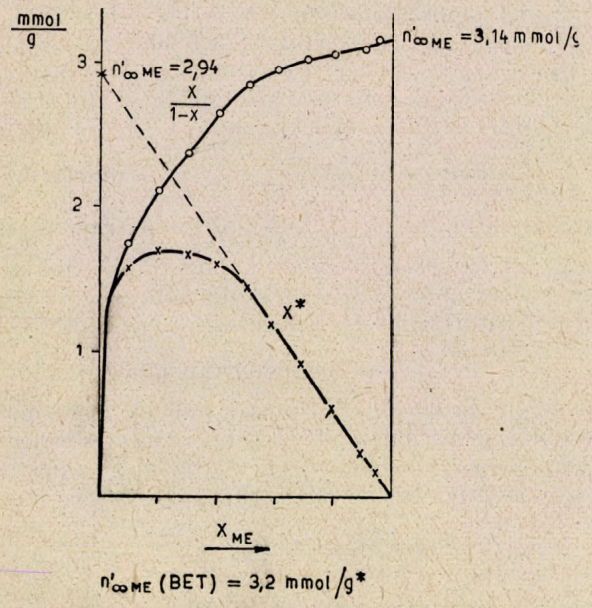
χ—x-ből $n'_{\infty MAC} = 2{,}94$

$\frac{\chi}{1-x}$ — x-ből $n'_{\infty MAC} = 3{,}14$

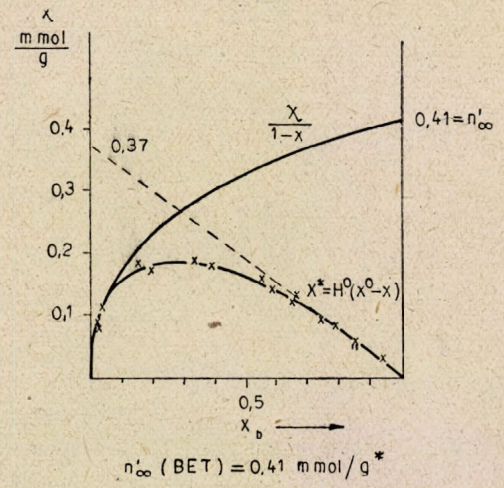
* Az x' és a gőzadszorpciós érték irodalmi adat [6].

A 6., 7. ábrán és a 2. táblázatban a metilacetát-benzol-szilikagél és a benzol-ciklohexán-korom rendszer ilyen kiértékelését mutatjuk be.

A felületmeghatározás céljából felvett izotermáknál az egyszerűbb számolás miatt célszerű a $\chi_s = G^0(s^0 - s)$ értéket ábrázolni a súlytört függvényében. (G^0 az elegy súlya 1 g adszorbensre vonatkoztatva, s_0, ill. s a kiindulási és egyensúlyi súlytört). A lineáris szakasz meghosszabbítása ebben az esetben is az adott komponens határfelületi mennyiségét adja meg (g/g aszorbens). Az (1) és (2) összefüggés ugyanis ugyanolyan joggal vonatkoztatható a tömegekre is.



*6. ábra. Metilacetát-benzol elegy adszorpciós izotermája szilikagélen, 25 C°-on. * A χ és $n'_{\infty BET}$ irodalmi adat* [10]



*7. ábra. Benzol-ciklohexán elegy adszorpciós izotermája kormon, 26 C°-on. * A χ és $n'_{\infty BET}$ irodalmi adat* [10]

Méréstechnika és analízis

A fajlagos adszorpció meghatározása elvben egyszerű, könnyen elvégezhető feladat. Ismert koncentrációjú és mennyiségű, kétkomponensű folyadékelegyet száraz adszorbenssel rázunk össze állandó hőmérsékleten 8—12 órán át, majd meghatározzuk a folyadékfázis tisztájának egyensúlyi összetételét.

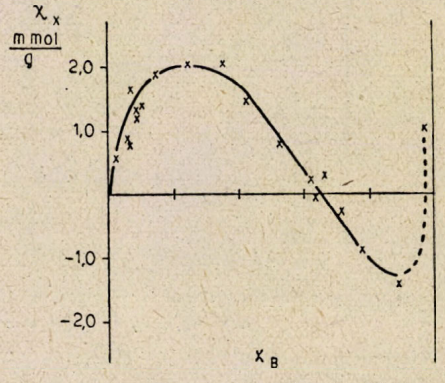
Több kísérletsorozat eredménye azt mutatta, hogy a fajlagos adszorpció nagyságát az adszorbens mennyisége látszólag befolyásolja. Ennek oka — ellentétben több irodalmi megállapítással az, hogy az izoterma reprodukálhatóságának feltételei nem teljesülnek.

E feltételek :

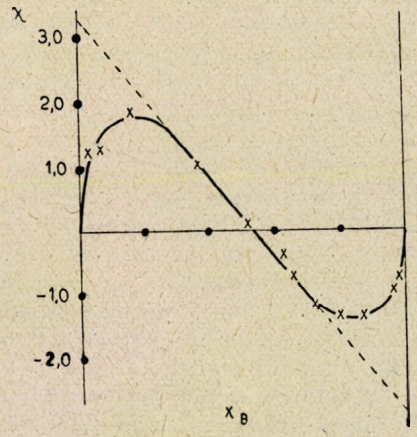
1. Valójában kétkomponensű kiindulási és egyensúlyi elegy,
2. Az egyensúly tényleges beállása.
3. Megfelelő analitikai módszer alkalmazása.
4. A hőmérséklet állandósága.

Az első feltétel megvalósítása a legnehezebb. Ez ugyanis azt követeli meg, hogy a folyadékkomponensek tiszták (pl. vízmentesek) legyenek, az adszorbens ne tartalmazzon az elegyben oldódó anyagokat.

A 8. és 9. ábrán ecetsav-benzol elegy adszorpciós izotermáját mutatjuk be száraz, de előre-



8. ábra. Ecetsav-benzol elegy adszorpciós izotermája száraz előkezeletlen (oldódó szennyezéseket tartalmazó) aktív szénen, 25 C°-on



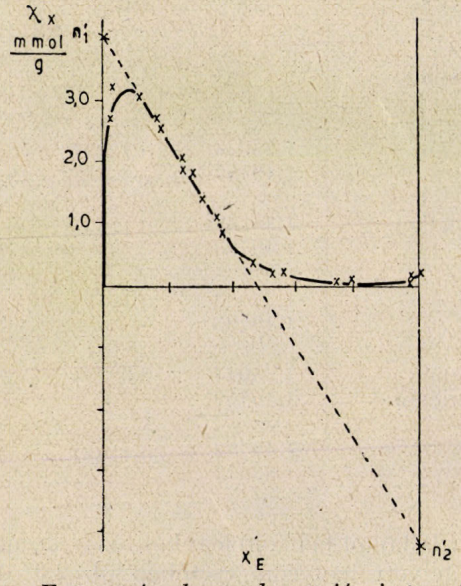
*9. ábra. Ecetsav-benzol elegy adszorpciós izotermája száraz és előkezelt (az oldódó szennyezésektől ecetsavas mosással, illetve extrahálással megtisztított) aktív szénen, 25 C°-on. $n'_B = 3{,}3$ mmól/g ; $n'_B = 2{,}9$ mmól/g ; $F_G = 940$ m²/g ; $F_{BET} = 960$ m²/g ; $\Phi^*_B = 180$ m²/mmól ; $\Phi^*_E = 120$ m²/mmól. * A felületértékek irodalmi adatok [12]*

kezeletlen (oldódó szennyezéseket tartalmazó) aktív szénen, valamint száraz és előkezelt (az oldódó szennyezésektől ismételt mosással, extrahálással megtisztított) aktív szénen.

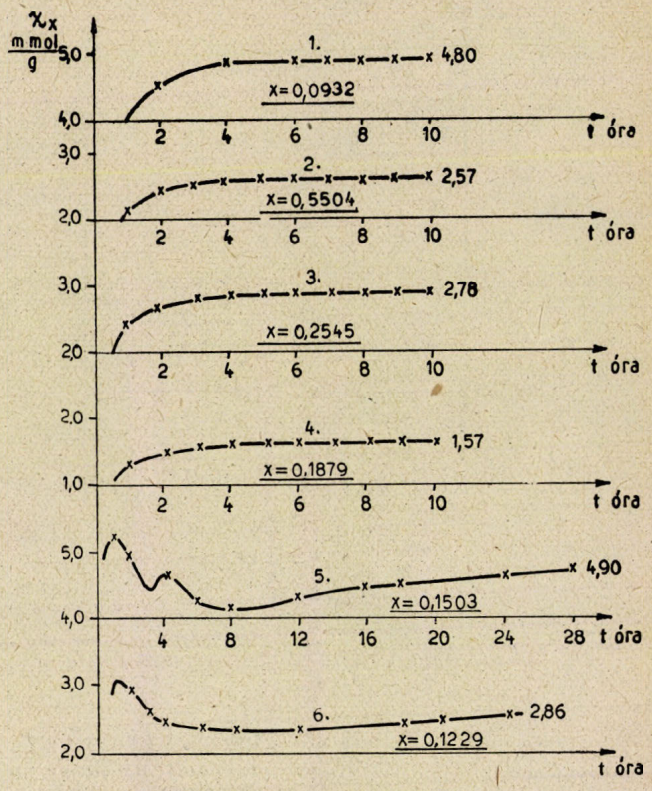
A 10. ábra az adszorbens 0,1%-os nedvességtartalmának hatását mutatja be ecetsav-víz-előkezelt aktív szén rendszer esetében.

A szennyezés ellenőrizhetetlen módon megváltoztatja a folyadékelegy koncentrációját. A szennyezés hatását nem tudjuk figyelembe venni és az így mért $\varkappa$ valóban függ az adszorbens mennyiségétől, de ilyen esetekben nem tekinthető a tényleges fajlagos adszorpciónak.

Az adszorbens előkezelése, kimosása célszerűen azzal az eleggyel történik, amelyikkel az izotermát felvesszük.



10. ábra. Ecetsav-víz elegy adszorpciós izotermája előkezelt aktív szénen, 25 C°-on. Az izoterma $x_E \sim 1$ környezetében újra emelkedni kezd, ennek oka az adszorbens kb. 0,1% nedvességtartalma



11. ábra. Az adszorpciós egyensúly beállásának sebessége 25 C°-on. 1., 2. Metilalkohol-benzol alkohollal előkezelt szilikagél. 3. Etilalkohol-benzol-előkezelt szilikagél. 4. N-butilalkohol-benzol-előkezelt szilikagél. 5. Etilalkohol-benzol-előkezeletlen szilikagél. 6. N-butilalkohol-benzol-előkezeletlen szilikagél

A folyadék és az adszorbens tisztaságának ellenőrzésére a következő vakpróbát célszerű elvégezni : a tiszta komponenseket összerázzuk az adszorbenssel és ellenőrizzük, hogy az általunk alkalmazott mérőmódszerekkel észlelünk-e koncentráció-változást.

A folyadék-adszorbens arány nagyságának megválasztása döntő lehet a mérőmódszer kiválasztása és az izoterma felvétel körülményeinek leegyszerűsítése szempontjából.

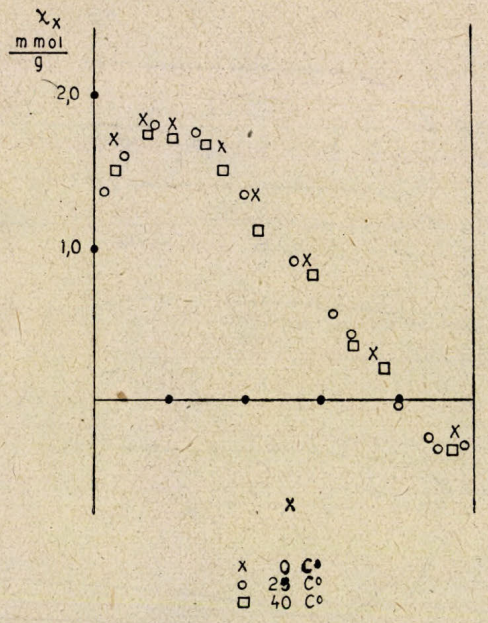
A követelmények, amelyeket figyelembe kell venni :

1. Az adszorbens szennyező hatása elhanyagolható legyen, ehhez nagy folyadék-adszorbens arány szükséges.

2. Nagy legyen a koncentrációváltozás, mert ebben az esetben egyszerűbb mérőmódszereket is alkalmazhatunk, ehhez általában kis folyadék-adszorbens arány szükséges.

3. A folyadék-adszorbens arány egy izoterma különböző pontjainak felvételénél közel azonos legyen.

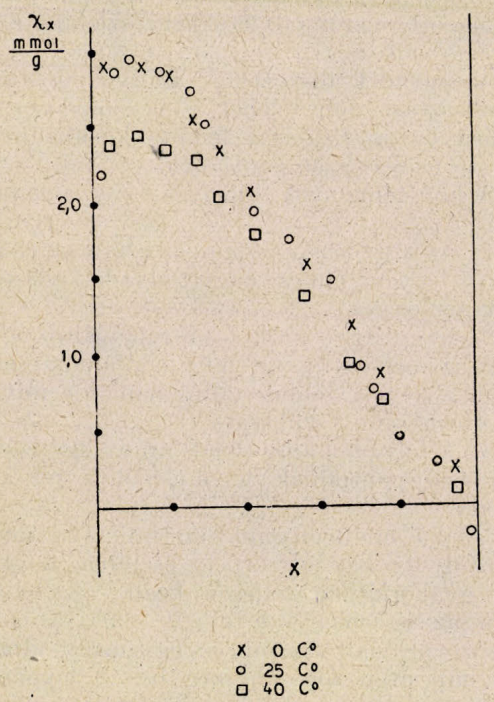
Mérési eredményeink szerint (11. ábra) az egyensúly fizikai adszorpció esetében 6—10 óra alatt gyakorlatilag teljesen beáll : Az első óra végén az egyensúlyi érték, 70—90%-a mérhető Kemiszorpciónál viszont az egyensúly általában több nap után sem áll még be. A hőmérséklet állandósága igen tág határok között értendő, lévén a folyadékadszorpció hőmérsékletfüggése kicsiny. A 12—13. ábrákon etilalkohol-benzol elegy ad-



12. ábra. Etilalkohol-benzol elegy adszorpciós izotermájának hőmérsékletfüggése aktív szénen. × 0 C°, ○ 25 C°, □ 40 C°

szorpciós izotermájának hőfokfüggését mutatjuk be aktív szénen és alkohollal előkezelt szilikagélen (itt is csak fizikai adszorpció van). A maximális hőmérsékletfüggés $\left(\frac{\Delta\chi/\Delta t}{\chi}\Big/100\right)$ kisebb mint 1%/C°

A nem elektrolit vagy gyenge elektrolit elegyek koncentrációváltozásának meghatározására az esetek nagy többségében a törésmutató mérése a legalkalmasabb. Az interferométer alkalmazása tekinthető általánosan használhatónak, mert az ezzel történő mérés lehetővé teszi igen kis törésmutató különbségek esetén is a koncentrációváltozás meghatározását (10^{-6}—10^{-7} törésmutatóváltozás mérhető). Az eszköz használata azonban nehézkes, nagyon megnehezíti az izoterma felvételét (igen nagy gondosságot igénylő, hosszadalmas mérés).



13. ábra. Etilalkohol-benzol elegy adszorpciós izotermájának hőmérsékletfüggése szilikagélen. × 0 C°, ○ 25 C°, □ 40 C°

A felületmeghatározásra alkalmas elegyeknél megvizsgáltuk a temperálható, kettős prizmás merülő refraktométer alkalmazásának lehetőségét. Érzékenysége $2 \cdot 10^{-5}$ törésmutató egység. Gondos $\pm 0{,}005$ C°-os termosztálást igényel, de tized milliliter folyadékkal már végezhető mérés (ugyanakkor az interferométer 20 mm-es küvettájának térfogata 6—6 ml), a meghatározás gyorsan elvégezhető, a kettős prizma között levő folyadék 30—50 sec alatt felveszi a termosztát hőmérsékletét.

(Megjegyzendő, hogy az interferométert is termosztálni kell, mert amíg a hőmérséklet a cellákban teljesen ki nem egyenlítődik, addig a csíkrendszer elmodósott, vándorol. A kiegyenlítődés ideje 1—5 perc.)

A merülő refraktométer alkalmazását kisebb érzékenysége korlátozza, de nem zárja ki. Nagy törésmutató különbséggel rendelkező folyadékpároknál, nagy (100 m^2/g nagyságrendű) fajlagos felületű adszorbenseknél, megfelelően megválasztott folyadékadszorbens arányt alkalmazva, jól bevált. Merülő refraktométerrel végezve a mérést, a p. a. vegyszerek tisztasága általában teljesen elegendő volt, nem kellett őket tovább tisztítani, víztelenïteni.

A 3. táblázat adatai a felületmeghatározásnál alkalmazott elegypárok törésmutatókülönbségét (n_D^{25}) és a $2 \cdot 10^{-5}$ törésmutató különbségnek megfelelő koncentrációváltozást (Δx) adják meg (móltörtben).

3. táblázat

Törésmutatókülönbség összefüggése a koncentrációváltozással

elegy	n_D^{25}	Δn_D^{25}	$\Delta x \cdot 10^4$
Metilalkohol-benzol	1,32661 1,49793	0,17132	1,16
Etilalkohol-benzol	1,35944 1,49793	0,13849	1,44
n-propilalkohol-benzol	1,38358 1,49793	0,11435	1,74
Ecetsav-benzol	1,37003 1,49793	0,1279	1,56
Etilakohol-széntetraklorid	1,35944 1,45759	0,09795	2,05
Benzol-n-heptán	1,49793 1,38512	0,11281	1,77

Etilalkohol-benzol elegyből aktív szénen (730 m^2/g) felvett izoterma esetében pl. 2,3—3,0 g/g között volt a folyadék-adszorbens arány és a Δn_D^{25} $9 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-3}$ intervallumban volt az izoterma lineáris szakaszán.

Tájékoztató jellegű mérésekhez, az etilalkohol-benzol-aktív szén rendszereknél jól bevált az Abbe-refraktométer. 730 és 850 m^2/g fajlagos felületű aktív szenekre (2 g/g folyadékadszorbens aránnyal) a 4. táblázatban megadott eredményeket kaptuk.

4. táblázat

Abbe-refraktométerrel meghatározott törésmutató (Fg) különböző fajlagos felületű aktív szenek használatával etilalkohol-benzol-szén elegyekre

$F_{BET} = 730$ (m^2/g)	$F_{BET} = 850$ (m^2/g)
F_G : 690 m^2/g	F_G : 810 m^2/g
720 m^2/g	830 m^2/g
740 m^2/g	840 m^2/g
680 m^2/g	810 m^2/g
750 m^2/g	890 m^2/g
700 m^2/g	870 m^2/g

A grafikus módszer alkalmazásának bemutatása

Következőkben szén fajlagos felületének grafikus módszerrel történő meghatározását mutatjuk be. Az elegy etilalkohol-benzol, a hőmérséklet 25 ± 1C° ; a koncentráció-változás meghatározása Abberefraktométerrel történt 25 ± 0,02 C°-on.

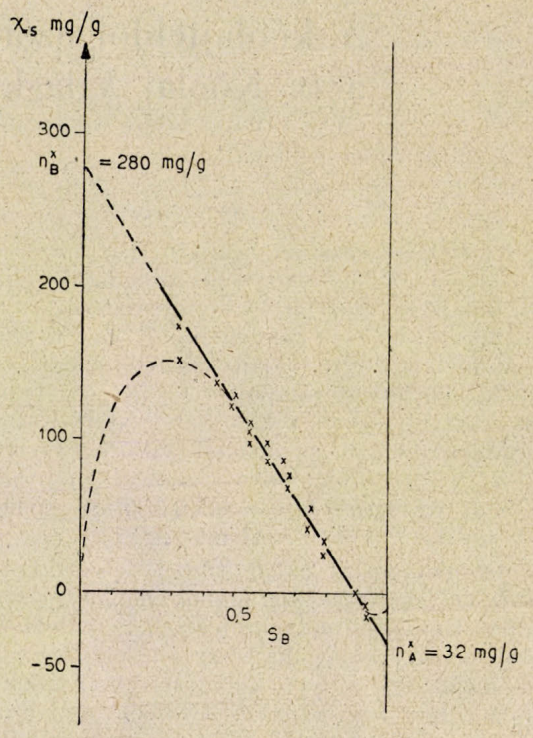
A szén fajlagos felülete nitrogén adszorpcióból, BET módszerrel : 730 m^2/g.

Az aktív szenet vízzel, majd alkohollal extraháltuk egészen addig, amíg a súlyállandóságig 110 C°-on szárítva és tiszta alkohollal, ill. benzollal összerázva törésmutató változás már nem mérhető.

Szárítószekrényben 200°-on szárított és mért súlyú üvegedénykékbe bemértünk kb. 5 ml, ismert összetételű absz. etilalkohol, p. a. benzol elegyet és kb. 1—2 g 110 C°-on szárított aktív szenet. Négy órás rázógépen történő rázás után mértük az elkülönült elegyek tisztájának koncentrációját ; megszerkesztve az adszorpciós izotermát, grafikusan meghatároztuk a határfelületi benzol és alkoholmennyiséget. A benzol helyszükségletét 180 m^2/mmól-nak, az etilalkoholét 120

5. táblázat

s_B	$G^0_{(g)}$	$m_{(g)}$	$G°/m$	$\Delta n_D^{25} \cdot 10^4$	$\Delta s \cdot 10^2$	χ_s (mg/g)
0,44	4,733	2,123	2,23	84	6,08	136
0,44	5,148	2,258	2,28	84	6,08	138
0,55	5,743	2,238	2,57	58	4,19	108
0,55	4,359	1,831	2,38	60	4,35	104
0,55	3,788	1,598	2,37	58	4,20	100
0,67	5,260	1,539	3,41	30	2,17	74
0,67	4,239	1,440	2,94	33	2,30	70
0,79	8,189	2,030	4,03	11	0,79	32
0,79	5,865	2,003	2,93	11	0,79	23
0,90	3,923	1,882	2,07	0	0,00	0
0,90	4,788	1,863	2,56	0	0,00	0



14. ábra. Tájékoztató mérés Abbe-refraktométerrel. Etilalkohol-benzol elegy izotermája '25 C°-on. $F_{BET} = 730$ m^2/g ; $F_{Graf} = 720$ m^2/g

m^2/mmól-nak véve, számítható a fajlagos felület. Az egyszerűbb számolás kedvéért nem a $\chi_x - x$, hanem a $\chi_s - s$ izotermát rajzoltuk fel (14. ábra).

Az $\chi_s - s$ izoterma grafikus kiértékelése g/g- vagy mg/g-ban adja meg a határfelületi fázisban a komponensek mennyiségét (n^*), melyet osztva a mólsúllyal, megkapjuk a határfelületi mólszámokat (n'). A fajlagos felület

$$F = \left(\frac{n^*_B}{78} 180 + \frac{n^*_A}{46} 120 \right) \text{ m}^2/\text{g}$$

$$F = \frac{280}{78} 180 + \frac{32}{46} 120 = 645 + 83 = 728 \text{ m}^2/\text{g}$$

Az 5. táblázatban néhány mérési adatot mutatunk be.

IRODALOM

[1] *Schay—Nagy :* J. Chim. Phys. *149* (1961).
[2] *Cornford—Kipling—Wright :* Trans. Farad. Soc. *58*, 74 (1962).
[3] *Nagy—Schay :* M. Kém. F. *66*, 31 (1960).
[4] *Schay—Nagy—Szekrényesy :* Per. Polytechn. *4*. 95 (1960).
[5] *Kipling—Tester :* J. Chem. Soc. 720 (1952).
[6] *Kipling—Peakall :* J. Chem. Soc. 4054 (1954).
[7] *Kipling—Peakall :* J. Chem. Soc. 4030 (1954).
[8] *Kiszeljov — Hopina — Eltyekov :* Iz. Ak. Nauk. SzSzSzR, No. 6. 664 (1958).
[9] *Kipling—Peakall :* J. Chem. Soc. 194 (1958).
[10] *Kipling, J. J. :* J. Chem. Soc. 2373 (1957).
[11] *Blackburn—Kipling :* J. Chem. Soc. 3819 (1954).
[12] *Blackburn—Kipling :* J. Chem. Soc. 4103 (1955).

A kőolajfeldolgozóipar a 6. Kőolaj Világkongresszus tükrében

VAJTA LÁSZLÓ* és SZÁVA NÁNDOR*

Az 1963 júniusában Frankfurtban megrendezett 6. Kőolaj Világkongresszus az egész kőolajipar nagy seregszemléje volt. A kongresszusok célját a következőkben lehet összefoglalni: *a)* a kőolajokkal foglalkozó tudomány és technológiák fejlesztése nemzetközi alapon, *b)* lehetőség biztosítása a kőolajiparban újként felvetődött tudományos és technológiai problémák vitáira *c)* a kutatók és üzemeltetők közötti szabad információ, vélemény és tapasztalatcsere biztosítása. A kongresszuson kb. 7000 fő vett részt.

Az elhangozott előadásokból és vitákból, az „Inter Oil"-kiállítás anyagából, néhány nyugat-európai finomító megtekintéséből, továbbá nem utolsó sorban a kollegális beszélgetésekből igyekeztünk megtudni, milyen fejlődést ért el a kőolajfeldolgozóipar az elmúlt években és milyen további eredményre lehet a közeljövőben számítani.

Nyersanyag-készletek és termelés

A kőolajipar fejlődésének dinamikáját legjobban az évről évre rohamosan növekvő kőolajtermelési számokkal lehet jellemezni (1. táblázat).

1. táblázat

Kőolaj-termelés millió tonnában

1900. évben	21,3	1957. évben	881,0
1920. évben	99,3	1958. évben	908,0
1940. évben	307,0	1959. évben	977,0
1950. évben	520,0	1960. évben	1051,0
1955. évben	722,0	1961. évben	1119,0
1956. évben	839,0	1962. évben	1220,0

Ezekből a számokból látható, hogy az elmúlt évtizedek számos óvatos javaslata, amely a kőolajkészletek korlátozottságával igyekezett a kőolajfelhasználás rohamos fejlődését fékezni, nem vált be. A 6. Kőolaj Világkongresszuson a kőolajtermelés további növekedését igen optimistán ítélték meg mind a szakelőadásokon [1, 2], mind a plenáris előadásokon [9].

A kőolajipar az elmúlt 100 év alatt kereken 20 milliárd t kőolajat termelt. A becslések szerint 1980-ig mintegy 39—40 milliárd t kőolaj felhasználásával számolnak. A kőolajtermelés és felhasználás rohamosan növekszik, de a készletek növekedése még nagyobb mérvű. 1950-ben 520 millió t termeléshez 10,6 milliárd t készlet tartozik, míg 1960-ban 1050 millió t termeléshez 41 milliárd t feltárt készlet. A kőolajbányászat nemcsak új területek feltárásával számol, hanem a termelési technológia tökéletesítésével.

Egyébként a Világkongresszus felhívta a figyelmet arra is, hogy az olajos pala és olajos homok formájában megtalált szénhidrogén-kincs meghaladja a kőolajkészleteket.

A kőolajtermelés földrajzi megoszlásában az elmúlt 4 év alatt strukturális változások történtek. Észak-Amerika viszonylagos súlya tovább csökkent, lényegesen emelkedett Afrika, Közép-Kelet és a Szovjetunió termelése. Fogyasztásban változatlanul a leggyorsabb a növekedés Nyugat-Európában, ahol az 1958. évi 138 millió t helyett 1962-bena kőolajtermék fogyasztás túlhaladta a 230 millió tonnát.

A termelés eltolódásának szemléltetésére az 1958. és 1962. évi kőolajtermelés földrajzi megoszlását a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

A világ kőolajtermelésének földrajzi megoszlása

	1958		1962	
	millió tonna	%	millió tonna	%
Észak-Amerika	349,2	38,7	393	32,5
Karib térség	150,5	16,5	180,1	15,0
Latin-Amerika, egyéb	25,0	2,6	39,1	3,2
Közép-Kelet	214,7	23,7	310,8	25,7
Afrika	1,5	0,2	34,5	2,8
Nyugat-Európa	12,3	1,2	17,3	1,4
Távol-Kelet	23,2	2,6	29,1	2,4
Szocialista országok	128,1	14,2	206,0	17,0

Kőolajtermékek

Autóbenzinek

Világviszonylatban még mindig a legnagyobb súlyt képviselő kőolajtermék, főként az Egyesült Államok nagy benzinfogyasztása miatt. Az oktánszám-növekedés a legutóbbi időben lelassult. Az Egyesült Államokban a szuperbenzinek oktánszáma már az előző kongresszus idején is elérte a 100-s R oktánszámot. Nyugat-Eutópában a 6. Világkongresszus idejére prémium benzinnél megközelítették a 100 körüli R oktánszámokat. A további években Amerikában legfeljebb a 105-s R oktánszámmal számolnak. Az országúti oktánszám mérések és a gyakorlati tapasztalat alapján szükségesnek mutatkozik a benzinek szenzibilitásának csökkentése, azaz az R oktánszám és M oktánszám közötti különbség csökkentése. Ez azt jelenti, hogy nem elegendő a nagy oktánszámokat csak aromásokkal biztosítani, növelni kell a benzinben az izoparaffin szénhidrogének mennyiségét is, és ez szükségessé teszi a jövőben a katalitikus krakk vagy izomerizálás nagyobbmérvű alkalmazását.

Az utóbbi évek tapasztalata alapján mindinkább jelentős lesz az ólom-tetraetil helyett az ólom-tetrametil oktánszám javító adalék alkalmazása is. Az oktánszám javításon kívül mind nagyobb mértékben adalékolják a benzineket egyéb tulajdonságaik javítására is.

* Országos Kőolaj és Gázipari Tröszt.

Petróleum

A petróleum frakció fő felhasználási területe a sugárhajtású motorok üzemanyaga. A dugattyús benzinmotor ma már a nagy távolságú polgári repülésből is kiszorult. A sugárhajtású repülőgépeknél különös gondot fordítanak a víz és szilárd szennyeződés mentes üzemanyag letöltésre mind a motor élettartamának, mind a repülés biztonságának érdekében. A következő tíz évben a szuperszonikus gépek nagy tömegű elterjedésével számolnak. Ezek üzemanyagánál fokozott követelmények merülnek fel a termikus stabilitásra, fajhőre, dermedéspontra, hidrogén és szén arányra stb. vonatkozólag. A szuperszonikus repülőgépekhez sok izoparaffin-szénhidrogént tartalmazó hajtóanyag felhasználása a legelőnyösebb [3]. Ilyen üzemanyagot elsősorban izomerizálás vagy hidrokrakkolás útján fognak előállítani.

Gázolaj

A Diesel-motorok üzemanyagában lényeges változás nincs. Egyre jobban terjed a technológia fejlődésével a gázolaj frakciók kénmentesítése. Ugyanakkor a hajózás nagyteljesítményű Diesel-motorainál olyan üzemanyagot is felhasználnak, ami 3—4% kéntartalmú és párlási maradékokat is tartalmaz. Ehhez a motor hajtóanyaghoz kifejlesztették az erősen bázikus kenőolajadalékokat.

A gázturbinás avagy a Wankel-forgódugattyús motorok elterjedése a közúti közlekedésben rövid időn belül nem várható.

Fűtőolaj

A fűtőolaj- és tüzelőolaj- felhasználásban a leggyorsabb fejlődés Nyugat-Európában tapasztalható. Különösen gyorsan terjed nagy kényelmet biztosító, kis viszkozitású finomított tüzelőolajok felhasználása a lakások fűtésére. Új fogyasztási terület a fűtőolaj nagyolvasztókban való felhasználása. Ez tekintélyes kohókoksz megtakarítást jelent és a nagyolvasztók kapacitását növeli. Amerikai vélemények szerint a fűtőolaj-felhasználási növekedés tempója a közeljövőben le fog lassúlni a földgáz elterjedése miatt.

A két legnagyobb kőolajtermelő ország, az Egyesült Államok és Szovjetunió energiagazdálkodásában a *földgáz* felhasználás a kőolajnál is gyorsabban növekszik. A földgáz pedig elsősorban a fűtőolajat szorítja ki, vagy helyesebben a fűtőolaj helyett szorítja ki a szénfelhasználást. A földgázfelhasználás növekedésének ütemét azzal jellemezhetjük, hogy a műszaki becslések szerint az Egyesült Államok kőolajtermék-felhasználása 1960 és 1970 között 30%-kal növekszik, míg a gázfelhasználás 72%-os növekedésével számolnak. A szovjet előirányzat az 1960 és 1970 közötti 10 évben a kőolajfelhasználást két és félszeresére, míg a gázfelhasználást hat és félszeresére kívánja növelni.

A gázfelhasználás fejlődésénél egyik legnagyobb probléma a gáz szállítása. A csővezetéki szállítás mellett rövidesen a cseppfolyósított gázok szállításával is számolni kell. Erre vonatkozólag sikeres tengeri szállítási kísérleteket végeztek és a tervek szerint 1964. évtől Anglia rendszeresen fog kapni tengeri szállítással cseppfolyósított metánt [4].

Motorolajok és bitumen

A *motorolajok* minőségének fejlődése egyre inkább az adalékolással kapcsolatos. Az elmúlt időszakban mindinkább megnövekedett a kis viszkozitású, igen jól finomított alapolajat tartalmazó, erősen adalékolt multigrade olajok felhasználása. Az Egyesült Államokban a személyautók által felhasznált motorolaj 35—40%-a multigrade olaj. Ezeknél az olajoknál viszkozitásindex-növelő és detergens hatású kopolimer adalékanyagokat használnak fel. A felhasznált adalékok között továbbra is vezető szerepet foglalnak el az anorganikus alkatrészt tartalmazó detergens adalékok.

A *bitumen*-felhasználás is évről évre növekszik. Az útépítésben mind nagyobb a szerepe, de ezen kívül terjed a felhasználása egyéb mélyépítkezéseknél. (Partvédő falak, öntöző csatornák, vízgyűjtő medencék stb.).

Új felhasználási területek

A kőolajtermékek *felhasználása mind újabb és újabb területre terjed ki.* A legklasszikusabb felhasználási terület a motorhajtóanyag is új és új minőségeket követel meg. A hangsebességnél gyorsabb repülőgépek hajtó- és kenőanyagainak előállítása ma már túljut a kísérleti stadiumon.

A petrolkémia további erős fejlődése újabb és újabb kőolajtermékeket fog megkövetelni. Bár a petrolkémiai célra felhasznált kőolajtermékek mennyisége nagyságrendileg kisebb az energatikai felhasználással szemben, a technológiai fejlesztés, újabb és újabb cikkek megjelenése a petrolkémiai iparban nagyon intenzív.

Igen nagy perspektívát jelent a kőolajtermékek talajjavításra, sivatagok homokjának megkötésére való felhasználása. Líbiában és Tunéziában 1961—1962-ben eredményes kísérletet végeztek. Nagy területet vontak be vékony olajréteggel, ahová előzőleg gyorsan növő facsemetéket ültettek. A homok olajos felületi kezelése megakadályozta azt, hogy a szél a növény gyökereit kitépje, vagy az alacsonyabb növényeket homokkal elborítsa. A kísérletek szerint a talaj felszín olajozásával a futóhomok megkötése lényegesen eredményesebb és gyorsabb mint a füvesítéssel. A homok felszíni bevonására használt olajmennyiség 1—2 t hektáronként [5].

A legváltozatosabb igények merülnek fel a *mezőgazdaság* területén [6], ahol eddig a kőolajtermékeket csak energiahordozóként használták. Eredményesen tudták alkalmazni egyes növényi kártevők írtására, főként a paraffin- és naftén-szénhidrogénekben dús kőolaj frakciókat. Természetesen kőolajtermékekkel való permetezés csak a legnagyobb szakértelem mellett végezhető el károsodás nélkül. Igen biztatóak azok a *kísérletek,* amit a *talaj javításával* kapcsolatban végeztek 0,1 mm vastag olajos réteg kiterítése a talaj hőmérsékletét (kb. 10 C°-kal) megnöveli, a talaj nedvességét jobban megtartja és az erózió ellen

is véd. Csökkenti a tápsók kilúgozását is. Sikeres kísérleteket végeztek a legkülönfélébb konyhakerti növényekkel. Az olajozott földeken a veteményes gyorsabban fejlődtek és nagyobb hozamot lehetett biztosítani.

Ugyancsak sikeres kísérleteket végeztek a *granulált* műtrágyák paraffinnal és bitumennel való bevonásával. 5% paraffin és bitumen keverék olyan módon vonja be a műtrágya-szemeket, hogy csak kis nyílásokon keresztül hatolhat be a nedvesség, ily módon a műtrágya oldása meglassul és a talajból való kilúgozódása csak hosszabb idő alatt következik be.

Említést kell tenni a *fűtőanyag celláról* is. Hosszú ideje kísért az a gondolat, hogyan lehet a fűtőanyagok, a szénhidrogének égésénél felszabaduló energiát közvetlenül elektromos energiává alakítani. Ezzel a témával a kongresszuson egy francia előadás foglalkozott [7]. Az előadásból kitűnt, hogy eddig csak ammóniánál és metilalkoholnál értek el kisebb hőfokon eredményt, de csak laboratóriumi méretekben. A szénhidrogének égéshőjének közvetlen elektromos energiává való átalakítása ma még túl nehézkes és csak magas hőfokon lehetséges.

A szerzők igen nagy reményt fűznek *petrolkémiai szintézisek* elektrokémiai módszereihez, mert a potenciál helyes megválasztásával az egyes folyamatok közt elvileg hasonló szelektivitást lehet elérni, mint a különböző katalizátorokkal.

Mindenesetre egyelőre nem számolhatunk a fűtőanyag cella ipari bevezetésével.

A kőolajtermékek *mikrobiológiai* felhasználása szintén fontos kutatási feladat. Francia kutatók beszámolója [8] szerint paraffin-szénhidrogének alkalmasak olyan mikroorganizmusok táplálására, amelyek szervetlen alapanyagok felhasználásával proteint termelnek. Az egyik plenáris előadásban [9] ezzel a témával kapcsolatban ki is jelentették, hogy a föld lakosságának hiányzó protein szükségletét 10—15 millió t kőolajból származó paraffin-szénhidrogén megfelelő mikroorganizmusokkal való feldolgozásával ki lehetne elégíteni.

Technológiai fejlődés

Az összes feldolgozó kapacitás nagyobb ütemben növekszik, mint a termelt kőolaj mennyisége. Amerikában, de Nyugat-Európában is a szezonális fogyasztásnak megfelelően 10—20%-os kapacitástartalékok vannak. A technológiai fejlődés elsősorban a másodlagos eljárások további gyors tempójú növekedésén mérhető le.

A katalitikus eljárások elsősorban a kisebb forrpontú párlatokkal, a fehéráru termékekkel kapcsolatosak. A pakura mint fűtőolaj még most is viszonylag könnyen értékesíthető. Az újabb fejlődés azonban mindinkább felhasználja a pakura vákuumdesztillációs párlatait is, mégpedig nemcsak az eddig ismert katalitikus krakküzemben, hanem a legújabb eljárásnak számító hidrokrakkolásnál is. A hidrokrakkoló üzemek kapacitása ez évben eléri az 5 millió tonnát és az első ilyen üzem Európában is megépült a Caltex frankfurti finomítójában.

A hidrokrakkolás a hidrogénezés és katalitikus krakkolás kombinációja. Ezt a technológiát, természetesen nem mai formájában, már a katalitikus krakkolás széleskörű elterjesztése előtt megvalósították. Németországban a 30-as évek végén és a II. világháborúban szén- és kátránytermékek hidrokrakkoló feldolgozásával igyekeztek a motorhajtóanyag igényeket fedezni. A 200—700 atmoszféra nyomáson és 400—500 C°-on katalizátorok jelenlétében végzett háromfokozatú hidrogénezés csak kényszermegoldás lehetett és nem volt versenyképes a kőolajból történő motorhajtóanyag gyártással. Az Egyesült Államokban valamivel enyhébb körülmények között hasonló hidrokrakkoló eljárás szintén működött a 30-as évek végén.

A II. világháború után, amikor a közép-keleti kőolaj kezdte elárasztani Nyugat-Európát, a szén- és kátránytermékek hidrokrakkolással történő feldolgozása elvesztette gazdasági alapját. A motorhajtóanyag gyártásra a katalitikus krakkoló eljárások terjedtek el, amelyek gázolajból és a vákuumdesztilláció párlataiból állítottak elő jó oktánszámú benzint.

Az 50-es években rohamosan elterjedt a katalitikus reformálás. Ennél a folyamatnál keletkező hidrogén kedvezően hatott a hidrogénező finomítások elterjedésére. Az 50-es évek során tovább folyt a kutatás a hidrokrakkoló eljárások kifejlesztésére, miután számos esetben célszerű lett volna nehéz anyagokból (kőolaj származásúak) hidrokrakkolással a motorhajtóanyagok előállítása. Ezek az eljárások azonban már középnyomáson működtek. Úttörő jellegű volt a Varga-eljárás, amelyet a nagy kén- és aszfalttartalmú nagylengyeli kőolaj feldolgozásával kapcsolatban dolgoztak ki. A 6. Világkongresszuson *Padovani* professzor munkatársai egy hasonló hidrokrakkoló eljárásról számoltak be [10]. A Szovjetunióban a Tudományos Akadémia Kőolaj Intézetében *Kacobasvili* professzor szintén kidolgozott egy aszfaltos maradékokat tartalmazó nyersanyagot feldolgozó hidrokrakkoló eljárást. Mind ez ideig azonban párlási maradékot feldolgozó hidrokrakkolás nagyüzemi bevezetésre nem került. Jelenleg az az irányzat érvényesül, hogy a nehezen feldolgozható gudront vákuumdesztillációval elválasszák és csak a párlatok kerüljenek hidrokrakkolásra.

Az 1959 után egymás után bejelentett hidrokrakkoló eljárások már nemcsak krakkolnak és hidrogéneznek, hanem erősen izomerizálnak. Új katalizátorokat fejlesztettek ki, ezeknek egy része igen érzékeny a nyersanyagban levő nitrogénre és ezért az alapanyag nitrogén-mentesítését is meg kell oldani. Legújabban azonban az ESSO kutatói [11] nitrogén iránt kevésbé érzékeny új katalizátort fejlesztettek ki, amelynek regenerálása is könnyebb feladat.

1959-ben jelentette be a California Research Corporation az „Isocracking" eljárást, majd az UOP a „Lomax" eljárást. 1961-ben a két társaság egyesítette eljárását, amelyet „*Isomax*" néven szabadalmaztattak. A középnyomáson, viszonylag alacsony hőmérsékleten, elvégzett katalitikus hidrokrakkolás eredményeképpen kénmentes, sok

izomer vegyületet tartalmazó értékes termékeket lehetett előállítani.

A *hidrogént* felhasználó eljárások fejlődése ma már megköveteli, hogy az eddig reformálásból származó melléktermék hidrogénen kívül közvetlenül is előállítsanak nagyobb mennyiségű hidrogént, akár magas hőfokú vízgőz jelenlétében végzett krakkolással, akár parciális oxidációval.

A kongresszuson is *több előadás* foglalkozott a hidrogén-termelés legcélszerűbb módjaival.

A hidrogénezés érdekes új területe az alacsonyabb hőfokon végrehajtott ún. hideg hidrogénezés, amelyik elsősorban a kis szénatom-számú nyersanyagok izomerizálására és alacsonyabb forrpontú frakciók, pirolízis benzinek telítő finomítására alkalmas.

A hidrogénező eljárások fontosságát az is jellemzi, hogy a III. szekció, amely a kőolajfeldolgozás technológiai problémáit tárgyalta, külön előadássorozatban foglalta össze ezeket az eljárásokat, ezzel is jellemezve, hogy jelenleg a kőolaj-feldolgozási technológiának ez a legérdekesebb és legnagyobb fejlődést mutató ága.

A hidrogénezés a kenőolaj-gyártásba is bevonult. Szovjet kutatók [12] tartottak előadást a középnyomású, kétfokozatú hidrogénezés előnyeiről a jó minőségű kenőolajok előállításánál. Az ismertetett kutatási eredmények röviden abban foglalhatók össze, hogy a kenőolajok utófinomításánál máris eldőlt a középnyomású katalitikus hidrogénezés előnye, az eddig alkalmazott kontakt finomítás kiszorítása azonban rövid időn belül még nem várható. Meg kell jegyezni, hogy az Egyesült Államokban igen tekintélyes hidrogénező, utófinomító kapacitást építettek ki a kenőolaj-gyártásban.

Gyárlátogatási tapasztalatok

A kongresszus alkalmával módunkban állt néhány, egészen korszerű nyugat-európai finomítót megtekinteni. Ezen látogatások eredményeképpen igyekeztünk megítélni azt, hogyan alkalmazzák a kőolajfeldolgozásnál az új eljárásokat.

A BP dinslakeni finomítója 4,2 millió t csővezetéken érkező kőolajat dolgoz fel évente. A feldolgozás természetesen atmoszferikus desztillációval kezdődik. A nehézbenzint reformálják, a könnyű benzint és a petróleumot rézkloridos eljárással édesítik, merkaptán-mentesítik, a gázolajat pedig hidrogénezéssel kénmentesítik. A cseppfolyósgáz és a könnyűbenzin egy része egy közeli vegyipari üzemben (Erdölchemie G.m.b.H.) a petrolkémiai termékek alapanyaga. A pakura egy részét vákuumdesztillációval gudronra és párlatokra dolgozzák fel. A gudron a bitumen nyersanyaga, míg a vákuumpárlatokat katalitikus krakkolással nagy oktánszámú benzinekre dolgozzák fel.

Hasonlóan korszerű a Shell godorfi finomítója, melynek évi kapacitása 4 millió tonna. A technológiában újszerű, hogy első lépésben az összes atmoszferikus desztillációval előállítható párlatot egy tömegben kénmentesítik és csak ezután desztillálják szét. A cseppfolyós gázok és a könnyű benzin a közeli üzemben kerül petrolkémiai továbbfeldolgozásra. A nehéz benzint reformálják, a petróleum és gázolaj a desztilláció után késztermék. Jelenleg még a pakurát csak fűtőolajként hasznosítják, épül azonban egy viszkozitás-törésre alkalmas krakkberendezés.

A Caltex frankfurti finomítója, amit a szerelés befejezése előtt láttunk, már újabb irányzat jelét adja. Ebben a finomítóban az egész pakurát vákuumdesztillációnak vetik alá, a gudron fűtőanyag, míg a vákuumpárlatok a gázolaj egy részével a HDN izokrakk üzembe kerülnek. Ez az első ilyen típusú berendezés Európában. Első lépcsőben nitrogén- és kénmentesítik a betáplált párlatot, utána a második lépcsőben izomerizáló hidrokrakkolásra kerül. A folyamat rendkívül rugalmas.

Az igényeknek megfelelően több vagy kevesebb benzin, illetve gázolaj állítható elő. A nehézbenzint a platforming üzem dolgozza tovább fel. A petróleum-frakció kiváló minőségű üzemanyag a sugárhajtású motorokhoz, mély dermedéspontú és kénmentes, éppúgy, mint a termelt gázolaj.

Az atmoszferikus desztillációval termelt benzin a nagy hőfokú pirolízis nyersanyaga. Ezzel az eljárással évi 70 ezer t etilént gyártanak. A pirolízis melléktermékét szelektív hidrogénezéssel finomítják. A késztermék felhasználható nagy oktánszámú benzinek keverésére. A reformálással termelt hidrogén mennyisége már nem elegendő és ezért külön hidrogéngyártó üzemet is létesítenek, amely a finomítói gázokból állítja elő a 95%-os tisztaságú hidrogént.

Ez a finomító tehát a gudron nélküli kőolaj komplex feldolgozását valósítja meg. A petrolkémiai és a motorhajtóanyag gyártó eljárások összefonódnak. A reformálással termelt hidrogén pótlására külön hidrogéngyártó berendezés működik és a HDN izokrakk üzeme termeli a reformálás nyersanyagát. A hidrokrakk eljárás tehát kiszorítja a katalitikus krakkolást. A gyár lehetővé teszi az igényeknek megfelelően a benzin- és gázolajtermelés arányának beállítását.

A Caltex finomító, az 50-es évek második felében épült Shell, BP finomítókkal szemben, lényeges technológiai fejlődést jelent.

A kőolajfeldolgozóipar technológiai fejlesztési irányzatának áttekintése után nem mehetünk el szó nélkül a legújabb finomítók építése körül szerzett egyéb tapasztalataink mellett sem. A nyugat-európai finomítók mind igen sűrűn lakott területen épülnek és túlnyomóan nagy kéntartalmú nyersanyagokat dolgoznak fel. A kőolajtermékek forgalmának tekintélyes része bonyolódik le a Rajnán.

A levegő és víz tisztaságának megóvása rendkívül szigorú intézkedésekkel biztosított. A megtekintett finomítók mind igen magas kéménnyel dolgoznak (100—140 m), hogy a kéntartalmú égéstermékek minél jobban elkereveredjenek az állandó mozgásban levő magasabb légrétegekben. A legnagyobb gonddal ügyelnek arra, hogy a tartályokból, vagy elfolyó vizekből gázok ne szennyezzék az atmoszférát. A Shell godorfi finomítójában olyan tökéletes gázrendszert építettek ki,

hogy a finomítói gázokból még csak fáklyára sem visznek semmit, hanem a teljes termelt gázmennyiséget felhasználják, illetve a finomítóban elégetik. Ezt természetesen csak nagyfokú automatizálással lehet elérni.

A vízgazdálkodásban általános a legnagyobb mennyiséget kitevő hűtővizek elkülönítése. Itt vízvisszahűtést alkalmaznak és csak a párolgási veszteséget pótolják friss vízzel. Az óriási méretű hűtőtornyok már nemcsak az erőművek képéhez tartoznak hozzá, hanem a finomítók jellemző berendezései is lettek. Az olajjal vagy vegyitermékekkel szennyezett víz (process water) mennyisége tehát erősen lecsökken, de a szennyezettség mértéke sem azonos a régi gyárak szennyvizével. Fokozatosan megszűntek a vegyi termékekkel erősen szennyezett elfolyóvizek (nincs savas finomítás, a sómentesítés rendszerint megtörténik a finomítóba való beérkezés előtt, a kénhidrogént mind az elfolyó vizekből, mind az olajtermékekből eltávolítják stb.). A szennyvizek tisztításánál az első lépés természetesen a derítőkben való ülepítés. Új derítő típusokat fejlesztettek ki, amelyeknél vízszintes vagy bizonyos szögben álló lapok teszik az ülepítést hatásossá, illetve rövidítik le az olajcsepek ülepedéséhez szükséges távolságot. A legtökéletesebb derítés esetén sem lehet emulziókat vagy 0,015 mm átmérőnél kisebb olajcsepeket eltávolítani, ezért a derítés után vegyszerekkel kezelik a szennyvizet. Vasszulfát, lúg és klór segítségével nagy felületű csapadékot képeznek, amely a vízben levő szennyeződéseket megköti. Ezt a leülepedő csapadékot időről időre eltávolítják és elégetik.

Mindinkább terjednek a különböző biológiai eljárások. Mesterségesen létrehozott biológiailag aktív iszapok, a szennyvíz erős levegőztetése segítségével az olaj nyomaitól is megszabadítják az elfolyó vizeket.

A finomítói *tárolóterek* arányosan nézve lényegesen nagyobbak, mint Magyarországon. A BP dinslakeni új finomítójában pl. 4,2 millió t feldolgozásnál 720 ezer m^3 tárolótérrel rendelkeznek, aránylag kis áruválaszték mellett. A tartályok kivitele és építése terén is megmutatkozott elmaradásunk. Nálunk 10 ezer m^3 a legnagyobb tartályméret, míg Nyugat-Európában a 30 ezer m^3-es tartály sem ritka. A tárolótartályok a könnyebb termékeknél és nyersolajnál mind úszótetősek. A cseppfolyósgázok tárolásánál gömbtartályok az általánosak. A tartályudvarokat úgy képezik ki, hogy olaj kifolyás esetén se kerüljön olaj a talajvízbe.

A fejlődés általános iránya Nyugat-Európában is hasonló mint Amerikában: a kisebb és korszerűtlen finomítók leállításra kerülnek, a nagy finomítókat a fogyasztási centrumok közelébe építik, csővezetéken látják el nyersolajjal. *Terjed a termék-csővezeték építése is.* A megtekintett finomítók mind rendelkeznek külön rajnai kikötővel is. Az árukiszállítás több mint egyharmada tankautókkal történik.

IRODALOM

[1] *Paul D. Torrey* et al.: World oil. resources. VIII/9.*
[2] *M. M. Brenner* et al.: Economic aspects of prospecting and development of oil fields in the USSR. VIII/16.
[3] *E. A. Droegemueller:* Fuel requirements for supersonic transport. VI/20.
[4] *C. G. Filstead—E. M. Schlumberger:* Recent developments in liquerfaction and transportation of natural Gas. VII/11.
[5] *T. L. Les—G. P. Richard:* Soil reclamation by means of petroleum products. VI/10
[6] *N. Alpert—R. A. Louis:* Recent developments in petroleum products for agriculture. VI/29.
[7] *O. Bloch* et al.: Utilisation des hidrocarbures et des grandes intermediaires de la petrochimie comme combustibles electrochimiques. VI/3.
[8] *A. Champognat* et al.: Deparaffinage microbiologique avec production d'un concentre proteines-vitamines. IV/4.
[9] *M. I. Rathbone:* Öl im Dienste der Menschheit (plenáris előadás).
[10] *V. Berti—G. Padovani—F. Todesca:* Deasphaltizing and hydrodesulphurization of crudes or asphaltic residues. III/8.
[11] *A. Voorhies* et al.: An improved process for petroleum hydrocracking. III/19
[12] *A. V. Agafonov* et al.: Production of high-grade petroleum oils and waxes by hyrogednation. III/23

A számok a szekcio és előadás sorszámát jelentik.

Anhidropenicillinek keletkezése molekulaátrendeződéssel

Az amerikai Bristol cég kutatói a penicillin magvának tiazolidin gyűrűjét átrendezve anhidropenicillineket állítottak elő. Ezek további szintézisekhez képeznek értékes közbenső termékeket. Az átrendeződés során a tiazolidin gyűrű izopropilidén-csoportot tartalmazó tiolaktonná alakul, a beta-laktám szerkezet károsodása nélkül.

Az előállítás úgy történik, hogy a penicillinből előbb savkloridot, vagy vegyes-anhidridet készítenek. Ezután bázis hozzáadására anhidropenicillin keletkezik. A terméket azért hívják anhidropenicillinnek, mivel a kiinduló anyaghoz képest egy mól vízzel tartalmaz kevesebbet. Az egyik kísérletben benzilpenicillin-káliumsót és 1 mólnyi piridint metilénkloridos oldatban —30 C°-on tionilkloriddal kezeltek, majd a keletkezett savkloridhoz enyhe feleslegben trietanolamint adtak. A terméket etanolból kristályosítva anhidrobenzilpenicillint kaptak. Hasonló módon készítették el az alfa-fenoxietilpenicillin,6-ftalimidopenicillánsav,6-(2-hidroxi-1-naftilamino)-penicillánsav és 6-N-tritil-penicillánsav anhidro-származékait. A termékek szerkezetét a következő módokon igazolták:

— A mikroanalitikai eredmények 1 mól víz eltávolítását mutatták.

— Az ultraibolya spektrum 269 millimikronnál adott maximumot.

— Az infravörös spektrum egyes sávjai maximálisan feszített beta-laktámot, feszített és konjugált tiolaktont, egy amino-csoportot és egy kettőskötést indikálnak.

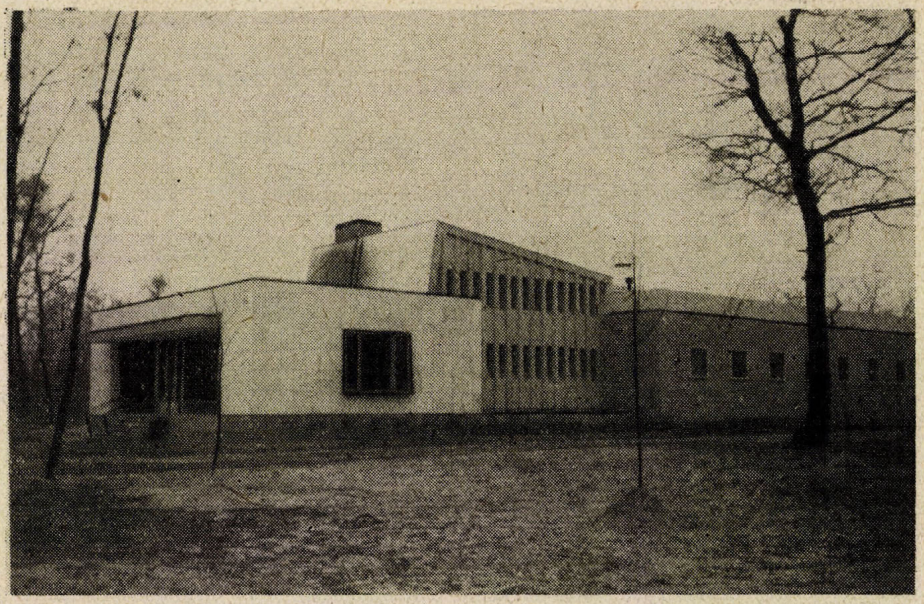
— A mágneses magrezonancia spektrum a C^3-on terciér hidrogén hiányát mutatja és bizonyítja az izopropilidén-csoport jelenlétét.

— Míg a kiindulási penicillin ozonolízise acetont nem eredményez, az anhidro-termék esetében ez ozonolízissel kiváló kitermeléssel keletkezik.

A kiindulási anyagul szolgáló penicillinekhez képest az anhidro-származékok rendkívül stabilak. Ez, tekintettel erősen feszített kétgyűrűs mivoltukra, eléggé meglepő. Alkoholban, vizes dioxánban vagy xilolban több órán át visszacsepegő hűtővel melegítve semmiféle változást nem szenvednek.

Az anhidropenicillinek antibakteriális hatása gyenge. Mindenesetre kémiai stabilitásuk és a metil-csoportnak a szomszédos kettőskötés által történő aktiválása folytán a metil-csoportokra különböző szubsztituensek vihetők fel. Néhány így előállított termék baktériumellenes hatást mutat és penicillinázra rezisztens.

[Chemical and Engineering News *41*, No 12, 42 (1963)] *H. Gy.*



1. ábra.
Az Izotóp Laboratórium épülete

A Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke új izotóp-laboratóriuma*

II. A létesítmény műszaki berendezése

IMRE LAJOS*—NAGY JÓZSEF*

A laboratóriumi épület elhelyezése és beosztása

Az izotóp laboratórium — sugárveszélyes jellegénél fogva — az Egyetem főépületétől teljesen függetlenül épült fel, a botanikus kertben. Az építkezés 1958 szeptemberében indult meg (az UVATERV építési tervei alapján), az átadás 1960. július 29-én történt. Az immár 2 éves működési tapasztalat alapján elmondhatjuk, hogy az ÉM Hajdú-Bihar megyei Állami Építőipari Vállalat (mint az építkezést végző generál vállalat) a feladatát jól oldotta meg.

A laboratórium épülete (miként az 1. és. 2. ábrákból látható) három fő részből áll: ezt a beosztást az idevonatkozó szabványok az ún. „B" szintű radioaktív laboratóriumok részére elő is írják.

Az első rész az „inaktív terület", amely magába foglalja (a középen végighaladó folyosóra nyíló) irodát, a professzori szobát, raktárt, könyvtárat, elektronikus műhelyt és a két mosdót (az inaktív területen dolgozók részére).

Az épület második része az ún. „nyaktag". Ebben nyert elhelyezést a férfi és női „fehér" és „fekete" öltöző és zuhanyozó, az aktív ruhák mosására szolgáló mosoda, a két előtér (zsilip) és a két mosdó (az aktív területen dolgozók részére).

Végül a harmadik rész a tulajdonképpeni laboratóriumi terület. Itt is középen végighaladó folyosóról nyílnak a laboratóriumi helyiségek. Ahogy a „vészkijárat" felé haladunk, egyre magasabb szintű aktivitásokkal történő munkákra alkalmas helyiségek következnek. A folyosó két oldalát szekrényszerűen kiképzett zárt fal borítja. Itt nyertek elhelyezést az épületgépészeti berendezések vezetékei (víz, gáz, villany, szellőzés). Ezek az ajtókkal zárt fülkék a pince- és padlástér felől csak vaslemezekkel vannak elválasztva, így az esetleges javítások falbontás nélkül elvégezhetők.

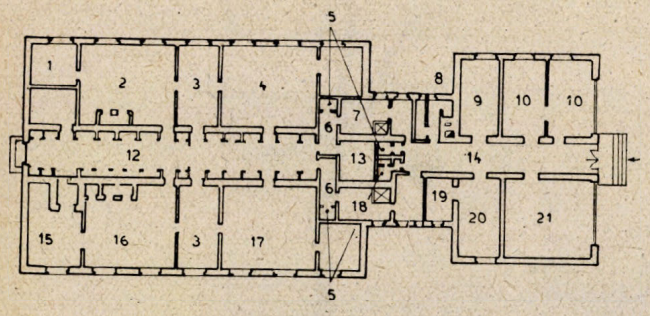
A laboratórium épülete egyszintes (földszintes), részben alápincézve. A pincében helyezkednek el (különválasztva): az elektromos kapcsoló és elosztóberendezés; kéziraktár; akkumulátorok; kazánház és széntároló, valamint a „friss levegőgépház". Padlással csak a „nyaktag" és az aktív terület rendelkezik. A nyaktagi padlásrészen raktár, gépészműhely és előadóterem található. Az aktív terület felett elhelyezkedő padlástérben van az elszívóberendezések gépháza.

Épületgépészeti berendezések

A pincében a különböző vezetékek az épület teljes hosszában (tengelyében) végigfutó ún. csőfolyosóban nyertek elhelyezést, és innen a már említett szekrényeken keresztül jutnak a laboratóriumi helyiségekbe.

A *vízellátást* 3"-átmérőjű gerincvezeték biztosítja, ebből nyúlnak ki az elágazások. A pincében elhelyezett vízvezetékcső horganyzott vascsőből készült, míg az aktív területen (tehát már a „szekrényekben" is) ólomcsövek kerültek felhasználásra. A gerincvezeték az épületből kijutva a szennyvíz-derítő „hígító" aknában végződik.

*Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszék



2. ábra. Az épület földszinti részének alaprajza

A *gázellátást* szintén 3″-átmérőjű gerincvezeték (a megfelelő leágazásokkal) biztosítja a városi gázhálózatból.

A *villamosenergia-szükséglet* biztosítása a következőképpen történik. Földkábelen keresztül az országos hálózatból 10 kV feszültségű villamos energiát vételezünk, s azt a pincében elhelyezett transzformátorban letranszformálják A szekundéroldalon (220 és 380 V-os feszültséggel) alumíniumsíneken jut az áram a külön helyiségben elhelyezett energia-elosztótáblára. Az itt elhelyezett főkapcsoló segítségével az egész épület áramtalanítható. Ez a mágneses főkapcsoló az épület főbejárata mellett elhelyezett nyomógombbal is működtethető, mint vészkikapcsoló. A kapcsolótábláról szakaszolókapcsoló beiktatása után a vezetékek a csőfolyosóban haladnak végig.

A *világítás* kevertfénnyel (fénycső és izzólámpák kombinációja útján) történik. Az inaktív területen nyitott armatúrák kerültek beépítésre, míg az aktív területen por és csepegő víz ellen védett armatúrák. A hálózati áram kimaradása esetén automatikusan bekapcsolódik az akkumulátorokról táplált 48 V-os szükségvilágítás. Az automata három percig kapcsol be, utána kézikapcsolással történik a szükségvilágítás esetleges további működtetése. Az aktív terület minden helyiségében van vészvilágítótest, sőt minden melegcellában is, nehogy a cellákban folyó kísérletek során a sötétben maradás radioaktív szennyeződést okozzon.

A laboratórium *fűtését* saját kazánház biztosítja. Itt alacsony-nyomású gőzt előállító széntüzelésű kazánok vannak felállítva. Az épület fűtése kettős: alapfűtés és másodlagos fűtés. Az alapfűtés kényszer-keringetésű (szivattyús) meleg vízzel történik. A meleg vizet hőcserélőkben nyerjük, a hőleadást öntöttvas radiátorok biztosítják. A padlásteret közvetlenül gőzzel fűtjük, bordás csövek segítségével. A másodlagos fűtést a befúvott (előmelegített) levegő biztosítja.

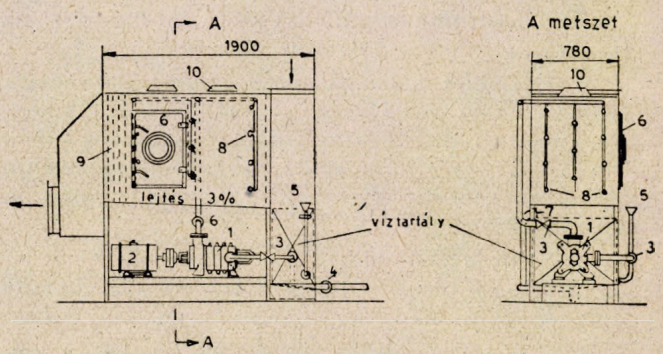
A befúvott (télen előmelegített) levegő az aktív terület *szellőzését* van hivatva biztosítani. Az aktív terület ablakjainak külső üvegezése gumi ágyazású; a laboratóriumok friss levegőjéről külön gépház gondoskodik. A levegő útja a következő: olajos (Raschig-gyűrűkkel megtöltött) portalanító szűrőkön át ventillátorba, majd hőcserélőkbe, végül a felszálló vezetékeken keresztül a padlástérben elhelyezett elosztókba kerül a levegő. Az elosztókból a laboratóriumi helyiségek mennyezetén keresztül (az ablak felőli oldalon) függönyszerűen történik a levegő befúvása. Minden helyiségben a szemközti falon elhelyezett vegyifülkéken keresztül történik az elszívás.

Az elszívó vezetékekbe torkollik a vegyifülkék alatt és felett elhelyezett szívórácsok vezetéke. E másodlagos elszívóvezetékek átmérője mindenütt egyharmada a fülkék elszívóvezetékének. Erre a megoldásra azért van szükség, hogy nyitott ajtajú fülkék esetében a fülke erőteljes elszívást kapjon (minden mechanikus kapcsolás nélkül), pusztán a keresztmetszetek különbözősége következtében. Az ajtók zárása esetén viszont a teremből történő elszívást a rácsokon keresztül biztosítjuk. Az elszívóberendezések és vezetékek a savgőzökre való tekintettel rozsdamentes (Kor-5) acélból készültek.

Annak érdekében, hogy a laboratóriumokból szennyezett, esetleg aktív levegő ne távozhasson, a kürtőkbe való kifúvás előtt vízfüggönyön vezetjük át az elhasznált levegőt. Ennek a tisztítási módszernek a lényege az, hogy különlegesen kiképzett tartályokon áramlik keresztül a szennyezett levegő, vele szemben vízporlasztó segítségével vízpermet áramlik. A levegő és víz jó keveredése következtében a szennyezett levegő megtisztulva kerül ki a berendezésből. E kivitelnek nagy előnye az, hogy légellenállást gyakorlatilag nem fejt ki. A porlasztott vízzel való tisztításnak van ugyan egy hátránya is, éspedig az, hogy aránylag nagy az aeroszolképződés veszélye. Ez azonban kisebb aktivitásoknál (esetleg gyakori vízcserével) a sugárfertőzés szempontjából elhanyagolható.

A 3. ábrán egy vízporlasztással működő dekontaminátort láthatunk. A vázlatos rajzon nyílak jelzik a levegőáram irányát. Az ábrán közölt méretek esetén e berendezés teljesítménye óránként 4800 m^3 szennyezett levegő tisztítása. A vele összeépített keringető centrifugál-szivattyú 8400 liter/óra teljesítményű.

A berendezés a következőképpen működik: az (*5*) tölcséren keresztül vízzel feltöltjük a tartályt; a tölcsérre azért van szükség, nehogy esetleges visszaszívás folytán szennyezett víz kerüljön a vízvezetéki hálózatba. A keringető centrifugál-szivattyú (*1*) a tartályban levő vizet a porlasztó fúvókákon (*8*) keresztül elporlasztja. A vízpermet a dekontaminátor lejtős alján át folyik vissza a tartályba. A levegőáram által tovasodort víz-



3. ábra. Elhasznált levegő tisztítására szolgáló berendezés vázlata

permet leválasztását szolgálja a *9.* lemezes labirintus. A tartályban levő víz aktivitását rendszeres mintavétellel ellenőrizzük.

A berendezésből eltávozó levegő a kürtőkön keresztül kerül ki a szabadba. A kürtőkben — a mérőszobák egyikéből vezérelt — távműködtetésű GM számlálócsöves szennyezettségmérő van. E berendezés esetleg aktív levegő kiáramlásakor riasztó hangot ad, ettől függetlenül azonban folyamatosan jegyzi is a mérési eredményeket írókaros, papírszalagos regisztráló segítségével.

A szellőzés mértéke a helyiségek rendeltetésétől függően óránkénti 5 és 25-szörös légcserének megfelelő értékek között ingadozik. Két-két szemben levő laboratóriumi helyiség egy-egy szellőzési gépcsoporthoz tartozik, a fél-mérőszobákkal egyetemben. Ez a szemben elhelyezett ajtókon való esetleges aktív levegő-átszívás elkerülése érdekében van így. Ugyancsak ezt akadályozza meg az is, hogy a folyosóra *csak* befúvott levegő kerül: így a folyosón a laboratóriumi helyiségekhez képest 10—15 Torr túlnyomás uralkodik. Egy-egy gépcsoporthoz tartozik a befúvó ventillátor, elszívóventillátor és keringető szivattyú. Ezek csak egyidejűleg kapcsolhatók be a laboratóriumi folyosó falán elhelyezett kapcsolótáblákról.

Az épületből a *szennyvíz* két úton távozik: 1. a mosdókból és inaktív WC helyiségekből eternit-csővezetéken keresztül közvetlenül a városi szennyvízcsatornába; 2. a mosodából és az aktív területről a szennyvíz először ólomból készült vezetékeken keresztül a csőfolyosóban elhelyezett gerincvezetékbe kerül. Ez utóbbi kőagyagból készült. Mielőtt az épületből a szennyvíz eltávoznék, a csőbe beépített merülő GM számlálócsövet áramolja körül. A számlálócső a levegő ellenőrzőhöz hasonlóan távvezérléssel működik. Az ellenőrző berendezés ugyancsak automatikusan riaszt (esetleges aktivitások kiáramlása esetén), és ugyancsak folyamatos regisztráló berendezést működtet. Ezután a szennyvíz a három db 5 m^3-es hígító illetve derítő aknába folyik. Itt végződik a már említett vízvezetéki hálózatból táplálkozó. 3″-átmérőjű vízvezetéki gerincvezeték is. Ennek segítségével történhet a szennyvíz hígítása is. Ugyancsak ezek az aknák szolgálnak a lecsapó szerekkel történő esetleges dekontaminálásokra is. Itt vas-hidroxid, kalcium-foszfát, bárium-szulfát csapadékok képzéséről lehet szó, ha aktív szennyvíz kerülne a csatornahálózatba.

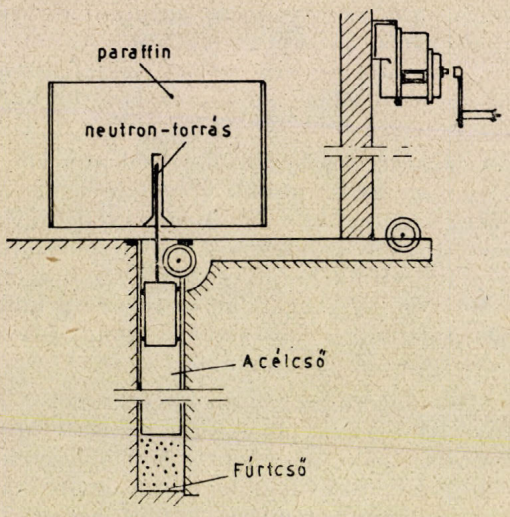
Az izotóp laboratórium működésével kapcsolatos technológiai műszaki berendezések

A normális laboratóriumi asztalok és vegyifülkék természetesen minden helyiségben megtalálhatók, azzal a bővítéssel, hogy — az idevonatkozó szabványok értelmében — rozsdamentes (Kor-5) peremezett acéltálcákkal vannak borítva. Ugyancsak a szabványok értelmében a szerkezeti anyaguk fém és üveg. A laboratóriumi bútoroknál az aktív területen belül — kivéve a mérőszobák bútorzatát — fát egyáltalán nem alkalmaztunk. Az aktív terület minden egyes laboratóriumában (középen) körüljárható laboratóriumi asztal nyert elhelyezést. Az ún. gázfázisú laboratóriumban ez az asztal üvegezett ajtajú felső borítást is kapott, megfelelő elszívással.

A bejárati részhez legközelebb eső két laboratóriumban csak kisaktivitású anyagok feldolgozására kerülhet sor. Ezért sugárvédelmi berendezések itt nem szükségesek, legfeljebb annyiban, hogy a vegyifülkék „üvegezése" 10 mm vastag plexiből van, és ezeken keresztül 2—2 köralakú nyílást találunk a hosszúszárú gumikesztyűkkel végezni szándékolt munkához.

A laboratóriumok után következnek a mérőszobák. Itt nyertek elhelyezést az aktív anyagok mérésére szolgáló, nagypontosságú műszerek. Magukban a laboratóriumokban csak egy-egy kisebb pontosságú mérőberendezés kapott helyet, a tájékoztató mérések elvégzéséhez. A mérőszobákban vannak a már említett levegő- és szennyvíz-aktivitást ellenőrző berendezések és regisztrálók. Az izotóp laboratórium mérőműszer-parkjához a szokványos scalereken és ratemetereken kívül a következő fontosabb mérőberendezések tartoznak: ionizációskamrák (elektrométerekkel), automatikus mintaváltóval felszerelt mérőhely (Siemens), automatikus egycsatornás Gamma-spektrum analizátor (Philips), teljes térszögű (4π) kamra, szcintillációs és GM csöves mérőfejek. A mérőszobákba a radioaktív preparátumok külön átadó ablakokon keresztül juttathatók be.

A mérőszobák után a folyosó bal oldalán a meleg laboratórium, majd a forró cellás laboratóriumi helyiség következik A meleg laboratóriumban (mint ez a 2. ábrabeli alaprajzon is látható), ún. *meleg cellasor* helyezkedik el, a folyosómenti falon. A sor elején egy normális vegyifülke található, plexi-„üvegezéssel". A következő egy dupla kétajtós fülke (védőfülke). Ennek méretezése olyan, hogy 100 mC kobalt-60-nal egyenértékű preparátumok dolgozhatók fel benne. A fala barit-betonból készült. A fülkeajtók anyaga 10 cm vastag öntöttacél, és jobbra, illetve balra — a függesztő sínen — elmozdíthatók, lánckerekes meghajtás segítségével. Az ajtólemezek közepén köralakú ablakokat helyeztek el. Ezen ablakokban 15 cm vastag, 6,2 fajsúlyú ólomüveg biztosítja a látást. (Az üvegeket a Schott Mainz-i cég szállította.) E cellákból a melleg cellába — illetve viszont — tökéletes légzárás mellett adható át a preparátum, egy csőben mozgó dugattyú segítségével. A következő cella a meleg fülke, ennek méretezése 500 mC kobalt-60-ra történt. Teljes első fala öntöttvas lemez (15 cm). Ez végtelen csiga menetű oszlopok segítségével emelhető fel. A lemezen kiképzett ablakban 22,5 cm vastag 6,2 fajsúlyú ólomüveget helyeztek el. A fülkében történő műveletek elvégzését az előlapon átnyúló 2 db lengyel gyártmányú Lg-2 típusú gömbcsuklós manipulátor teszi lehetővé. A manipulátorok fogófejei bajonettzárral a manipulátorok kivétele nélkül cserélhetők. Kétszer hétféle fogófej könnyíti meg a nagy aktivitású anyagok feldolgozását. Az aktív anyag hasonló



4. ábra. A neutronforrás vázlatos metszete

csőben mozgó dugattyúval adható át a forrócellába, mint amilyenről már volt szó.

A *forró cella* már másik helyiségben nyert elhelyezést, de az előző cellasor folytatásaként. E forró fülke 5 C kobalt-60-nal ekvivalens radioaktív anyag feldolgozását teszi lehetővé, sugárvédett körülmények között. Ennek megfelelően vastagabbak a baritbetonból készült falai is. A fülkében végzett munkák megfigyelését 400 × 800 mm ablaknyílású cink-bromid ablak teszi lehetővé. A munkálatok itt már — ilyen aktivitások esetén — csak távmanipulátorok segítségével végezhetők el. A tervek szovjet gyártmányú M-22 típusú manipulátorok beszerzését irányozták elő. Sajnos, anyagi fedezet hiányában ezek beszerzésére még nem kerülhetett sor.

A fülkébe (rendeltetésszerű működtetés esetén) két ajtón keresztül adható be eszköz vagy anyag. Az egyik ún. oldalsó ajtó, ez a kezelő helyiségbe nyílik és 250 kg ólommal van kiöntve. A másik a konténerek (szállítótartályok) beadását teszi lehetővé ; ez 750 kg ólommal van kiöntve, a megfelelő sugárvédelem érdekében. Az ajtó fogaskerékáttétellel fogaskoszorú segítségével nyitható. Erre az ajtóra van erősítve egy kiforduló asztallap, melyre ráhelyezzük a konténert, majd az ajtó becsukásakor a szállítótartály bekerül a forró cellába, ahol a manipulátorral biztonságosan kinyitható.

A forró cella szolgál egyben az izotóp tárolókút felső fejéül is. E tároló 10 m mélyen a földbesüllyesztett acélcsőből áll. E csőben csörlőberendezés segítségével liftkas húzható fel. A liftkasban körcikkeknek megfelelő tárolóhelyek vannak az izotópok részére. A liftkas egy ólomból készült védősapkába húzható fel. Tengelye körül elforgatva, az ólomvédő burok ajtajában más és más izotóp-tároló jelenik meg, mely vagy távfogóval, vagy manipulátorral kiemelhető. (E berendezés felépítése hasonló a neutronforráséhoz, ennek rajzát és leírását lásd alább.)

Visszatérve a folyosóra, a jobb oldali mérőszoba után az elektrokémiai laboratórium következik. Ennek a laboratóriumnak ugyancsak van meleg cellája. Kivitelben teljesen azonos, mint az előzőekben leírt 100 mC-is kettős fülke, ehhez azonban más fülke nem csatlakozik. E fülke mellett nyert elhelyezést az elektrolizáló automataberendezés körfogó asztala és programvezérlő egysége az áramforrásokkal.

E helyiségből juthatunk a *neutronforrás* szobájába. E szoba falai 2 m magasságig nehéz (barit) betonból vannak. A neutronforrás vázlatos szerkezetét a 4. számú ábrán láthatjuk. Jelenleg 500 mC Ra-Be neutronforrás áll rendelkezésünkre. Használaton kívül a 10 m mély csőben tároljuk. A cső fölé kocsin guruló paraffintömb tolható. E paraffintömbbe fúrt lyukakba kerülnek a besugárzandó anyagok. A neutronforrás fölé tolva a kocsit, a forrást csörlővel felhúzzuk. A liftkas tetején elhelyezett cső végén van a Ra-Be neutronforrás, mely a paraffintömb közepén elhelyezett csatornába emelkedik fel a besugárzási állásba.

A laboratórium ismertetése során eddig felsorolt biztonsági berendezéseken kívül a bejárati zsilipben elhelyezett kéz- és ruházat-ellenőrző automata szolgálja az aktív munkahelyeken megkövetelt biztonságot.

A létesítmény beruházási költségei (építés, az összes gépészeti és laboratóriumi berendezések, valamint beépített bútorok költségei) együttvéve 12,2 millió Ft végösszeget tettek ki. A műszerállomány felújítása évről évre történik, a normális tanszéki kutatási alapokból.

A kutatásra és fejlesztésre fordított költségek emelkedése az USA-ban

1963 januárjában az USA iparában kutatási és fejlesztési munkán 339 400 egyetemi végzettségű kutató és mérnök dolgozott. A létszám emelkedése 1962 januárhoz képest 6%. 1963-ban az összes létszámból 35 300 fő működik a vegyipar területén.

1962-ben az ipari kutatás és fejlesztés céljaira az országban összesen 11,6 milliárd dollárt fordítottak, ami az előző évhez képest 6%-os emelkedést jelent. Ebből az összegből 6,7 milliárdot használtak fel a repülőgép-, rakéta-, elektrotechnikai és közlekedési cikkeket gyártó iparban. A vegyipar összes ráfordítása 1,2 milliárd dollár volt. Az ipari kutatásra fordított összeg az ország összes 16 milliárd dolláros kutatási ráfordításának közel 75%-át képviseli.

Az állami megbízások az előző évhez képest 7%-kal emelkedtek és az összes ráfordítás 58%-át tették ki. Az összes állami támogatásból 80%-ot fordítottak a repülőgép-, rakéta-, elektrotechnikai és közlekedési eszközöket gyártó iparok kutatási támogatására. A kormány vegyipari kutatásokra 257 millió dollárt áldozott. Az ipari vállalatok kutatási ráfordításai az előző évhez képest 6%-kal emelkedve 4,8 milliárd dollárt tettek ki.

Az ipar 1962-ben az előző évhez képest 14%-kal többet, összesen 461 millió dollárt áldozott alapkutatásra.

1957 és 1962 között az egyes iparágak közül a vegyipar fordította a legnagyobb összeget alapkutatásra. E célra 1962-ben 132 millió dollárt használtak fel.

[Chemical and Engineering News *41*, No. 40, 27 (1963.)] *H. Gy.*

Tüzelőanyag-elemek I.

CSORBA LŐRINC*—KERTI JÓZSEF**

Alapfogalmak

A villamosenergia közismerten sokoldalú felhasználása korunk rohamos technikai fejlődésének szükségszerű velejárója, s egyben alapfeltétele. A növekvő energiaigény, párosulva az energiahordozó nyersanyagok forrásainak véges mivoltával, és másirányú, főleg kémiai felhasználási lehetőségével, a galvánelemek több mint másfél évszázada történt feltalálása óta a kutatókat a legkülönfélébb vegyi folyamatokon alapuló energiaforrások kikísérletezésére ösztönözte. A dinamó már a múlt század második felében, majd a hőerőművek elterjedése — az akkori feltevésekkel szemben — nem állta útját a villamos energia kémiai forrásai, tehát a galvánelemek és akkumulátorok technológiája további fejlődésének, sőt ez a fejlődés éppen a századfordulót követő első évtizedekben, a gépkocsi és a rádiógyártás elterjedésével vált ugrásszerűvé. Ez a helyzet a következő okokra vezethető vissza.

a) Elvi okokból a hőnek csak egy hányadát lehet (a termodinamika második főtétele értelmében [1]) közvetett munkagépek segítségével villamos energiává átalakítani. A galvánelemeknél ilyen elvi korlát nem áll fenn, a galvánelem tehát olyan berendezésnek fogható fel, mely az áramtermelő folyamat kémiai potenciálját (a reakció maximális hasznos munkáját) elméletileg teljes egészében át tudja alakítani villamos munkává.

b) A villamos energia közvetett tárolásának és hordozhatóságának problémáját ez idő szerint csak a galvánelemekkel és akkumulátorokkal tudjuk kielégítően megoldani. A kondenzátorok az elérhető kapacitások elégtelensége folytán ezen a téren csak alárendelt szerepet játszhatnak. A járművek indításánál, világításánál, sőt egyes esetekben a hajtásánál az akkumulátorok pótolhatatlan szerepet játszanak, ugyanakkor a nem helyhezkötött híradástechnikai készülékek többségénél szintén nélkülözhetetlenek. A kémiai áramforrások alkalmazást nyernek általában minden olyan esetben, amikor a hálózati áramforrás nem hozzáférhető.

Ezek a szempontok indokolják azt az ismert régi törekvést, mely a tüzelőanyagok, pl. a szén elégetésekor felszabaduló energiának közvetlen villamos energiává való átalakítására irányul a közbeeső hőerőgépek kiküszöbölésével. E célra elvben olyan galvánelemre volna szükség, melynek áramtermelő folyamata a kérdéses tüzelőanyag közvetlen elégéséből származik. *Az ilyen galvánelemet tüzelőanyag-elemnek, másszóval égési elemnek nevezzük.* A tüzelőanyag-elemek készítése számos elvi és gyakorlati nehézségbe ütközik, e kérdésekkel a továbbiakban behatóbban kívánunk foglalkozni. E nehézségek gátolták a tüzelőanyag-elemek elterjedését, másrészt indokolják az utóbbi években világszerte fokozódó érdeklődést a hő- és kémiai energia közvetlen villamosenergiává alakításának lehetőségei iránt. A kutatások jelenlegi helyzetéről és a fejlődés irányairól csak akkor kaphatunk átfogó képet, ha áttekintjük azokat a törekvéseket is, melyek a villamos energia termelést a konvencionális hőerőművektől eltérő úton kívánják megoldani.

A legutóbbi időkig világszerte a villamos energia túlnyomó hányadát a hőerőművekben, illetve a vízi erőművekben állítják elő forgóalkatrészes berendezések segítségével. Az ismertetett hatásfokproblémák, valamint a közvetett tárolással és hordozással kapcsolatos nehézségek irányították a figyelmet azokra a kutatásokra, melyek a hőnek nem forgóalkatrészes gépekkel, ún. *közvetlen* villamos energiává való átalakítására irányulnak. A szakirodalom az utóbbi években az ilyen energiaátalakító berendezéseket is tüzelőanyag-elemeknek nevezi, azonban feltétlenül különbséget kell tennünk a hőenergiát és a kémiai energiát átalakító berendezések között. Mint a továbbiakban látni fogjuk, a két megoldás alapelvében is különböző. Ezen különbség miatt a továbbiakban a hőenergiát átalakító berendezéseket *nem galvanikus tüzelőanyag-elemeknek*, míg a kémiai energia átalakítására szolgáló berendezéseket *galvanikus tüzelőanyag elemeknek*, fogjuk nevezni. A két típus közötti különbség azonnal szembetűnik, ha megvizsgáljuk azokat a fontosabb lépéseket, melyeken át a szénben, vagy más tüzelőanyagokban felhalmozott kémiai energiából villamos energiát nyerhetünk. Ezen összehasonlításnál célszerű a hőerőművekben végbemenő folyamatot alapul venni. A hőerőművekben a tüzelőanyag eltüzelése útján először hőenergiát állítunk elő, majd ezt a hőenergiát kalorikus gépek felhasználásával mechanikai energiává alakítjuk. A mechanikai energiából azután a forgóalkatrészes generátorok segítségével villamos energiát kapunk. A sorrend tehát ezen megoldásnál a következő :

Kémiai energia → hő → mechanikai energia → → villamos energia

A nem galvanikus tüzelőanyag-elemek a továbbiakban ismertetendő módon kiiktatják a mechanikai áttételt, ennek folytán az egyes energialépések itt a következők :

Kémiai energia → hő → villamos energia

A galvanikus tüzelőanyagelemek mind a kémiai energia hővéalakítását, mind a mechanikai áttételt kiiktatják, és az alábbiakban tárgyalandó módon a kémiai energiát közvetlenül villamos energiává alakítják, tehát ezekben az elemekben az átalakítás közvetlenül, egy lépésben történik :

Kémiai energia → villamos energia

Mivel a hőenergiának más energiává való átalakítása a második főtétel értelmében csak

*Akkumulátor- és Szárazelemgyár.
** ELTE Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszék.

részben lehetséges, ugyanakkor a mechanikai hatásfok növelésének elvi akadálya ill. korlátja nincs, ezért nyilvánvaló, hogy a nem galvanikus tüzelőanyag-elemekben, ahol pusztán a mechanikai áttételt iktatjuk ki, nem érhető el számottevő hatásfoknövelés a forgóalkatrészes berendezésekhez, pl. a szokványos hőerőművekhez képest. A galvanikus tüzelőanyag-elemek viszont, a közbeeső hőképződés kiküszöbölése útján megszüntetik a hatásfok növelésének ezt a fő elvi akadályát. Ez a magyarázata annak, hogy egyes galvanikus tüzelőanyag-elemtípusoknál igen jó hatásfokot lehet elérni. A nem galvanikus tüzelőanyag-elemek létjogosultsága emiatt nem annyira a hatásfok növelésének lehetőségével, mint inkább különféle egyéb előnyökkel indokolható. Ilyen előny lehet pl. az, hogy egyes típusoknál a hatásfok gyakorlatilag függetlenné tehető a méretektől, valamint más típusok esetén az, hogy a berendezés alkalmazhatósága nincs a tüzelőanyagok elégetésével nyert hőre korlátozva, hanem felhasználhatók a különféle hulladék hőenergiák, vagy hasadóanyagból származó energiák, esetleg a Nap sugárzó energiája. Az energiaforrás természete folytán gyakran vitatható is a „tüzelőanyag-elem"-elnevezés jogosultsága.

Külföldön a kutatások főbb irányai jelenleg a következők (a felsorolás egyben a tüzelőanyag-elemek célszerű csoportosítását is ismerteti)

I. Nem galvanikus tüzelőanyag-elemek
a) Termoelektromos generátorok
b) Magnetohidrodinamikus generátorok
c) Termionikus konverterek
II. Galvanikus tüzelőanyag-elemek

A nem galvanikus tüzelőanyag-elemeken belüli csoportosítás a működési alapelv szerint történt. A felsoroltakon kívül még említést érdemelnek a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek között a fotoelemekkel, valamint a termomágneses és a ferroelektromos generátorral kapcsolatos kísérletek, de ezek eredményei egyelőre elmaradnak a felsoroltak mögött. A galvanikus tüzelőanyag-elemeken belüli csoportosítás nem a működési alapelv szerint lehetséges (mivel ez minden megoldásnál azonos), hanem különféle egyéb szempontok szerint, ezért e csoportosítás kérdéseivel később fog lalkozunk. Jelen közleményünkben megkíséreljük röviden ismertetni a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek működési alapelvét, néhány jellemző adatát, míg a következő közleményünkben a galvanikus tüzelőanyag-elemek néhány fontosabb típusával, valamint gazdaságossági szempontokkal kívánunk foglalkozni.

Nem galvanikus tüzelőanyag-elemek

A fentiek értelmében a nem galvanikus tüzelőanyag-elemekre az jellemző, hogy hőből közvetlenül állítanak elő villamos energiát olyan értelemben, hogy a mechanikai áttételt kiküszöbölik. Ez a közös vonás lényegében a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek konstrukciós adottságaival, de nem az áramtermelés mechanizmusával függ össze, ennek folytán a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek a működési alapelv tekintetében nem alkotnak olyan egységes kategóriát, mint a galvanikus tüzelőanyag-elemek. Közös, és jellemző tulajdonság ezzel szemben az, hogy minden esetben (az elem közvetítésével) hő adódik át a hőforrásból a környezetnek (esetleg valamilyen, az elem „hulladék" melegét hasznosító berendezésnek, vagy hőkicserélőnek), miközben az átadott hő egy részét az elem villamos munkává alakítja. Az átalakítás hatásfoka (= a kapott villamos energiának és a betáplált hőnek a viszonya) egyenes arányban van a hőforrás és a környezet hőmérsékletének különbségével, és fordítottan aránylik a hőforrás abszolút hőmérsékletéhez. E megállapításokból kitűnik, hogy a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek lényegében kalorikus gépek, tehát a hatásfokot a második főtétel szabja meg.

Termoelektromos generátorok

A termoelektromos effektus több mint száz éve ismeretes és hőmérsékletmérésre (a termoelemek segítségével) régóta elterjedt. A termoelektromos effektust villamosenergia-termelésre, valamint hűtésre gyakorlatilag csak a félvezetők elterjedése óta hasznosíthatjuk, a Peltier hatásalapján.

A korszerű termoelektromos generátor *N* típusú és *P* típusú félvezetőből készül. (Az *N* típusúak elektronvezetők, a *P* típusúak az ún. lyukvezetők.) A termoelektromos hatás elméleti tárgyalása, valamint a félvezetők elméleti kérdéseinek részletezése a vonatkozó szakirodalomban található [2] [3]. A *P* és *N* típusú félvezetők egymással vezető összeköttetésben vannak (rendszerint forrasztás útján). A hőt éppen ezen érintkezési helyen adjuk át, míg a villamos potenciálkülönbség a vezetők szabad végein jelentkezik. A félvezető pár gyakorlati célra annál alkalmasabb, minél nagyobb a termoelektromotoros erő azonos hőmérsékletkülönbség esetén (a forrasztási hely és a szabad végek között), minél jobb az anyagok elektromos vezetőképessége, és minél rosszabb a hővezető képessége. A jó elektromos vezetőképesség a generátor belső ellenállásának csökkentése érdekében fontos, a rossz hővezető képesség pedig azért, hogy a hőnek lehetőleg minél kisebb hányada áramoljék kihasználatlanul a meleg helytől a hideg hely felé. Egyugyanazon anyagnál a jó elektromos és rossz hővezető képesség általában ellentmondó követelmények, és éppen ez az ellentmondás volt a legfőbb akadálya a legutóbbi időkig a termoelektromos generátorok térhódításának, a csekély hatásfok folytán. További nehezen teljesíthető követelmény az anyagoknak kellő hőállósága a tartós melegítéssel szemben. E követelmény azért áll fenn, mert a termoelektromos generátor hatásfoka nemcsak a fenti fizikai tulajdonságoktól függ, hanem a tartósan megengedhető hőmérsékletkülönbségtől is, a hatásfok ugyanis annál nagyobb, minél nagyobb a hőmérsékletkülöbség a forrasztási hely, és a szabad végek között. A hatásfokot befolyásoló felsorolt fizikai tulajdonságok a félvezetők anyagi minőségének függvényei, mivel ezek a fizikai sajátságok anyagonként változnak. A ma ismeretes legalakalmasabb félvezető-párokkal már sikerült tartósan 20%-ot meghaladó hatásfokot elérni.

Habár ez a hatásfok nem haladja meg a hőerőművekét, mégis a termoelektromos generátorok néhány olyan előnyös sajátsággal rendelkeznek, melyek folytán elterjedésük világszerte várható. Legnagyobb előnynek tekinthető az a tény, hogy a hatásfok független a berendezés teljesítő képességétől (vagyis az egyedi elemek számától), ennek folytán kis teljesítményű, hordozható berendezések is készíthetők. Energiaforrásként tetszőleges eredetű hőforrások jöhetnek számításba, így pl. különféle — egyébként esetleg veszendőbe menő — hulladékhők is. Említést érdemlő megoldást jelent az a Szovjetunióban kidolgozott és forgalomba hozott generátor, mely hagszórós (tranzisztoros) rádiókészülék működtetésére alkalmas, és hőforrásul egy petróleumlámpa hulladékmelegét használja fel olymódon, hogy az egyedi elemek forrasztási helyeit a lámpából eltávozó égéstermékek melegítik [4—5]. Kísérleti célra már szerkesztettek olyan, 7 kW-os teljesítményt is elérő telepet, melyhez hőforrásul egy háztartási fűtőkályhát használtak fel. További előnynek tekinthető, hogy, mint látni fogjuk, az utóbbi időben gazdaságossági szempontból is lényegesen javult a termoelektromos generátorok versenyképessége.

Minden energiaátalakító berendezésnél (de főleg a hordozható áramforrásoknál) lényeges kérdés a fajlagos teljesítmény a telep súlyegységre vonatkoztatva. E szempontból is érdekes az a kisméretű, amerikai gyártmányú kísérleti telep, melynek energiáját hordozható atomreaktor szolgáltatja [6]. A telep forrasztási helyeit a Po 210-es izotópjának radioaktív bomlásakor felszabaduló hő melegíti. A telep 5,3 W teljesítményű, 2,4 kg súlyú. Kilátás van arra, hogy a telep súlyát a közeljövőben 0,9 kg-ra csökkentik. Ezek az adatok azt mutatják, hogy a telep fajlagos teljesítmény szempontjából nem marad el a hagyományos száraz-elemek mögött.

Az utóbbi néhány évben, a kísérletek eredményes folytatásán túlmenően oly nagymértékű fejlődés mutatkozott a termoelektromos generátorok terén, hogy egyes típusok már a kereskedelmi forgalomban is megjelentek, egyelőre 15 W-ig terjedő villamos teljesítménnyel, de már 1963-ra tervbe vették 30 és 60 W-os egységek forgalombahozását is. (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) Az irodalmi utalások egyelőre sem a hőforrások természetéről, sem a beépített félvezetők anyagi minőségéről nem tesznek említést, az azonban kitűnik az irodalmi utalásokból (valamint a gyártó cégek árajánlataiból), hogy közel 100 W-os teljesítményig a termoelektromos generátorokból kitermelhető villamos energia (az amortizációs költségeket is figyelembe véve) olcsóbb, mint a szokványos gépi úton előállított energia, és a jelenlegi árviszonyok mellett a primér elemek csak mintegy 50—60 mW teljesítmény alatt gazdaságosabbak, mint a termoelektromos generátorok. A rohamos technikai fejlődés folytán ezek a viszonylagos árak és adatok meglehetősen változékonyak, az azonban mindenesetre leszögezhető, hogy ma már — ellentétben a néhány év előtti helyzettel — gazdaságossági okok nem gátolják a termoelektromos generátorok térhódítását.

Magnetohidrodinamikus generátorok

Ez a típus ma még nagyon távol áll a gyakorlati felhasználhatóságtól. A tartós és gazdaságos áramtermelést egyelőre a berendezések szerkezeti anyagaival szemben támasztott követelmények gátolják. Külföldön azonban nagy beruházások árán már több kísérleti generátort állítottak fel [7] és a legutóbbi években ezen a vonalon is számottevő előrehaladás mutatkozik. A módszer alapelve szempontjából ez a megoldás igen közel áll a galvanikus tüzelőanyag elemekhez. A villamos energiát termelő töltéshordozókat a tüzelőanyagok elégéséből származó hőenergiával állítják elő.

A magnetohidrodinamikus generátor elnevezés onnan származik, hogy a működés elapelve a magnetohidrodinamika törtvényein alapul [8]. A villamos töltéshordozókat (elektronokat és ionokat) tartalmazó gáz mágneses erőtérben helyet foglaló két elektród között áramlik át nagy sebességgel. Az azonos irányban haladó különböző előjelű villamos töltések ellentétes irányú áramot képviselnek, és rájuk a mágneses tér ellenkező irányú eltérítő erővel hat. Mivel az ionok tömege nagyságrendekkel felülmúlja az elektronok tömegét, ezért a mozgó ionok eltérülése, valamint az ebből adódó töltésmegoszlás a villamos energiatermelés szempontjából gyakolatilag nem jön számításba. Az egyik elektródlemezre irányított elektronok a két lemez között potenciálkülönbséget, az áramkört záró ellenálláson pedig áramot hoznak létre.

A gázt kompresszor cirkuláltatja. Rendszerint levegővel dolgoznak, melyhez termikusan viszonylag könnyen ionizálható atomokat, illetve molekulákat kevernek (rendszerint alkálifémek vegyületeit). A reaktorba belépő levegőt hőkicserélőben előmelegítik, majd benn a reaktorban, a tüzelőanyag elégéséből nyert hő segítségével (pl .a durranógáz-reakcióban termelt hővel) részben ionizálják a könnyen ionizálható atomokat. Ionizáció közben az alkálifémek atomjairól elektronok hasadnak le és ezek vesznek részt az áramtermelésben. Megjegyzendő azonban, hogy az eddig ismert magnetohidrodinamikus generátorokban az ionizáció igen csekély fokú, az ionizálható atomoknak csak kis hányada ionizálódik (ellentétben a magfúziós reaktorokkal). A reakciótérből továbbáramló levegő magával sodorja e villamos töltéshordozókat a szűkebb értelemben vett generátorba, vagyis a mágneses mezőbe helyezett elektródok közé, ahol a töltésmegoszlás létrejön. Egyik legnehezebb, és eddig még kielégítően nem megoldott probléma az izzó gázt vezető olyan csövek előállítása, mely ezen a (2000—2500 fokos) hőmérsékleten is kielégítően szigetel. A szigetelés az „elem" belső zárlati áramának („önkisülésének") csökkentése végett fontos.

Ahhoz, hogy az elektronok a stacionér állapotban kialakult potenciálkülönbséget legyőzve, eljussanak a negatív elektródlemezre, szükséges, hogy kellő sebességgel, azaz kinetikus energiával rendelkezzenek. Ez a kinetikus energia onnan származik, hogy a nagy sebességgel áramló gáz magával sodorja az elektronokat is. Ha az elektro-

nok áramlás közben ütközés útján nem vehetnének fel újabb és újabb energiaadagokat a tömegüknél fogva sokkal nagyobb kinetikus energiájú ionoktól és a semleges molekuláktól, akkor az elektrodinamikus hatás folytán lefékeződnének. (Ezen a hatáson alapul pl. az érzékeny galvanométerek lengőtekercsének csillapítása mérésen kívüli állapotban a lengőtekercs rövidrezárása útján.) A tapasztalat azt mutatja, hogy a töltéshordozók konstans áramlási sebességét (sebességen az elektródokkal párhuzamos sebességkomponenst kell értenünk) úgy lehet biztosítani, ha az áramló gáz az elektródok között (tehát a mágneses erőtérben) expandál. Ez úgy érhető el, hogy a gázvezető csatorna a szorosabb értelemben vett generátorban, vagyis ott, ahol a töltéshordozókra az elektrodinamikus fékező erő hat, fokozatosan kiszélesedik. A gázzal a reaktorban akkora hőmennyiséget kell közölnünk, hogy az expanziós munkavégzés ellenére sem következzék be olyan mértékű lehűlés, mely az ionizációt megszünteti vagy nagymértékben csökkenti.

Ahhoz, hogy kellő mértékű ionizációt, és ami ezzel egyértelmű, kellő villamos vezetőképességet érjenek el a generátorban, szükséges, hogy a hőmérséklet egy meghatározott értéket meghaladjon. Ez a hőmérséklet a gáz nyomásától, valamint összetételétől (az ionizálható atomok anyagi minőségétől) függően 2100—2400 C° intervallumban mozog. A keramikus anyagok villamos vezetőképessége ilyen hőmérsékleten már olyan nagy, hogy a szolgáltatott üresjárási feszültség mintegy 30—40 %-kal kisebb az eddig ismert kísérleti generátoroknál, mint az elméletileg számított érték. A továbbfejlesztés egyik alapfeltétele alkalmas hőálló szerkezeti anyagok előállítása.

Az eddig ismert legnagyobb teljesítményű kísérleti generátort 1960-ban állították fel az USA-ban. Teljesítménye 100 kW fölött van. A reaktorban másodpercenként 1,8 kg gáz áramlik át, s kb. 2700 C° hőmérsékletet állítanak elő. Az irodalmi adatok nem közlik a felhasznált tüzelőanyagok minőségét. Tiszta oxigént fúvatnak be a tűztérbe. A berendezéssel eddig elért leghosszabb üzemidő 11 másodperc volt. Különféle méretű egyéb kísérleti reaktorokban durranógázzal, illetve tiszta oxigénnel kevert propánnal tüzelnek. Az elérhető üzemidő azonban általában csak néhány másodperc nagyságrendű.

Ismeretesek olyan próbálkozások is, melyeknél a magnetohidrodinamikus generátort atomreaktorokkal kombinálják. [9] Ezekben céziumhalogenidet tartalmazó nemesgázt, héliumot, vagy argont használnak. Az energiahordozók nem szabnak határt a teljesítmény növelésének, a szóbanforgó típussal tervezett villamos teljesítmény pl. több száz megawatt nagyságrendű, de az üzemidő kb. 10 sec.

Az eddigi kutatások során kísérletileg működtetett berendezések fő célja az energiatermelés, illetve a hatásfok tanulmányozása, és növelése helyett a módszer alapelveinek tisztázása, a gyakorlati megvalósítás lehetőségének megvizsgálása, legfőképpen pedig alkalmas tűzálló szerkezeti anyagok felkutatása volt. Elsősorban ezen utóbbi probléma megoldatlansága okozza azt, hogy jelenleg tartós üzemű magnetohidrodinamikus generátorok még nem működnek. E nagyrészt kémiai problémák megoldása alapvetően új lehetőségeket teremtene a villamos energiatermelés terén, beleértve az atomenergia villamos munkává alakításának újszerű lehetőségét is.

Termionikus konverterek.

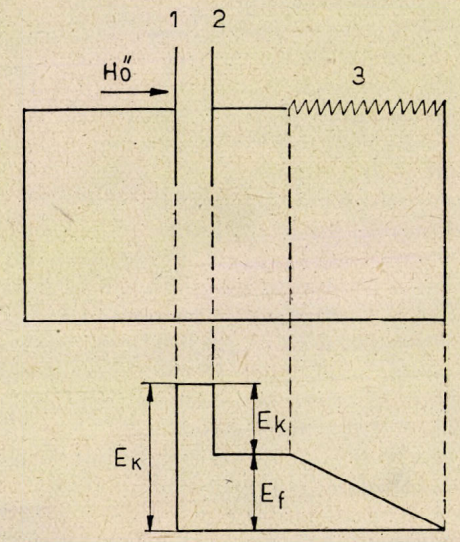
A külföldi szakirodalomban elterjedt elnevezés félreérthető, mert éppen úgy, mint az előző rendszerben is, iontöltéshordozók helyett elektronok áramlásával termelődik a villamos energia. [10] Ezért indokoltabb volna a termoelektronikus konverter, vagy generátor elnevezés. A módszer alapelve főbb vonalaiban a következő.

A fémekben a vegyértékelektronok viszonylag szabadon elmozdulhatnak, illetve erőtér hatására indukció révén áramlásba hozhatók. A pozitív töltésű fémionok ugyanis a fém kristályrácsában mereven a rácspontokhoz vannak kötve (eltekintve a viszonylag kis amplitudójú hőmozgástól), az elektronok azonban nincsenek rácspontokhoz rögzítve. A vegyértékelektronok nem helyhez kötött voltára utal az „elektrongáz" elnevezés is. Az analógiát a fémekben levő vegyértékelektronok és a gázmolekulák között fokozza az is, hogy az egyes elektronok kinetikus energiája nem azonos, és az elektronoknak ez a rendezetlen termikus mozgása a hőmérséklet növelésével fokozható.

A fémekben mozgó elektronokat szokás a folyadékmolekulákhoz is hasonlítani. A folyadékmolekulák rendezetlen hőmozgása szintén fokozható a hőfok növelésével. Párolgáskor azok a molekulák tudnak a felületi rétegen áttörve a gőzfázisba jutni, melyeknek viszonylag nagy a kinetikus energiája, vagyis a sebessége, ezért a párolgás folyamatos fenntartásához, vagyis a hőmérséklet (= sebességátlag) állandósításához párolgás közben hőt kell közölnünk a párolgó folyadékkal. Hasonló a helyzet a termikus elektronemissziónál is, azzal a különbséggel, hogy a nagy kinetikus energiával rendelkező, és a fémből kiszakadó elektronok villamos töltéssel rendelkezvén, a kibocsátó fém, és a környezete között villamos potenciálkülönbség jön létre.

Ahhoz, hogy az elektron a fémet elhagyhassa, rendelkeznie kell az ún. kilépési munkával, mint energiatöbblettel. A kilépési munkát szokás az intenzitás faktorával, vagyis azzal a feszültséggel jellemezni, mely a töltésegység kiszakításához szükséges, ennek folytán számértékét gyakran voltokban adják meg. (Egy elektron kiszakításához tehát annyi elektronvolt munkára van szükség, ahány volt az illető fémre jellemző elektronkilépési munka.) A termionikus konverter lényeges alkotórésze egy fémlemez, melyből a közölt hő folytán elektronok szakadnak ki, valamint egy másik fémlemez, melybe a kiszakadt elektronok egy része (definiált kinetikus energiaszintet meghaladva) behatol. Az előbbi fémlemezt a konverter katódjának, az utóbbit a konverter anódjának nevezzük. A berendezés működésképességének alapfeltétele, hogy a katódfém kilépési munkája

(E_k) nagyobb legyen, mint az anódfém kilépési munkája (E_a). Az elektronok kinetikus energiájának az anódfém kilépési munkájával egyenértékű hányada hő formájában szabadul fel, tehát elektrononként legfeljebb E_k—E_a elektronvolt villamos munka termelhető a konverterből. A két fém elektronkilépési munkájának különbsége szabja meg a konverter által előállítható feszültséget. A viszonyokat az 1. ábra érzékelteti.



1. ábra. Termionikus konverter sémája

1 katódlemez, *2* anódlemez, *3* fogyasztó, E_k katódfém kilépési munkája, E_a anódfém kilépési munkája, E_f a fogyasztóra eső feszültség.)

Az *1* katódlemezzel közölt hő elektronokat szakít ki a lemezből, és ezek a *2* anódlemezhez áramlanak. Az elektródok között az áramkör a *3* fogyasztóellenálláson át zárul. A potenciálviszonyokat is szemlélteti az ábra. Meggondolásunknál hallgatólagosan feltételeztük, hogy a hozzávezetések ellenállása a fogyasztóéhoz képest elhanyagolható, s így kiadódik, hogy ideálisan tekintve a fogyasztóra eső E_f feszültség egyenlő a két fém kilépési munkájának különbségével.

A termionikus konverter hatásfokát (ezen a termelt villamosenergia és a betáplált hőenergia viszonyát értjük) kisebb elhanyagolásokkal közelítőleg a következő formula fejezi ki :

$$\eta = \frac{iF(E_k - E_{fa})}{iF(E_k + E_t) + iF\left(\frac{2kT}{\varepsilon}\right) + F \cdot S} \qquad (1)\,[11]$$

ahol i az áramsűrűséget, F az elektródok felületét, E_t az ún. tértöltési potenciált (l. alább), T a hőmérsékletet Kelvin fokokban, k a Boltzmann állandót (= egyetemes gázállandó osztva az Avogadro számmal), ε az elemi töltést, S pedig a felület és időegységre eső sugárzási veszteséget jelenti. A tértöltési potenciál onnan származik, hogy a katódlemezből folyamatosan kiszakadó és az anód felé áramló elektronok által képviselt villamos töltés olyan eredő erőt fejt ki, mely igyekszik gátolni az elektronok kilépését és a katódtól való távolodását. Ezen erő mértéke az E_t potenciál. Az elektronoknak átlagban E_t elektronvolt többlet-kinetikus energiával kell rendelkezniök ezen akadály legyőzése céljából. Azok az elektronok, melyek ezen többletenergiával nem rendelkeznek, „visszahullanak" a katódlemezbe. A tértöltési potenciállal egyenértékű többletenergia ugyanúgy hő formájában szabadul fel, mint az anódfém kilépési munkájával egyenértékű energiahányad, tehát a tértöltési potenciál jelenléte mindenképpen a hatásfok csökkenését eredményezi.

Az összefüggés nevezőjében azok a főbb energiatagok szerepelnek, melyeket az időegységben hő formájában be kell táplálnunk a katódlemezbe, hogy a konverter a két fém kilépési munkájának különbségével arányos teljesítményt szolgáltassa. Ezek az energiatagok a következők, a kifejezés nevezőjében szereplő sorrendben :

a) A kilépési potenciál, valamint a tértöltési potenciál fedezésére szükséges energia (illetve időegységre vonatkoztatva, a teljesítmény). Az áramsűrűség és a felület szorzata az áramerősséget jelenti, s ennek szorzata a potenciállal a teljesítményt adja.

b) Az elektronok energiája sem a fémben, sem az elektródok közötti térben egymás között nem azonos, mert statisztikusan megoszlik a lehetséges energiaértékek között. [12] A kilépési, valamint tértöltési potenciál fedezése után az anód felé haladó elektronok többletenergiával rendelkeznek, s ez a többletenergia az abszolut fokokban mért hőmérséklettel arányos. (Átlagértéke 2 kT). A többletenergiának megfelelő potenciál a $2kT/\varepsilon$, ez szorozva az iF áramerősséggel, adja a T hőmérséklethez tartozó időegységenkénti többletenergia-fedezéshez szükséges hőenergiahányadot.

c) Az izzókatód felületegysége időegységenként S hőmennyiséget sugároz a hidegebb anód felé. Ez a hőmennyiség tehát kihasználatlanul jut az anódra, s az anód (a tértöltési, és anódfém kilépési munkával egyenértékű energia hányaddal együtt) tovább sugározza a környezetbe.

Látható az összefüggésből, hogy az $F \cdot S$ energiamennyiség független az áramerősségtől, míg a kifejezésben szereplő összes többi energiatag arányos az áramerősséggel. Ezért a hatásfok növelése céljából az áramerősség növelése előnyös. Kis áramerősségnél a sugárzási veszteség felülmúl minden egyéb energiatagot, megszakított áramkörben pedig a katódlemez által felvett hő teljes egészében kisugárzódik. A fémek anyagi minőségének megválasztásánál fontos szempont, hogy a katódnak lehetőleg kicsi legyen az emisszióképessége, az anód viszont lehetőleg sok infravörös sugarat szórjon vissza a katódra. *(S* voltaképpen a kisugárzott, és visszareflektált hőmennyiség különbségét jelenti.) Kitűnik az is az összefüggésből, hogy az elektródok felületének növelése útján nem lehet a hatásfokot növelni.

Az emisszió fokozása, tehát az áramerősség növelése a hőmérséklet növelésével érhető el. A hőmérséklet növelésének azonban határt szab a szerkezeti anyagok anyagi minősége. Habár az S sugárzási veszteség is növekszik a hőmérséklettel

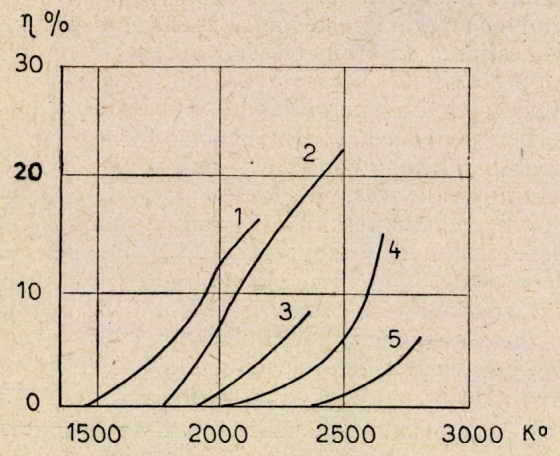
ezt a növekedést az emisszió növekedése általában túlkompenzálja.

További követelményeket támaszt az anyagi minőséggel szemben az, hogy az alkalmazott fémek elektronkilépési munkájával szemben különféle kívánalmak merülnek fel. Egyrészt az elérhető áramerősség jelentősen növelhető a katódfém kilépési munkájának csökkentése útján, másrészt a konverter teljesítménye, valamint hatásfoka arányos az E_k—E_a különbséggel, e különbség növelése tehát a katódfém kilépési munkájának növelését igényelné. Ezen ellentétes követelményeket egyidejűleg úgy lehet elfogadhatóan kielégíteni, hogy anódfémnek olyan anyagot választunk, melynek kilépési munkája a katódfémével képest kicsiny.

A bemutatott elvekből következik, hogy a termionikus generátorok fejlesztésében a szerkezeti anyagok anyagi minőségének problémája ugyanúgy elsődleges szerepet játszik, mint a magnetohidrodinamikus generátornál. Az optimális berendezés megépítésekor az alkalmazott fémkombinációkkal kapcsolatban mérlegelendők az abszolut, és viszonylagos kilépési munkával, a termikus emissziképességekkel, olvadáspontokkal, a készülék árával, valamint élettartamával kapcsolatos kérdések. Ez utóbbi probléma főleg azért merül fel, mert az izzókatód vastagsága az elgőzölgés következtében fokozatosan csökken az üzemóraszám függvényében. A gyakorlatban alkalmazható maximális hőmérsékletnek azt a hőfokot tekintik, melyen ezer üzemóra után az izzókatód lemezvastagsága az elgőzölgési veszteségek miatt egy mm-rel csökken. Az anyagi minőséggel kapcsolatosan néhány szempontot a 2. ábra szemléltet.

Az ábra különféle termionikus konverterek hatásfokát tünteti fel a hőmérséklet, és az izzókatód anyagi minőségének függvényében, állandó anódanyagi minőséget és áramerősséget feltételezve. Az egyes görbék felső hőmérsékleti pontja a fentiek értelmében megengedhető maxmális hőmérsékletnek felel meg. Az izzókatód anyagi minőségét az egyes görbéken feltüntettük.

Az utóbbi időben megkísérelték a hatásfok növelését a tértöltési potenciál csökkentése révén



2. ábra. Különféle típusú termionikus konverterek hatásfokának változása a hőmérséklettel

1 Lantanborid, *2* Kevert karbidok, *3* Tórium — Wolfram, *4* Tantalkarbid, *5* Wolfram

is. Egyik lehetőség ezen a téren az elektródák távolságának csökkentése. A gyakorlatban el lehet érni 0,02 mm körüli távolságot. A távolság csökkentésével azonban különféle gyakorlati nehézségek merülnek fel, így pl. a méretek növelésekor fokozódik az elektródok közötti zárlatveszély lehetősége, valamint az anód felmelegedése. Egy másik lehetséges út ezen a téren az, hogy az ún. vákuumkonverterek helyett (melyeknél az elektródok között vákuum van) pozitív ionokat szolgáltató gáztöltetet tartalmazó készülékeket építenek. A gáztöltésű berendezésekben a tértöltést a kellő koncentrációban jelenlévő pozitív fémionokkal próbálják közömbösíteni. Ilyen célra pl. céziumgőz jön számításba. A céziumatomok az izzókatód környezetében az egymással, valamint a katódlemezzel ütközés folytán ionizálódva, pozitív tértöltést hoznak létre.

Az egyik ismert vakuumdióda típus katódlemezét gázlánggal melegítik. A hőt az anódlemez sugározza a környezetbe, miközben az energia egy hányadát a készülék villamos munkává alakítja. Az ilyen egyszerű összeállítással ma még legfeljebb 8%-os hatásfokot lehet elérni. Ismeretesek azonban olyan kísérleti berendezések is, melyekkel a hatásfokot 20% fölé sikerült növelni. További hatásfoknövelés a termionikus konverter és a termoelektromos generátor kombinációjával érhető el. Ez a kombináció abban áll, hogy a konverter anódlemeze által kisugárzott hő egy termoelektromos generátor hőforrásául szolgál. Egy, ezen az alapon megépített kísérleti típus a következőképpen működik.

Egy céziumtöltésű dióda tantálkatódját kisméretű atomreaktorban termelt hővel fűtik. A hőt hasadóizotópot tartalmazó UO_2 bomlása szolgáltatja. A dióda koncentrikus elrendezésű, legbelül foglal helyet a magreaktor, ezt veszi körül a katódcső, a katódcsövet pedig az anódcső. A dióda katódja 2000, az anódja pedig 1000 C° körüli hőmérsékleten dolgozik. Az anódcső körül a sorbakapcsolt *P*- és *N* típusú félvezetőelemek melegpontjai helyezkednek el, s ezeket — úgy mondható — a dióda „hulladék" melege fűti.

Habár a termionikus konverterek ma még kísérleti stádiumban vannak, és sok vonatkozásban fejlesztésre szorulnak, az utóbbi néhány évben jelentős a fejlődés ezen a vonalon is. A dióda típusú (esetleg kombinált) tüzelőanyagelemek elterjedése a közeljövőben a szükséges fémötvözetek kikísérletezésén múlik.

A nem galvanikus tüzelőanyag-elemek csoportjába sorolhatók még egyéb energiatermelő szerkezetek, így pl.a bevezetőben említett fotoelemek, a ferroelektromos és a termomágneses generátorok is. Ezek a generátorok jelentőségükben ma még messze elmaradnak az előzőkben ismertetett típusok mögött, ezért az eziránvú kísérletek részletezését mellőzzük, e helyett hivatkozunk a vonatkozó szakirodalomra. [13] [14] Ezeknek a típusoknak közös hátránya, hogy hatásfok szempontjából egyelőre messze elmaradnak az előzőekben ismertetett generátorok mögött. Olyan kivételes esetekben, amikor nem a hatásfok az elsődleges szempont, hanem pl. az, hogy külön energia-

hordozóra ne legyen szükség, a fényelemek (főleg napelemek formájában) máris gyakorlati alkalmazást nyernek a meteorológia, űrkutatás terén, valamint különféle harcászati berendezésekben.

Ezeknek a ma még széleskörű érdeklődésre és nagyobb volumenű felhasználásra igényt nem tartó elemtípusoknak a további fejlődése és elterjedése ugyanúgy a szerkezeti anyagok kémiai tulajdonságain és árán múlik, mint az előzőekben ismertetett megoldásoké. Ezért nincs kizárva annak lehetősége, hogy új anyagok felfedezésével esetleg ezen a vonalon is meglepetés születik.

IRODALOM

[1] *Erdey-Grúz Tibor* és *Schay Géza:* Elméleti Fizikai Kémia, (1962) Tankönyvkiadó, I. köt.
[2] *W. Finkelnburg:* Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin, (1958).
[3] L. első hiv. 90. old.
[4] *A. F. Joffe:* Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. Infosearch Ltd., London, (1957).
[5] *J. M. Borrego:* The efficiency of Thermoelectric Generators. US Dept. of Commerce, PB. 151748 (1958. szept.).
[6] Technische Rundschau, Verl. Techn. R. Bern, Nr. 2, (1963) jan. 11.
[7] *S. Way:* Magnetohydrodinamic Generators, Westinghouse Engineer (1960. július) 105. o.
[8] *J. Kaye:* Direct Conversion of Heat to Electricity, J. Willey & Sons, Inc., New York (1960).
[9] *E. Jenny:* Die vier wichtigsten Methoden der direkten Energie-Umwandlung Schweiz, Bauzeitung 79, Heft 22—23—25 (1961. június).
[10] *J. Coltman:* Thermionic Generators, Westinghouse Engineer (1960) július.
[11] L. 6. hiv.
[12] *C. Kittel:* „Introduction to Solid State Physics", John Willey & Sons, Inc., New York, (1956). *251.* o.
[13] *D. M. Chapin:* „A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, J. of Appl. Phys. 25, 676 (1954). I. rész.
[14] *J. J. Brophy:* Organic Semiconductors, Physics Today American Institute of Physics, (1961. aug. 40. o.)

Új eljárások olefinek epoxidálására

Szemben az etilénnel, mely oxigén behatására etilénoxiddá alakul, a hosszabb láncú olefinek csak szerves persavakkal epoxidálhatók. Tekintve, hogy a hosszabb láncú olefinek epoxidjai, de egyéb telítetlen vegyületek ilyen származékai is, új tulajdonságaik folytán új rmteékek kiindulási anyagául szolgálhatnak, számos országban — főleg az USA-ban — igen nagy figyelmet fordítottak a persavak előállításának kutatására. A persavak közül a perhangyasavat, perecetsavat, perpropionsavat és újabban a m-klór-perbenzoesavat használják.

Epoxidálásra szóba jöhetnek a természetes zsírok és olajok, polibutadién, alfa-olefinek, terpének, szteroidok stb. Ismeretes olyan eljárás is, mely allialkoholból kiindulva perhangyasavval szintetikus glicerint állít elő.

A szerves persavak nagyipari előállítása és epoxidálásra való felhasználása során számos probléma merült fel, melyek közül egyesek elhárítására még ma is kutatások folynak.

Az első ilyen probléma az, hogy ezen savak bizonyos töménységnél hajlamosak a robbanásra. Ezt a veszélyt úgy igyekeztek kiküszöbölni, hogy a persavakat — főleg perecetsavat és perhangyasavat — ugyanazon berendezésben, „in situ" állítják elő, amelyben az epoxidálás is történik. Ilyen eljárásokat a Rohm and Haas (perhangyasavval), valamint a FMC Corp. és Du Pont (perecetsavval) dolgoztak ki. Ezen eljárások lényege az, hogy az olefint a savhoz és megfelelő oldószerhez adagolják, majd a reakcióelegyhez keverés közben hidrogén-peroxidot folyatnak. A közbenső termékként keletkezett persav végzi az epoxidálást. A Rohm and Haas eljárása katalizátor nélkül dolgozik. Az FMC és Du Pont cégek eljárásai vagy kénsavat adagolnak katalizátorként, vagy ha erre az epoxidálandó termék érzékeny, akkor e célra ioncserélő gyantát használnak. A reakció szokványos készülékekben vitelezhető ki, melyek bizonyos biztonsági berendezésekkel vannak felszerelve és a megfelelő savaknak ellenálló szerkezeti anyagból készülnek.

Az USA-ban epoxidált termékeket előállító 20 cég közül 17 „in situ" eljárással dolgozik s legnagyobb részük katalizátorként ioncserélő gyantát használ.

Az előbbiekben ismertetett „in situ" eljárások biztonsági szempontból kedvezőek ugyan, de emellett bizonyos hátrányaik is vannak. Hátrány egyrészt az, hogy a persav keletkezése lassú s így magasabb hőfokot is igényel mint a közvetlen epoxidálás. További hátrány, hogy az epoxidálandó anyagtól függően kell kidolgozni és szigorúan betartani a reakció paramétereit. Ugyancsak hátrány, hogy pl. a perecetsav keletkezéséhez szükséges ecetsav, víz és hidrogénionok jelenléte az epoxidgyűrű felhasadását idézheti elő, csökkentve ezáltal a kitermelést.

Más eljárásoknál a persavakat elkülönítve állítják elő. Az FMC egy eljárása megkísérli a persav szállítható alakban történő előállítását. Keverő berendezéssel ellátott tartályba óvatosan jégecetet, kénsavat és hidrogénperoxidot adagolnak be. A mennyiségek úgy vannak beállítva, hogy 40% perecetsavat, 39% ecetsavat, 15% vizet, 5% hidrogénperoxidot és 1% kénsavat tartalmazó reakcióelegy keletkezzék. Ez az elegy 120 literes edényekben jól szállítható. Az eljárás hátránya, hogy az epoxidálás előtt a perecetsavat vízmentesíteni, kénsavtartalmát pedig semlegesíteni kell. Magas ára miatt e terméket azonban csak különleges esetekben használják. Az amerikai Union Carbide és Celanese cégek egy-egy olyan eljárást dolgoztak ki, mely acetaldehidből kiindulva levegővel vagy oxigénnel történő oxidációval állít elő perecetsavat. Ezideig nagyüzemi kivitelezésre csak a Union Carbide eljárás került. E szerint az acetaldehidet, megfelelő oldószerben —5 C°-on levegővel oxidálják acetaldehidmonoperacetát (AMP) keletkezése mellett. Ez hőbehatásra perecetsavra, ecetsavra és acetaldehidre bomlik, mely utóbbiakat vákuumban kiforralják. Biztonsági okokból a műveletet távolból irányítják.

A Celanese eljárása az acetaldehidet gázalakú oxigénnel oxidálja alumíniumból készült reaktorban. A kevertetést a befúvatott oxigén végzi. A keletkezett perecetsavat, vízzel vagy oldószerrel nyerik ki a gázáramból.

További eljárásokkal rendelkeznek a Solvay Division of Allied Chemicals és az FMC cégek. A két kutatási stádiumban levő eljárás perecetsav és ecetsav elegyét vákuumdesztillációnak veti alá és ily módon 55%-os perecetsavat nyernek. Az ezzel való epoxidálás is még kutatás tárgyát képezi.

Az FMC eljárás igen pontos műszerekkel és biztonsági berendezésekkel felszerelt reaktort használ, amelyben ecetsavat, hidrogénperoxidot, vizet és 10—20% kénsavat adagolnak. A reakcióelegyből vákuumkolonnán desztillálják ki a perecetsavat, az ecetsavat pedig visszakeringtetik.

A Solvay eljárás azonos anyagokból indul ki s katalizátorként savat használ. A vákuumdesztillációval 55—58% perecetsavat, 3—5% ecetsavat, 0,1—0,2% hidrogén-peroxidot és 37—42% vizet tartalmazó azeotróp elegyet nyernek.

Az új eljárásokban fontos szerepet játszik az epoxidálásnál használt oldószer, melyet az eljárástól és a kiinduló anyagtól függően választanak meg. Víz mellett ilyen célra még acetont vagy etilacetátot használnak.

[Chemische Industrie *15*, 244 (1963)] *H. Gy.*

Új hazai vegyi termék: a furfurilalkohol

HODOSSY LAJOS*, PÉTER ISTVÁN** ÉS HAIDEGGER ERNŐ***

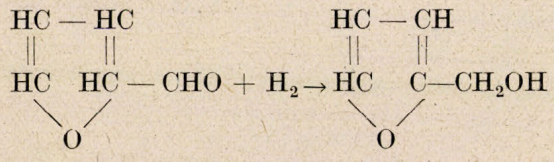
Az ötéves tervek során nagyarányú beruházások megvalósításával vegyiparunk termelése megsokszorozódik, s ezeknek a beruházásoknak révén olyan vegyipar fejlődik ki, amely méreteiben, a maga sokrétűségében a termelés színvonalának tekintetében teljesen újszerű. Új létesítményeink nagy többsége külföldön bevált eljárásokra épül, sok esetben a tervezést, és a szerelés irányítását, néha még a szerelést is külföldi cégek végzik. Ez teljesen érthető — hiszen kis ország lévén nem tudunk saját erőből minden eljárásra a külföldivel azonos értékű hazai technológiát kikísérletezni.

Azonban van sok olyan terület, ahol a hazai kutatók eredményeit is kiválóan alkalmazni lehet, ahol nem szükségesek nagy beruházások, nincs alapanyag probléma, nem szükségesek olyan gépiberendezések vagy műszerek, amelyeknek nehéz, vagy hosszú ideig tartó beszerzése akadályozná a tervezett létesítmény üzembehelyezését.

Közleményünkben egy ilyen, viszonylag kevés kutatómunka befektetésével kialakított gyártástechnológiát ismertetünk, amelynek csupán félüzemi megvalósításával már eddig kb. 180 t furfurilalkohol terméket állítottunk elő sav- és lúgálló gyanták, valamint öntödei formakészítési célokra.

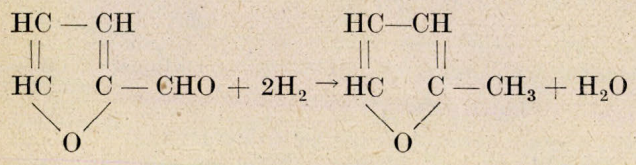
A gyártástechnológia alapelve

A furfurilalkohol szelektív hidrogénező redukcióval állítható elő furfurolból :

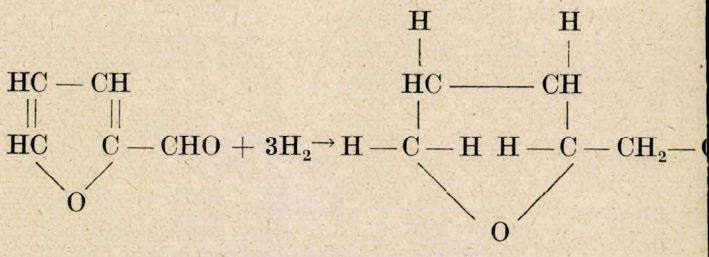


$\Delta H° = -18{,}66$ Kcal

A szelektív katalizátor használata azért fontos, mert a reakció körülményektől függően a redukció során tetrahidro-furfurilalkohol, 2-metilfurán (szilván), furán, pentándiól és igen erélyes körülmények között n-pentán vagy n-bután is keletkezhet. Ezek közül a következő két reakció a legfontosabb :



$\Delta H° = -34{,}00$ Kcal



$\Delta H° = -55{,}8$ Kcal

Mint látható, a felvett hidrogén mennyiségével rohamosan nő a reakció exotermitása, s ez nagy nehézséget jelent a reakció ipari kivitelezésénél. Egyébként a tetrahidro-furfurilalkohol is értékes termék, az igen nagy reakcióhő miatt azonban előállítását célszerű két lépésben végezni, úgy, hogy először furfurilalkoholt állítunk elő réz-tartalmú katalizátorral, majd ezt hidrogénezzük tetrahidro-furfurilalkohollá nikkel katalizátor jelenlétében alacsonyabb hőmérsékleten (100—140 C°). A furfurol, furfurilalkohol és tetrahidro-furfurilalkohol fizikai és kémiai állandóit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Néhány furfurol-származék fizikai és kémiai állandói

Megnevezés	Furfurol	Furfuril-alkohol	Tetrahidro-furfuril-alkohol
Általános fizikai tulajdonságok			
Molekulasúly	96,08	98,10	102,13
Forráspont C°	161,7	171,0	178,0
Dermedéspont C°	—38,7	—31	— 80
Törésmutató n_D^{20}	1,5248	1,4850	1,4520
Fajsúly d_{20}	1,159	1,1296	1,0543
Lobbanáspont C°	55—57	79,5	84
Termodinamikai tulajdonságok			
Hőkapacitás c_p cal/g.C°	0,416[1]	0,482[2]	0,424[3]
Égéshő kcal/mól			
állandó térf.-on	—	—	708,6
állandó nyomáson	560,3	609,16	709,5
Olvadáshő kcal/mól	—	3,06	—
Párolgáshő kcal/mól	10,321	—	—
Képződéshő kcal/mól	—	66,06	—
Képződési szabad energia kcal/mól	—	36,80	—
Képződési entrópia kcal/mól	—	0,09786	—
Hőtágulási együttható $\times 10^3$ (20—37,8 C°)	—	0,77	0,52
Egyéb tulajdonságok			
Viszkozitás 20 C°-on cP	—	—	6,24
Felületi feszültség din/cm	—	—	37[4]
Dielektromos állandó 23 C°	—	—	13,6

[1] 20—100 C°
[2] 20— C°.
[3] 20—27 C°.
[4] 25 C°.

Katalizátorként főleg rezet, vagy réz-ötvözetet tartalmazó oxid katalizátorokat alkalmaznak [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], de egyes szerzők nikkel-tartalmú katalizátort javasolnak [11, 12]. A legtöbb közlemény vagy szabadalom nyugvóágyas katalizátort használó technológiát javasol, s így a hidrogénezés gőzfázisban nyomás alatt megy

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Vegyipari Műveleti Tanszék.
** Nagynyomású Kísérleti Intézet.
*** Nehézipari Minisztérium.

végbe. Ismeretesek azonban, olyan korábbi eljárások is, ahol a hidrogénezést szakaszosan, forgó- vagy keverős autoklávban hajtják végre. Mindkét technológiai alkalmazása sok hátránnyal jár. A szakaszos üzemű autoklávokban való termelés alacsony termelékenysége miatt nem gazdaságos. A gőzfázisú hidrogénezésnél pedig igen nagy problémát jelent a reakcióhőmérséklet kézbentartása, a viszonylag nagy exotermitás miatt, valamint az is probléma, hogy a reagáló anyagokhoz képest nagy tömegű katalizátor jelenléte kedvezőtlen irányba befolyásolja a szelektivitást.

A szelektivitás ilyen kedvezőtlen alakulása főleg azért következik be, mert nyomás alatt dolgozva elég magas reakció-hőmérsékletet (kb. 175—200 C°) kell fenntartani ahhoz, hogy a nyersanyag és a termék gőzfázisban legyen jelen. A hőmérséklet növelése pedig a nemkívánatos melléktermékek keletkezését segíti elő.

A Nagynyomású Kísérleti Intézetben 1958-ban kezdtünk el foglalkozni a furfurolból katalitikus hidrogénezéssel történő furfurilalkohol gyártással. Az Intézetben kialakult technológiai tapasztalatok alapján a nagynyomású, folyadékfázisú, szuszpendált katalizátoros, folytonos üzemű hidrogénezést választottuk. Ennek előnyei a következők :

1. A reagáló anyag és a termék folyadék fázisban van jelen.

2. A hőmérséklet kellően alacsony értéken tartható.

3. A katalizátor koncentrációja a reakció elegyben jól szabályozható és az optimális értékre állítható.

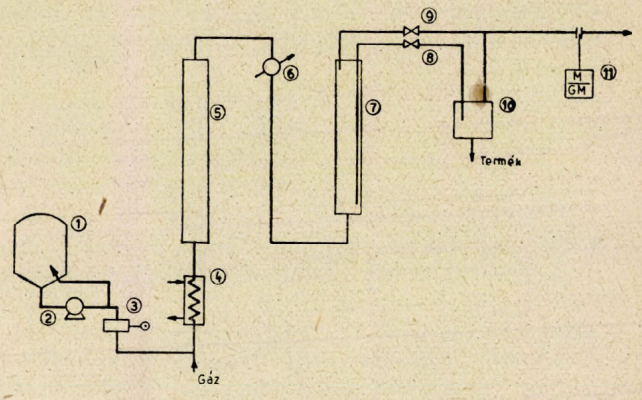
4. Az alacsony hőmérséklet- és a kis katalizátor koncentráció miatt a reakció teljesen szelektívvé tehető.

5. A folyadékfázis alkalmazásával megjavulnak a reaktoron belüli hőátadási viszonyok, lehetőség van az exoterm reakcióban fejlődő felesleges hő viszonylag egyszerű elvezetésére.

6. A technológia teljesen folyamatossá tehető. Ezzel szemben két hátrány mutatkozik. Az egyik a nyomás megnövelése 20—40 att-ról 250—300 att-ra, a másik a szuszpendált katalizátort tartalmazó reakció-elegy nehézkesebb kezelése. Ehhez tartozik még a katalizátornak a termékből való eltávolításához szükséges külön művelet. Kísérleteink azt mutatták, hogy az előnyök adta lehetőségek megérik a hátrányként vállalt beruházási költségnövekedést, és a technológia valamivel bonyolultabb megoldását.

Vizsgálatainkat először forgó autoklávokban kezdtük. Reakció körülmények tájékoztató jellegű meghatározása után a munkát 200 ml reakcióterű, elektromos köpenyfűtéssel ellátott, folyamatos üzemű reaktorban folytattuk. Katalizátorként *Adkins* [13]-típusú, réz(II)-króm(III)oxid katalizátort alkalmaztunk finoman porított állapotban a nyersanyagba keverve. A katalizátor mellett kálcium-oxid port is kevertünk a furfurolba, hogy a hő hatására végbemenő polimerizációs folyamatokat csökkentsük. Megállapítottuk az optimális hőmérséklet- és nyomásviszonyokat, tisztáztuk a katalizátor-koncentráció legkedvezőbb értékét és egyben arra a fontos tapasztalatra jutottunk, hogy a hidrogénezésre alkalmazható az ammóniaszintézishez használt szintézisgáz is, akár a cirkulációs körből vett megcsapolással is.

Laboratóriumi kísérleteink után áttértünk a technológiai jellegű problémák tanulmányozására. Erre a célra az Intézetünkben egyéb hidrogénező folyamatokra épített, 300 att-s, 30 l reaktortérfogatú félüzemi berendezést használtuk fel. A berendezés vázlatos rajzát a mellékelt ábra mutatja (1. ábra).



1. ábra. Félüzemi berendezés folyamatábrája

1. Bekeverő és adagoló tartály. 2. Előnyomó szivattyú. 3. Adagoló szivattyú. 4. Gőzfűtésű előmelegítő. 5. Reaktor. 6. Hűtő. 7. Gáz-folyadék elválasztó. 8—9. Nyomáscsökkentő szelepek. 10. Kigázosító edény. 11. Gázmennyiségmérő

A rajzon nem tüntetjük fel a termék katalizátormentesítésének folyamatát. Ez csak későbbi kísérleteink során alakult ki.

A hidrogénező berendezés elvileg teljesen azonos volt a laboratóriumi készülékkel, mégis jó néhány olyan probléma jelentkezett, amelynek megoldására különleges fogásokat kellett alkalmazni. Ezek a problémák a következők :

1. Tömítési problémák szivattyúknál.

2. Hőmérséklet-kézbentartás az exoterm reakció miatt.

3. Katalizátor-mentesítés.

A furfurol szobahőmérsékleten kis viszkozitású folyadék és általában jó oldószerként ismeretes. A berendezés kisnyomású oldalán az anyagmozgatásra és a katalizátortartalmú nyersanyag keverésére használt centrifugálszivattyúk szokásos tömítő anyagait a furfurol oldja. Legmegfelelőbbnek találtuk a grafitos azbeszt tömítést, azonban ez viszonylag nagy keménysége folytán koptatja a szivattyú tengelyét. Ma már ismeretesek ugyan kíváló tömítő anyagok, amelyek oldószereknek is jól ellenállnak (pl. Teflon), végleges megoldásnak azonban a fémmembránnos, tömbszelence nélküli szivattyút tekintjük. Ilyen szivattyút alkalmaztunk a nyersanyagnak a rendszerbe való betáplálására is, és ott kíváló eredményeket értünk el. Több száz üzemórát lehet a szivattyúval megállás nélkül teljesíteni, legfeljebb a szelepek tisztítására, cseréjére van néha szükség.

A legtöbb nehézséget az exoterm reakcióban felszabaduló felesleges hőmennyiség elvezetése jelentette. Kezdetben berendezésünket minden átalakitás nélkül üzemeltettük. Ebben a szakasz-

ban a reaktor elé villamos fűtésű előmelegítő volt kapcsolva. Bár a beindulásnál — a reakció megindulása után — a villamosfűtést csökkentettük, sőt kikapcsoltuk, a reaktor közel adiabatikus viselkedése miatt csak egy meghatározott nyersanyagterhelésig mehettünk el, melyet a megengedett legmagasabb reakcióhőmérséklet szabott meg. Ezzel a módszerrel az adott berendezésünkben óránként 25—30 kg nyersanyagot tudtunk feldolgozni, ami 0,8—1,0 kg/l·h térsebességnek felel meg. Megjegyezzük, hogy kísérleteinknek már ebben a szakaszában a reakciót autotermikus módon hajtottuk végre, tehát csak a reakció megindulásához szükséges hőenergiát fedeztük külső forrásból.

Ezután oly módon alakítottuk át berendezésünket, hogy a villamosfűtésű előmelegítő helyett egy 9 att-s, gőzzel fűthető előmelegítőt építettünk be, a reaktort pedig kicseréltük egy szigetelés nélküli, 20 l reakcióterű, csupasz acélcsőre — melynek belső átmérője 152 mm, magassága pedig 2000 mm volt. A reaktor külső felülete, csupán a hősugárzás és a szabadáramlású levegő által előidézett konvekció révén olyan nagy hőcserét biztosított, hogy a reaktor terhelhetősége, vagyis a térsebesség azonos reakcióhőmérséklet esetén kétszeresére növekedett. A gőzfűtésű előmelegítő szintén bevált, mert kisebb hőtehetetlensége folytán a reakció megindulása után gyorsan hűlt le.

A technológiai folyamat szükségessé teszi, hogy a termékből a benne szuszpendált állapotban levő rézkromit katalizátort — és a stabilizátorként használt kálciumoxidot kiszűrjük. Ezt kezdetben szűrőpréssel oldottuk meg. A szűrőprés teljesítőképessége azonban kicsi, használata sok munkaerőt igényel, és csak szakaszosan működtethető. Jó eredménnyel alkalmaztuk az ülepítés és centrifugálás kombinációját. A terméket először ülepítő tartályban megtisztítottuk a durva lebegő szemcséktől, majd ülepítő centrifugában eltávolítottuk a maradék lebegő szennyezéseket. A nagyüzem technológiai tervezésénél további lehetőségek vannak a katalizátormentesítés tökéletesítésére, amennyiben például folyamatos üzemű szűrő — és ülepítő centrifugák sorbakapcsolásával a technológiának ez a része is teljesen folyamatossá tehető. Végeredményben technológiánk jellemző paramétereit az alábbiakban foglalhatjuk össze :

1./A nyersanyag technikai minőségű furfurol. Lényeges, hogy ne tartalmazzon sötétedést előidéző polimerizátumokat és savszáma 1 mg KOH/g-nál, víztartalma 0,2%-nál kisebb legyen. Lebegő szennyeződéseket ne tartalmazzon és törésmutatója $n_D^{20} = 1{,}5248 \pm 0{,}0010$ legyen.

2. Az alkalmazott katalizátor Adkins-típusú rézkromit, melyet a Péti Nitrogénművek a zsíralkoholgyártásnál is használ és maga állít elő.

3. A katalizátor koncentráció a nyersanyagban 1,5 s %, ehhez járul még 1 s % kálciumoxid por.

4. Reakcióhőmérséklet : 160—170 C°.

5. Nyomás : 250 att.

6. Alkalmazott gáz : ammónia-szintézisgáz, 75 tf % H_2 tartalommal.

7. A gáz-folyadék arány : 1—2 Nm^3 gáz/kg nyersanyag.

8. Alkalmazott térsebesség : 2 kg/l reaktortér·h.

9. A reaktorból távozó gáz tisztítás után visszavezethető a rendszer elejére, vagy más felhasználási helyre.

10. A termékből kivont katalizátor s rárakodott polimerizátum leoldása után levegőn való hőkezeléssel regenerálható. Néhány kísérletben azt is megvizsgáltuk, hogy regenerálás nélkül felhasználható-e újra a katalizátor. Már vannak bíztató eredmények, és igy a regenerálás nélküli felhasználás lehetősége megoldottnak tekinthető.

11. A termék kevés polimerizátumot tartalmazó furfurilalkohol, amely minimum 98% furfurilalkohol mellett 1—2%-át nem alakult furfurolt tartalmaz. Több felhasználási célra közvetlenül is alkalmas, műanyagipari célokra desztillációval tisztítható.

A termék felhasználása

A furfurilalkoholt egy időben fontos rakétaüzemanyagként emlegették [14] és ennek következtében a salétromsav oxigén donorral együtt számított teljesítményadatok rögzítésére is sor került [15]. Az ilyen irányú felhasználás jelentősége az utóbbi időben csökkent.

Megállapították, hogy a furfurilalkohol igen alkalmas a grafit gázáteresztő képességének csökkentésére [16]. Úgy járnak el, hogy a grafitot furfurilalkohollal itatják át, majd bizonyos aditív anyagok hozzáadásával magasabb hőmérsékleten a furfurilalkoholt megbontják, s az így keletkezett karbon atomok a grafit-pórusokat eltömik.

Egy másik felhasználási terület [17, 18], melynek jelentősége az előzőknél jóval nagyobb, a furfurilalkohol alapú gyanták alkalmazása a vas-, acél-, színesfém- és könnyűfém öntödékben formakészítési célokra. A furfurilalkoholból készített furánvázas gyanták előnye az eddig használt kötőanyagokhoz képest az, hogy a kötési sebesség tág határok között változtatható. Így az eddiginél nagyobb kötési sebesség is elérhető és a gyanta nagyobb fajlagos szilárdságú lesz. Ezáltal lehetőség nyílik az öntödei mag- és formakészítés maximális gépesítésére. A kötőanyag gázáteresztő képessége kíváló, zsugorodása pedig minimális. Fentiek eredményeképpen mind a precíziós öntvények tömeggyártását, mind a selejt minimumra való csökkentését biztosítani lehet. Az öntőhomok kötőanyaga a furfurilalkohol, karbamid és formaldehid kopolimerizációjával előállított gyanta.

A furfurilalkohol bázisú homok kötőanyagok használata 1959-ben az Egyesült Államokban kezdett elterjedni. Ezt követően Nyugat-Európában is alkalmazásba vették és a megjelent szakirodalmi közlemények a hazai öntödei szakemberek figyelmét is felhívták az anyag előnyös sajátságaira. Így az általunk ismertetett eljárással előállított furfurilalkohol mintegy 90 tonnás tételéből a Kőbányai Műanyaggyár készített öntödei gyantát, melyet a Soroksári Vasöntödében és a Csepeli Vas- és Acélöntödében nagyüzemileg ki-

próbáltak. A gyanta használatának külföldi irodalomban közölt igen előnyös tulajdonságait a hazai kísérletek eredményei teljes egészében igazolták.

Az Intézetünkben előállított furfurilalkohol jelentős részét a Kőbányai Műanyaggyár dolgozta fel sav- és lúgálló gyantává, melyet különböző helyeken az É.M. Gyárkéményépítő Vállalat alkalmazott sikerrel. A vegyipar fejlődése minden bizonnyal ennek a gyantafeléségnek is fokozott termelését teszi szükségessé.

Csupán a hazai öntödék formakészítési célokra mintegy 1000 tonna furfurilalkoholt igényelnek évente, tehát indokoltnak látszik az egyéb szükségletek, és az export lehetőségek figyelembevételével a meglevő technológia alapján a hazai ipari termelést létrehozni.

IRODALOM

[1] *Comp. Francaise de Raffinage, Zentralblatt 124,* 4294 (1953).
[2] *Imperial Chemical Ind. Ltd. Svájci P.* 279628 (1952).
[3] *Badische Anilin u. Soda Fabrik. DBP.* 881514 (1953). DBP. 835148 (1952).
[4] *Imperial Chemical Ind. Ltd.* DBP. 827804 (1952).
[5] *Quaker Oats Co.* B. P. 734118 (1955).
[6] *Scipioni A. Chim. e. Ind.* (Milánó) *33,* 285—87 (1951).
[7] *Bremner G. M., Keeys, R. K.: J. Chem. Soc. 1947.* 1068—80 (1947).
[8] *Szultanov, Zsurnál Prikladnoj Himii, 32,* 595—99 (1960).
[9] *Szultanov, Dokládü Akad. Nank SzSzSzR, 1958.* No 12, 35—37 (1958).
[10] *Brown, H. D., Hixon, R. M.: Ind. Eng. Chem. 41,* 1382 (1949).
[11] *Etablisemens Huillard, F. P.* 1034195 (1953).
[12] *Raymond, P., Buiszon, P., Nicoli, J.:* Ind. Eng. Chem. *44,* 1006 (1952).
[13] *Adkins, H.:* Reactions of hydrogen with organic compounds over copper-chromium oxide and nickel catalysts. Madison, University of Wisconsin, 1937. p. 13—14.
[14] *Büchner, E. Raketentechn. u. Raumfahrt 1,* 1 (1957). Technische Rundschau, No 12, 2 (1958).
[15] *Spengler, G., Büchner, E., Lepie, A., Gemperlein H.:* Brenn. Chem. *44,* 268 (1963).
[16] *Chem Ind. Chemiemarkt 1959.* No 10, 2 (1959).
[17] *Rowell:* The British Found. *55,* 32 (1962).
[18] *Buschwell, Parkes E.: The British Found 55,* 325 (1962).

RÉVÉSZ PÁL

Súlyos veszteség érte a magyar vegyipart: Révész Pál elvtárs, a Vegyipari Tröszt osztályvezetője, egyik kiváló szakemberünk, rövid betegeskedés után váratlanul elhunyt.

Révész elvtárs itthon és külföldön egyaránt szeretett és becsült, kiváló szakember volt. Közgazdasági tanulmányokat folytatott a Lever-konszern szolgálatában, Németországban, Angliában, Hollandiában és végül Magyarországon dolgozott évtizedeken át, majd fiatal kora ellenére a konszern magyarországi vállalatának cégvezetője lett. Az államosítás után tehetségét, tapasztalatait és szorgalmát népünk szolgálatába állította. Jelentős szerepet vállalt a Nehézvegyipari Igazgatóság főkönyvelőjeként a szocialista magyar vegyipar gazdasági szervezésében, gazdaságos termelés elősegítésében. Egyik kezdeményezője volt a beruházások gazdasági hatékonyságára vonatkozó számítások hazai alkalmazásának és a Vegyiműveket Tervező Vállalat keretében eredményes, a baráti országokban is ismert és elismert tevékenységet folytatott azért, hogy új üzemeink tervezése gazdaságilag minél megalapozottabb legyen.

Oly hirtelen befejeződött élete utolsó évtizedében egész tevékenységét ennek a munkának szentelte, és lényegében legutolsó munkahelyein — az INVEST-nél, a CHEMOKOMPLEX Külkereskedelmi Vállalatnál és a Vegyipari Tröszt Beruházási Főosztályán — is vegyiparunk gazdaságosságának fokozása volt tevékenységének legfőbb tartalma.

Révész elvtárs aktív tagja volt a Magyar Kémikusok Egyesületének is. A Tervgazdasági Bizottság egyik igen agilis, művelt, széles látókörű munkatársát vesztette el benne, aki fáradhatatlanul vett részt a Bizottság mind tudományos, mind szervező munkájában.

Minden munkatársa szerette. Egyénisége, fáradhatatlan munkája, egész magatartása kivívta számára mind vezetői, mind kollégái és beosztottai becsülését és szeretetét. Emlékét nemcsak szívünkben őrizzük, megőrzik a magyar vegyipar utolsó másfél évtizedében épült és megtervezett nagy létesítményei is, amelyekhez a maga munkájával jelentős mértékben hozzájárult.

H. T.

Martinovics Ignác vegyészeti munkássága

SZŐKEFALVI-NAGY ZOLTÁN*

Ha a XVIII. század utolsó éveinek kémiai szakfolyóiratait lapozgatjuk, több olyan névvel találkozunk, akiket a kémia hazai története is számon tart. Ekkor hívta fel a figyelmet magára *Born* Ignác azzal, hogy az arany és az ezüst amalgámos eljárással történő előállítását tökéletesítette. Ekkor indult meg a vita *Ruprecht* Antal selmeci akadémiai tanárnak azon kísérletei körül, amelyek azt voltak hivatva bizonyítani, hogy az addig felbonthatatlannak tartott „földek", mint a „keserűföld" (MgO), „mészföld" (CaO), „kovaföld" (SiO_2) nem elemek, hanem fémek oxidjai. *Winterl* Jakab, a pesti egyetem kémikusa is ekkor jelentkezett azokkal, a később tévesnek bizonyult, nagy érdeklődést kiváltó megfigyeléseivel, amelyekből ő a fémek felbonthatóságára és két különleges elem, az andrónia és thelica létére következtetett.

Ezekkel, a kémiatörténelemben nem egyszer említett nevekkel együtt egy olyan nevet is találunk, amelyről a kémiában nem szokás említést tenni, amely név azonban annál ismeretesebb hazai történelmünk más lapjain. *Martinovics Ignác* kémiai tárgyú munkáiról, amelyeket Lembergben (Lvov) 1787 és 1792 között írt, valahogy elfelejtkeztünk, pedig megérdemlik, a szerző személyének érdekességén túlmenően is, hogy foglalkozzunk velük.

Martinovics oktatói tevékenysége

Még azt sem tudjuk pontosan, kitől nyerte *Martinovics* kémiai tudását. Tudjuk ugyan, hogy 20 éves korában a ferences rend (amelynek akkor már négy éve tagja volt) a budai egyetemre küldte. Az alatt a négy év alatt (1775—1779), míg az egyetemnek hallgatója volt a hittudományi és a bölcsészeti kar előadásait hallgatta, viszont a kémia akkor az orvoskarhoz tartozott. Azt is tudjuk, hogy az egyetem elvégzése után, amikor az (időközben Pestre helyezett) egyetem teológiai és filózófiai doktori címmel ruházta fel, még nem specializálta magát erre a tudományra, polihisztornak érezte magát, aki rövid egymásutánban pályázta meg a nagyváradi akadémia filozófiai, matematikai, fizikai, valamint a győri akadémia egyháztörténeti tanszékeit [1].

Valószínűleg sokat jelentett számára, hogy — amikor a rendi kötöttségekből elmenekült — *Potocki Ignác*, a lengyel szabadságharc későbbi hősének kísérőjeként sok országot bejárhatott, s olyan ismert kémikusokkal ismerkedhetett meg, mint a francia *Guyton de Morveau* és az angol *Priestley*, akik a kémiában is, a társadalomban is a haladásért munkálkodtak.

Ilyen előzmények után, amikor 1782-től kezdve a lembergi akadémián a fizika előadásával bízták meg „különféle dolgozataival igazolt tudományossága alapján", erőt érzett magában ahhoz, hogy az eddigi, főleg matematikai és filózófiai munkásságát kémiai kutatásokkal egészítse ki.

A kémia iránti nagy érdeklődése már az 1784-ben egyetemmé átszervezett akadémiai előadásaiban is megmutatkoztak. Előadásait — felsőbb engedéllyel — saját maga által írt könyv alapján tarthatta. Az egész fizikai kurzust három kötetben kívánta feldolgozni. Nyomtatásban is megjelent a két első. Ezek közül is az egyik, az első kötet teljes egészében kémiát tartalmaz [2].

Abban az időben a fizika és a kémia elhatárolása még nem történt meg egyértelmű módon. Sokan, köztük *Martinovics* is azon a véleményen volt, hogy „a fizika a természetben előforduló testekkel foglalkozó tudomány", s így a mai kémiának tárgykörébe tartozó minden ismeretanyag is belé tartozik. Sok más akkori, sőt fél évszázaddal későbbi tankönyv is így tett, egyikük sem tette azonban a kémiát kiemelt módon az első helyre, s általában nem tárgyalták a kémia egészét, csak az általános kémiai fejezeteket, míg a leíró részeket a természetrajznak ásványtani részéhez utalták. Szükségesnek érezte, hogy különleges eljárását megindokolja : „Hogy a fizika ezen első részében magát a fizikai kémiát tárgyalom, és csak a gyógyszerészeti kémiát hagyom meg az orvosi studiumok számára, azt több okból tettem : először azért, mert ez tanítja a testek belső felépítését és a testeknek ettől függő legtöbb sajátságait ..., másodszor azért, mert a legtöbb fizikai kísérletet nem érthetik meg"- azok, akik a kémia fogalmaival nincsenek tisztában [3].

Ebből az idézetből is kitűnik, hogy *Martinovics* úgy igyekezett felépíteni kémiáját, hogy az alapoktól, az atomoktól indult ki, s úgy haladt az összetettebb testek, az összetettebb jelenségek felé. Ez a felfogás *Martinovicsnak* nemcsak fizikai, hanem filozófiai nézeteire is jellemző. Filozófiai írásaiban is jellegzetesen atomista felfogást hírdet :

„1. Vannak oszthatatlan elemek, melyeket testeknek nevezett szubsztanciákká rakott össze az életerő.

2. Az életerő minden testi tevékenység alapelve.

3. Az atomok ezzel az erővel, vagyis a mozgással együtt a világegyetem anyagát alkotják, vagyis azt a szükségszerű szubsztanciát, amely szüntelenül különféle változatokat hoz létre..."[4]

Az „életerő" kifejezés nem egyenlő értelmű azzal, ami később egy ideig a kémia fejlődését akadályozta. „A természetben minden mozgás oka az az erő, amelyet életerőnek szokás nevezni" [5], írja, tehát az életerő nála a mai energia-fogalomhoz áll közel.

Az atomista felfogás abban az időben nem volt szokatlan, ha nem is volt akkor még mindenki

* Egri Tanárképző Főiskola.

által elfogadott. *Martinovics Bergmant* követve az atomok vonzódásából vezette le a kristályalakokat, de ezen túlmenően még a növények és az állatok növekedését is ilyen, mechanikus szemléletben mutatta be [6].

Az, hogy valaki a fizikát így építse fel, s ennek megfelelően ilyen sok (több mint 300 oldalt kitevő) kémiát is felöleljen, újszerű elgondolás volt. A könyv megjelenése után Martinovicsot pesti professzor-társa elsősorban azért részesítette erős bírálatban, minthogy a sok kémia „a hallgatóknak nemcsak az emlékezetét terheli túl, hanem elveszi az időt a többi tantárgyaktól, amelyeket ugyanabban az évben előadnak", s csak másodsorban vette sorba a könyvben, kétségtelenül megtalálható pontatlan fogalmazású kifejezéseket [7].

Az a kémia, amit ebben a könyben találhatunk, beosztását tekintve ugyancsak érdekesnek mutatkozik. Az általános bevezető rész után, amely a kémia tudományának tagozódását, a kémiai eszközöket, kémiai eljárásokat ölelte fel, következett „a közönséges testekről és amelyek ezekből közvetlenül származnak" szóló fejezet. „Közönséges" testként négyet sorolt fel: flogiszton, levegő, víz és föld. Az „ezekből származó" anyagok a „hőanyag", az „elektromos anyag" és egyéb „finom, rugalmas fluidumok".

Ez a felsorolás igen jellemzően mutatja, hogyan keveredett őbenne a régi és az új nemcsak politikai nézeteiben, hanem kémiájában is. Ha a felsorolt „közönséges" testek közül a flogiszton nevét kiemeljük, s helyette annak csaknem megfelelő „tűz" szót helyezzük, a skolasztikus fizikában tárgyalt empedoklészi (arisztotelészi) elemeket kapjuk meg, ugyanakkor viszont a súlytalan fluidumok tana abban az időben a legmodernebb nézetekhez tartozott. *Horváth* is szemére vetette *Martinovicsnak*, hogy „elemi földről" beszél, s nem pedig többféle földfajtáról. Az igazságnak tartozunk azzal, hogy megemlítsük, Martinovics ezt a tárgyalásmódot inkább csak tradíció tiszteletből alkalmazta, minthogy a „földek"-ről tárgyalva mindazokat a fajtákat felsorolta, amelyeket kortársai ismertek.

A további tárgyalásmódja általában kifogástalan. Először a savakat, majd az alkáliákat, ezután savaik szerint a sókat, majd a földeket tárgyalta kellő részletességgel. A fémek után *majdnem száz oldalon* keresztül szerves kémiát tárgyalt, ami meghaladja az akkor szokásos arányt.

A könyv néhány következetlensége onnan ered főként, hogy igen sok helyről szedte össze könyvét. Igen bőven találunk könyvében hivatkozásokat (minden fejezet végén). A régebbieken *(Newton, Boerhave, Musschenbroek)* kívül újabbak is szépen szerepelnek (*Scheele, Wenzel, Bergman, Spielmann, Lavoisier* stb.). Nem mindig volt ereje, hogy a sokfelől eredő anyagot, s hozzá még a saját, iskoláiban szerzett tudását egységes egésszé dolgozza át.

Ha *Martinovics* csak ezt a könyvet írta volna, akkor is érdemes lett volna róla megemlékezni, az érdekesebbek azonban azok a vizsgálatai, amelyeket főleg Lorenz *Crell* folyóirataiban, a Chemische Annalenben és a Beyträge-ben 1789—1792 közt ismertetett.

Martinovics égéselmélete

Nem tévedünk, ha azt mondjuk, hogy *Martinovics* volt a legkésőbbi magyar flogisztonos, azonban mégsem fejezzük ki ezzel a teljes igazságot. Nem jutott el a *Lavoisier*-féle kémiáig, azonban érdekes kísérleteket tett arra, hogy az égés jelenségét a régi alapokon, mégis újszerűen magyarázza meg.

„Flogisztonon értem — írja 1787-es tankönyvében — azt a természeti folyós és finom testet, amely a testeket éghetővé teszi, amely az égés hatására ezekben lángot idéz elő..., amely meghatározott színt kölcsönöz minden testnek, a fémes anyagoknak pedig a csillogást is, a vezetőképességet is adja..." [8]. Érdekességként érdemes megjegyezni, hogy e meghatározás után egy olasz tudós *(Cavallo)* mellett *Lavoisiernek* egy 1777-es cikkére is hivatkozik, mint ahonnan ezeket a kifejezéseket merítette.

Már a tankönyvében is megkísérelte az égést úgy szemlélni, mint amely az erjedéshez hasonló folyamat lenne, a robbanás pedig „pillanatalatti erjedés". Később különböző kísérletekkel próbálta megközelíteni az égésnek és a robbanásnak a kérdését, ennek során olyan következtetésekre jutott, amelyek ellentmondottak ugyan a flogiszton-elméletnek, de a *Lavoisier*-féle kémiába sem voltak beilleszthetők.

Nevezetes kísérleteit durranóarannyal végezte, úgy hogy azt különböző körülmények között robbantotta fel. Vizsgálta a keletkezett gáz mennyiségét, valamint mindazokat a körülményeket, amelyek a robbanás lefolyására befolyással lehettek. Az ezzel kapcsolatos megfigyelési, amit részletesen leírt cikkeiben [9—10], helyes látásmódjáról tanúskodnak. Megállapította, hogy a robbanás független attól, hogy milyen gázban megy végbe, oxigénben, szén-dioxidban, sósavvagy ammóniagázban. (Ez egyébként az első adat arról, hogy magyar ember nagyobb mennyiségű oxigént állított elő.) Ezek szerint „a durranóarany mindazt magában tartalmazza, ami a robbanáshoz szükséges". „A meleg csak annyiban járul hozzá a robbanáshoz, hogy az arany-meszet először kiterjeszti, ami által a durranóarany lényeges részeinek kölcsönös vonzása kiegyenlítődik" [11]

Ezekből a jó megfigyelésekből azonban olyan következtetésekre jut, amelyek összhangban vannak túlnyomó részben a flogiszton-elmélettel. Szerinte „A durranóarany aranyból és fölöslegben levő égőanyagból áll". Mit is jelent ez? Azt, hogy továbbra is *Stahl* elméletének megfelelően az arany-meszet (arany-oxidot) tekintette elemnek, amely az égőanyaggal (flogisztonnal) képezi az aranyat, feleslegben levő flogisztonnal pedig a durranóaranyat.

A durranóarany robbanását égésnek tekintette, ez — tekintve a nagyon hasonló körülményeket — nem is csodálható, amikor pedig azt tapasztalta, hogy a robbanás mindenféle gázban

ugyanúgy játszódik le, indokoltan nem fogadta el *Lavoisier* elméletét, amelynek sarkalatos pontja az volt, hogy az égéskor az égő anyag a levegő oxigénjével való egyesülés. Itt viszont szó sem lehetett oxigénnel való egyesülésről.

A nagyon gondosan kidolgozott, sokféleképpen végrehajtott kísérletek *Martinovicsot* igen jó oldaláról mutatják be. Kár, hogy olyan anyagot választott vizsgálata tárgyául, amelynek értelmezéséhez nemcsak az ő, de kora összes tudósainak kémiatudása kevés lett volna.

Tervezte, hogy kísérleteit kiterjeszti ; olyan körülményeket teremt, amelyekben a robbanó aranyat körül semmilyen gáz sem veszi körül. 1791-ben beszámolt arról, hogy egy évi munkával olyan légszivattyút készítettek, amivel „teljesen levegőmentes" teret lehet előállítani. Ebben a légritkított térben is azt tapasztalta, hogy a robbanás levegő hiányában is lejátszódik, következésképpen *Lavoisier* égéselméletét megcáfoltnak érezte. „Lavoisier úr — írja dolgozatában, teljes magabiztossággal — és követői ki kell hogy fáradjanak a *Stahl*-féle tan üldözésében ; Angliában a nagy *Priestley*, Németországban a híres kémikus, *Westrumb* másokkal együtt behatóan bebizonyították az ő antiflogisztikus elméletük megbízhatatlanságát" [12].

A légüres térben végzett kísérletek folytatását tervezte, s ígérte, hogy *Gren* Journal der Physikjében fog eredményeiről beszámolni. E kísérletek, végrehajtásuk esetén meggyőzték volna *Martinovicsot*, hogy nem *Lavoisier*, hanem ő tévedett. Az igen érdekesnek ígérkező kísérletek (pl. égés légüres térben) lefolytatására már nem került sor, mert 1791-ben meghasonulva környezetével a rossz lembergi levegőre és arra hivatkozva, hogy kísérleteihez nincsen elegendő eszköze, lembergi állásáról lemondott.

Megfigyelései a gázok oldódásáról

Ha nem is sikerült a légszivattyú segítségével a tervbe vett kísérleteket mind elvégeznie, egy problémát így is vizsgálat alá vehetett, a gázoknak a folyadékokban való oldhatóságát, s több olyan megfigyelést tett, amellyel megelőzte *Daltont*, aki egy évtizeddel később a gázok oldhatóságáról szóló törvényeket már teljes precizitással megalkotta.

Martinovics megállapításai közül is érdemes néhányat megemlítenünk :

„1. A vízben található levegő azzal kémiailag rokon — kémiailag kapcsolódik — következésképpen nem a légkör nyomása által préselődik bele."

„2. A hideg a kémiailag megkötött levegőtől nem szabadítja meg a vizet" [13].

Az első megállapítása, tudjuk, csak részben igaz, minthogy oldásnál kémiai kapcsolódáshoz hasonló jelenségen kívül a nyomás is befolyásoló tényező. A második megállapítása helytállóan mutat arra rá, hogy melegben a gázok oldhatósága általában csökken.

Martinovics megfigyelései között azonban helyteleneket is találunk. Ezek közül a téveseknek bizonyult megfigyelések közül leglényegesebbnek azt tartotta, hogy „a víz csak annyiban old fel több-kevesebb levegőt, amennyiben bizonyos fajta sót tartalmaz". Szerinte ezek a sók közvetítik a gázok és a víz kapcsolódását, csak a „levegősav" (szén-dioxid) képes közvetlenül oldódni. Úgy vélte, hogy „a közönséges levegőt a feloldott salétrom, vas-vitriol és réz-vitriol nyeli el".

Ebből, a helyesnek tartott megfigyeléséből kiindulva nem fogadta el *Lavoisiernek* a víz felbontására vonatkozó világhírű kísérleteit helyeseknek, ezért ezt szögezte le : „Minthogy a természetben minden víz többé-kevésbé sókkal van keveredve, és mivel ezek különböző levegőfajtákat tartalmaznak, ezért a víz felbontását (amiről Lavoisier úr azt hitte, hogy végrehajtja) sokkal inkább tekinthetjük a benne fellelhető sók felbontásának" [13].

A lúgok vizsgálata

Figyelmet érdemelnek azok a vizsgálatai is, amelyeket a lúgokkal végzett. Kísérletei közben azt kereste, mi az, ami a különböző anyagokat hasonló sajátságúvá teszi. Ezért különböző vegyületeket vett vizsgálat alá, s megállapította, hogy a lúgfélék (tehát az alkáli- és ammónium-hidroxidok), „az elnyelő földfélék" (az alkáliföldfém-oxidok, hidroxidok) és a „fém-meszek" (fém-oxidok) savakkal szemben ugyanúgy viselkednek, sőt képeznek velük. Ebből arra a helyes következtetésre jutott, hogy mindezek a vegyületek hasonlítanak egymáshoz, hasadt alkotórészekből kell állaniok.

Ebből a helyes következtetésből kiindulva eljuthatott volna annak kimondásához, hogy a lúgok a fémek oxidjai. Minthogy azonban flogisztonos nézeteitől megszabadulni nem tudott, a lúgok közös alkotó részét másban kereste. Kihevítette az anyagokat, s a kapott gázban gondolta a lúgosság okát megtalálni. (A valóságban valószínűleg szén-dioxidot kapott.) Így tehát arra a következtetésre jutott, hogy a lúgok egy középsóból (normális sóból) és egy „lúgszerű gáz"-ból állanak [14].

Szerves kémiai vizsgálatok

Már 1789-ben beszámolt azokról a kísérleteiről, amelyet borostánykő desztillációjával végzett. Az akkor is már 200 éves eljárást azzal egészítette ki, hogy a termékhez választóvizet adott. Először rózsaszínű elegyet kapott, ami pár nap múlva sötétkék lett. Szárazra párolás, majd salétromsavban oldás után olyan vegyülethez jutott, ami ammóniával sót képez. Ezt a vegyületet, amelyet a leírás helyenkénti homályossága miatt ma már nem tudunk identifikálni, nevezte el *Martinovics* salétromszerű borostyánkősónak [15].

1791-ben azokról a vizsgálatairól számolt be, amelyeket egy galíciai kőolajjal végzett. Desztilláció közben megfigyelte, hogy vizet kapott, majd olaját, amelynek gáza meggyújtható („Sok fáradságomba került azt eloltani"). A desztillátum fajsúlya 0,811 volt, a későbbi frakcióé pedig

0,867, míg a maradéké 0,961. Megkísérelte a szagot eltüntetni, de nem sikerült, mert „a szag a folyékony részhez, amit a kőolajból elválaszthatunk, annyira hozzá van kötve, hogy azt semmi módon elválasztani nem tudtam" [16].

Ez a próbálkozása is, egyéb eljárása is arra mutat, hogy a kőolaj és a növényi olajok közötti lényeges különbségeket nem látta. Megkísérelte például azt is, hogy firniszt készítsen belőle, de nem sikerült. Sikeresen alkalmazta azonban, állítása szerint, fa impregnálására, korrózió elleni védelemben és állatok számára gyógyszerül is.

Később arról is beszámolt, hogy a kőolajból színtelen kristályok váltak ki, amelyet ő bórsavnak tartott. Mindjárt fel is ajánlotta, hogy a fölöslegben előforduló kőolajból megmutatja, hogyan lehetne ezt a keresett orvosságot kiválasztani [17].

Valószínű, hogy ezeken kívül még sok mindennel foglalkozott *Martinovics* Ignác, több olyan cikkről, könyvről tesz említést különböző feljegyzéseiben, amelyek nyomtatásba nem kerültek, s talán kéziratban sem készültek el teljesen. A lembergi állásáról történt lemondása után többet ezzel a tudománnyal már nem foglalkozhatott. A bécsi egyetemi katedrát elnyernie nem sikerült, s bár kieszközölték számára befolyásos pártfogói, hogy elnyerte az „udvari kémikus" címet, de a császári laboratóriumba — valószínűleg — nem is jutott be, az legalábbis biztos, hogy ott rendszeres munkát nem folytathatott.

Nyugtalan lelke rövidesen teljesen politikai térre irányította, ahol sorsa a magyar jakobinusokkal együtt 1795. május 20-án a vesztőhelyen végződött. Az egyik legelső, sokat igérő vegyészünket vesztettük el benne.

IRODALOM

[1] *Fraknói Vilmos:* Martinovics élete. Budapest, Athenaeum. (1921) 13. o.
[2] *Martinovics, Ign. Jos.:* Praelectiones physicae experimentalis. Tom. I. Leopoli (Lemberg), Th. Piller (1787).
[3] Id. m. A. 4. o.
[4] *Martinovics Ignác:* Filozófiai írások. Budapest, Magvető (1956) 60. o.
[5] Id. m. 48. o.
[6] *Martinovics, Ign. Jos.:* Praelectiones physicae experimentalis. Tom. II. Leopoli, Th. Piller (1788). 33. o.
[7] *H. I. B.* (Horváth J. Bapt.): Merkur v. Ungarn *2*, 116 (1787).
[8] *Martinovics, I. J.:* Praelectione... Id. kiad. I. 82.
[9] *Martinovich:* Crell's Beytr. z.s Erweiterung d. Ch. *4*, 149 (1789).
[10] *Martinovich:* Crell's Chem. Ann. (1790) II. 98—109, 202—212.
[11] Id. m. 206. o.
[12] *Martinovich:* Crell's Beytr. z. Erw. d. Ch. *5*, 135 (1791).
[13] *Martinowich, I. J.:* Crell's Beytr. z. Erw. d. Ch. *5*, 273 (1792).
[14] *Martinovich, I. J.:* Crell's Chem. Ann. (1791) II. 300.
[15] *Martinovich:* Crell's Beytr. z. Erw. d. Ch. *4*, 195—196 (1789).
[16] *Martinovich:* Crell's Chem. Ann. (1791) I. 34.
[17] *Martinovich:* Crell's Chem. Ann. (1791) I. 162—163.

A HAZAI KÉMIAI IRODALOMBÓL

Új típusú ellenáramú ioncserélő oszlop. — *Zsigmond András, Gryllus Vilmosné.* — Élelmezési Ipar, 17. k. 6. sz. 1963. jún. 169—176. old. 6. áb. 3 gr. 2 bibl.

Az ellenáramú regenerálás következtében csökken a regeneráló anyag szükséglete, a visszamosás elmaradása biztosítja a töltet teljes védelmét és nincs gyantaporlódás. Az oszlop teljes töltése megszünteti a holt teret. A folyadékáramlás egyenletessége csökkenti az áramlási rendellenességeket. A műveletek számának csökkenése egyszerűbbé teszi a kezelést.

Új módszer a levegő formaldehid-tartalmának meghatározására. — *Sujbert László.* — Gyógyszerészet, 7. k. 7. sz. 1963. júl. 261—264. old. 2 áb. 1 gr. 4 tábl. 16 bibl.

A Bremanis-féle kromotrópsavas módszert alkalmazza. Ez azon alapszik, hogy a formaldehid kénsavas közegben a kromotrópsavval a formaldehid mennyiségétől függően ibolyától a rózsaszínig terjedő színeződést ad, amely a formaldehidra jellemző. A formaldehid $\pm 6\%$ pontossággal fotometriásan meghatározható. A módszer pontosabb az eddig használtaknál.

Kísérleti berendezés az egyensúlyi relatív páratartalom (ERP) meghatározására 0 C° alatti hőmérsékleten. *Szalai Lajos.* — A Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet Közleményei, 1962. 2. sz. 10—13. old. 1 áb. 4 gr. 1 tábl.

A berendezés stabilizált feszültségforrásból, érzékelő elektrolitcellából és csővoltmérő műszerből áll. A mérések ismételhetősége 0- és —30° között $\pm 0{,}02\varphi$. Az érzékelő cella kalibrálása vákuumban a harmatpont szabályozás elve alapján történik.

A zeolitok termikus bomlásának vizsgálata DTA módszerrel. — *Pécsiné Donáth Éva.* — Földtani Közlöny, 93. k. Agyagásvány füzet. 32—39 old. 2 áb. 5 tábl. 17 bibl.

A zeolitok jellegzetes DTA görbéket adnak és ezért a DTA alkalmas a zeolit ásványok meghatározására. A zeolitok nagy része 500°-ig, kis hányaduk, pl. a chabazit 600°-ig összes víztartalmukat leadják. Röntgen-vizsgálatok szerint aránylag alacsony hőmérsékleten, 500—600° között számolni lehet a rács szétesésével. A rács szétesése hőfogyasztó folyamat. Egyes zeolitok magasabb hőmérsékleten más, jól ismert ásványná alakulnak át, így a nátrolit nefelinné, a mezolit plagioklásszá, a chabazit és tomzonit anortittá ill. bytownittá.

Néhány cementgyári nyersanyag reakcióképességi vizsgálata, különös tekintettel a DCM nyersanyagaira. — *Koltai Imréné.* — Építőanyag, 15. k. 6. sz. 1963. jún. 193—200. old. 6. áb. 12 gr. 4 bibl.

Magyarországi mészkövek finomra őrölt és zettlitzi kaolinnal összekevert porának kiégetése és az égetett termékek szabad CaO-tartalmának meghatározása útján a reakcióképességre következtetve megállapítja, hogy a mészkő akkor reakcióképes, ha nem tiszta, hanem bizonyos szennyezőanyagokat tartalmaz, ha kalcit erek szövik át, amelyek egyenetlen hőtágulása a felület megnövekedését eredményezi, és ha laza szerkezetű, fiatal geologiai korú. A Dunai Cement Művek mészkövének ilyen vizsgálatával megállapítja, hogy legreakcióképesebb a vörösiszappal, azután a piritpörkkel kevert mészkő. Ennek oka az olvasztó anyagok jelenléte. A göthit reakcióképesebb, mint a hematit. Legkevésbé reakcióképes a durva szemcsés kvarcittal készült keverék.

Fényszóródásmérő fotométer makromolekulák vizsgálatára

CZUPPON ALFRÉD*

Makromolekulák vizsgálatára az elmúlt évtizedben egyre szélesebb körben alkalmazzák a fényszóródás mérését (light-scattering). Sajnos hazai viszonylatban hosszú ideig a módszerrel csupán elméleti vonatkozásban foglalkoztak s pusztán szükségességét állapították meg. Intézetünk kutatási programjában nélkülözhetetlennek bizonyult ez a módszer, a már eddig is alkalmazott ultracentrifugás, diffúziós és viszkozitás-mérésen alapuló módszerek mellett. Ily módon került sor egy sokoldalúan felhasználható fényszóródásmérő-fotométer kidolgozására.

A fényszóródásmérés módszer alkalmazását a következők indokolják :

1. A makromolekuláris rendszer (oldat) minden fontos jellemző adatát egyetlen méréssorozatból megkaphatjuk. Így például a Rayleigh tartományban (l. Elméleti alapok) :

a) a mólsúly (ill. átlagérték),

b) az oldott makromolekula és oldószer közötti kölcsönhatásra jellemző második viriál együttható .

A Debye tartományban (l. Elméleti alapok) pedig a fenti adatokon kívül :

c) a makromolekula alakja,

d) a molekula mérete (lineáris makromolekulák esetében a statisztikus jellemzők : közepes összecsavarodottság mértéke és közepes hossz) is kiszámítható.

2. Viszonylag egyszerű és olcsó a kísérleti berendezés.

3. Biológiai objektumok tanulmányozására különösen előnyös az alkalmazása, mivel az élettani viszonyokhoz igen közelálló körülmények között végezhetők a vizsgálatok. Lehetséges például különböző oldószerek, pH — és ionerősség — hatásának kimutatása.

Bizonyos fokú nehézséget, illetve korlátozást jelent a módszer alkalmazásában az, hogy

1. igen alacsony koncentrációban kell a méréseket végrehajtani, mert az erős molekuláris kölcsönhatások miatt csak így kaphatunk megbízható adatokat az egyedi molekulákra vonatkozóan.

2. A méréseknek igen fontos feltétele az oldatok extrém nagy tisztasága, mivel a makroszkópikus szennyeződések (porszemcsék, aggregátumok, gélesedés stb.) erős fényszórásuk következtében meghamisítják az oldott anyag szórás-effektusait.

3. 300 Å alatti molekulaméretek esetén alak- és méretmeghatározás nem lehetséges.

* MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriuma.

Elméleti alapok

Elhanyagolhatóan kis abszorpciójú, optikailag átlátszó közegen áthaladó fény-nyaláb energiájának egy részét koherens fényszóródás formájában elveszti. Mint *Einstein* [1] és *Smoluchowski* [2] kimutatták, ez a fényszórás a közeg inhomogenitásától származik, melyet a molekulák hőmozgása következtében létrejövő sűrűség és koncentráció-ingadozás okoz. Ezek a változók a dielektromos állandó és a rendszer termodinamikai állapotát leíró állapotváltozókkal vannak kapcsolatban.

Az oldat fényszórására jellemző ún. Rayleigh arány* $R_{90°}$ a következő egyenlettel fejezhető ki :

$$R_{90°} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{R \cdot T \cdot c}{N \dfrac{\partial P}{\partial c}} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)^2 \qquad (1)$$

ahol λ — a közegen áthaladó monokromatikus fény hullámhossza vákuumban, N — az Avogadro szám, R — az egyetemes gázállandó, T — az oldat hőmérséklete Kelvin fokokban, c — az oldott anyag koncentrációja g/ml-ben, P — az oldott anyag ozmózisnyomása, ε — az oldat dielektromos állandója.

Az (1) egyenlet szerzője *Raman* és *Ramanathan* [3] ezt később *Debye* [4] módosította. Az (1) egyenletben szereplő $\frac{\partial P}{\partial c}$-tényező ugyanis a van't Hoff egyenlet segítségével kapcsolatba hozható az oldott makromolekulák jellemző adataival. Reális oldat esetén érvényes az oldott anyag ozmózis nyomására a következő egyenlőség :

$$\frac{P}{RTc} = \frac{1}{M} + B^* \cdot c + \ldots$$

Behelyettesítve ezt az egyenletet (1)-be, valamint a dielektromos állandót $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}$-t a következő, megengedhető elhanyagolást tartalmazó:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)^2 = 4n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

kifejezéssel helyettesítve, kapjuk:

$$\frac{K \cdot c}{R_{90°}} = \frac{1}{M} + 2B^* c + \ldots \qquad (2)$$

összefüggést.

(2) egyenletben $R_{90°}$ a vizsgált rendszer Rayleigh aránya, M az oldott anyag molekula-

* Rayleigh arányon a következő összefüggést értjük :

$$R_{90°} = \frac{i_{90°} \cdot r^2}{I_0 \cdot V}$$

I_0 a primer nyaláb fényfluxusa, $i_{90°}$ a beeső nyalábhoz 90°-ra mért fényluxus, r a szórócentrum és fényérzékeny elem távolsága, V a szóró térfogat.

súlya, c az oldat koncentrációja, B^* a rendszer második viriál együtthatója, végül K a vizsgált rendszer optikai állandóit foglalja magában, mely adott rendszer esetében konstans :

$$K = \frac{2\pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda^4 \cdot N} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

Itt n_0 az oldószer törésmutatója és dn/dc a törésmutató gradiens adott λ-ra vonatkoztatva.

(2) egyenlet az alábbi feltételek mellett érvényes :

1. Az egyenlőség csak elég alacsony koncentrációtartományban lineáris, tehát csak itt végezhető el egyértelmű extrapoláció.

2. Csak akkor alkalmazható, ha az oldott anyag molekuláinak mérete (d) lényegesen kisebb, mint az alkalmazott fény hullámhosszának 1/10-e, azaz

$$d \ll \frac{\lambda}{10}$$

E feltétel teljesülése esetében beszélünk *Rayleigh* tartományról.

3. Polidiszperz rendszerek vizsgálata esetében (2) egyenletből a súlyátlag molekulasúly adódik ki.

A (2) egyenlet alapján méréseket most már a következő módon végezhetünk :

A vizsgálandó anyagból adott oldószerben különböző koncentrációjú oldatsorozatot készítünk. Meghatározzuk az egyes oldatok Rayleigh arányát, majd a koncentrációk és optikai állandó ismeretében a

$$K \cdot \frac{c}{R_{90^\circ}}$$

kifejezéseket és ábrázoljuk a koncentráció függésében. A grafikon egyenest ad, melynek tengelymetszete a molekulasúly (átlag) reciprok értékét adja meg, iránytangense pedig a második viriál együtthatóval arányos.

Ha a (2) egyenlet alkalmazására vonatkozó feltételek közül a 2. nem teljesül, azaz $d \geq \lambda$ *Debye tartományról* beszélünk. Ez eseteben a szórt fény intenzitás-eloszlása az előbbi esetben megfigyelhetőtől eltér.

A molekulák nagy mérete miatt ugyanis ugyanazon molekula különböző helyeiről koherens fény-nyalábok indulnak ki, melyek egymással interferálni képesek. Az interferencia végeredményben olyan szórásképet ad, hogy az interferáló nyalábok a beeső sugár irányába (előre) erősítik, a fényforrás irányába (hátrafelé) pedig gyengítik egymást. Ennek következményeként a Rayleigh tartományban tapasztalható szimmetrikus szórás aszimmetrikussá válik, (2) egyenlet pedig egy korrekciós faktorral módosul, mely az említett belső interferenciát veszi figyelembe.

A módosított egyenlet így írható fel :

$$K \cdot \frac{c}{R_\Theta} = \frac{1}{MP(\Theta)} + 2B^* \cdot c + \ldots \qquad (3)$$

$P(\Theta)$ függ, a molekula nagyságon és hullámhosszon kívül, a megfigyelés irányától. (Θ a beeső nyaláb irány és a megfigyelési irány által bezárt szöget jelenti.)

$P(\Theta)$-t különböző molekula alakokra elméleti úton határozták meg :

Gömbalak esetén [5] :

$$P(\Theta) = \left[\frac{3}{x^3}(\sin x - x\cos x)\right]^2$$

ahol

$$x = \frac{2\pi D}{\lambda'} \sin\frac{\Theta}{2}$$

D a tömör gömb átmérője.

λ' a fény hullámhossza az oldatban.

Pálcika alak esetén [6] :

$$P(\Theta) = \frac{1}{x}\int_0^{2x}\left(\frac{\sin x}{x}\right)dx - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$$

ahol

$$x = \frac{2\pi L}{\lambda'} \cdot \sin\frac{\Theta}{2}$$

L a merev pálcika hossza.

Statisztikus gombolyag (random coil) esetén [7]:

$$P(\Theta) = \frac{2}{x^2}[e^{-x} - (1 - x)]$$

ahol

$$x = \frac{2}{3}\left(\frac{D}{\lambda'}\right)^2\left(2\pi \sin\frac{\Theta}{2}\right)^2$$

itt D a polimer lánc közepes hossza.

Látható a fenti kifejezésekből, hogy $P(\Theta) \to 1$-hez ha

$$\frac{D}{\lambda'} \to 0$$

vagy

$$\Theta \to 0$$

$P(\Theta)$ kísérleti meghatározására két módszer áll rendelkezésünkre :

1. *Debye-féle* vagy aszimmetria *módszer*. Az aszimmetriát (z) úgy definiálják, mint

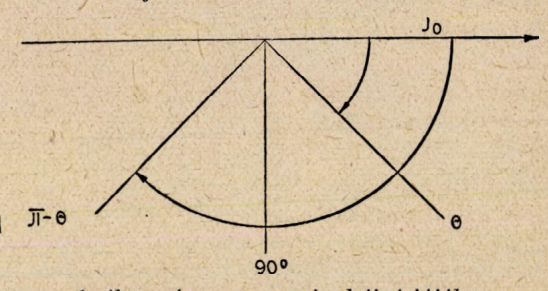
$$z = \frac{i_\Theta}{i_{\pi-\Theta}}$$

a 90°-ra szimmetrikusan két szög alatt megfigyelt fényfluxus hányadosát (1. ábra).

Általában a 45° és 135° alatt mért intenzitásokból számolják az aszimmetriát.

$$z = \frac{i_{45^\circ}}{i_{135^\circ}}$$

Ha pontosan ismerjük az oldatban levő molekula alakját, akkor a mért, és nulla koncent-



1. ábra. Az aszimmetria definíciójához

rációra extrapolált z-ből vagy $1/(z-1)$-ből az irodalomban található táblázatok [8] segítségével meghatározhatjuk a korrekciós faktor, $P(\Theta)$ értékét, mely (3) egyenletben szerepel. Az így kapott molekulasúly a tényleges értéket jelenti. Az aszimmetria segítségével a molekula jellemző mérete is meghatározható.

2. *Zimm-féle módszer.* A *Zimm* által javasolt módszer azon a tényen alapul, hogy $P(0°) = 1$. Gyakran nem ismerjük az oldott molekula alakját és emellett nagy aszimmetriát találunk (~ 2), melyek mérésénél elkövetett kis hiba is a végeredményben nagy eltérést okozhat. Ez esetben úgy járhatunk el, hogy méréseinket nemcsak különböző koncentrációk, hanem különböző megfigyelési irányok (Θ) mellett hajtjuk végre. Az így kapott adatokból kétparaméteres görbesereget szerkesztünk meg a következő módon : ábrázoljuk az egyes

$$\frac{K \cdot c}{R_\Theta}$$

értékeket a szög és a koncentráció függésében, azaz

$$\sin^2 \frac{\Theta}{2} + k \cdot c$$

függésében, ahol k önkényesen választható konstans. (A két tag azonos nagyságrendjét biztosítja a grafikus ábrázoláshoz.) A kétparaméteres függvény ábrázolásnál azután két egymástól független extrapolációt, egyszer $c = 0$-ra, egyszer pedig $\Theta = 0$-ra hajthatunk végre. Az így kapott egyenesek tengelymetszete, (ezeknek ugyanis azonos metszéspontban kell találkozniok), megadja a molekulasúly (átlag) reciprok értékét.

Az extrapolált egyenesek segítségével még további adatokat kaphatunk. Így a $\Theta = 0°$-hoz tartozó egyenes iránytangense megadja a második viriál együtthatót. A $c = 0$-hoz tartozó egyenes iránytangenséből és tengelymetszetéből a molekula jellemző méretét tudjuk kiszámítani.

Depolarizáció. Optikailag anizotróp részecskékről szóródott fény, nagyobb intenzitású, mint az azonos nagyságú izotróp részecskéknél mérhető. A részecskék anizotrópiája következtében létrejövő változást a Rayleigh arányban a következő módon vehetjük figyelembe :

$$R_{90°}^{Korr} = R_{90°} \cdot \frac{6 - 7\varrho_u}{6 + 7\varrho_u}$$

$R_{90°}$ a mért Rayleigh arány, $R_{90°}^{Korr}$ a korrigált érték és

$$\frac{6 - 7\varrho_u}{6 + 6\varrho_u}$$

az ún. Cabannes-féle faktor [9], ahol polarizálatlan primér fény esetén

$$\varrho_u = \frac{H_u}{V_u}$$

H_u horizontálisan polarizált intenzitás, V_u vertikálisan polarizált intenzitás. A depolarizáció következtében fellépő korrekciót akkor kell figyelembe venni, ha összemérhetők, vagy nagyobbak R és K kísérleti hibáinál.

Kísérleti rész

A készülék leírása.

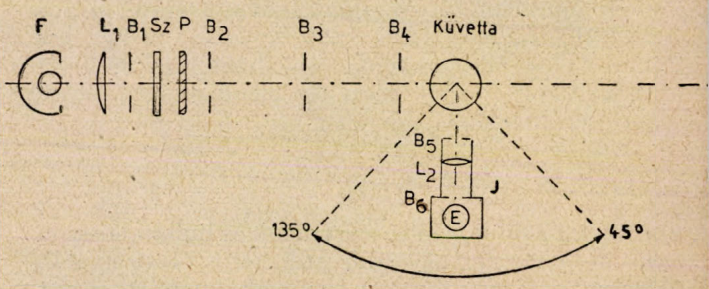
A fényszóródásmérő fotométer elvi felépítését a 2. ábra mutatja. Fényforrásul F Osram HBO 200 W-os nagynyomású higanygőzlámpa szolgál. Ennek tápfeszültségét egy 1250 W-os (ORION MIM 1834 gysz) 220 V-os stabilizátor biztosítja. A lámpa megfelelő, 200 cm²-nél nagyobb felületű, léghűtéses lámpaházbanfoglal helyet. A fényforrásból kilépő nyalábot L_1 kondenzorlencse párhuzamosító blende rendszeren (B_1, B_2, B_3, B_4) keresztül az oldatot tartalmazó küvettára vetíti. A blendék 3×10 mm méretűek. A fény-nyalábot Sz interferencia szűrő monokromatizálja. A mérésekhez jó minőségű, Zeiss gyártmányú interferencia szűrőket alkalmazunk. (Félértékszélesség kisebb, mint 10 mμ). A blenderendszerrel párhuzamosított nyaláb divergenciája nem haladjameg a 3°-ot. Az ily módon jól definiált és közel párhuzamos nyaláb a küvettán áthaladva az ábrán nem jelölt fénycsapdába jut.

A makromolekuláris oldatot tartalmazó küvetták, melyek a mérési adatoknak megfelelően hengeres, vagy szögletes (téglalap keresztmetszetű) alakúak, karcolás és hibamentes optikai üvegből készültek. Méretek : a hengeres küvetta átmérője = 36 mm, a szögletes küvetta alapterülete 20×60 mm². Mindkét típusú küvetta 50 ml oldat befogadására alkalmas.

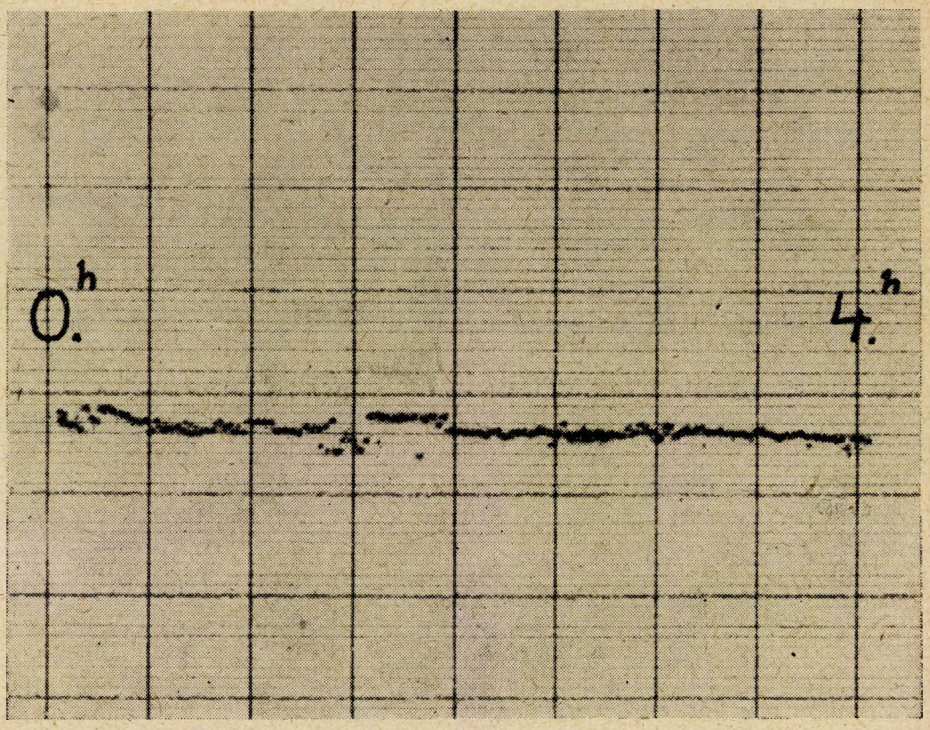
A küvettát tartó küvetta-asztal megfelelő termosztát csatlakozóval rendelkezik és az alkalmazott termosztáttól függően +15 C° és +50 C° hőmérsékletek között $\pm$0,1 C° hőmérsékletstabilitással tesz lehetővé méréseket. A küvettatartó asztal (és küvetta) függőleges tengelye, mint forgástengely körül, az indikátoregység fokbeosztású korong segítségével elforgatható és a kívánt szögértékre beállítható.

Az indikátor-egységben két blende (B_5 és B_6) foglal helyet. Méretek : 3×10 mm. L_2 lencse a cella középsíkját 1 : 1 arányban az E-vel jelölt fényérzékeny elemre képezi le. Fényérzékelő elemként RCA 931 A elektronsokszorozó szolgál. A dinódák tápfeszültségét anódtelepek adják. A fényfluxusoknak megfelelő elektronsokszorozó áramokat Hartmann—Braun gyártmányú fénymutatós galvanométer méri. A galvanométer érzékenysége $4{,}24 \times 10^{-9}$ A/skálafok. Az indikátor-egység (blende és leképező rendszer) ilyen megoldása 3°-nál kisebb térszögből érzékeli a szórt fényfluxust, tehát lehetővé teszi a primer nyalábhoz viszonyítva különböző szögek alatt végzett „hasznos" megfigyeléseket.

A küvettatartó asztal, küvetta és indikátor



2. ábra. A fényszóródásmérő-fotométer felépítésének sematikus ábrája



3. ábra. A fényszóródásmérő fotométer időbeli változásainak ellenőrzése pontíróval

egység, külső zavaró fényhatások kiküszöbölése céljából fényzáró dobozban foglal helyet.

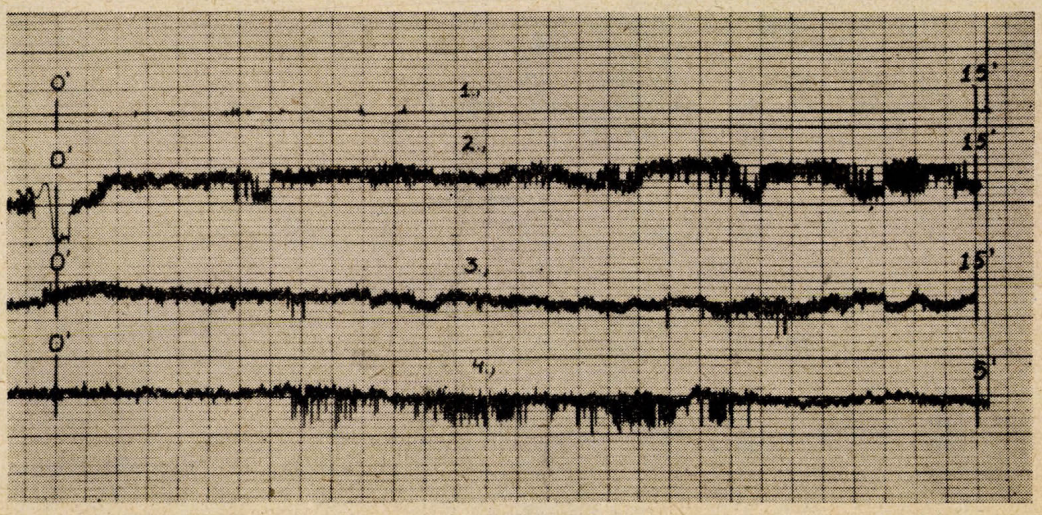
A fotométer időbeli változásának ellenőrzése.

A fényszóródás mérésekkel szemben támasztott követelményeknek megfelelően célszerűnek látszott :

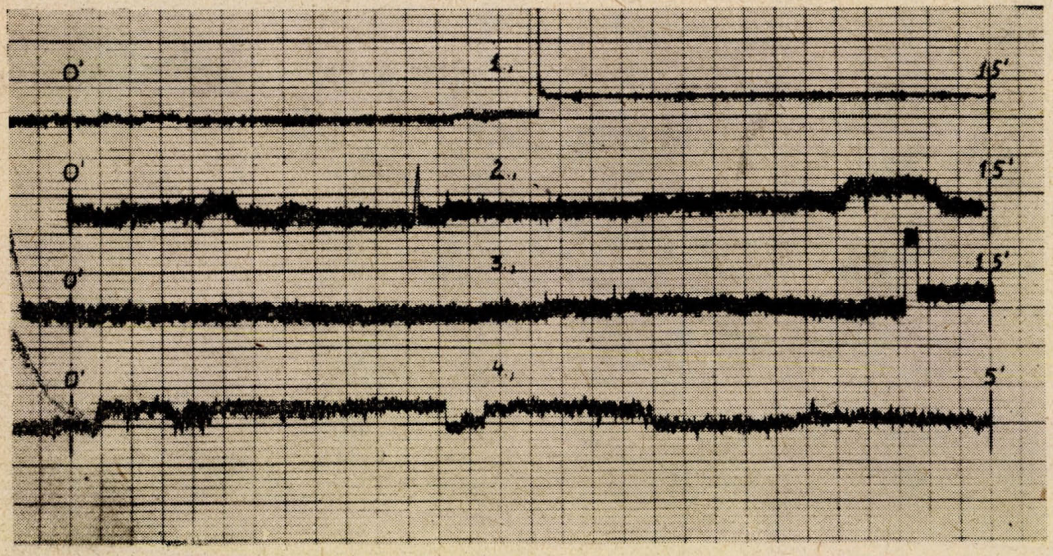
1. Az elektronikus egység,
2. Az elektronikus egység és szórórendszer együttesének időbeli változását megvizsgálni.

Az elektronikus egység stabilitásának vizsgálata a következő módon történt :

Az elektronsokszorozó közvetlenül (követta nélkül, $\Theta = 0°$-nál) a primér nyalábot mérte, melynek intenzitását neutrális szűrőkkel úgy csökkentettük, hogy a galvanométer közel végkitérést mutasson maximális érzékenység mellett. A galvanométerrel párhuzamosan kapcsolt pontíró érzékenysége pedig úgy volt beállítva, hogy a kapott diagramon a változás irányában, egy osztás 1%-os eltérésnek felejen meg. A kapott pontsor a 3. ábrán látható. Leolvashatjuk, hogy a bekapcsolástól számított 1,5 óra eltelte után a készülék mérésre alkalmas („bemelegedett") Az ingadozások átlagértéke nem tolódik el, s az ingadozás nem haladja meg a $\pm 3{,}5\%$-ot. Annak megfigyelésére pedig, hogy a harmadik ábrán látható egyes pontok között eltelt időben mi történik, a pontírót kompenzográf helyettesítette. Ezen körülmények között lefolytatott mérés eredményét rögzíti a 4. ábra. A kompenzográf érzékenysége itt is úgy volt megválasztva, hogy egy osztásvonal (az ingadozások irányában) 1%-os eltérésnek feleljen meg. A 4. ábrán az 1. diagram a kompenzográf egység stabilitása külső jel nélkül. A 2. és 3. diagram pedig külső jellel egymás után következő 2×15 percig. A 4. diagram 5 perces megfigyelés, gyors papírlefutással készült. Az ingadozások itt sem haladják meg a $\pm 3{,}5\%$-ot. A 2. pontban említett ellenőrzés a következő módon történt : a küvettatartó asztalra gondosan szűrt



4. ábra. A fényszóródásmérő-fotométer időbeli változásának ellenőrzése kompenzográffal, a primér nyalábban mérve



5. ábra. A fényszóródásmérő-fotométer időbeli változásának ellenőrzése kompenzográffal, a benzolból 90°-os szög alatt szórt fény-nyalábban mérve

(lásd anyagelőkészítés), makroszkopikus szennyeződésektől megtisztított benzollal töltött küvettát helyeztünk. Az indikátor-egység a beeső nyalábra merőlegesen ($\Theta = 90°$) mérte a szórt fényt $\lambda = 438$ mμ hullámhossznál. A kompenzográf érzékenysége ismét úgy volt megválasztva, hogy a diagramon egy osztásvonal 1%-os ingadozásnak felejen meg. Az 1. diagram a külső jel nélküli rendszer stabilitását adja meg. (A kiugró csúcs a kompenzográf időjele.) A 2. és 3. diagram két egymás után következő 2×15 perces mérés eredményét rögzíti. A 3. diagramon látható kiugrás igen rövid ideig tart és a 15—30 másodpercig tartó vízuális megfigyelésnél nem okozhat hibát.) A 4. diagram 5 perces megfigyelés eredménye.

Az elvégzett ellenőrző kísérletek alapján tehát a készülék rendeltetésszerű használatánál ±3,5%-os instabilitással számolhatunk.

További vizsgálatot igényelt annak kimutatása, hogy az indikátor a megadott szögtartományon belül, bármely helyzetében csak a vizsgált oldatból szórt fényt érzékelje, s semmiféle reflexió ne zavarja a megfigyelést. Megfigyeléseinket benzollal töltött hengeres küvettával végeztük el. Az 1. táblázat a különböző Θ-szögek és 90° alatt mért relatív intenzitások arányát adja meg. Összehasonlításul közöljük *Sicotte* és *Rinfret* adatait is [10]. Az említett szerzők méréseiket azonos anyagon és hullámhossz mellett végezték egy olyan fényszóródás fotométerrel, mely tiszta oldószerekből szórt fény relatív intenzitásának mérését 0,1% pontossággal teszi lehetővé.

1. táblázat

Θ fokokban	$\frac{i_\Theta}{i_{90°}}$ (Sicotte és Rinfret)	$\frac{i_\Theta}{i_{90°}}$
45	1,698	1,689
50	1,519	1,504
60	1,271	1,244
70	1,114	1,115
90	1,000	1,000
110	1,114	1,028
120	1,270	1,247
130	1,519	1,492
135	1,698	1,689

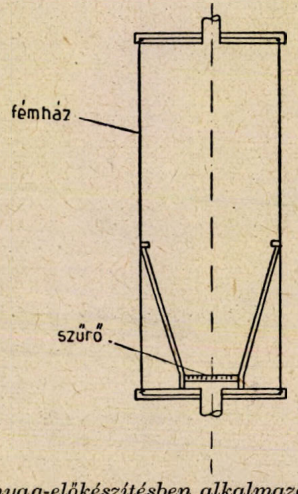
A vizsgált anyagok tisztítása.

Mint a bevezetőben már utaltunk rá, a fényszóródás-mérések egyik fontos alapfeltétele a minták nagy tisztasága. Ezért az anyagok előkészítésénél nyomásszűrést alkalmaztunk. Elrendezésünk sémája a 6. ábrán látható. Az oldószereket G5-ös szűrőn szűrtük át, majd ezekkel a szűrt oldószerekkel készítettük el az oldatokat. A felhasznált toluol és benzol Reanal gyártmányú p. a. tisztaságú volt. Az oldatok szűrése G4-es szűrővel történt, nitrogéngáz nyomással. Az alkalmazott nyomás 2—5 atmoszféra között változott a szűrt oldat koncentrációjától függően. Az oldatokat nem közvetlenül a mérőcellába szűrtük, mivel még mérés előtt temperálni kívántuk.

Az oldatokat szűrés után áteső fényben megvizsgáltuk, az irodalomban leírt szokásos módon [11].

Mérések.

A leírt fotométert ismert molekulasúlyú anyagok felhasználásával hitelesítettük. Hitelesítésre standar polisztirol mintát (jelzése : S 111, eredete : Polytechnic Institute of Brooklyn, USA) és poli-(dimetil-sziloxán) frakciót használtunk fel. (Eredete : MTA Szervetlen Kémiai Kut. Csop.)



6. ábra. Az anyag-előkészítésben alkalmazott nyomásszűrő elvi elrendezése

Az igen tisztán előállított és jól frakcionált, viszonylag előnyös tulajdonságú polisztirolt toluolban, az ugyancsak jól frakcionált, de kevésbé jó tulajdonságú poli-(dimetil-sziloxán) mintát benzolban vizsgáltuk meg. Standardként benzol $R_{90°} = 48{,}5 \cdot 10^{-6}\ cm^{-1}$ és toluol $R_{90°} = 49 \cdot 10^{-6}\ cm^{-1}$, Rayleigh faktorának $\lambda = 436$ mμ hullámhosszra vonatkozó irodalmi [12] értéket használtuk fel. A K konstansban szereplő $\frac{dn}{dc}$ értékeket mindkét esetben $\lambda = 438$ mμ-nál 25 C°-on Debye-féle differenciál refraktométerrel [13] mértük meg. Polisztirol-toluol rendszer esetében $\frac{dn}{dc} = 0{,}103$, poli-(dimetil-sziloxán)-benzol rendszer esetében pedig $\frac{dn}{dc} = 0{,}115$ értékek adódtak. (Az összefoglaló 2. táblázatban szereplő értékeket polisztirol-toluol rendszer esetében $\frac{dn}{dc} = 0{,}111$ irodalmi átlagértékkel számoltuk ki, hogy a differenciál refraktométeres mérések hibáit kiküszöböljük. Így csak a fotométerek különbözőségéből adódó eltérések jelentkeznek az eredményekben.)

Mérési eredmények

A fényszóródás fotométerrel kapott mérési adatokat a polisztirol mintánál Debye módszerrel és Zimm módszerével értékeltük ki. A kiértékelések alapjául szolgáló grafikonok a 7., 8. (Debye-módszer) és 9. (Zimm-módszer) ábrán láthatók.

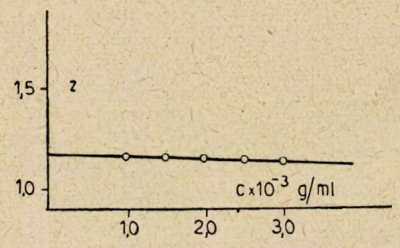
Poli-(dimetil-sziloxán) esetében a kiértékelést csak Debye-módszerével végeztük el. A grafikonok a 10. és 11. ábrán találhatók. Mindkét minta esetében a molekula alakját monodiszperz gombolyagnak tekintettük.

A grafikonokból a tengelymetszetek és iránytangensek értékét legkisebb négyzetek módszerével, analítikai úton számoltuk ki.

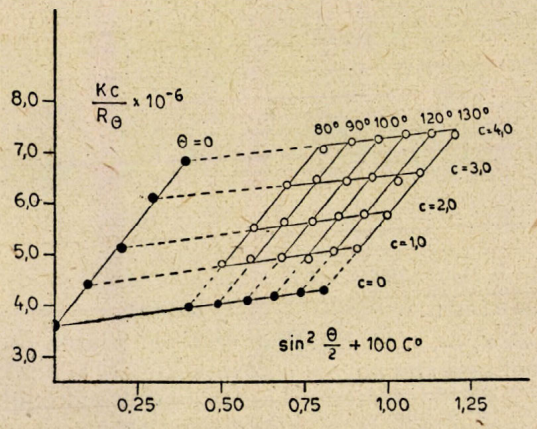
A két anyagra vonatkozó mérési adatainkat és hitelesnek tekintett referencia értékeket a 2. és 3. táblázat foglalja össze. Az összehasonlításnál elfogadott referencia értékekkel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a S111-es minta referencia mólsúlya 12, különböző országbeli laboratóriumban mért és azonos kiértékelési módszerrel számolt átlagértéket jelenti. A poli-(dimetil-sziloxán) frakció referencia molsúlyát pedig viszkozitás mérésből:

$$[\eta] = 8{,}28 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}72}$$

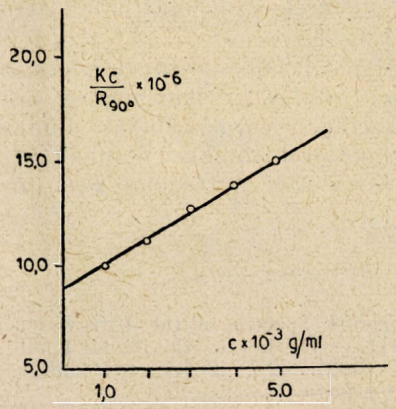
összefüggés alapján határoztuk meg, melyet *Haug*



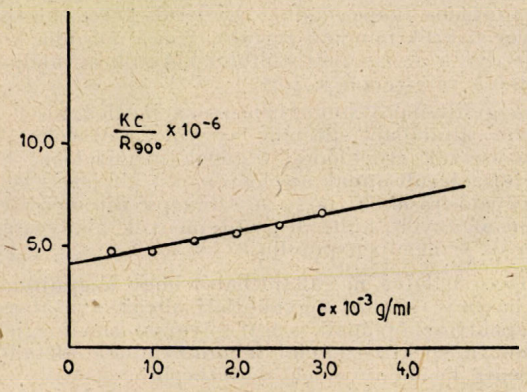
8. ábra. Az S111 jelű polisztirol minta aszimmetriájának koncentrációfüggése



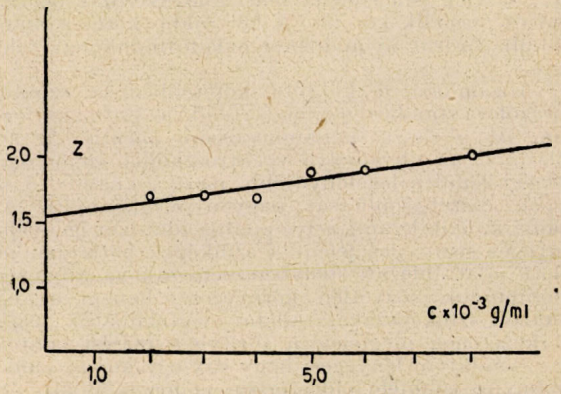
9. ábra. Az S111 jelű polisztirol minta Zimm-diagramja



10. ábra. A poli-(dimetil-sziloxan) frakció Debye-diagramja



7. ábra. Az S111 jelű polisztirol minta Debye-diagramja



11. ábra. A poli-(dimetil-sziloxán) frakció aszimmetriájának koncentrációfüggése

2. táblázat

Anyag	Oldószer	Kiértékelés					Referencia értékek	
		Debye-féle			Zimm-féle			
		$M_w \times 10^3$	$(Z)c=0$ 45°/135°	$B^* \times 10^{-4}$ $cm^3 \cdot g^{-2}$	$M_w \times 10^3$	$B^* \times 10^{-4}$ $cm^3 \cdot g^{-2}$	$M_w \times 10^3$	$B^x \times 10^{-4}$ $cm^3 \cdot g^{-2}$
Polisztirol S 111	Toluol	232 246 227 241 $M_w = 238{,}5$ $\pm 4{,}9\,\%$	1,29 1,21 1,10 1,18	— 4,75 3,65 4,00	239 257 $M_w = 248$ $\pm 3{,}6\,\%$	3,75 5,00	240	4,22

3. táblázat

Anyag	Oldószer	$M_w \times 10^3$	(Z) $c=0$ 45° / 135°	B^* $\times 10^{-4}$ $cm^3 \cdot g^{-2}$	$M_{s,D} \times 10^3$ Viszkozitásból
Polidimetilsziloxán IV. frakció	Benzol	138 141 $M_w = 139{,}5$ $\pm 1{,}8\,\%$	1,29 1,31	2,61 2,77	149

és *Meyerhoff* [14] szedimentációs állandó és diffúziós állandó mérések alapján kapott.

A 2. és 3. táblázatban szereplő adatok összehasonlítása alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a fotométerrel kapott adatok reprodukálhatósági hibája nem haladja meg az 5%-ot, és a referencia értékektől való eltérések is a fényszóródás méréseknél fellépő hibahatárokon belül vannak.

Befejezésül köszönetet mondok *dr. Lengyel Sándornak*, értékes kritikai megjegyzéseiért, *Hernádi Józsefnek*, a mechanikai munkák, *Berky Dénesnek* az elektronikus munkák elvégzéséért. Végül köszönettel tartozom *Tóth Évának*, az anyagelőkészítésben és numerikus kiértékeléseknél végzett lelkiismeretes, megbízható munkájáért.

IRODALOMJEGYZÉK

[1] *Einstein, A.:* Ann. Physik. (4) *33*, 1275 (1910).
[2] *Smoluchowski, M.:* Ann. Physik. (4) *25*, 205 (1908).
Phil. Mag. (6) *23*, 165 (1912).
[3] *Raman—Ramanathan:* Phil. Mag. *45*, 213 (1923).
[4] *Debye, P.:* J. Phys. Chem. *18*, 51 (1947).
[5] *Rayleigh, Lord:* Proc. Roy. Soc. *A90*, 219 (1914).
[6] *Neugebauer, Th.:* Ann. Physik. *42*, 509 (1943).
[7] *Debye, P.:* J. Appl. Phys. *15*, 338 (1944).
[8] *Stacey, K. A.:* Light-Scattering in Physical Chemistry, London, Butterworths. (1956) 61—63. old.
[9] *Cabannes, J.:* La Diffusion Moléculaire de la Lumière, Paris, Univ. France. (1929).
[10] *Sicotte—Rinfret:* Trans. Faraday Soc. *58*, 1090 (1962).
[11] *Bücher—Mohring:* „Kohärente Lichtzerstreuung in Lösungen grosser Moleküle". *in Hoppe—Seyler/Thierfelder:* Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse. Berlin, Springer Verlag II. Bd. 116 (1955).
[12] *Peterlin, A.:* „Molecular dimensions from light-scattering data". in *Butler—Katz:* Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry, London. Pergamon Press (1959) *9*, 219.
[13] *Debye, P. P.:* J. Appl. Phys. *17*, 392 (1946).
[14] *Haug—Meyerhoff:* Makromolekulare Chemie *53*, 91 (1962).

Könyvismertetés

Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region. III. és IV. kötet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962. és 1963. (424, illetve 414 oldal) Szerkeszti: Dr. Láng László.

A Magyar Kémikusok Lapja 1959. évi 14. kötetében a 335. oldalon, az 1962. évi 17. kötetében pedig a 262. oldalon ismertettük fenti könyvsorozat bevezető, első és második kötetét. A két újabb kötet a már kialakult sorozat nyomdokain haladó munkának tekinthető.

Hasonlóan a korábbi kötetekhez, a színképek ábrázolása standard módon történik, az ordinata log E-ban, az abcissza hullámhosszban lineáris. Az ábrázolásmód az ultraibolya spektroszkópia szemszögéből kétségtelenül a legelőnyösebb, mert a különböző színképek összehasonlítását nagyon megkönnyíti. Azok számára, akik kvantitatíve pontos adatokat igényelnek, lényeges segítséget jelent a színképek hátlapján megadott adattáblázat, melyben nemcsak az abszorpciós maximumok közvetlen környezete, hanem az egész ábrázolt színképszakasz adatai megtalálhatók, a görbe szerkezetének megfelelően sűrítve a mérési pontokat.

Rendkívül lényeges, hogy egy-egy anyag színképe többnyire többféle oldószerben is megtalálható (esetleg csak táblázatban) ami analitikai és elméleti szempontból egyaránt jelentős.

Egyik előző recenzióban említettük, hogy a kötetek kötése nem sikerült a legtökéletesebben. Úgy látszik véleményünk, kifogásunk eredménye az utolsó két kötetnél már jelentkezett, ez a két kötet ugyanis teljesen kifogástalan kötészeti szempontból is.

A könyvsorozatra jellemző, hogy egyre szélesebb körben, lehetőleg nemzetközi jelleggel kíván az adatszolgáltatásba kapcsolódni: az első kötet kizárólag magyar szerzők munkáit tartalmazza, a második kötettől kezdve azonban már külföldi kutatók is találhatók a kötetek társszerzői között.

A gyűjtemény anyagválasztéka meglehetősen széleskörű, általában speciális vegyület-családokat ölel fel, a szerzők érdeklődési körének megfelelően. Ez a tény hozzájárult annak az előszóban is kifejezett célnak a megvalósításához, hogy a színképgyűjtemény elsősorban az egyéb, külföldi gyűjtemények hiányosságait bizonyos értelemben pótolja.

Összefoglalva megállapítható, hogy a gyűjtemény igen hasznos eszköze a gyakorlati ultraibolya abszorpciós spektroszkópiának, s így folyamatosan megjelenő köteteit a spektroszkópiai laboratóriumok állandó és szükséges kézikönyveinek tekinthetjük.

Cholnoky László

AUTOMATIZÁLÁS A VEGYIPARBAN

Szerkeszti: NAGY IVÁN

A vegyipari szabályozott szakaszok jellege és osztályozása

CSORDÁS ZOLTÁN*

A vegyipari szabályozott szakaszok rendszerint folyamatosak. Ez azt jelenti, hogy a termék előállítása hosszú időn át, megszakítás nélkül, előre meghatározott technológiai előírás szerint történik és ezért a kialakuló zavarások (pl. nyersanyag minőségének változása; mennyiségi, terhelési változások stb.) hatása jelentékeny és a telepítendő irányítástechnikai rendszer fő feladatát a zavarások káros hatásának kiküszöbölése képezi. Szembeállíthatjuk ezzel például a gépipari gyártástechnológiai folyamatokat, amelyek többnyire szakaszosak és amelyekben az egyes munkadarabok elkészítése viszonylag rövid ideig tart és ahol a rövid ideig tartó folyamatok periódikusan ismétlődnek. A gépipari gyártástechnológiában az egyes gyártási periódusok alatt a zavarások (pl. szerszámkopás) hatása elhanyagolható és itt az irányítástechnikai berendezés fő feladatát a gyártási ciklusok önműködő lebonyolítása alkotja.

A vegyiparban is vannak olyan szakaszos technológiák, amelyekben a technológiai folyamat periódikusan megismétlődik. A zavarások hatásosságát vizsgálva, a vegyipari szakaszos technológiákat is a folyamatosakhoz kell sorolnunk, mivel az egyes ciklusidők (szemben például a gépgyártástechnológiai szakaszokkal) itt is viszonylag hosszúak és a kialakuló zvarások hatását semlegesíteni kell.

A vegyipari technológiák (szabályozott szakaszok) irányítástechnikai szempontból történő vizsgálata, azok statikus és dinamikus tulajdonságainak felderítésére és ezeket a tulajdonságokat leíró egyenletek, vagy empirikus összefüggések meghatározására terjed ki. A vizsgálatok során azt tapasztalhatjuk, hogy a vegyipari szabályozott szakaszok lényegében a korábban ismertetett egyszerű szakaszokra, illetve azok kombinációira vezethetők vissza. Ennek a megállapításnak gyakorlati jelentősége azonban korlátozott, mivel a valóságos feladatoknál minden egyes technológiai folyamat statikus és dinamikus tulajdonságát külön-külön kell meghatározni.

A vegyipari technológiai folyamatok önműködő irányító berendezésének tervezését, illetve telepítését, azok statikus és dinamikus vizsgálata, egyszóval folyamatdinamikai vizsgálata kell, hogy megelőzze. Erre két ok miatt is szükség van. Egyik, és ez az alapvető ok, az, hogy a módszeres irányítástechnikai tervezés nem végezhető el a megfelelő kiinduló összefüggések nélkül, a másik pedig az, hogy a vegyiparban korábban általánosan elterjedt statikus szemlélettől eltérő dinamikai vizsgálat rendszerint olyan összefüggéseket is a felszínre hoz, amelyek magukra a technológiai folyamatokra, az alkalmazott megoldásokra és készülékekre is visszahatnak. Tapasztalatok szerint ennek a visszahatásnak a gazdasági jelentősége rendkívül nagy, mivel lehetővé teszi, hogy jobb, korszerűbb technológiai berendezéseket tervezhessünk, illetve azokat jobban kihasználhassuk. A módszeres és eléggé mélyreható folyamatdinamikai vizsgálatokkal egybekötött automatizálás gazdasági jelentősége többszöröse a hagyományos egyszerű „műszerezésnek".

A vegyiparban elterjedt technológiai folyamatok és műveletek rendkívül szerteágazóak, ennélfogva a vizsgálati módszerek és eredmények is nagyon sokfélék. A feladat megoldása azonban mégis megkíván valamiféle osztályozást, illetve rendszerezést. Ennek az egyetlen módja csak technológiai folyamatok, műveletek alapfunkciói szerinti osztályozás lehet. Eszerint a technológiai folyamatokat öt csoportba oszthatjuk:

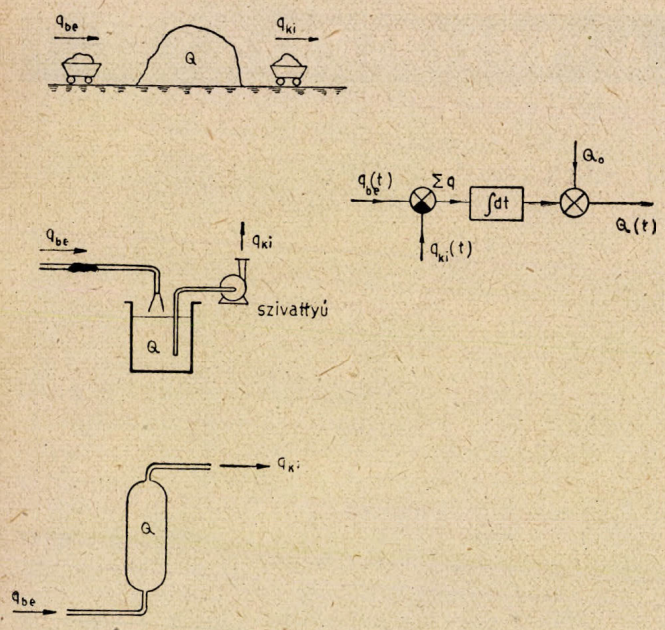
1. Anyagmozgatás és tárolás, folyadékok és gázok áramlása.
2. Mechanikai műveletek: aprítás, őrlés, tömörítés, granuálás stb.
3. Hőtechnikai folyamatok.
4. Anyagátadás: abszorpció, kristályosítás, extrakció, desztilláció, elpárologtatás, nedvesítés és szárítás stb.
5. Vegyipari reaktorok: keverő típusú reaktorok, csőreaktorok, filmreaktorok, fluidágyas reaktorok, habreaktorok stb.

A következőkben az egyes főbb csoportokat csak általánosan tudjuk tárgyalni, mivel a részletes vizsgálat olyan széles körű és hosszadalmas munkát igényelne, hogy az többszörösen túlhaladná a cikk kereteit.

Anyagmozgatás automatizálása

Az anyagszállítás a vegyipari üzemek egyik legáltalánosabb technológiai feladata, ami a szilárd, folyékony és gáznemű anyagoknak az egyik helyről a másikra való szállítását jelenti. Tekintettel arra, hogy a vegyipari technológiák rendszerint folyamatosak, az anyagszállításnak is folyamatosnak kell lenni. Az anyagszállítási feladatok három egyszerű alapesetét az 1. ábra szemlélteti. Az első eset szilárd, a második folyé-

* Nehézvegyipari Kutató Intézet.



1. ábra

kony a harmadik pedig gáz halmazállapotú anyagokra vonatkozik.

Az első két esetet vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a közbülső tárolóban (pl. tartályban) levő anyagmennyiség akkor nem változik, ha $q_{be} = q_{ki}$. Ebből a meggondolásból írhatjuk :

$$\frac{dQ}{dt} = \Sigma q(t) = q_{be}(t) - q_{ki}(t) \qquad (1)$$

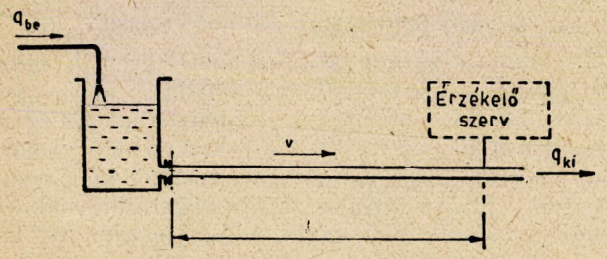
illetve

$$Q = \int [q_{be}(t) - q_{ki}(t)]dt \qquad (2)$$

A kapott differenciálegyenlet alapján felépíthetjük a folyamat elvi működési vázlatát, amit az 1. ábra jobb oldalán láthatunk. A működési vázlaton a Q_0 mennyiség azt a kiindulási állapotot jelenti, amelyre a korábbi változásokat vonatkoztatjuk.

Az anyagszállítási feladatokra tehát általánosan jellemző, hogy ha azokban közbülső tárolókat találunk, akkor önkiegyenlítés nélküli — integráló jellegű — szabályozott szakaszokkal van dolgunk.

Az 1. ábra harmadik esete gáznemű anyag szállítására vonatkozik. A felírt egyenletek erre az esetre, a gáznemű anyagok összenyomhatósága miatt csak akkor érvényesek, ha a mennyiségeket súlyban mérjük. Míg az előző esetekben a q_{be}(t) és q_{ki}(t) mennyiségek egyaránt jelenthetnek térfogat- és súlysebességet, addig a gáznemű anyagok



2. ábra

szállításánál célszerűen csak súlysebességről, illetve normál térfogatsebességről beszélhetünk.

Az anyagszállítás másik általános jellemzője a szállítási késés. Jó példa erre a szállítószalag esete, ahol az az idő, amely a szalagra adagolásra és a levételre szükséges, mint holt idő veendő figyelembe.

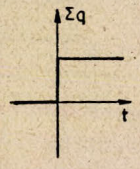
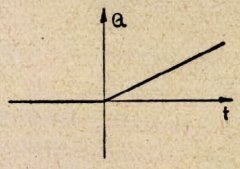
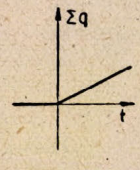
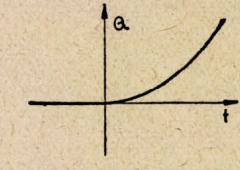
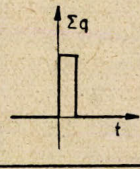
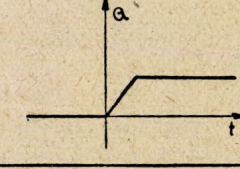
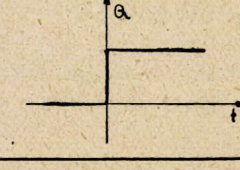
Ugyancsak holt idővel kell számolnunk, a csőben áramló folyadékok esetében is. Ha például a 2. ábrán látható elrendezésben a tartályból q_{ki}[m³/ó] folyadékmennyiség v sebességgel távozik, akkor a csővezeték két, egymástól l távolságban levő pontja közötti időkésés : $\Delta t = \frac{l}{v}$. Ez azt jelenti, hogy az áramló folyadék valamilyen fizikai jellemzőjének megváltozása (hőmérséklet, fajsúly stb.) Δt időkéséssel jut el az l távolságban elhelyezett érzékelő szervhez.

A holt idő irányítástechnikai szempontból káros jelenség, a lehetőséghez képest csökkenteni kell. A 2. ábrán bemutatott elrendezésnél a csővezeték hosszának csökkentésével tehát az érzékelő áthelyezésével vagypedig a sebesség emelésével kisebbíthetjük azt, a valóságban azonban mindig számolni kell vele.

A vegyipari gyakorlatban gyakran előfordul, hogy a csővezetékben lejátszódó késés a technológiai szakasz és az irányítóberendezés egyéb időállandóihoz képest elhanyagolható.

Az anyagszállítási feladatok elemzése azt mutatja, hogy az irányító rendszernek mindenekelőtt a pontos adagolást kell megvalósítania.

1. táblázat

A zavarás		A Q folyadékmennyiség változása
Megnevezése	Jellege	
Ugrásfüggvény		
Sebességugrásfüggvény		
Impulzusfüggvény		
Tűfüggvény		

Ezek általában egyszerűen szabályozásokkal nem oldhatók meg, mivel kis hiba esetén is a korábban levezetett időintegrálok miatt idővel anyagfeltorlódást, illetve a közbülső tárolók teljes kimerülését idézheti elő, ami a technológiai folyamatban fennakadást eredményezhet. A mennyiségek pontos beállítása rendszerint összetettebb berendezéssel oldható csak meg.

Vizsgáljuk meg például az 1. ábra második példájában bemutatott folyadékszállítási feladatot különböző zavarások hatására. A zavarás a $\Sigma q(t) = q_{be}(t) - q_{ki}(t)$ változását jelentse, míg a kimenő jel, a tartályban levő folyadékmennyiség legyen. A vizsgálat eredményét az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatból jól látható a különböző jellegű zavarások káros hatása és a helyesen megtervezett irányító rendszer szükségessége.

Folyadékok tárolásának, folyadékok és gázok áramlásának automatizálása

A vegyipari üzemekben a technológiai folyamatok rendszerint zárt edényekben és csővezetékekben játszódnak le, a felmerülő feladatok túlnyomó többsége a folyadékok és gázok áramlásával függ össze. Ezt a feladatcsoportot nevezhetjük a legáltalánosabbnak. Ide kell még sorolnunk a tartályokban tárolt folyadékok szinttartási kérdéseit is, mivel azok minden esetben áramlástani kérdésekkel függnek össze.

A tartályokban tárolt folyadékszint változásának vizsgálata az 1. ábra második esetéből indul ki. Ebben a feladatkörben három alapesetet különböztetünk meg. Ezek elvi vázlata a 3. ábrán látható. A 3*a* eset azonos az 1. ábráéval. A 3*b* esetben az eltávozó folyadék áramlását a tartályban levő folyadékoszlop hidrosztatikai nyomása idézi elő, a 3*c* ábra pedig két sorbakapcsolt tartályt szemléltet. A vegyiparban a bemutatott három alapeseten kívül még nagyon sok egyéb technológiai megoldásokkal is találkozhatunk. Ezek azonban többnyire a bemutatott alapfeladatokra visszavezethetők.

A 3/*a* feladatnál a folyadékszint változására az 1. egyenlet alapján írhatjuk :

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{q_{be}(t) - q_{ki}(t)}{A} \qquad (3)$$

ahol : A a tartály keresztmetszete, ebből :

$$h(t) = \int \frac{q_{be}(t) - q_{ki}(t)}{A} \cdot dt \qquad (4)$$

A technológiai folyamatot a (4) egyenlet alapján felállított működési vázlatot és a lehetséges irányítástechnikai megoldás egy változatát a 4. ábra mutatja.

Más eredményt kapunk a 3/*b* esetnél, amikor a folyadék a hidrosztatikai nyomás hatására távozik el. Ekkor a folyadékszint változására írhatjuk :

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{q_{be} - q_{ki}}{A} \qquad (5)$$

ahol

$$q_{ki} = \alpha \sqrt{2g \cdot h(t)} = K \sqrt{ht} \qquad (6)$$

Az eltávozó folyadékmennyiség és a folyadékszint közötti összefüggés tehát nem lineáris. A második közleményben* ismertetett érintő módszer alkalmazásával írhatjuk :

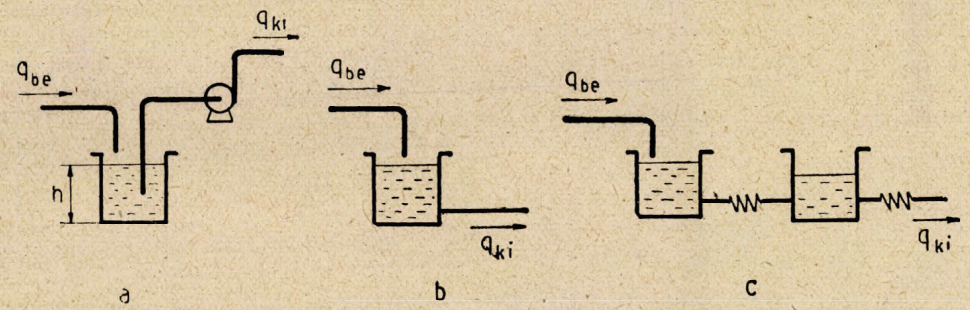
$$K \sqrt{h(t)} = \frac{K}{2\sqrt{h_0}} \cdot h(t) = K_1 h(t) \qquad (7)$$

itt h_0 = az érintő metszéspontjának távolsága.

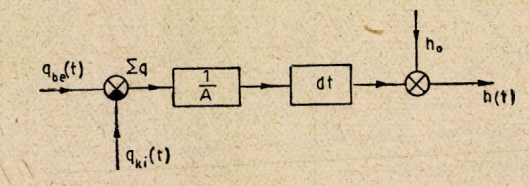
Az (5) és (7) egyenletek összevetéséből kapjuk :

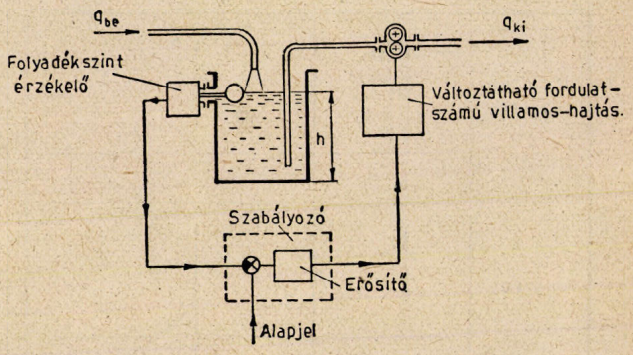
$$\frac{dh(t)}{dt} + \frac{K_1}{A} \cdot h(t) = \frac{q_{be}}{A} \qquad (8)$$

* Magyar Kémikusok Lapja *18.* 1964.



3. ábra





4. ábra

A (8) lineáris differenciál-egyenlet megoldása után megkapjuk a folyadékszint keresett értékét :

$$h(t) = q_{be} \cdot \frac{2\sqrt{h_0}}{K} \cdot \left(1 - e^{\frac{t}{T}}\right) \qquad (9)$$

ahol

$$T = \frac{2\sqrt{h_0}}{K}$$

Megállapíthatjuk tehát, hogy a vizsgált szabályozott szakasz időkésleltetése arányos. Ez azt jelenti, hogy bizonyos határokon belül minden egyes folyadékmennyiséghez egy meghatározott folyadékszint tartozik. Ugrásszerű bemenő változás esetén ugyanis elegendő hosszú idő eltelte után

$$h(t) = q_{be} \cdot \frac{2\sqrt{h_0}}{K}$$

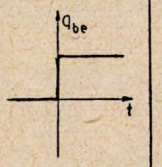
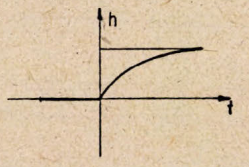
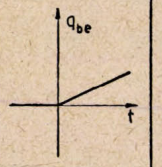
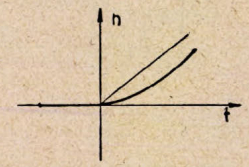
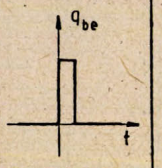
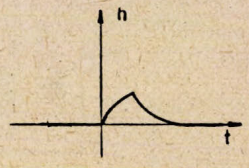
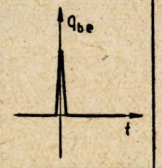
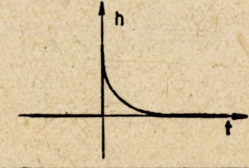
Ebből meghatározhatjuk a szabályozott szakasz átviteli tényezőjét is :

$$A = \frac{h(t)}{q_{be}} = \frac{2\sqrt{h}}{K} \qquad (10)$$

A folyadékszint h magasságának változását különböző zavarások esetében (a q_{be} változásának hatására) a 2. táblázat mutatja.

A lineáris differenciálegyenlet megoldása, ha ismerjük a bemenő jelet és a kiindulási feltételeket, tökéletesen leírja a szabályozott szakasz dinamikai viselkedését, vagy ha a teljes irányító rendszert vizsgáljuk, akkor a szabályozási folyamatot.

2. táblázat

A zavarás		A folyadékszint h magasságának változása
Megnevezése	Jellege	
Ugrás-függvény		
Sebesség-ugrás-függvény		
Impulzus-függvény		
Tű-függvény		

A szabályozott szakasz viselkedését leíró differenciálegyenletek szokványos módon való megoldása, az egyszerű esetektől eltekintve, gyakran hosszadalmas és fáradságos munkát igényel. Ehhez a hátrányhoz járul még az a nehézség is, hogy összetettebb feladatok esetében a differenciálegyenletek megoldása útján kapott eredmények nehezen kezelhetők, az egyes technológiai jellemzők hatása többnyire nem állapítható meg és ezáltal a szabályozott szakasz és a hozzá kapcsolt szabályozó rendszer megfelelő alakítása nem végezhető el.

Jobb, könnyebben kezelhető eredményt ad az operátoros tárgyalási mód, amelynek matematikai alapját a Laplace-transzformáció képezi. A differenciál-egyenletben szereplő $\frac{d}{dt}$ szimbólumot az „s" operátorral jelöljük. Ezzel a 8. differenciál-egyenlet :

$$h \cdot s + \frac{K_1}{V} \cdot h = \frac{1}{V} \cdot q_{be}$$

Megoldása (a h kifejezése)

$$h = q_{be} \cdot \frac{2\sqrt{h_0}}{K} \cdot \frac{1}{s \cdot T + 1} \qquad (11)$$

Az operátoros tárgyalási mód nagyon megkönnyíti a lineáris differenciál-egyenletekkel leírható dinamikai rendszerek vizsgálatát. Az operátoros kifejezések könnyebb kezelhetősége érdekében a 3. táblázat néhány, a szabályozástechnikában gyakran előforduló egyszerű függvény operátoros alakját tartalmazza.

3. táblázat

Néhány egyszerű függvény operátoros alakja

A függvény	Az operátoros kifejezés	Megjegyzés
1	1	
t	$\frac{1}{s}$	
t^n	$\frac{1}{s^n}$	n egész szám
τ idővel való eltolás (holt idő)	$e^{-\tau \cdot s}$	
$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$	$\sqrt{s}$	
$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}$	$\frac{1}{\sqrt{s}}$	
$1 - e^{-\frac{t}{T}}$	$\frac{1}{1 + sT}$	
$e^{-\frac{t}{T}}$	$\frac{sT}{1 + sT}$	

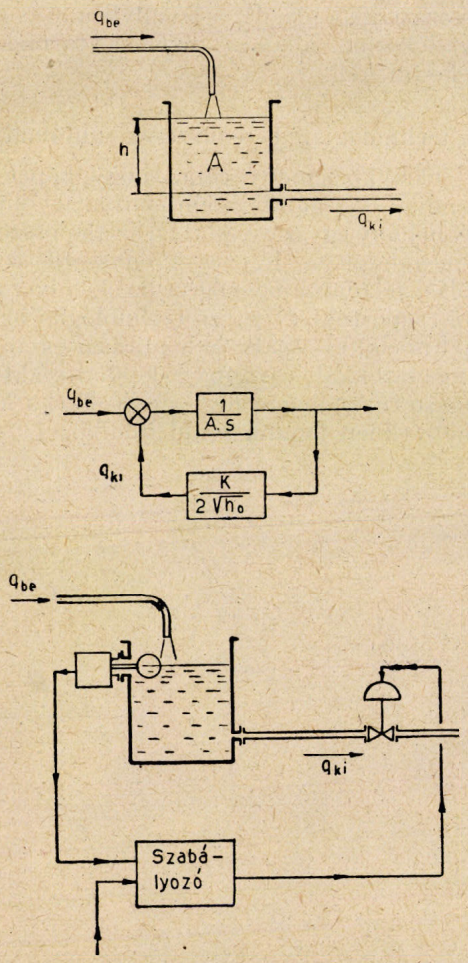
A (10) egyenlet alapján felépíthető a szabályozott szakasz működési vázlata. A szakasz elvi rajzát, a működési vázlatot és a lehetséges irányí-

tástechnikai megoldások egy példáját az 5. ábra szemlélteti.

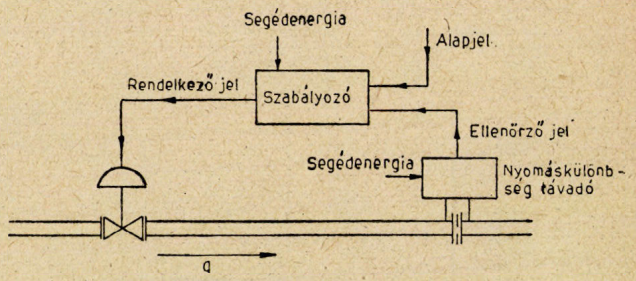
Hasonló módszerrel határozhatjuk meg a 3/*c* ábrán látható és egyéb tartályszint típusú (pl. nyomás alatti tartály stb.) technológiai berendezések dinamikai viselkedését is.

A csővezetékben áramló folyadék mint szabályozott szakasz irányítástechnikai szempontból viszonylag egyszerű feladat. A gyakorlatban legtöbbször az áramló folyadék mennyiségének szabályozása szükséges. A folyadék összenyomhatatlansága következtében a folyadékoszlopban bekövetkező változások rendkívül gyorsak és ezért a szakasz időállandója gyakorlatilag elhanyagolható. A korábban megemlített holt idő is csak kivételes esetekben veendő figyelembe. Emiatt rendszerint az alkalmazott szabályozó berendezés is egyszerű. A lehetséges megoldások egyikének elvi vázlatát a 6. ábra szemlélteti.

A mennyiségszabályozásnál felmerülő nehézségeket egyrészt az érzékelőszerv (általában mérőperem, vagy más szűkítő elem (nemlineáris jelleggörbéjének, másrészt pedig a folyadék szállítását végző szivattyú jelleggörbéjének vagy a hidrosztatikai nyomás változásának figyelembevétele okozza. Abban az esetben például, amikor a csővezetékben levő folyadék mozgását hidroszatatikai nyomás idézi elő, akkor annak változása mint zavarás veendő figyelembe.



5. ábra



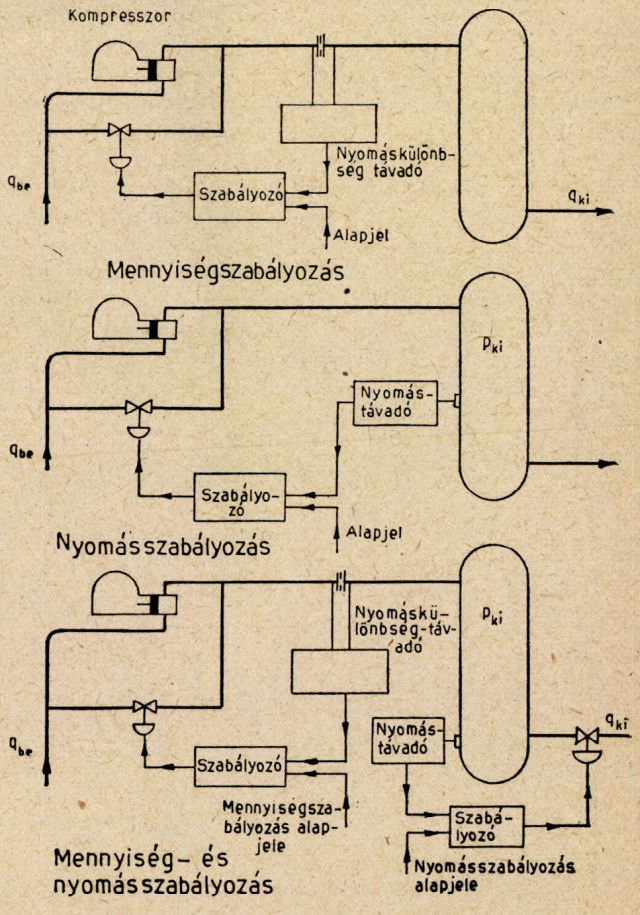
6. ábra

Mennyiségszabályozásoknál a szabályozott szakasz vizsgálata minden esetben szükséges. Figyelembeveendő az esetenként alkalmazott szivattyú és a befolyásoló szerv szabályozó (szelep) jelleggörbéje.

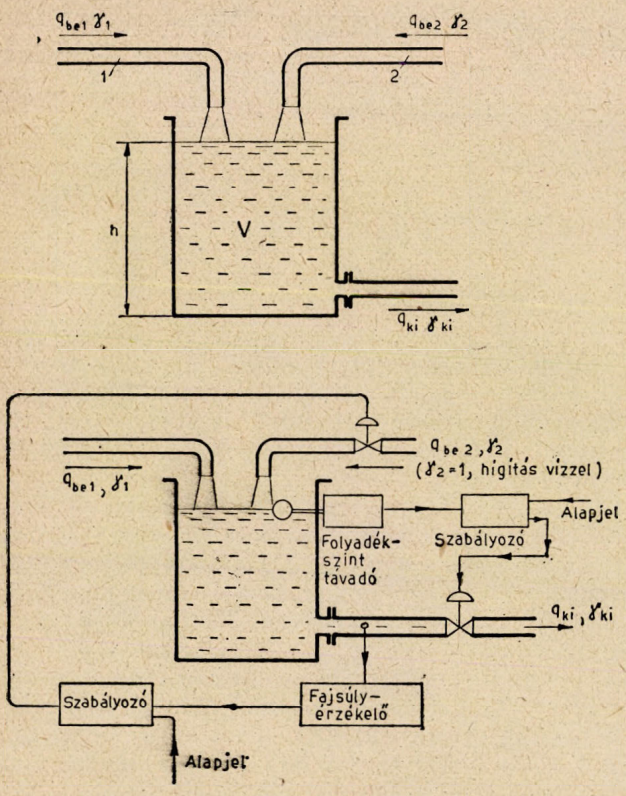
A gáznemű anyagok áramlásán alapuló szabályozott szakaszok vizsgálata minden esetben a gáztörvényből indul ki. A gázok összenyomhatósága miatt a mennyiségszabályozási feladatok mellett nyomásszabályozási feladatok is előfordulnak.

A gáznemű anyagot szállító csővezeték többnyire tartállyal van összekötve, amelynek tárolóképessége a gáz állapotjellemzőit befolyásolja. A 7. ábrán három tipikus feladat elvi szabályozását láthatjuk.

A szabályozott szakaszok dinamikai viselkedését leíró differenciálegyenletek rendszerint nem lineárisak. A linearizálás a korábban ismertetett



7. ábra



8. ábra

módszerek szerint adott esetben a munkapont környezetében elvégezhető ugyan, és ez többnyire elegendő is, azonban összetettebb feladat esetében a pontos vizsgálat elvégzése nélkülözhetetlen.

Hosszú csővezetékek esetében azok saját tárolóképességét is figyelembe kell venni. Ekkor a szabályozott szakaszt mint megosztott paraméteres szakaszt kell vizsgálni.

A folyadékok áramlásával kapcsolatos feladatcsoport másik fontos fejezete a folyadékok keveredése elvén működő technológiai berendezések folyamatdinamikai vizsgálata. A folyamat elvi elrendezését a 8. ábra szemlélteti. A tartályba az 1 csővezetéken q_{be1}[m³/ó] mennyiségű és γ_1 fajsúlyú, a 2 csővezetéken pedig q_{be2}[m³/ó] mennyiségű és γ_2 fajsúlyú folyadék érkezik. (A 8. ábrán a tartályban a keverőberendezés nincs feltüntetve.) Tökéletes keveredés esetén állandósult állapotban írhatjuk :

$$q_{ki} = q_{be1} + q_{be2}$$

és

$$\gamma_{ki} = \gamma_1 \frac{q_{be1}}{q_{be1} + q_{be2}} + \gamma_2 \frac{q_{be2}}{q_{be1} + q_{be2}} \qquad (12)$$

Ha feltételezzük, hogy a γ_1 fajsúlyú folyadékból a V térfogatú tartályban V_1 a γ_2 fajsúlyúból pedig V_2 mennyiség van, akkor :

$$V = V_1 + V_2$$

és

$$\gamma_{ki} = \gamma_1 \frac{V_1}{V} + \gamma_2 \frac{V_2}{V} \qquad (13)$$

Hasonló meggondolással írhatjuk fel a dinamikai viselkedést leíró differenciál egyenletet is. Ebben az esetben azonban a kapott összefüggés olyan differenciálegyenletet hoz, amelynek együtthatói a keverőberendezés terhelésétől, tehát az átáramló folyadék mennyiségtől függnek. A 8. ábrán a lehetséges szabályozási változatok egyik esete is fel van tüntetve.

A vegyipari technológiai berendezések vizsgálatánál látható, hogy amint a valóságos feladatokat közelítjük, a nyert dinamikai egyenletek és ennek kapcsán az irányító berendezések is egyre összetettebbek lesznek. A 8. ábrán bemutatott szabályozási megoldásnál a fajsúlybeállítás mellett a folyadékszint állandó értéken tartásáról is gondoskodni kell.

Egyéb technológiai berendezések automatizálása

A jelen közlemény célja, hogy képet adjon a dinamikai vizsgálati szempontok felállításáról is, hogy néhány egyszerű esetben az alapösszefüggéseket megállapítsa. Ezt csak egyszerű szállítási és tárolási feladatoknál végeztük el, mivel ezek a további csoportokba tartozó technológiai berendezéseknél is előfordulnak. A hőátadási és anyagátadási feladatokkal, továbbá a kémiai reaktorokat tartalmazó technológiai berendezésekkel a későbbi közleményekben fogunk majd találkozni.

VEGYIPARI GÉPEK ÉS MŰVELETEK

Szerkeszti: LIENERTH ALADÁR

Vegyi műveletek dielektrometrikus nyomonkövetése

B. NAGY SÁNDOR*

A lepárlás, bepárlás, extrahálás (perforáció perkoláció), szorpció, ülepítés, szárítás stb. műveleteknek fizikai-kémiai vagy fizikai úton történő folyamatos nyomonkövetése az utóbbi években a kémikusok érdeklődésének középpontjába került. A fizikai konstansok közül a dielektromos állandó (ε), a dielektromos veszteség (tg δ), a vezetőképesség ($\varkappa$) igen alkalmasnak látszik vegyi műveletek nyomonkövetésére, mert ezen állandók könnyen kapcsolatba hozhatók „automatizálási elemekkel" és így nemcsak a művelet ellenőrzését, hanem esetleges szabályozását is lehetővé teszik.

A vegyi műveletek ellenőrzése területén még csak tört részét aknázták ki azoknak a lehetőségeknek, amelyek a dielektrometriában rejlenek. *Oehme* desztilláció és eluálás [1, 2, 3, 4], számos kutató szárítás [5], mások szedimentáció [6], ill. szorpciós műveletek [7] vagy bepárlás követésére [1, 8] alkalmazták a dielektrometrikus mérőmódszert. Beható vizsgálat alá vettük a vegyi műveletek dielektrometrikus nyomonkövetésében mutatkozó lemaradás okát és megállapítottuk, hogy a vegyi műveletek dielektrometrikus ellenőrzése igen komoly igénnyel lép fel, mind a mérőműszer, a mérőcella, mind az alkalmazott mérési módszerrel szemben.

Ha egy vegyi műveletet dielektrometrikusan követni akarunk, a mérőműszernek az alábbi követelményeket kell kielégítenie: a refraktometriát, sűrűségmérést stb. megközelítő pontosság, nagyfokú stabilitás, érzéketlenség a mérendő kapacitás veszteségével szemben, regisztrálhatóság, ill. kitéréses módszerrel való mérési lehetőség, a dielektrometriai mérőműszer szétválaszthatósága egy mérőfejre és egy indikáló részre.

* Szerves Vegyipari Kutató Intézet.

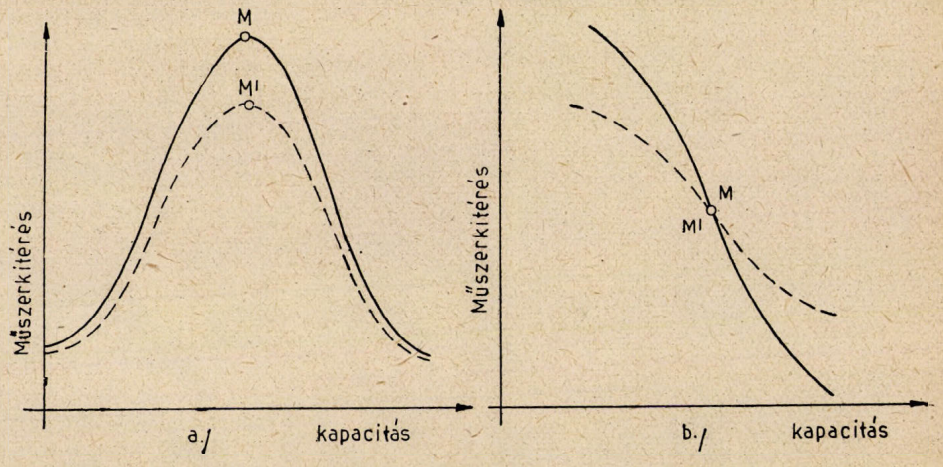
Jól kielégíti a fenti követelményeket a *Szabó Géza* elektromérnökkel együttműködve kialakított „Univerzális Dielektrométer" [9, 10, 11], amely párhuzamos rezgőkör fázisgörbéjén dolgozik és ezáltal amplitudógörbén dolgozó más rezonanciás műszerekkel szemben számos előnnyel rendelkezik. Ezek az előnyök az alábbi három pontban foglalhatók össze:

1. Kitéréses módszerrel dolgozva egyértelmű, közvetlen összefüggés van a műszermutató kitérése és a kapacitásérték között, szemben az amplitudógörbe oldalán dolgozó műszerekkel, ahol egy műszerkitéréshez két kapacitásérték tartozik [9].

2. A fázisgörbe inflexiós pontjában nullázással végrehajtott mérés a munkagörbe legmeredekebb helyén történik, így nagyobb mérési pontosságot eredményez, mint a rezonanciás műszereknél általánosan használt amplitudógörbén való maximumkeresés, ahol éppen a rezonanciában a legkisebb a munkagörbe meredeksége (1. ábra).

3. Veszteségmérésre van lehetőség. Kapcsolásunknál a mért kapacitás vesztesége ugyanis egy rezgőkör elhangolásával arányba állítható. Ha vizsgálandó anyagunk vesztesége a műszerünk veszteségmérési határai közé esik, ez a veszteség nem okoz hibát a dielektromos állandó mérésénél.

Műveletek nyomonkövetésére legjobban beváltak a savállóacél-poliamid, valamint Pt-üveg és a foncsorozott elektródmentes üvegmérőcellák [9, 14]. A vegyi műveleteknél a mérőcella impedanciájának meddő, vagy valós komponensét mérjük. A dielektrometrikus ellenőrzést kitéréses, vagy kompenzációs módszerekkel végezhetjük. A kitéréses módszer előnye, hogy sokkal előnyösebben használható fel egy vegyi művelet követésére. A kitéréses módszer alapján kapott műszer-



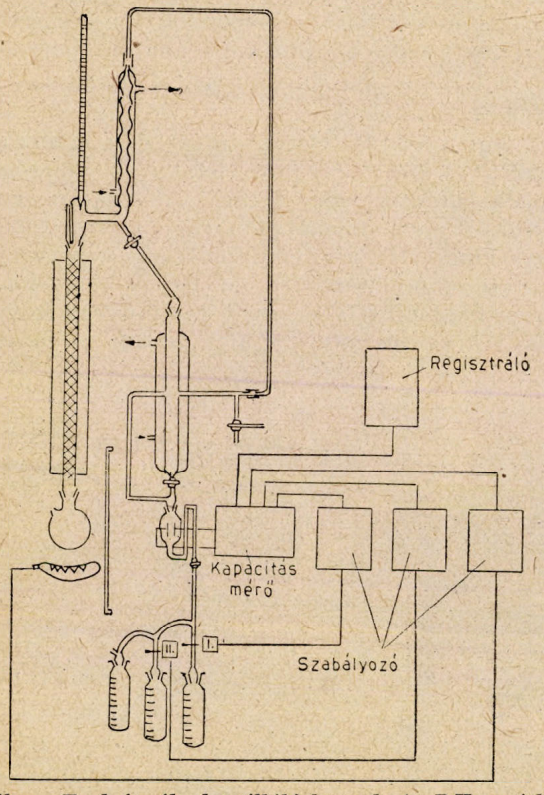
1. ábra. Munkapont (M, M') helyzete az amplitudó(a), illetve a fázisgörbén (b) különböző veszteségű kondenzátorok mérésénél

kitérés egy szabályozó műszer kitérésévé alakítható át, amely pl. kikapcsolhat egy mágneses keverőt, elektromos fűtést, vagy mágneses szelepet, amely megváltoztathatja egy folyadék áramlásának irányát stb.

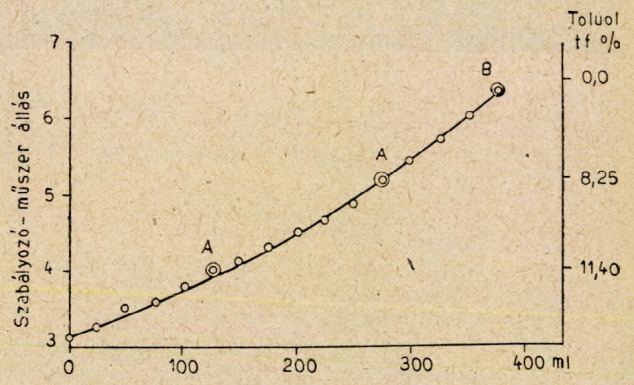
Desztilláció

Desztillációs berendezésbe a szedőedény elé épített, temperálható savállóacél-poliamid kondenzátor mérőcella segítségével, a desztillátum összetételének változása nyomonkövethető, ha előzetesen felvesszük a desztillátum összetételének megfelelő DK görbét [12]. A dielektromos desztilláló módszer számos oldószerelegy desztillációjánál nyújtott hasznos segítséget, pl. klórbenzol-benzol biner elegy, vagy benzol-alkohol-víz terner elegy desztillációjánál [13, 14], mely utóbbinál jelentős DK változás jelzi az abs. alkohol desztillációjának kezdetét, ill. a benzol eltűnését a desztillátumból. Frakcionált desztillációnál a DK változással mágneses szelepet lehet vezérelni, amely lehetővé teszi a szedőedény automatikus cseréjét a desztilláció folyamán, sőt hasonló elv alapján a desztilláló lombik fűtésének kikapcsolása (a desztilláció befejezése) is előre beállítható.

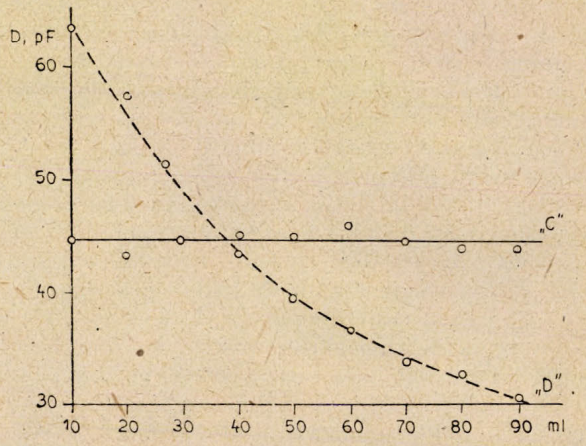
A 2. ábra bemutatja mérőkondenzátorral ellátott frakcionált desztilláló berendezésünket, amellyel a desztillátum DK görbéjének birtokában, tetszőlegesen előre beállítható DK értéknél automatikus szedőcserét hajthatunk végre. A DK görbe a desztillátum %-os összetétele és a dielektromos állandója, illetve a beépített mérőkondenzátor összkapacitása közötti összefüggést ábrázolja grafikusan. A 3. ábra toluol-metanol elegy (1 : 9) frakcionált desztilláció DK görbéjét mutatja be



2. ábra. Frakcionált desztilláló berendezés DK vezérlésű automatikus szedőcserével



3. ábra. Toluol-metanol (1 : 9) elegy frakcionált desztillációjának DK görbéje automatikus szedőcserével
A = automatikus szedőcsere, B = automatikus fűtéskikapcsolás



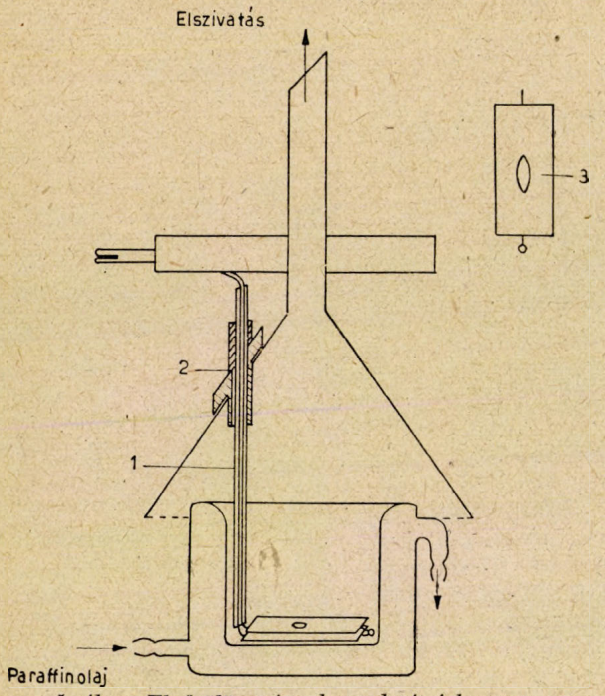
4. ábra. Metanol-etanol 1 : 1 arányú elegyének desztillációs DK görbéje
„C" = meddőkomponenses módszer, „D" = valóskomponenses módszer, D = veszteségi szám

két automatikus szedőcserével (A pontok), és a fűtés automatikus kikapcsolásával a desztilláció (B pont).

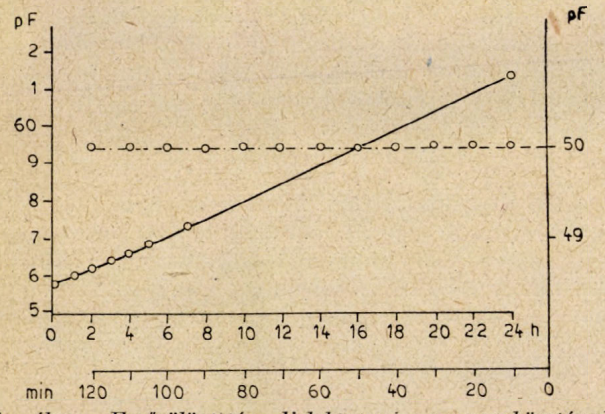
Bizonyos esetekben a desztillátum DK görbéje nem használható a desztilláció lefutásának követésére, mert ha az impedancia meddő komponensét mérjük csupán, a desztillátum DK-ja alig változik a desztilláció folyamán, pl. metanol-etanol 1 : 1 arányú elegyénél (4. ábra). Ilyen esetben veszteségi szám (D)-ml desztillátum összefüggés alapján lehetséges követni egy elegy desztillációját, ahol a veszteségi szám értékében az impedanciának a valós része foglaltatik. Bizonyos esetekben pl. aceton-izopropilalkohol elegy desztillációjánál (1 : 1 arányú elegy) nem egyértelmű desztillációs görbét kapunk, ha a veszteségi szám változását vesszük fel a desztilllátum ml-ének függvényében, hanem haranggörbét, s ez korlátozza használhatóságát.

Bepárlás

A bepárlandó anyag összetételének változását bepárlócsészébe nyúló mérőkondenzátor-szonda segítségével mérjük bepárlás közben (5. ábra). A módszer alkalmas azeotropok vizsgálatára, oldószerek tisztaságának ellenőrzésére stb. A 6. ábrán láthatók a 7% etilalkohol-tartalmú kloroform



5. ábra. Elgőzölögtetéses berendezés folyamatos DK méréssel
1. L alakú mérőkondenzátor. 2. Műanyag-tömítés. 3. Pt-kondenzátor felső lapja felülnézetben



6. ábra. Elgőzölögtetés dielektromos nyomonkövetéssel
— — — 7% EtOH tartalmú $CHCl_3$-nak azeotrop elgőzölögtetése 59,4 C°-on. ——— 7% EtOH tartalmú $CHCl_3$-nak elpárologtatása 25 C°-on

bepárlási DK görbéi, amelyek az L alakú mérőkondenzátor kapacitásértékének változását tünteti fel pF-ban az idő (h) függvényében.

Extrakció (perforálás, perkolálás)

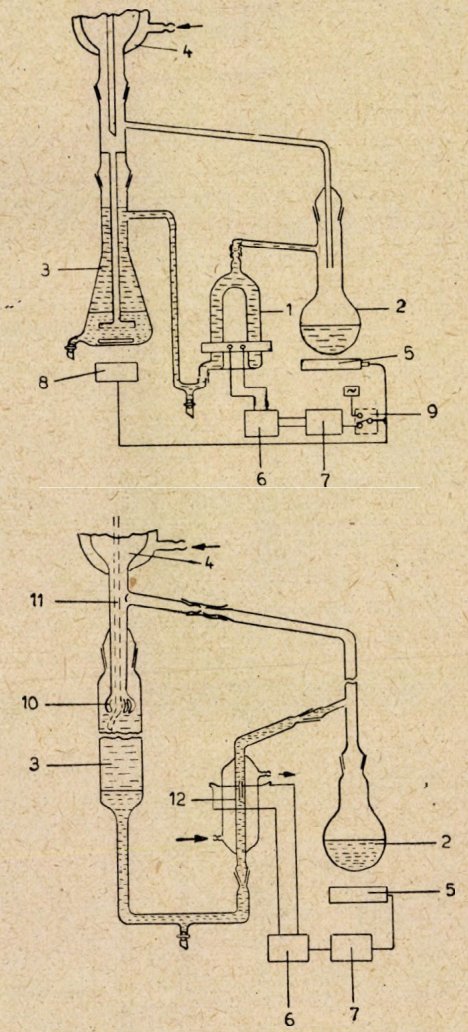
Folyadékextrakciós készülékbe foncsorozott elektródmentes, hengeres mérőcellát, ill. platina mérőkondenzátort építettünk be [15] (7/*a*, *b* ábra).

Az elektódmentes mérőcella előnye, hogy nincs galvanikus kontaktus a mérőkondenzátor és a vizsgálandó folyadék között. A perforáció elején a DK értéke nő, mert az extrahálandó anyag megnöveli az oldószer DK-ját, majd egy maximum elérése után visszaesik a kiindulási DK értékre, amely az extrakció befejezését jelenti. Vizes furfurilalkohol kloroformos, ill. éteres extrakcióját végeztük el. Megoldottuk az extrakciós műveletek DK vezérléssel történő automatikus kikapcsolását is, valamint az extraháló oldószer %-os extraktumtartalmának dielektrometrikus nyomonkövetését (8*a*, *b* ábra).

A perkoláció dielektrometrikus nyomonkövetése a 9. ábrán látható berendezésben történt. A beépített mérőkondenzátor alapkapacitása az extraháló oldószer minőségétől függően változik. A fenti berendezéssel követtük a gyapjú lanolintartalmának benzines, a csalán klorofilltartalmának alkoholos perkolációját. A 10. ábrán látható a cseresznye terméskocsány acetonos perkolációjának nyomonkövetése dielektrometrikusan. A perkolálás bármely tetszőleges, pl. ⊙-val jelzett DK-nál automatikusan kikapcsolható.

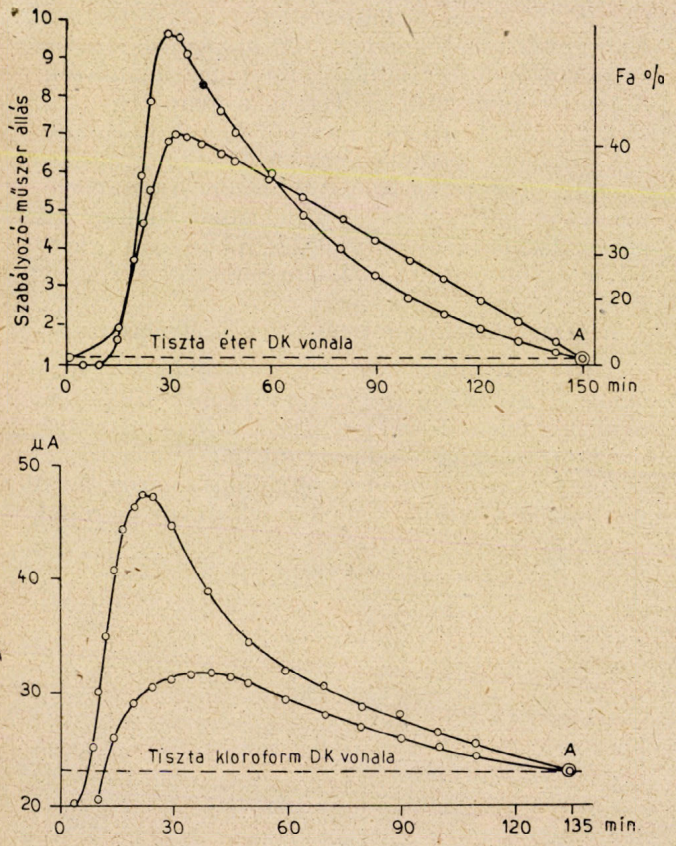
Kirázás, heterogén rendszerek szétválasztása

Két egymással nem elegyedő oldószer, vagy oldat elválasztásánál gyakran jelentkezik a két nem elegyedő oldószer egymásba való oldhatósága, ill. kirázásnál egy szilárd anyagnak megoszlása két egymással nem elegyedő oldószer között. A háromszög-diagramos módszereknél gyakori fel-

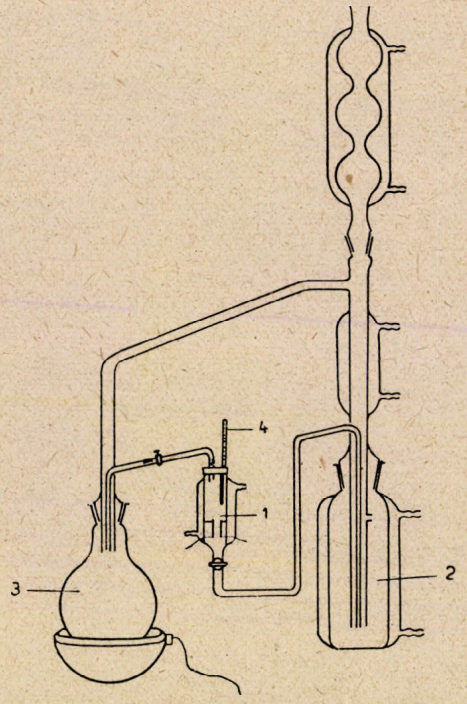


7. ábra. a) *Önműködő alsó perforátor készülék.* b) *Önműködő felső perforátor készülék*
1. Elektródmentes mérőcella. 2. Oldószeres lombik. 3. Extrakciós edény. 4. Golyós hűtő. 5. Fűtőtest. 6. Univerzális Dielektrométer. 7. Szabályozóegység. 8. Mágneses keverő. 9. Kapcsoló automatikus ill. kézi üzemeltetéshez. 10. Elosztó üvegfej. 11. Polietiléncső. 12. Temperálható Pt-üveg mérőcella

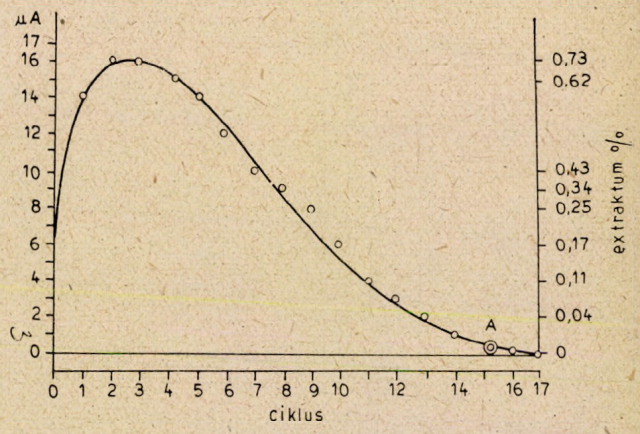
adat az egyik komponensnek a másik két komponensben való megoszlásának vizsgálata, ahol az oldhatósági, ill. zavarosodási görbe felvételekor



8. ábra. a) *Vizes furfurilalkohol éteres perforációja (alsó perforátoron),* b) *Vizes furfurilalkohol kloroformos perforációja (felső perforátoron)*
A = automatikus kikapcsolás, Fa = furfurilalkoho



9. ábra. Perkoláló berendezés beépített mérőkondenzátor cellával
1· Mérőcella. 2. Perkoláló edény. 3. Oldószeres lombik. 4. Hőmérő



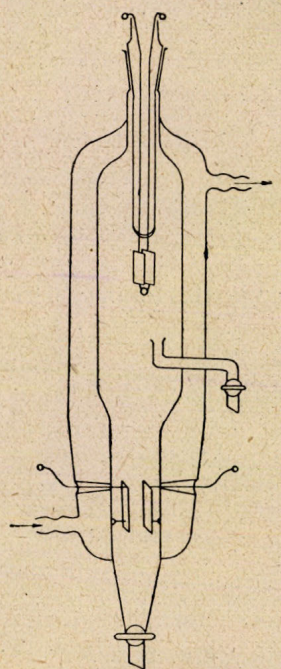
10. ábra. Cseresznye terméskocsány acetonos perkolációjának DK-s követése

a fentiekhez hasonló problémák jelentkeznek [14]. A fenti feladatok elvégzését megkönnyíti egy ún. DK-s választótölcsér [16] alkalmazása (11. ábra), mely lehetővé teszi két fázis összetételének, külön mintavétel nélkül történő vizsgálatát.

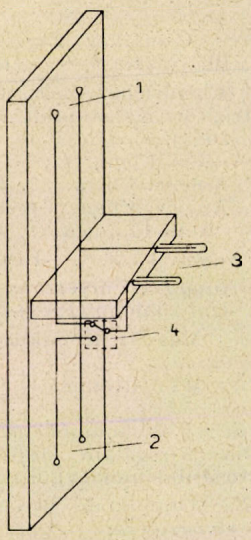
A DK-s választótölcsér temperálható edény, amelybe két mérőkondenzátor van beépítve. Ezek közül az egyik az alsó, másik a felső fázis DK-ját méri. A választótölcsér textilbakelit tartójára szerelt kapcsoló segítségével a két mérés közvetlenül egymásután elvégezhető (12. ábra). A 13. ábra bemutatja széntetrakloridban oldott kaprolaktám vízzel történő kirázásának nyomonkövetését a fenti DK-s választótölcsérben.

Folyadékok víztelenítése

A dielektrometria legklasszikusabb területe a vízmeghatározás. A víztelenítés műveletét nemcsak szakaszosan, hanem folyamatosan is követhetjük. A dioxán-aceton elegy $CaCl_2$-os víztelenítése dielektrometrikusan éppen úgy követhető,



11. ábra. DK-s választótölcsér

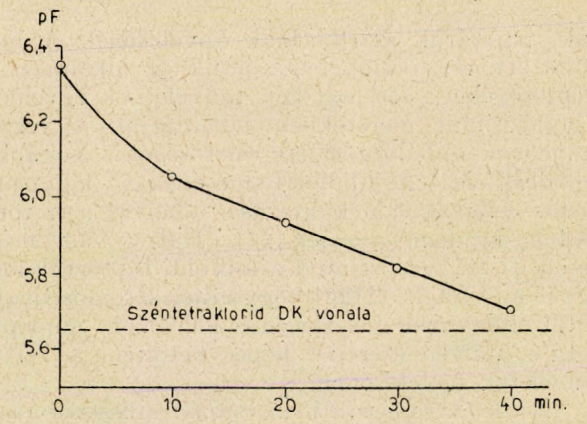


12. ábra. Textilbakelit tartó a DK-s választótölcsérhez
1. Felső mérőkondenzátor csatlakozási helye. 2. Alsó mérőkondenzátor csatlakozási helye. 3. Műszer csatlakozási helye. 4. Átkapcsoló

mint pl. ecetsavnak P_2O_5-os víztelenítése. Amint a víztelenítés következtében a 100%-os ecetsav előállt, tovább megy a reakció és ecetsavanhidrid képződik egyre növekvő mennyiségben, s ez a DK-nak fokozatos növekedését okozza.

Szorbció

A dielektrometria igen előnyösen felhasználható a legkülönbözőbb szorbciós műveletek nyomonkövetésére, amely alapját képezi a papír- [17], oszlopos- [18], és gázkromatográfiai alkalmazási lehetőségének is. A molekulaszűrőknek, mint szelektív adszorbenseknek felhasználása egyre nagyobb jelentőségű a vegyészeti gyakorlati munkában. A molekulaszűrők segítségével végzett differencia-dielektrometriai vizsgálatok [7, 19, 20] a molekulaszűrőkkel végzett adszorpciós műveleteken alapszanak. Ezen módszer lényege, hogy egy biner rendszernek megmérjük a DK-ját és az egyik komponenst molekulaszűrő segítségével eltávolítjuk. Az adszorpció befejezését DK-san ellenőrizzük, majd az eltávolított komponenssel a kezdeti DK értékig titráljuk elegyünket. Az 1. táblázat bemutatja, hogy azok a differencia-dielektrometriai eredmények, amelyeket a NEVIKI által gyártott 50 KX jelzésű molekulaszűrőkön végzett vizsgálatok során nyertünk, a nehezen beszerezhető LINDE-féle molekulaszűrők segítségével kapott eredményekkel kielégítő egyezést mutatnak.



13. ábra. Széntetrakloridban oldott kaprolaktám vizes kirázásának dielektrometrikus nyomonkövetése

A dielektrometriának a vegyi műveletek területén való alkalmazása még nagy fejlődés előtt áll. különösen az ipari felhasználás területén. Alkalmazásával máris találkozunk külföldön, pl. : texti-

Differencia-dielektrometriai titrálások áttekintése *1. táblázat*

I. komponens	II. komponens	II. komponens, % bemért	II. komponens, % talált	Molekulaszűrő típusjelzés
Benzol	Metanol	6,00	6,20	NEVIKI 50 KX
		6,00	6,20	
		3,00	2,92	LINDE 5 A
Benzin	Etanol	0,50	0,48	LINDE 5 A
		0,50	0,50	
		0,20	0,24	NEVIKI 50 KX
Butilacetát	Butanol	1,84	1,84	NEVIKI 50 KX melegen
Xilol	Butanol	3,53	3,48	NEVIKI 50 KX
Furfurilalkohol	Furfurol	3,03	3,14	LINDE 5 A
		3,03	3,17	NEVIKI 50 KX
Benzol	Chinolin	5,01	4,67	LINDE 13 A
		1,06	0,97	
Aceton	Víz	1,32	1,29	LINDE 5 A
		1,32	1,41	
		1,00	1,00	NEVIKI 50 KX
Dioxán	Víz	0,25	0,27	NEVIKI 50 KX
		0,39	0,39	LINDE 4 A
Tetrahidrofurán	Víz	1,59	1,56	LINDE 4 A
		0,97	0,91	

liák, papíráruk szárításának követésénél. A bemutatott vegyi műveletek jelzik az alkalmazási lehetőségeket, sőt egy-két műveletnél egyelőre laboratóriumi méretekben bemutatják a vegyi műveletek szabályozásának lehetőségét is. További fejlődést jelentene a hőfok függésének egy kompenzációs cellával való kiiktatása, amelyre már történtek kezdeményezések [21]. Hátra van még annak tisztázása, szintén a külföldi tapasztalatok figyelembevételével [22], hogy a dielektromos állandótól eltérő más dielektromos jellemzők, mint pl. a tg δ, milyen szerepet képes betölteni a vegyi műveletek követésében.

A dielektrometria nem csupán műszeres analitikai eljárás, hanem részt vállalhat vegyi műveletek és vegyi reakciók követésében is, amely utóbbiról egy külön közleményben kívánunk beszámolni. Az eddigi tapasztalatok alapján minden remény megvan arra, hogy egy hazai dielektrometriás mérőműszer sorozatgyártásának beindulása után nemcsak az analitikai felhasználás területén, hanem a vegyi műveletek és vegyi reakciók követésénél is alkalmazásra kerül vegyiparunkban.

IRODALOM

[1] *Oehme, F.:* Farbe u. Lack. *59*, 475 (1953).
[2] *Ebert, L.:* Z. analyt. Chem. *100*, 199 (1935).
[3] *Büll-Zwecker:* Chemiker Ztg. *58*, 801 (1934)
[4] *Oehme, F.:* Pharmazie *9*, 977 (1954).
[5] *Oehme, F.:* Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitäts Konstanten. VEB Laborchemie Apolda 63 (1953).
[6] *Ebert, L.:* Angew. Chem. *47*, 305 (1934).
[7] *Oehme, F.:* Angew. Chem. *72*, 489 (1960).
[8] *Oehme, F.:* Angew. Chem. *71*, 404 (1959).
[9] *B. Nagy S.:* Acta Chimica *27*, 49 (1961).
[10] *Szabó—B. Nagy:* J. of Sci. Inst. *39*, 414 (1962).
[11] *Szabó—B. Nagy:* „Univerzális Dielektrométer" 148.670 sz. szabadalom (1961).
[12] *B. Nagy S.:* Magyar Kémikusok Lapja *13*, 43 (1958).
[13] *B. Nagy S.:* MTA Kémiai Oszt. Közl. *14*, 317 (1960).
[14] *B. Nagy S.:* Többkomponensű rendszerek dielektrometriás vizsgálata (1962. Szerves Vegyipari Kutató Jubileumi évkönyv).
[15] *B. Nagy S.:* Önműködő berendezés extrakciós műveletek elvégzésére. 150.142 sz. szabadalom (1962).
[16] *B. Nagy S.:* Eszköz kirázási műveletek elvégzésére. 150.354 sz. szabadalom.
[17] *Hashimoto—Mori:* Natur (London) *172*, 542 (1953).
[18] *Grant, R. A.:* J. Appl. Chem. *8*, 136 (1958).
[19] *Oehme, F.:* Angew. Chem. *71*, 572 (1959).
[20] *Oehme, F.:* Chem. Ztg. *10*, 330 (1959).
[21] *Oehme, F.:* Chem. Ztg. *83*, 85 (1959).
[22] *Viehweg, H.:* Chem. Techn. *13*, 18 (1961).

ACHEMA-évkönyv 1962/64.

A közelmúltban jelent meg az 1962/64. évi ACHEMA évkönyv 3 kötetben, 1998 oldal (A4 formátum) terjedelemben, német, angol, francia nyelven. Az évkönyvet a DECHEMA megbízásából a frankfurti Dieter Behrens cég adta ki.

Az 1962/64-es évkönyv feladata kettős : Egyrészt az 1964-es ACHEMA résztvevői előkészítését szolgálja (a legközelebbi ACHEMA konferencia 1964. június 19—27-ig Frankfurt am Mainban kerül megrendezésre). Az évkönyv ezenfelül az európai kutatás és a műszaki kémia területén elért fejlődés kézikönyve, amely az eljárási technika és a egyipari készülékek kutatásáról ad tájékoztatást. Az eddigi kiadásokhoz viszonyított jelentősen nagyobb terjedelem megkövetelte a három kötetben való megjelentetést.

Az I. kötet alcíme : A vegyipari készülékek kutatásának helyzete Európában. Az általános részen kívül 16 európai ország 231 intézetének véleményét tartalmazza, amelyek ezen a szakterületen tudományos vagy kutató vonalon működnek. Ezek a körülmények rendszerint röviden tárgyalják az intézet történetét, tradícióit, fontosabb berendezéseit. Széles körben taglalják tudományos tevékenységét, és tájékoztatják az olvasót a rendelkezésre álló kutatási lehetőségekről. Az évkönyv különösen kimerítően közli a legutolsó évkönyv megjelenése óta (1959/1961) végzett kutatómunkákat és azok eredményeit.

A kiadott munkákról szóló irodalmi méltatások egészítik ki a közleményeket.

A II. kötet alcíme a „Vegyipari készülékek műszaki fejlődése"; rövid ismertetést tartalmaz 11 európai és tengerentúli ország vegyipari gépipara 230 cégének eredményeiről. Ezenfelül bő tárgymutatót tartalmaz a kötet. A közlemények áttekintésénél szembetűnik, hogy a szerkezeti anyag technika témakör erősen kiterjedt. Hasonlóképpen az üzemtechnikai szakcsoport munkája is különös figyelemre tart számot. Ez nem csodálni való, ha meggondoljuk, hogy a szakcsoport mindenekelőtt a vízkiválasztás, a szennyvízkezelés, valamint a selejt kiküszöbölés kérdésével foglalkozik. A „Magtudomány és technika" szakcsoport közleményei is számszerűleg megkétszereződtek az előzőekhez viszonyítva. Ebből a néhány utalásból is kitűnik, hogy az évkönyv a fejlődés irányát hűségesen tükrözi.

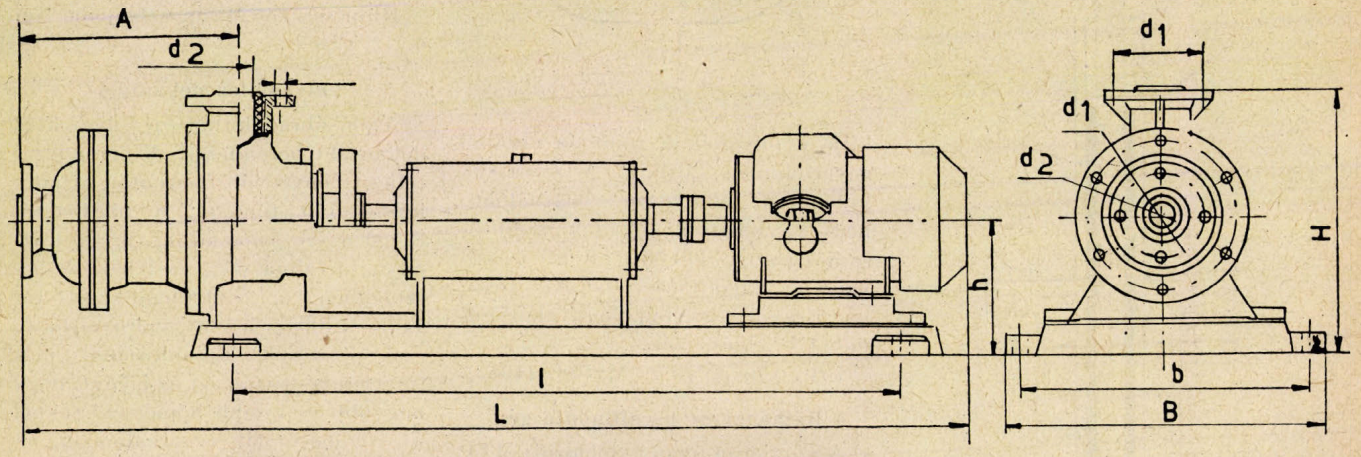
A III. kötet alcíme : „Az európai vegyipari készülékgyártás vezérfonala", megnevezi az 1964. évi ACHEMA-n kiállító 23 ország 1525 kiállító résztvevőjét, megjelöli gyártmányaikat és a kiállítás helyét. A kötetnek a legfontosabb része feleletet ad a „ki, miről, mit tud" kérdésre. Ez a vegyipari készülékek, gépek, gyárberendezések, mérő és szabályozó készülékek, üzemanyagok és segédanyagok 7000 típusára vonatkozik. Figyelemre méltó a kötet négynyelvű (német, angol, francia és spanyol)vegyipari gép szakszótára is. Ellentétben az első két kötettel, amelyek végig három nyelven íródtak, a 3-ik rész külön német, angol és francia nyelven jelent meg. A három kötet könnyebb kezelhetősége céljából egy háromnyelvű regisztert is kiadtak.

ÚJ GÉPEK ÉS KÉSZÜLÉKEK

Porcelán szivattyú

Az Ukrán Vegyipari Gépkutató Intézet kidolgozta az 1. ábrán látható speciális porcelán szivattyút. A szivattyú tulajdonképpen menetes szivattyú. A munkát végző rész egy csavarmenet, mely több-bekezdésű. A házba persely van erősítve, mely szintén több-bekezdésű menettel rendelkezik. A tengelyen és a perselyben levő több-bekezdésű menet ellentétes menetemelkedésű. A tengely forog és a menetek viszik a folyadékot tovább. Működése megegyezik a már korábban ismertetett menetes szivattyúéval. Jelen esetben minden, a folyadékkal érintkező felület porcelánból készült. A szivattyú valamennyi fémalkatrészét saválló zománcfestékkel vonják be. A szivattyú igen jól alkalmazható tetszőleges töménységű, nem kristályosodó savas anyagok szállítására 80 C°-ig. A berendezés HF és foszforsav kivételével minden savhoz használható. Alkalmazható továbbá lebegő szilárd részecskéket nem tartalmazó hideg lúgok szállítására max. 10%-os töménységig. A szivattyú műszaki adatai az 1. táblázatból tűnnek ki.

Himicseszkoe Masinosztrojenie No 6. 41. (1963).



1. ábra. Porcelán szivattyú

1. táblázat

Műszaki jellemzők

Típus	Számítási adatok				Motor telj. kW	Súly kg	Méretek										
	Q m^3/h	H m	n min^{-1}	η			L	l	B	b	H	h	A	d_1	d_2	d_3	d_4
1×2f	2,16	30,5	2900	0,3	1,0	160	1125	780	350	360	280	160	273	100	25	16	12
2×2f	6,48	25	1420	0,3	2,3	260	1600	1125	535	480	435	230	385	150	50	24	18

Porlasztó szárító

Kis mennyiségű anyagok porlasztó szárítására fejlesztették ki a 2. ábrán látható kis teljesítményű porlasztószárító berendezést.

A készüléket maximálisan 100 kg/h víz elpárologtatására tervezték. A belépő hőmérséklet max. 300 C°, kilépő hőmérséklet 85 C°. A teljesítmény természetesen függ az anyagtól, így pl. az anyag hőérzékenységétől.

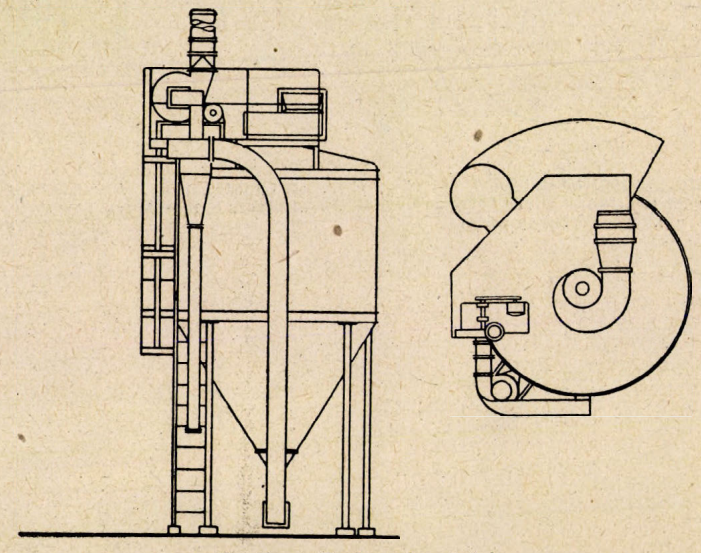
Brit. Chem. Eng. *8*, 854. (1963).

Műanyag hűtőtornyok

A vegyipar növekvő igényeinek kielégítésére alakították ki az üvegszállal erősített műanyag hűtőtornyot.

Óriási előnye, hogy a korróziót sikerült így a minimálisra leszorítani. A készülék felerősítésére saválló acélt vagy sárgrezet lehet felhasználni.

A hűtőtorony hat méretben készül. Brit. Chem. Eng. *8*, 728. (1963).

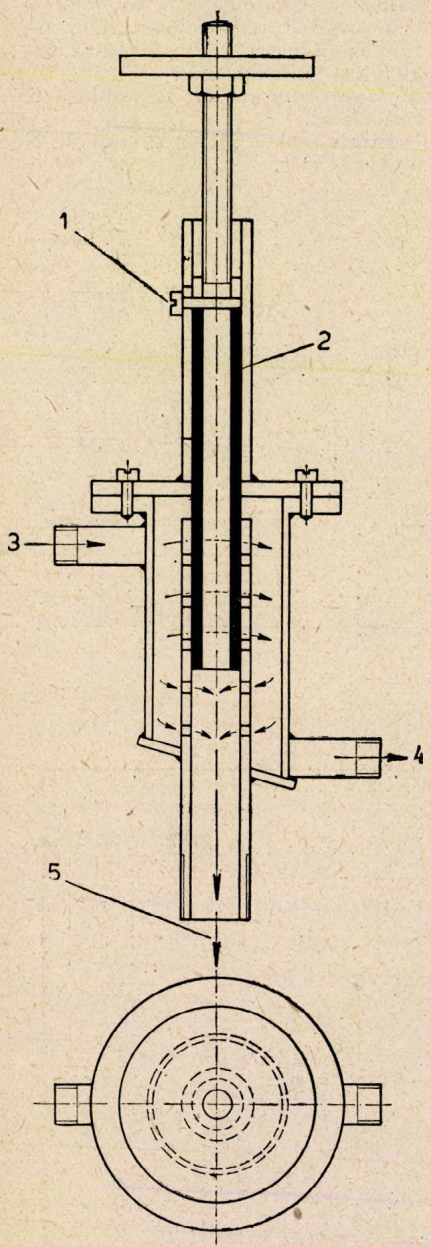


2. ábra. Porlasztó szárító

Beállítható reflux-szelep

A 3. ábrán látható szelep nagyon jól használható minden olyan helyen, ahol anyagot folyamatosan két részre kell osztani. A szerelvény segítségével a két rész arányát 2 : 1 és 50 : 1 között lehet változtatni.

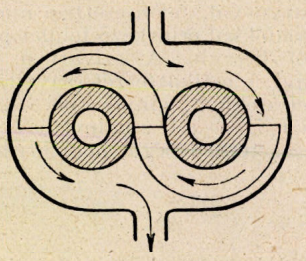
Brit. Chem. Eng. 8, 777. (1963).



3. ábra. Beállítható reflux szelep ütköző, *2* tolattyú, *3* anyag belépés, *4* anyag kilépés, *5* anyag kilépés

Fogaskerékszivattyú

A Milánóban megrendezett„XIV. Kémiai Napok" alkalmával mutatták be a 4. ábrán látható fogaskerékszivattyút. A szivattyú két félgyűrűből áll és az üres rész továbbítja a folyadékot, mint az ábrából egyértelműen kitűnik. A szivattyú különösen előnyösen használható nagy viszkozitású anyagok szállítására egészen 600 000 cP-ig. A szivattyú kialakítása lehetővé teszi, hogy saválló acélból vagy akár gumiból is elkészítsék.



4. ábra. Fogaskerékszivattyú

Brit. Chem. Eng. *8*, 758. (1963).

Kéthengeres paraffinöntő gép

A Szovjetunióban kidolgozott MTP típusú paraffinöntő gép automatikusan és folyamatosan önti a paraffint. A paraffin szögletes tablettaként kerül ki a gépből. A tabletta mérete 10 × 10 × 3 mm. A gép segítségével elérhető a paraffinöntés beépítése automata körfolyamatba, így az ezt követő automata papírzsák csomagolóba.

A gép jellemzői :

teljesítmény 15 t/nap
méret 6000 × 2700 × 1200 mm
súly 5900 kg
hűtővízfogyasztás 10,6 m^3/h (3—5 C° hőmérsékletcsökkenésnél)
elektromotor 4,8 kW

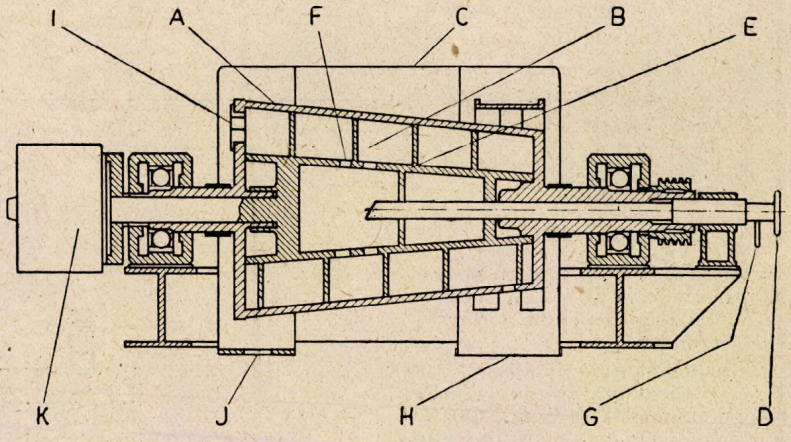
Himicseszkoe Masinosztrojenie No. 6. 42. (1963).

Folyamatos dekantáló

Az 5. ábrán látható a folyamatos dekantáló berendezés. A berendezés teljesítménye változtatható néhány kg-tól 150 tonnáig, a nagyságtól függően. A bemenő anyag szárazanyagtartalma 50% is lehet. A készülékben a centrifugális erő-tér 1400—3400 *g* között változtatható.

A készülék kialakításánál már figyelembe vették azt az igényt, hogy nagyobb és kisebb hőmérsékleteknél és nyomásoknál is alkalmazni lehessen.

Brit. Chem. Eng. *8*, 856. (1963).



5. ábra. Folyamatos dekantáló
A kúpos köpeny, *B* csigás kaparó, *C* ház, *D* anyag bevezető, *E* forgó csiga, *F* anyag átfolyás, *G* mosóközeg bevezetés, *H* folyadék elvezetés, *I* szűrt anyag kilépés, *J* szűrt anyag kilépés, *K* forgás redukáló

SZABADALMI SZEMLE

150 412 *Magyar 12 o 5—10 C 07 b*

Eljárás aldehidek előállítására halogénvegyületekből, szénmonoxidból és hidrogénből, kobaltkarbonil jelenlétében

MÁFKI, Dr. Markó László, Szabó Pál és Dr. Bor György vmérnökök.
Bejelentés napja: 1962. jan. 30.

Az aldehideket eddig a halogénezett szerves vegyületekből Grignard-vegyületek segítségével tudták előállítani. A fémorganikus vegyületek azonban bomlékonyak, nehezen hozzáférhetők. A találmány szerint a aldehidek az eggyel kisebb szénatomszámú halogenvegyületből közvetlenül és egyszerű módon állíthatók elő, mert kolbaltkarbonil jelenlétében szénmonoxid és hidrogén felvétel történik: $RCH_2 — X + CO + \frac{1}{2}H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} RCH_2 — CHO + \frac{1}{2} CoX_2$, ahol R hidrogén vagy alifás, cikloalifás, aromáscsoport lehet, X pedig halogén. A szénmonoxid és hidrogén általában feleslegben szükséges. A folyadékfázisú reakcióhoz oldószerként víz, aceton, éter vagy tetrahidrofurán alkalmas. Az eljárás lehetővé teszi egyes, olyan aldehidek előállítását (pl. fenilacetaladehid), amelyek oxoszintézissel nem állíthatók elő.

150 373 *Magyar 48 a 5—6*

Eljárás műgyantaadalékos lúgos cianidos horganyfürdő előállítására

Dugántsy Béla vmérnök és társai.
Bejelentés napja: 1961. szept. 8.

A horganyzás kitűnően véd a korrózió ellen, de az egylépcsős fényes horganyzás nem volt ismeretes. A külön fényesítés a gyártást hosszabbította és csökkentette a védőréteg vastagságát. A találmány egylépésben biztosítja az előnyöket. Alapfürdőként bármilyen lúgos-cianidos horganyfürdőt lehet használni, ami a gyakorlatban 53 g/l ZnO, 100 g/l NaCN és 80 g/l NaOH tartalmú szokott lenni. Ehhez adagolják 0,5—10 g/l mennyiségben a fényesítőt amelynek összetétele:

KSCN	61 g
dicián-diamid	42 g
KOH	28 g
paraformaldehid	150 g
desztillált víz	300 g

A fényesítőt előzetesen összeforralják.

150 449 *Magyar 39 c*

Eljárás sellak módosítására

Villamosipari Kutató Intézet, Hevesiné dr. Magyar Laura és társai.
Bejelentés napja: 1961. május 15.

A találmányi eljárás lényege az, hogy a sellak tulajdonsága szerves fémvegyülettel reagáltatva változtatható. Szerves fémvegyületként két vagy többértékű fémek, elsősorban alumínium, titán és vas szerves vegyületei alkalmazhatók. A szerves rész alkohol, sav vagy fenol lehet. A szerves fémvegyületekkel reagáltatott sellak különösen fémekhez tapad igen jól. Egyéb tulajdonságait pl. terülőképességét, fényét és rugalmasságát egyéb aktív vegyületekkel pl. műgyantákkal lehet befolyásolni. Általában nincs különbség a termékben amiatt, hogy a reakciók elvégzése milyen sorrendben történt. A reakció hőmérséklete 100—400 C° közötti.

Keresse fel a

NEMZETKÖZI MŰSZAKI KÖNYVKIÁLLÍTÁST

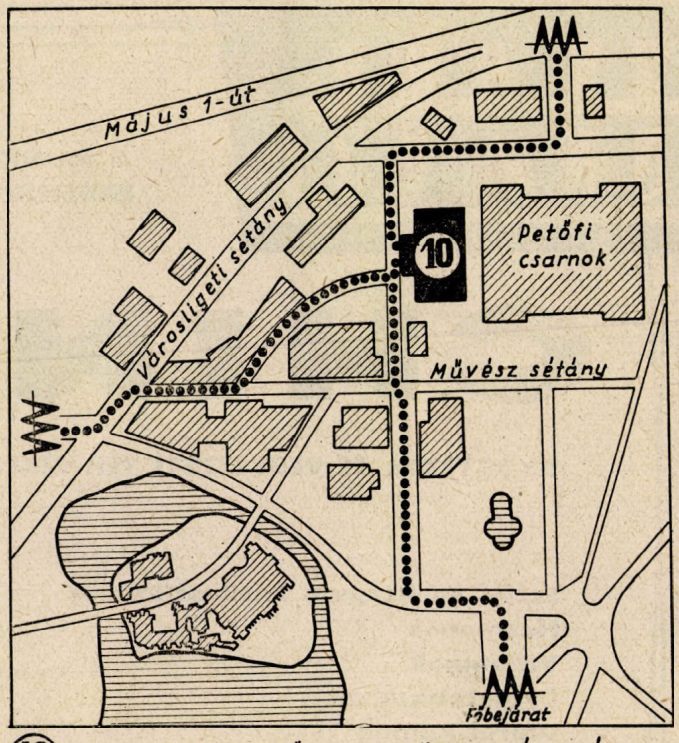
a

Budapesti Nemzetközi Vásár 10. számú pavilonjában

●

Anglia, Amerika, Bulgária, Csehszlovákia, Hollandia, Jugoszlávia, Lengyelország, Magyarország, Német Demokratikus Köztársaság, Német Szövetségi Köztársaság, Románia és a Szovjetunió kiadóinak legújabb műszaki könyveit és folyóiratait állítjuk ki.

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ



⑩ NEMZETKÖZI MŰSZAKI KÖNYVKIÁLLÍTÁS
1964 május 15—25

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

•EVEGAL
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

•SOLOVET N
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

•SZULFAKTOL 25
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

•EPIMOL 3,2
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

•MAVEBIT AZP
fémfelület zsírtalanításához.

•MAVEBIT VAP
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

•-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE : 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



HUNGÁRIA MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

EGYT

TÁPSZEREK

NOVOMALT

ZAMAKO KÉK

ZAMAKO SÁRGA

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR, BUDAPEST X.

GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

KŐBÁNYAI

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 279-030. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 478-966

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfürdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmény

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk .·. Telefon: 200—384

ORSZÁGOS SZAKIKÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

A

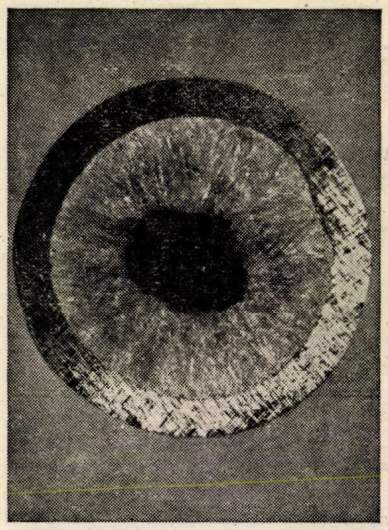
CEPI-COMAV

RENDSZER ALKALMAZÁSA RÉVÉN

(T. VERMEIREN-féle univerzálisan szabadalmazott magneto-statikai készülék)

E L K E R Ü L H E T Ő

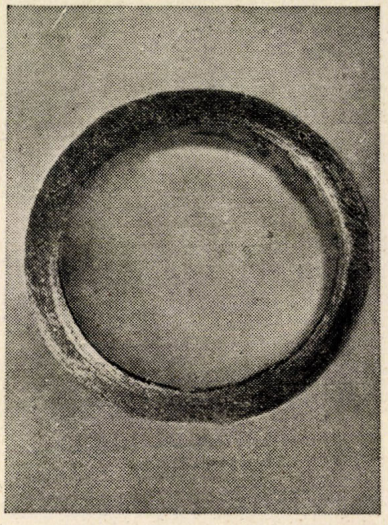
A LERAKÓDÁS ÉS A KORRÓZIÓ



előtte



utána



VEGYSZEREK NÉLKÜL
MOZGÓ GÉPRÉSZEK NÉLKÜL
VILLANYÁRAM NÉLKÜL

FELHASZNÁLHATÓ:

víz kezelésére bármely iparágban, vegyi oldatokhoz, cukorléhez, erjedéshez szükséges melaszhoz, biszulfit lúghoz stb., lúgköves oldathoz stb.

Az egész világon több mint 60 000 készülék van használatban

Gyártja kizárólag:
S. A. EPURO Frankrijklei 148.,
Antwerpen-Belgium

EXPORT IRODA:

S. P. R. L. EPUREX

FRANKRIJKLEI 148. * * * ANTWERPEN - BELGIUM

Kérjük, szíveskedjenek minden további műszaki felvilágosításért hozzánk fordulni.

Példányonkénti eladási ára: 7,— Ft

reanal

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

„Selekton"-ok

Indikátorok

Biokémiai készítmények:

Amino-savak 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

Kígyómérgek

Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-el, ^{32}P-vel, ^{131}I-el jelzett preparátumok

„REANAL"

FINOMVEGYSZERGYÁR

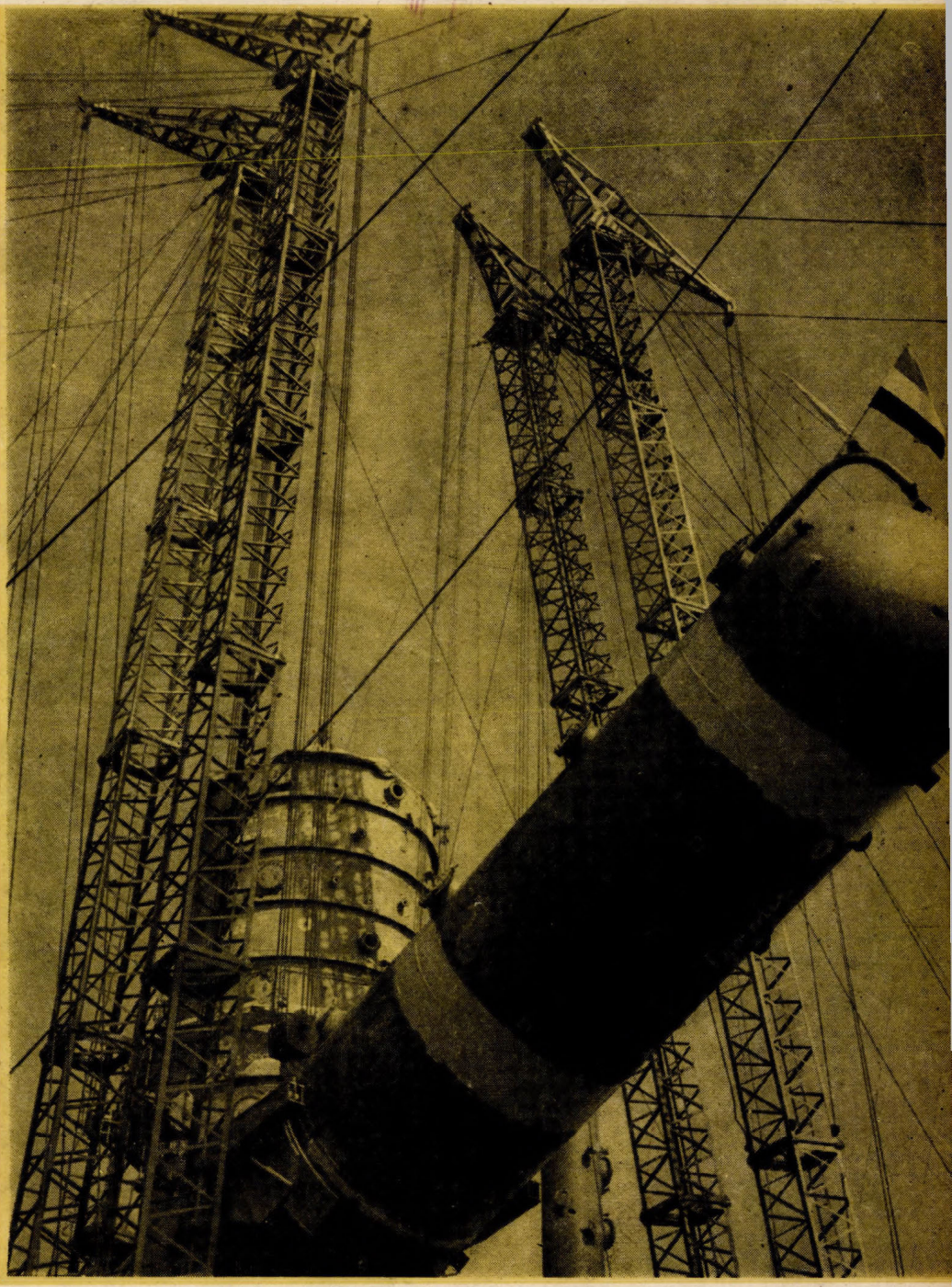
Budapest XIV., Telepes u. 53.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1885

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



ATMOSZFÉRIKUS DESZTILLÁLÓ TORONY SZERELÉSE A DUNAI KŐOLAJIPARI VÁLLALATNÁL

5

XIX. ÉVFOLYAM 5. SZÁM. 229—288 OLDAL BUDAPEST, 1964. MÁJUS

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA · BARTHA ZOLTÁN · BELICZAY ANDRÁS · HARDY GYULA · HASKÓ LAJOS · HORVÁTH GYULA · INZELT ISTVÁN · KAYSER ALBERT · KENCZLER ÖDÖNNÉ · LIENERTH ALADÁR · 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:
SOLT SÁNDOR

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nnádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.5-18712 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CÍMKÉPÜNKHÖZ:

A Százhalombattán épülő Dunai Kőolajipari Vállalat, mint ismeretes, a „Barátság" olajvezetéken érkező szovjet kőolajat dolgozza majd fel. Üzembe helyezésével a magyar kőolajipar feldolgozó kapacitása a jelenleginek kb. kétszeresére növekszik. Ez a kapacitásnövekedés lehetővé teszi, hogy a finomítóinkban előállított termékek mennyisége teljes egészében fedezze az ország növekvő kenőolaj és motorhajtóanyag szükségletét.

Néhány adat a DKV felépítésének jelentőségéről:

A kombinátban épülő platina-katalizátoros benzinreformáló üzem lehetővé teszi, hogy az üzem teljes motorbenzin termelése magas oktánszámú minőségben kerüljön a fogyasztókhoz.

A gázolaj-kénmentesítő üzem az eddiginél jobb minőségű, alacsony kéntartalmú Diesel-üzemanyag előállítására ad lehetőséget.

A propános aszfaltmentesítő üzem a vákuum desztilláció fenéktermékéből nagy viszkozitású kenőolaj alapanyagot gyárt majd. A szovjet típusú kenőolaj blokk egyéb üzemei pedig a hazai kenőolajoknak az eddiginél jobb minőségben történő, gazdaságosabb előállítására nyújtanak módot.

A Dunai Kőolajipari Vállalat szoros együttműködésben üzemel a szomszédságában épülő Dunai Erőművel, mert saját termelésű fűtőolajjal látja el az Erőmű kazánjait, míg az Erőműtől az üzemeltetéséhez szükséges gőzt kapja, és ugyanakkor az Erőmű segítségével bekapcsolódik az országos elektromos hálózatba elektromos energiaszükségletének biztosítására.

Az első 1 000 000 t/év kapacitású atmoszférikus és vákuum desztilláló üzem 1965. év tavaszán lép üzembe, így 1964. év a nagy előkészületek éve. Most kell biztosítani a desztilláló üzem szerelésén kívül a kapcsolódó, illetve kiszolgáló létesítmények elkészülését, tehát a víz-, elektromos energia-, gőz-, levegőellátás hálózatának, valamint a szennyvízcsatornák és derítők építésének befejezését.

A bemutatott kép az első desztilláló üzem szerelését ábrázolja, az atmoszférikus torony felállítása közben. A tornyokat a Csehszlovák Szocialista Köztársaság szállította és a szereléseket részben cseh szakemberek irányításával a Budapesti Kőolajipari Gépgyár végzi.

A legnagyobb magyar olajfinomító tervezését részben külföldi tervek felhasználásával az OLAJTERV végzi, mint generáltervező, bevonva számos altervezőt, mint UVATERV, MÉLYÉPTERV, stb.

Tupta László

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Bakos M.: **Az új nemzetközi mértékrendszer bevezetéséről** 229
A közlemény az új nemzetközi mértékrendszert és a magyarországi bevezetéséről intézkedő 50/1960. (XI. 18.) számú magyar kormányrendeletet ismerteti.

Csorba Lőrinc—Kerti József: **Tüzelőanyag-elemek II.** 239
Közleményünk második részében a galvánikus tüzelőanyag-elemeket ismertettük, melyeket az utolsó tíz év alatt rendkívül nagy mértékben fejlesztettek. A jelenleg alkalmazott elemekkel és akkumulátorokkal fajlagos terhelés, valamint az elektromos munkaegységre jutó súly- és térfogatigény összehasonlítását ismertettük. A Justi, Bacon, Kordesch H_2/O_2 cellákon kívül egyes speciális konstrukciókra is kitértünk, mint pl. az ioncserélő membránnal beépített tüzelőanyag-elem. A magas hőmérsékletű cellák közül főleg a Broers-cella változatait ismertettük. A megvalósított gyakorlati alkalmazásokon túlmenően a jelenlegi kutatási, fejlesztési munkák alapján ismertettük a közeljövőben aktuális alkalmazási területeket mind a járművek, mind a hálózati elektromos energia szolgáltatás szempontjából, különös tekintettel az elektrolitikus iparra.

Bontó László: **Néhány adat a magyar vegyipar történetéhez 1930-tól a második világháború végéig** 249
Az egész kapitalista világot átfogó, 1929-ben kirobbanó gazdasági válság hatása a magyar vegyiparra. A külföldi áruk behozatalának megtiltása csökkentette a válság hatását a vegyiparban. A válság után kibontakozó fellendülést — a nemzetközi fegyverkezési konjuktúrát — a magyar ipar igyekezett minél jobban kihasználni. Jelentősen megindult a szervetlen vegyipar fejlődése. 1931-ben hozzákezdtek a péti Magyar Ammóniagyár létesítéséhez, Szigeth Gábor műegyetemi tanár szabadalma alapján ahidrált lignitből lepárlással és vízgőz befúvás segítségével előállított vízgáz-keverék ammónia szintézisre alkalmas 82% CO + H_2-tartalmú szintézisgáz előállításával. A Solvay et Cie cég a Hungária RT-nél tovább növelte beruházásait, új klórelektrolízis üzemet létesített. Erre az időre esik a magyar textil- és bőripari segédanyag-gyártás jelentős fejlesztése. Kísérletek a magyar műgumigyártás megteremtésére. A gyógyszeripar fejlődése, új készítmények. A vegyipar főbb termékeinek termelés-alakulása 1935—1940 között. A magyar vegyipar helyzete a második világháború éveiben. A vegyipart ért háborús károk.

Almássy Gyula, Zádor György, Antal János, Barossné Papp Lívia: **Kőzetek katalitikus feltárása kationcserélő gyantával; a katalitikus feltárás technikai alkalmazása** 255
Szerzők különféle, vízben oldhatatlan anyagok H-formájú kationcserélő gyanta hatására bekövetkező oldódását tanulmányozták és megállapították, hogy az oldhatatlan anyag feltárási sebessége minimális erős sav, vagy valamilyen vízben oldódó sója jelenlétében lényegesen megnő. Rámutattak arra, hogy az erős sav, az anyagot oldva, sóvá alakul, melynek fémiontarttalmát a H-formájú gyanta megköti és az erős sav ismét szabaddá válik. A katalitikus körfolyamat mindaddig megismétlődik, míg az összes anyag feloldódik. A katalitikus feltárási folyamatot kőzetek, mint a dolomit, ascharit, Kóla-foszfát feltárására alkalmazták és kidolgozták a bórsav-, valamint foszforsavgyártás új technológiáját.

Kriston Pál—Wolkóber Zoltán: **A klórozott és szulfoklórozott polietilén** 261
A klórozott polietilén PVC-hez keverve megnöveli a termék ütésállóságát és megjavítja a feldolgozhatóságát. A közlemény ismerteti a kereskedelmileg kapható ütésálló PVC (Hostalit Z) fontosabb tulajdonságait és felhasználását. A szulfoklórozott polietilén (Hypalon) elasztikus termék, kiváló ózon-, időjárás- és kopásállósággal. A termék térhálósítása elsősorban fémoxidokkal, illetve epoxidokkal történik. Gumicikkek időjárásállósága jelentősen növelhető Hypalon védőbevonat segítségével. Vegyszerállósága szintén számos helyen gyümölcsöztethető.

Csordás Zoltán: **Irányítástechnikai szervek** 269
Az irányító rendszer szervekből áll. Ezek önálló feladatokat megvalósító szerkezeti egységek, amelyeket három csoportra osztanak: az információt szerző (érzékelő) szervek, információt feldolgozó (központi) szervek és az információt hasznosító (beavatkozó) szervek. A közlemény csak az érzékelő és a központi szervekről ad rövid áttekintést. A szabványos jeltartományú pneumatikus és villamos szervekből épül fel az egységes építőkocka rendszer, amely lehetővé teszi a korszerű vegyesrendszerű irányítás megvalósítását. A közlemény a beavatkozó szervekkel nem foglalkozik, mivel ezt később önálló cikk tárgyalja.

Andrásffay Ernő: **Nagy hőmérsékleten üzemelő berendezések szilárdsági méretezésének újabb módszerei** 276
A cikk bevezetésében a vegyipar és energiaipar fejlődésének irányait, majd a szerkezeti anyagok megválasztásának és a szilárdsági méretezések elvi szempontjait ismerteti.
Rámutat a magas hőmérsékleteken az igénybevétel következtében, hosszú idő után létrejövő deformációkra, amelyek miatt a tartós-folyáshatár vizsgálatok és eredményeik a szilárdsági számításoknál gyakorlatilag elégtelenek és a tartós-folyáshatárra történő kezdeti szilárdsági túlméretezettségből idővel aláméretezettség lehet.
Ismerteti az eddigi klasszikusnak mondható tartós-folyáshatár, illetve a magas üzemi hőmérsékletre történő időtartam-méretezés különbözőségét. Ezt, valamint korábban tartós-folyáshatárra méretezett berendezés üzemeltethetőségi idejének meghatározását, konkrét számpéldán is bemutatja.
Javaslatot tesz az időtartam-méretezés 100 000 órás vizsgálatának helyettesítésére a 10 000 órás vizsgálatok eredményeinek felhasználásával.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

М. Бакош: **О введении новой международной системы измерения** 229
В публикации описаны новая международная система измерения и постановление венгерского правительства № 50/1960 (18-го ноября), распоражающееся о ее введении в Венгрии.

Л. Чорба—И. Керти: **Топливные элементы II. С** 239
Во второй части публикации описаны авторами гальванические топливные элементы, которые в течение последних десяти лет были в исключительной мере усовершенствованы. Последние сопоставлены с применяемыми ныне гальваническими элементами и аккумуляторами с точки зрения удельной нагрузки, а также и потребностей в весе и объеме, относящихся к электрической единице работы. Наряду с ячейками типа Justi, Bacon, Kordesch H_2/O_2 обсуждаются еще и некоторые специальные конструкции, как например топливный элемент со встроенным ионообменным мембраном. В числе ячеек высокой температуры описаны главным образом варианты ячейки типа Broers. Кроме внедренных в практику применений, на основе проводящихся ныне работ по исследованиям и развитию пересмотрены актуальные в ближайшем будущем области применения с точки зрения как передвижных средств, так и снабжения сетевой электрической энергией, и особенно с точки зрения электролитической промышленности.

Л. Бонто: **Некоторые данные к истории венгерской химической промышленности с 1930. г. до конца второй мировой войны** 249
Влияние охвативш еговесь капиталистический мир и вспыхнувшего в 1929. г. экономического кризиса на венгерскую химическую промышленность. Запрещение импорта заграничных товаров смягчило влияние кризиса в химической промышленности. Венгерская промышленность старалась как можно шире использовать развязывающийся после кризиса подъем—международную коньюнктуру вооружения. Началось значительное развитие неогранической химической промышленности. В 1931 г. началось сооружение Венгерской Аммиачной фабрики в Пет, получением синтезного газа в смеси с водяными парами с содержанием 82% $CO + H_2$, подходящего для синтеза аммиака и полученного на основе патента профессора технического университета Г. Сигет из дегидратированного литнита путем перегонки и продувки водяным паром. Фирмой Солвей были увеличены капиталовложения у Акционерного общества Хунгария, был сооружен новый цех для электролитического получения хлора. В это же время осуществляется значительное развитие производства вспомогательных материалов текстильной и кожевенной промышленностей в Венгрии. Производится попытка создания производства синтетического каучука в Венгрии. Развивается фармацевтическая промышленность, создаются новые препараты. Описывается образование производства важнейших продуктов химической промышленности с 1935 г. до 1940 г, положение венгерской химической промышленности в годах второй мировой войны, военные убытки химической промышленности.

Д. Алмаши, Д. Задор, Я. Антал, Л. Папп — Барош: **Каталитическое растворение пород с помощью ионного обмена искусственной смолы ; применение каталитического растворения в технике** 255
Авторы изучали растворимость нерастворимых в воде веществ при действии на них водородного катионного обмена искусственной смолы и установили, что скорость растворения нерастворимого вещества в присутствии минимального количества сильной кислоты или какойнибудь соли значительно возрастает. Указали на то, что сильная кислота, растворив вещество образует соль, катионы которой обмениваются с водородным ионом искусственной смолы и вновь образуется сильная кислота. Кругооборот каталитического обмена до тех пор повторяется, пока все вещество полностью растворится. Применяли каталитическое растворение пород, как например, доломита, ашарита, кольского фосфата и разработали новую технологию борной и фосфорной кислот.

П. Криштон—З. Волкобер: **Хлорированный и сульфохлорированный полиэтилен** 261
Хлорированный полиэтилен в смеси с поливинилхлоридом повышает ударостойкость продукта, и улучшает его перерабатываемость. В работе перечислены важнейшие свойства и виды применения устойчивого против ударов поливинилхлорида, находящегося в торговом обороте („Хосталит-Ц"). Сульфохлорированный полиэтилен („Хипалон") представляет собой эластический продукт отличной устойчивости против озона, погоды и износа. Образование пространственной решетки в продукте достигается в первую очередь с помощью окислов металлов или эпоксидов. Погодоустойчивость резиновых изделий в значительной степени можно повышать применением защитного покрытия из „Хипалон". Стойкость против химикатов также можно использовать во многих местах.

З. Чордаш: **Органы техники управления**..... 269
Система управления состоит из органов. Последние являются конструкционными узлами, осуществляющими самостоятельные задания и подразделимыми в три группы : органы, получающие информацию (воспринимающие органы), органы, перерабатывающие информацию (центральные органы). и органы, использующие информацию (действующие органы). В настоящей работе дан короткий обзор только о воспринимающих и центральных органах. Из пневматических и электрических органов стандартного диапазона сигналов строится система единых блоков, способствующая осуществлению современного управления смешанной системы. В настоящей публикации автор не занимается действующими органами, обсуждаемыми позже в самостоятельной работе.

Э. Андрашфаи: **Новые методы расчета прочности аппаратур, работающих при высокой температуре** 276
Во введении работы описаны направления развития химической и энергетической промышленностей, затем даны принципиальные точки зрения выбора конструкционных материалов и расчета прочности. Автором показаны деформации, создающиеся при высокой температуре вследствие нагрузки по истечении длительного времени, по причине которых испытания предела ползучести и их результаты при расчетах прочности являются практически неудовлетворительными, и расчеты, проведенные в начале при учете предела ползучести с запасом, могут оказаться затем недостаточно расчитанными. Описано отклонение расчета продолжительности при высокой производственной температуре от применяевого до сих пор можно сказать классического расчета по пределу ползучести. Расчет продолжительности, а также определение срока эксплоатируемости установки, расчитанной раньше по пределу ползучести, показаны и по конкретным числовым примерам. Автором внесено предложение заменить 100 000-часовые испытания для расчета продолжительности опытами 10 000-часовых испытаний.

SUMMARY

Bakos M.: **Establishment of the new international system of measures** 229
The new international system of measures, furthermore the Government Order No. 50/1960 (18. Nov.) on its establishment in Hungary are reported.

L. Csorba, J. Kerti : **Fuel cells II.** 239
The II. part of our paper acquaints with galvanic fuel cells developed to an enormous scale in the last decade. With cells and storage batteries used nowadays parallels are drawn between specific loads, further weight and volume requirements referred to the unit of electric energy. Besides the H_2/O_2 cells of Justi, Bacon and Kordesch also some special constructions are mentioned, e. g. the fuel cell fitted with ion exchange membrane. Among the high temperature cells chiefly varieties of the Broers cell are surveyed. In addition to realised practical applications fields becoming actual before long are reviewed on the basis of present research and development work in respect of both the conveyance and the supply of electric energy especially for the electrolytical industry.

L. Bontó : **Some particulars to the story of the Hungarian chemical industry from 1930 until the end of World War II.** 249
Effect of the economic crisis including the whole capitalist world broken out in 1929 on the Hungarian chemical industry. Forbidding the import of foreign goods diminished this effect. The industry did its best to exploit the prosperity developing after the crisis by the international military preparation. The inorganic chemical industry begun to grow considerably. In 1931 steps were taken to design and construct the first synthetic ammonia factory. Solvay et Cie. established a new alkali chloride electrolysis plant. The considerable development of subsidiary material production for textile- and leatherware industries fell on these years. Endeavours on the creation of a synthetic rubber manufacture. Development of the pharmaceutic industry : new preparations, Trend of output in the principal products between 1935—1940. Situation during World War II. War losses.

Gy. Almássy—Gy. Zádor—J. Antal—L. Papp : **Catalytic processing of rocks by a cation exchanger resin : the technical application of catalytic dissolving** 255
The authors observed the solution of different rocks insoluble in water under the influence of a cation exchanger resin of hydrogen form and proved that the rate of solution of the insoluble rocks in- creases essentially in the presence of a little amount of strong acid, or in the presence of its salt soluble in water. They pointed out, that the strong acid having dissolved the rock is con verted into a salt, metal ion content of which is bound by a resin of hydrogen form and the strong acid will be liberated again. This catalytic cycle continues until all material is dissolved. This method has been applied for processing rocks, as dolomite, ascharite, Kola phosphate. A new technology of boric acid and phosphoric acid production is worked out.

P. Kriston—Z. Wolkóber : **Chlorinated and sulphochlorinated polyethylenes** 261
By chlorinated polyethylene mixed to PVC shock resistance and workability of the product is increased. Properties of importance and the utilization of commercially available shock proof PVC (Hostalit Z) are acquainted with Sulphochlorinated polyethylene (Hypalon) is an elastic product with excellent ozone-, weather- and abrasion resistance. Network of the product is effectuated first of all by metaloxides and epoxides. Weather resistance of rubber-ware can be consoderably increased by a Hypalon protective coating. Its chemical resistance can also be turned to account in many fields.

Z. Csordás : **Control engineering instruments** ... 269
The control system consists of instruments. These are structural units performing independent works and are divided in three groups : instruments gaining (discerning) informations (central) instruments working up informations and instruments utilizing (mediating) informations. Only the discerning and the central instruments are shortly revieved here, the mediating ones will be discussed later on in a separate paper. The uniform system of building bricks is completed from pneumatic and electric instruments of standard signal ranges making possible the realization of an up to date composite control system.

E. Andrásffay : **New methods of stressing for installations working at high temperatures** 276
First the trends of the chemical and power generating industries and the principal standpoints of the stressing and the selecting of materials of construction are arquainted with. Deformations coming into being as a consequence of stresses after a long duration of service at high temperatures are pointed out. Because of these it can happen that the yield value investigations and their results will be practically inadequate for the purpose of stressing and the initial overdimensioning on the basis of yield value can gradually become an underdimensioning. Discrepancies of the it may be said, classical dimensioning till now on the basis of yield valve and endurance at high work temperatures, respectively, are acquainted with. These discrepancies, further the determination of the time of operability of an installation dimensioned previously on the basis of yield value are presented in a concrete calculated example. A suggestion is presented to substitute for the 100,000 hours measurements of the endurance dimensioning by utilising the results of the 10.000 hours measurements.

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 csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelemben adják meg. Ennek megfelelően kérjük, hogy közleményeik ne haladják meg a 15—20 ritkán gépelt oldalt.

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.

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 a 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 (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: kilogrammtömeg: kg; tonna: t (nem to); gramm: g; molekulasúly: mól; kilomolsúly: kmól.

Erő- és energiamennyiségek: erő-kilogramm (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 kírjuk 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. 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 nomenklatúra szabályai az irányadók (megjelent az MTA Kémiai Tudományok Osztályának Osztályközleményei 17. évfolyam 1—4. kötetben).

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 kényetlenek 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.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 5. SZÁM

Az új nemzetközi mértékrendszer bevezetéséről

BAKOS MIKLÓS*

A mérésügyről rendelkező 50/1960 (XI. 18.) számú kormányrendelet, amely 1961. jan. 1-én lépett hatályba, Magyarországon is előírta az új nemzetközi mértékrendszer kötelező használatát. A műszaki szakemberek azonban a közvetlenül érintetteken kívül alig ismerik az új mértékrendszert, ezért használata csak lassan terjed. E közleményünk célja, hogy az új mértékrendszert és a vonatkozó magyar kormányrendeletet ismertesse s ezzel az áttérést az új mértékrendszerre megkönnyítse. Gondolnunk kell arra is, hogy költséges dolog az elavult írásmódot és a felesleges mértékegységeket megtartani, hiszen minden felesleges átszámítás és számításellenőrzés munkaerőt, ill. munkaidőt igényel, tehát pénzbe kerül. Nem szabad figyelmen kívül hagyni azt sem, hogy minél gyorsabb az áttérés az új mértékegységekre, azaz minél rövidebb az átmeneti időszak, annál hamarabb megszűnnek az átmeneti nehézségek és kényelmetlenségek.

1. A régi mértékrendszerek és hátrányaik

A természettudományok területén a fizikai mértékrendszer, a műszaki tudományok nagy részében és a műszaki életben pedig a műszaki mértékrendszer volt általánosan használatban. E két rendszer azonban alapjában különbözik egymástól, ezért nehézségeket és gyakran hibákat okozott a kettő közötti átszámítás. Nem volt olyan közös formanyelv, amely e tudományok közötti kapcsolatokat megkönnyítette volna.

A fizikai, ún. CGS-rendszer alapegységei a cm, g és s, a műszaki, ún. MKpS-rendszernek pedig a m, kp és s. Tehát a fizikai rendszerben a tömeg alapfogalom és az erő levezetett fogalom, a műszaki rendszerben pedig az erő az alapfogalom és a tömeg levezetett fogalom.

A fizikai mértékrendszerben a tömeg mértékegysége a g, a súly mértékegysége pedig $\mathrm{cm\,g/s^2} = \mathrm{dyn}$; a műszaki mértékrendszerben a súly mértékegysége a kp, a tömegé pedig $\mathrm{kp\,s^2/m}$. Mivel *Newton* második törvénye szerint az erő

$$F = am$$

és a súly esetében a gyorsulás a földi nehézségi gyorsulás, a fizikai rendszerben 1 g tömeg súlya 980,665 $\mathrm{cm\,g/s^2}$, a műszaki rendszerben 1 kp súly tömege $1/9{,}806\,65\ \mathrm{kp\,s^2/m}$.

Azaz ugyanannak a testnek

fizikai rendszerben	*műszaki rendszerben*
a tömege:	a tömege:
1000 g	$1/9{,}806\,65\ \mathrm{kp\,s^2/m}$
a súlya:	a súlya:
$980{.}665\ \mathrm{cm\,g/s^2}$	1 kp

Ha emellett figyelembe vesszük, hogy régebben a kp helyett is a kg jelölést használták, amely a fizikai rendszerben az 1000 g jelölésére szolgált, láthatjuk, hogy milyen zavarokra vezethetett a két rendszer közötti különbség. Ezenkívül vannak a régi mértékrendszereknek más lényeges hátrányai is, amelyeket a következőkben ismertetünk.

A fizikai mértékrendszer hátrányai

A fizikai mértékrendszer használata a műszaki életben nagy nehézségekkel jár:

Egységei kicsik és e miatt nagy számokkal vagy nagy hatványkitevőkkel kell dolgozni.

A villamos mértékegységekben törtkitevők szerepelnek, ez a számításokat nagyon nehézkessé teszi.

A hőmérsékletet és a fényerősséget a fizikai rendszerben nem lehet kifejezni.

* Vegyipari Tröszt.

A műszaki mértékrendszer hátrányai

A műszaki mértékrendszer legfőbb hártánya, hogy ha a tömeget akarjuk kifejezni, akkor a képletbe belekerül a földi nehézségi gyorsulás (g). Mivel pedig a tömeg vagy az egységnyi tömegre vonatkoztatott fajlagos mennyiségek sok műszaki számításban előfordulnak, ezért a g földi nehézségi gyorsulás sok olyan műszaki egyenletbe belekerül, amelyhez semmi köze sincs. Pl. ha a hang gázokban való terjedésének sebességét műszaki rendszerben fejezzük ki

$$c = \sqrt{g \varkappa R_p T}$$

benne van a g, mert itt az R_p gázállandó 1 kp súlyú anyagra vonatkozik. Ha azonban a gázállandót 1 kg tömegre vonatkoztatjuk, akkor

$$c = \sqrt{\varkappa R T}$$

tehát a g nem szerepel az egyenletben, amelyhez nyilvánvalóan nincs is semmi köze.

A régi mértékrendszerek egyéb hátrányaira az új nemzetközi mértékrendszer ismertetésénél (a következő fejezetben) még vissza fogunk térni, itt csak az alap problémát kívántuk vázolni, amely szükségessé tette az új nemzetközi mértékrendszer bevezetését.

2. Az új nemzetközi mértékrendszer

Az új nemzetközi mértékrendszer a Giorgi-féle mértékrendszeren alapszik, melyet *Giorgi* 1901-ben alkotott.

Az eredeti Giorgi-féle mértékrendszer 4 alapegységet tartalmazott a műszaki mértékrendszerben használt 3 alapegységgel szemben. Alapjában elfogadta a fizikai mértékrendszert, azaz a tömeget vette alapfogalomnak és az erőt ebből vezette le. Noha az áramerősséget a CGS-rendszerben is ki lehet fejezni, mégis negyedik alapegységnek az amper-t vette és így elkerüli a villamos mértékegységeknél a fizikai és a műszaki rendszerben szereplő nehézkes tört hatványkitevőket. Ezért a Giorgi-rendszer másik szokásos neve MKSA-rendszer.

Az új nemzetközi mértékrendszer még két további egységet vezet be: a hőmérsékletre és a fényerősségre és így a következő 6 alapegységet tartalmazza:

A *tömeg* mértékegységeként	a kilogrammot (kg),
a *hosszúság* mértékegységeként	a métert (m),
az *idő* mértékegységeként	a másodpercet (s),
az *elektromos áramerősség* mértékegységeként	az ampert (A),
a *hőmérséklet* mértékegységeként	a Kelvin-fokot (K°)
és a *fényerősség* mértékegységeként	a candelát (cd)

Ezenkívül az új mértékrendszer új méter-etalont vezet be.

Az új mértékrendszert a 9. Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet (Conférence Générale des Poids et Mesures) 1948-ban javasolta, majd a 10. Értekezlet 1954-ben elfogadta nemzetközi mértékrendszernek. A méter-etalonra vonatkozólag az 1960-ban tartott 11. Értekezlet döntött. Érdekességként megemlítem, hogy már az 1. Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet 1889-ben egyértelműen rögzítette, hogy a kilogramm a *tömeg* mértékegysége.

Az új méter-etalonhoz a 11. Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet a következő indokolást fűzi:

Mivel a nemzetközi méter-prototípus a métert már nem definiálja azzal a pontossággal, amely a mai méréstechnikának megfelel és egyébként is kívánatos, hogy a hosszúság mértékegységének természetes és elpusztíthatatlan etalonja legyen, a 11. Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet elhatározza, hogy a méter a 86-os tömegszámú kripton atom $2p_{10}$ és $5d_5$ energiaszintjei közötti átmenetnek megfelelő sugárzás vákuumban való hullámhosszúságának 1 650 763,73-szorosa. A méternek azt a meghatározását, amely 1889 óta volt érvényben és amely a platina-iridiumból készült nemzetközi prototípuson alapult, feladják.

Ezt a történelmi fontosságú döntést az Értekezlet elnöke 1960. október 14-én 18 órakor ünnepélyesen deklarálta azzal, hogy a platina-iridium méter-prototípust többé nem használják és azt múzeumba helyezik.

Az új mértékrendszer a nagy számokat és nagy hatványkitevőket úgy csökkenti, hogy a gyakorlati élet követelményeit szem előtt tartva nagyobb egységeket vezet be részben új nevekkel.

Szabályozza az új mértékrendszer a mértékegységek többszöröseinek és törtrészeinek elnevezését azokra az esetekre is amikor ezeknek nincs külön nevük. Ezeket az elnevezéseket a következő fejezet tartalmazza.

Az új mértékrendszer egységei az ismert fizikai mértékrendszer egységei vagy azok 10-es rendszerű sokszorosai. Más átszámítási tényező nem fordul elő, a rendszer tehát koherens. Ez azonban csak addig van így, amíg időegységként a szekundummal számolunk. Ha más időegységet (pl. óra, év) hozunk be, megjelenik ezeknek nem tizes rendszerű átszámítási tényezője. Ez azonban a rendszer koherens jellegét csak látszólag érinti.

Nagy előnye az új nemzetközi mértékrendszernek, hogy a különböző energiafajtákat azonos mértékegységekben lehet kifejezni, ill. mérőszámuk a különböző mértékegységekkel kifejezve is azonos, mivel

$$\mathrm{Nm} = \mathrm{kg\ m^2/s^2} = \mathrm{J} = \mathrm{W\ s}$$

Így a munka, a kinetikai energia, a hőmennyiség és az elektromos energia átszámításához nincs szükség az átszámítási tényezők özönére, amely a kp m, a kcal és a kWh használata esetén szükséges.

Ezzel kapcsolatban még egy kérdésre ki kell térnünk. A műszaki irodalomban az a helytelen nézet uralkodott, hogy a mechanikai munkát csak kp m-ben, a hőmennyiséget pedig csak kcal-ban lehet mérni, ezért a kettő közötti átszámítási tényezőt

$$\mathrm{kcal_{IT}} = 426{,}935\ \mathrm{kp\ m}$$

külön jellel (A) jelölték és mint „mechanikai hőegyenértéket" az egyenletekben is külön feltüntették. Pedig ezt az átszámítási tényezőt éppoly kevéssé illeti meg külön név és jel, mint bármely más átszámítási tényezőt. Az új mértékrendszer ennek a tévedésnek a lehetőségét is kiküszöböli, ill. ezt az átszámítási tényezőt is megszünteti az előző bekezdésben írtak értelmében.

Az új mértékrendszer megszünteti azt a bizonytalanságot, amely a hőmennyiség mértékegysége, a kcal körül uralkodott. Ugyanis több különböző kcal-mértékegység volt használatban:

a $kcal_{4°}$ az ún. 4°-kilokalória,
a $kcal_{15°}$ az ún. 15°-kilokalória,
a $kcal_{thchem}$ az ún. termokémiai kilokalória (az USA-ban) és
a $kcal_{IT}$ a „nemzetközi táblázat-kilokalória", amelyet az 1956-ban Londonban tartott 6. Nemzetközi Gőztáblázat-Konferencia definiált.

A közlemények sokszor nem adták meg, hogy melyik kcal-val számoltak, ezért az egész számítást meg kellett ismételnie, ill. ellenőriznie kellett annak, aki azt fel akarta használni. A J, ill. kJ használatával ez a nehézség megszűnik. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a kémiai munkákban valószínűleg még sokáig használatban lesz a kcal, mivel igen nagy munka lenne a vegyületek kcal-ban vagy kcal-t tartalmazó mértékegységekben megadott több százezer adatát kJ-ra átszámítani. Könnyebb a helyzet a vízgőz-táblázattal. Svédországban és Svájcban már meg is jelentek a bar-ban és J-ban szerkesztett vízgőztáblázatok, ill. diagramok.

Megszünteti az új mértékrendszer a fajsúly fogalmát, csak a sűrűséget (kg/m³ vagy g/cm³) ismeri. A többi fajlagos mennyiséget is (fajhő, enthalpia, entrópia stb.) a tömegre vonatkoztatja. Tehát pl. a

$$\gamma = \frac{G_n}{v} \text{ kp/m}^3$$

1. táblázat

Átszámítási tényezők

◄ ►

1,019 71	at	bar	0,980 665*
$1{,}3596 \cdot 10^{-3}$	at	torr	$7{,}355\,59 \cdot 10^{2}$
0,986 923	atm	bar	1,013 25*
1	bar	dyn/cm^2	1
10^{-5}	bar	N/m^2	10^{5}
$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	bar	torr	$7{,}506 \cdot 10^{2}$
0,9478	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$	kJ	1,055 06
0,160 49	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/ft hr °F	kJ/m h K°	6,2308
0,577 77	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/ft hr °F	J/m s K°	1,7308
0,088 055	$(B.\ t.\ u.)_{IT}/ft^2$ hr	kJ/m^2 h	11,3565
0,048 924	$(B.\ t.\ u.)_{IT}/ft^2$ hr °F	kJ/m^2 h K°	20,4400
0,429 923	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/lb	kJ/kg	2,3260
0,238 847	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/lb °R	kJ/kg K°	4,1868*
0,429 923	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/lb mole	kJ/kmol	2,3260
0,238 847	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/lb mole °R	kJ/kmol K°	4,1868*
0,527 259	$(B.\ t.\ u.)_{IT}$/°R	kJ/K°	1,8966
0,238 847	cal_{IT}	J	4,1868*
10^{5}	dyn	N	10^{-5}
1	erg	dyn cm	1
10^{7}	erg	J	10^{-7}
$6{,}242 \cdot 10^{18}$	eV	J	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$
1,341	HP	kJ/s	0,7457
1	J	W s	1
0,238 847	$kcal_{IT}$	kJ	4,1868*
0,859 84	$kcal_{IT}$/h	J/s	1,163*
0,859 84	$kcal_{IT}$/h	W	1,163*
0,238 847	$kcal_{IT}$/kg	kJ/kg	4,1868*
0,238 847	$kcal_{IT}$/kg C°	kJ/kg K°	4,1868*
0,238 847	$kcal_{IT}$/kmol C°	kJ/kmol K°	4,1868*
0,238 847	$kcal_{IT}$/m h C°	kJ/m h K°	4,1868*
0,859 84	$kcal_{IT}$/m h C°	J/m s K°	1,163*
0,859 84	$kcal_{IT}/m^2$ h C°	J/m^2 s K°	1,163*
0,859 84	$kcal_{IT}/m^2$ h $(K°)^4$	J/m^2 s $(K°)^4$	1,163*
0,101 971	kp	N	9,806 65
0,101 971	kp	kg m/s²	9,806 65
$1{,}019\,71 \cdot 10^{-5}$	kp/cm²	N/m^2	$9{,}806\,65 \cdot 10^{4}$
0,101 971	kp s²/m	kg	9,806 65
$2{,}777 \cdot 10^{-7}$	kWh	J	$3{,}6 \cdot 10^{6}$
14,5037	lbf/in²	bar	$6{,}894\,76 \cdot 10^{-2}$
$1{,}9337 \cdot 10^{-2}$	lbf/in²	torr	51,713
1	N	kg m/s²	1
$7{,}500\,75 \cdot 10^{-3}$	torr	N/m^2	$1{,}3332 \cdot 10^{2}$
1	W	J/s	1

* Ún. „pontos érték". Ez azt jelenti, hogy a megadott szám véges tizedes tört, a feltüntetettnél több értékes jegye nincs.

egyenlettel definiált fajsúly helyett a

$$\varrho = \frac{m}{v} \text{ kg/m}^3$$

egyenlettel definiált sűrűséget, a

$$c'_P = \frac{C_P}{G_n} \text{ kcal/kp C°}$$

egyenlettel definiált fajhő helyett a

$$c_P = \frac{C_P}{m} \text{ kJ/kg K°}$$

egyenlettel definiált fajhőt kell használni, és így tovább.

Nem tartalmazza az új mértékrendszer a gramm-molekulatömegre vonatkoztatott fajlagos mennyiségek (molhő, moltérfogat, moláris enthalpia, moláris entrópia stb.) mértékegységeit, mivel azok nem koherens egységek. E kérdésre a magyar kormányrendelet ismertetésénél még visszatérünk.

Az új nemzetközi mértékrendszert a nagy nemzetközi szervezetek késedelem nélkül elfogadták, így pl. az IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), az IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics), az IEC (International Electrical Commission) és az ISO (International Organization for Standardization). A VDI-ben (Verein Deutscher Ingenieure) vita folyt arról, hogy a német műszaki irodalomban átmenetileg fenntartható-e a műszaki mértékrendszer. Hosszú tanácskozás után ezt végül egyértelműen elvetették.

A régi és az új mértékrendszer egységei közötti legfontosabb átszámítási tényezőket az 1. táblázat tartalmazza. A nyilak az átszámítás irányát és az ahhoz tartozó szorzószámot jelölik. Tehát pl. ha a kcal-ban megadott hőmennyiséget kJ-ra akarjuk átszámítani, a 4,1868 szorzószámot kell alkalmazni. (Pl. 152 kcal = 4,1868 · 152 kJ = = 636,3936 kJ.)

3. A mértékegységek többszöröseinek és törtrészeinek elnevezése

A mértékegységek többszöröseinek és törtrészeinek elnevezése és jelölése a következő :

Számérték	Név	Jel
10^{12}	tera	T
10^{9}	giga	G
10^{6}	mega	M
10^{3}	kilo	k
10^{2}	hekto	h
10^{1}	deka	dk
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	mikro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	piko	p

Tehát pl. 10^9 watt neve gigawatt, jele GW, 10^{-6} méter (= 10^{-3} mm) neve mikrométer (és nem mikron!), jele pedig μm és (nem μ!). A magyar kormányrendelet is ezeket az elnevezéseket és jelöléseket törvényesíti.

4. A mérésügyről szóló kormányrendelet

Mivel a Magyar Közlönynek az 50/1960. sz. kormányrendeletet tartalmazó száma már nem kapható, a rendeletnek a műszaki szakembereket érdeklő részeit a következőkben ismertetjük :

A Magyar Forradalmi Munkás-Paraszt Kormány 50/1960. (XI. 18.) számú rendelete a mérésügyről

II.

MÉRTÉKEGYSÉGEK

6. §.

(1) A törvényes mértékegységek ennek a rendeletnek *1. számú mellékletében* meghatározott mértékegységek.

(2) A Magyar Népköztársaság területén olyan mennyiségek mérésére, amelyekre törvényes mértékegységek vannak, kizárólag olyan mérőeszközök használhatók, amelyek a mért mennyiséget a törvényes mértékegységekben fejezik ki ; a mért mennyiség megjelölésére pedig ilyen esetben a törvényes mértékegységeknek az 1. számú mellékletben meghatározott elnevezése és jele használható.

(3) A felsőoktatási intézmények és a tudományos kutatóintézetek a törvényes mértékegységektől eltérő mértékegységeket is használhatnak, olyan mérőeszközöket is alkalmazhatnak, melyek a mért mennyiséget nem törvényes mértékegységekben fejezik ki.

1. számú melléket a mérésügyről szóló 50/1960. (XI. 18.) Korm. számú rendelethez

MÉRTÉKEGYSÉGEK

1.

Hosszúság

(1) A hosszúság mértékegysége a méter. Jele : m.

(2) A méter a 86-os tömegszámú kripton atom $2p_{10}$ és $5d_5$ energiaszintjei közötti átmenetnek megfelelő sugárzás vákuumban való hullámhosszúságának 1 650 763,73-szorosa.

(3) A Magyar Népköztársaság területén a hosszúság országos alapmértéke az Országos Mérésügyi Hivatal által őrzött platina-iridium méterrúd.

(4) A méter tizedrésze a deciméter ; jele : dm,
($1 \text{ dm} = 10^{-1} \text{ m}$)

A méter századrésze a centiméter ; jele : cm.
($1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$)

A méter ezredrésze a milliméter ; jele : mm.
($1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$)

A méter milliomodrésze a mikrométer ; jele : μm,
($1 \ \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-3} \text{ mm}$)

A méter milliárdodrésze a nanométer ; jele : nm,
($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-6} \text{ mm}$)

Ezer méter a kilométer ; jele : km.
($1 \text{ km} = 10^{3} \text{ m}$)

(5) A mikrométer elnevezés és a μm jel helyett átmenetileg a mikron elnevezés, illetve a μ jel is használható.

2.

Terület

(1) A terület mértékegysége a négyzetméter ; jele : m^2.

(2) A négyzetméter 1 méter oldalhosszúságú négyzet területe.

(3) A négyzetméter századrésze a négyzetdeciméter ; jele : dm^2.
($1 \text{ dm}^2 = 10^{-2} \text{ m}^2$)

A négyzetméter tizedrésze a négyzetcentiméter; jele: cm^2.

$(1\ cm^2 = 10^{-4}\ m^2)$

A négyzetméter milliomodrésze a négyzetmilliméter; jele: mm^2.

$(1\ mm^2 = 10^{-6}\ m^2)$

Száz négyzetméter az ár; jele: a.

$(1\ a = 10^2\ m^2)$

Tízezer négyzetméter a hektár; jele: ha.

$(1\ ha = 10^4\ m^2 = 10^2\ a)$

Millió négyzetméter a négyzetkilométer; jele: km^2.

$(1\ km^2 = 10^6\ m^2)$

(4) Az ár és hektár csak földterület meghatározására használható.

3.

Térfogat

(1) A térfogat mértékegysége a köbméter; jele: m^3.

(2) A köbméter 1 méter élhosszúságú kocka térfogata.

(3) A köbméter ezredrésze a köbdeciméter; jele: dm^3.

$(1\ dm^3 = 10^{-3}\ m^3)$

A köbméter milliomodrésze a köbcentiméter; jele: cm^3.

$(1\ cm^3 = 10^{-6}\ m^3)$

A köbméter milliárdodrésze a köbmilliméter; jele: mm^3.

$(1\ mm^3 = 10^{-9}\ m^3)$

(4) További — űrtartalom meghatározására használatos — térfogategység a liter. Jele; l.

(5) A liter 1,000 028 köbdeciméterrel egyenlő.

(6) A liter tizedrésze a deciliter; jele: dl.

$(1\ dl = 10^{-1}\ l)$

A liter századrésze a centiliter; jele: cl.

$(1\ cl = 10^{-2}\ l)$

A liter ezredrésze a milliliter, jele: ml.

$(1\ ml = 10^{-3}\ l)$

Száz liter a hektoliter; jele: hl.

$(1\ hl = 10^2\ l)$

(7) A közhasználatban a liter a köbdeciméterrel, a milliliter a köbcentiméterrel egyenlőnek tekinthető.

4.

Síkszög

(1) A síkszög mértékegysége a radián. Jele; rad. A síkszög név helyett olyan esetekben, amelyekben ez félreértést nem okozhat, a szög név is használható.

(2) A radián a kör sugarával egyenlő hosszúságú körívhez tartozó középponti szög.

(3) További síkszög-mértékegység a derékszög.

(4) A derékszög a körkerület negyedrészével egyenlő hosszúságú körívhez tartozó középponti szög.

(5) A derékszög kilencvenedrésze a fok; jele: °
A fok hatvanadrésze a perc (ívperc); jele: ′
A perc hatvanadrésze a másodperc (ívmásodperc); jele: ″

(6) A derékszög századrésze az újfok.

5.

Térszög

(1) A térszög mértékegysége a steradián. Jele: sr.

(2) A steradián a gömbsugár négyzetével egyenlő területű gömbfelület-részhez tartozó középponti térszög.

6.

Tömeg

(1) A tömeg mértékegysége a kilogramm. Jele: kg.

(2) A kilogramm az 1889. évben Párizsban megtartott Első Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet által a tömeg nemzetközi alapmértékének elfogadott, a Nemzetközi Súly- és Mértékügyi Hivatalban, Sèvresben őrzött platina-iridium henger tömege.

(3) A Magyar Népköztársaság területén a tömeg országos alapmértéke az a platina-iridium henger, amely a nemzetközi tömegalapmértéknek 16. számú mása, és amelyet az Országos Mérésügyi Hivatal őriz.

(4) A kilogramm századrésze a dekagramm; jele: dkg.

$(1\ dkg = 10^{-2}\ kg)$

A kilogramm ezredrésze a gramm; jele: g.

$(1\ g = 10^{-3}\ kg)$

A kilogramm százezredrésze a centigramm; jele: cg.

$(1\ cg = 10^{-5}\ kg = 10^{-2}\ g)$

A kilogramm milliomodrésze a milligramm; jele: mg.

$(1\ mg = 10^{-6}\ kg = 10^{-3}\ g)$

A kilogramm milliárdodrésze a mikrogramm; jele: μg.

$(1\ \mu g = 10^{-9}\ kg = 10^{-6}\ g)$

Száz kilogramm a mázsa (métermázsa); jele: q.

$(1\ q = 10^2\ kg)$

Ezer kilogramm a tonna; jele: t.

$(1\ t = 10^3\ kg)$

(5) További — csak drágakövek és igazgyöngyök tömegének meghatározására használható — tömegegység a metrikus karát. A metrikus karát 0,2 grammal egyenlő.

(6) A tömegmértékeket súlyoknak is nevezik.

7.

Sűrűség

(1) Homogén test sűrűsége egyenlő tömegének és térfogatának hányadosával. A sűrűség mértékegysége olyan homogén test sűrűsége, amelynek 1 köbmétere 1 kilogramm tömegű. Jele: kg/m^3.

(2) E mértékegység ezerszerese olyan anyag sűrűsége, amelynek egy köbcentimétere egy gramm tömegű, illetve egy köbdecimétere egy kilogramm tömegű.

$(g/cm^3 = 1\ kg/dm^3 = 10^3\ kg/m^3)$

8.

Idő

(1) Az idő mértékegysége a másodperc. Jele: s.

(2) A másodperc az 1900. január 0.-i 12 óra efemeris-időhöz tartozó tropikus év 31 556 925,974 7-része.

(3) A másodperc ezredrésze a milliszekundum; jele: ms.

$(1\ ms = 10^{-3}\ s)$

A másodperc milliomodrésze a mikroszekundum; jele: μs.

$(1\ \mu s = 10^{-6}\ s)$

A másodperc milliárdodrésze a nanoszekundum; jele: ns.

$(1\ ns = 10^{-9}\ s)$

Hatvan másodperc a perc; jele: min.

$(1\ min = 60\ s)$

Hatvan perc az óra; jele: h.

$(1\ h = 60\ min = 3600\ s)$

9.

Frekvencia

(1) A frekvencia mértékegysége a hertz. Jele : Hz.

(2) A hertz olyan periódusos jelenség frekvenciája, amelynek egy teljes periódusa 1 másodperc időtartamú.

(1 Hz = 1/s)

(3) Ezer hertz a kilohertz ; jele : kHz.

(1 kHz = 10^3 Hz)

Millió hertz a megahertz ; jele : MHz.

(1 MHz = 10^6 Hz)

Milliárd hertz a gigahertz ; jele : GHz.

(1 GHz = 10^9 Hz)

10.

Sebesség

(1) A sebesség mértékegysége olyan egyenletesen mozgó test sebessége, amely 1 másodperc idő alatt 1 méter utat tesz meg. Jele : m/s.

(2) További sebesség-egység olyan egyenletesen mozgó test sebessége, amely 1 óra idő alatt 1 kilométer utat tesz meg. Jele : km/h.

$$(1\ \text{km/h} = \frac{1}{3{,}6}\ \text{m/s})$$

11.

Erő

(1) Az erő mértékegysége a newton. Jele : N.

(2) A newton az az erő, amely 1 kilogramm nyugvó tömeget 1 másodperc idő alatt 1 méter per másodperc sebességűre gyorsít.

(1 N = 1 kg m/s²)

(3) További erőegység az erőkilogramm. Jele : kgf vagy kp. E név és jelek helyett olyan esetekben, amelyekben ez félreértést nem okozhat, a kilogramm elnevezés, ill. a kg jel is használható.

(4) Az erőkilogramm 9,80665 newton-nal egyenlő.

(1 kgf = 1 kp = 9,80665 N)

(5) Az erőkilogramm 1 kilogramm tömegű test normális súlya, vagyis az az erő, amelyet e test, nyugvó állapotban, légüres térben, a nehézségi gyorsulás normális értéke mellett, alapzatára kifejt.

(6) A nehézségi gyorsulás normális értéke 9,80665 m/s².

12.

Nyomás

(1) A nyomás mértékegysége az a nyomás, amellyel 1 newton erő, egyenletesen elosztva, 1 négyzetméter felületre hat. Jele : N/m².

(2) E mértékegység százezerszerese a bar.

(1 bar = 10^5 N/m²)

(3) A bar ezredrésze a millibar ; jele : mbar.

(1 mbar = 10^2 N/m² = 10^{-3} bar)

A bar milliomodrésze a mikrobar ; jele : μbar.

(1 μbar = 10^{-1} N/m² = 10^{-6} bar)

(4) További nyomásegység az a nyomás, amellyel 1 erőkilogramm, egyenletesen elosztva, a négyzetcentiméter felületre hat. Ez az egység a technikai atmoszféra nevet is viseli. Jele : kgf/cm² vagy kp/cm² vagy at.

(1 kgf/cm² = 1 kp/cm² = 1 at =
= 98 066,5 N/m² = 0,980 665 bar)

(5) A normális légköri nyomás 101 325 N/m². Ez az egység a fizikai atmoszféra nevet is viseli. Jele : atm.

(1 atm = 101 325 N/m² = 1,033 227 at =
= 1,013 250 bar)

(6) További nyomásegység a torr. A torr a normális légköri nyomás hétszázhatvanad része.

(760 torr = 1 atm)

13.

Munka, energia, hőmennyiség

(1) A munka, energia, hőmennyiség mértékegysége a joule. Jele : J.

(2) A joule az a munka, amelyet 1 newton erő saját hatásának irányába eső 1 méter úton végez.

(1 J = 1 Nm = Ws)

(3) Ezer joule a kilojoule ; jele : kJ.

(1 kJ = 10^3 J)

(4) Háromezerhatszáz joule a wattóra ; jele : Wh.

(1 Wh = 3600 J)

Ezer wattóra a kilowattóra ; jele : kWh.

(1 kWh = 3600 kJ = 10^3 Wh)

(5) További munkaegység a méterkilogramm. Jele : m kgf vagy m kp.

(6) A méterkilogramm 9,80665 joule-lal egyenlő.

(1 m kgf = 1 m kp = 9,80665 J)

(7) További — csak hőmennyiség meghatározására használható — munkaegység a kalória ; jele : cal.

(8) A kalória 4,1868 joule-lal egyenlő.

(1 cal = 4,1868 J)

(9) Ezer kalória a kilokalória ; jele : kcal.

(1 kcal = 4,1868 kJ = 10^3 cal)

14.

Teljesítmény

(1) A teljesítmény mértékegysége a watt. Jele : W.

(2) A watt az 1 joule munka által 1 másodperc idő alatt létrehozott teljesítmény.

(1 W = 1 J/s)

(3) A watt ezredrésze a milliwatt ; jele : mW.

(1 mW = 10^{-3} W)

A watt milliomodrésze a mikrowatt ; jele : μW.

(1 μW = 10^{-6} W)

Ezer watt a kilowatt ; jele : kW.

(1 kW = 10^3 W)

Millió watt a megawatt ; jele : MW.

(1 MW = 10^6 W)

Milliárd watt a gigawatt ; jele : GW.

(1 GW = 10^9 W)

(4) További teljesítmény-egység a lóerő. Jele : LE.

(5) A lóerő 735,498 75 watt-tal egyenlő.

(1 LE = 735,498 75 W = 75 m kgf/s =
= 75 m kp/s)

(6) A watt és többszörösei helyett villamos látszólagos teljesítmény meghatározására a voltamper — jele : VA — és megfelelő többszörösei, villamos meddő teljesítmény meghatározására a var és megfelelő többszörösei is használhatók.

15.

Dinamikai viszkozitás

(1) A dinamikai viszkozitás mértékegysége olyan laminárisan áramló homogén test dinamikai viszkozátása, amelynek két, egymással párhuzamos, egymástól 1 méter távolságban levő és 1 méter per másodperc sebességkülönbséggel áramló sík rétege között,

a réteg felületének 1 négyzetméterén 1 newton csúsztatóerő lép fel. Jele : Ns/m^2.

(2) E mértékegység tizedrésze a poise ; jele : P.

(1 P = 10^{-1} Ns/m^2)

A poise századrésze a centipoise ; jele . cP.

(1 cP = 10^{-3} Ns/m^2 = 10^{-2} P)

16.

Kinematikai viszkozitás

(1) Valamely test kinematikai viszkozitása dinamikai viszkozitásának és sűrűségének hányadosa. A kinematikai viszkozitás mértékegysége olyan test kinematikai viszkozátása, amelynek dinamikai viszkozitása 1 Ns/m^2 és sűrűsége 1 kg/m^3. Jele : m^2/s.

(2) E mértékegység tizedrésze a stokes ; jele : St.

(1 St = 10^{-4} m^2/s)

A stokes századrésze a centistokes ; jele : cSt.

(1 cSt = 10^{-6} m^2/s = 10^{-2} St)

17.

Hőmérséklet

(1) A hőmérséklet mértékegysége a Kelvin-fok. Jele : °K.

(2) A Kelvon-fok a víz hármaspontja termodinamikai hőmérsékletének 273,16-része.

(3) További hőmérséklet-egység a Celsius-fok. Jele : °C.

(4) A Celsius-fok, mint hőmérsékletkülönbség, egyenlő a Kelvin-fokkal.

(5) 0 Celsius-fok hőmérséklet 273,15 Kelvin-fok hőmérséklettel egyenlő.

18.

Áramerősség

(1) A villamos áramerősség mértékegysége az amper. Jele : A.

(2) Az amper olyan állandó villamos áram erőssége, amely két párhuzamos, egyenes irányú, végtelen hosszúságú, elhanyagolhatóan kicsiny körkeresztmetszetű és vákuumban egymástól 1 méter távolságban levő vezetőben áramolva, e két vezető között méterenként 2×10^{-7} newton erőt hoz létre.

(3) Az amper ezredrésze a milliamper ; jele : mA.

(1 mA = 10^{-3} A)

Az amper milliomodrésze a mikroamper ; jele : μA.

(1 μA = 10^{-6} A)

Ezer amper a kiloamper ; jele : kA.

(1 kA = 10^3 A)

19.

Villamos feszültség

(1) A villamos feszültség (elektromotoros erő, potenciálkülönbség) mértékegysége a volt. Jele : V.

(2) A volt olyan villamos vezető végpontjai közötti feszültség, amelyben 1 amper állandó erősségű áram folyik, ha az áram teljesítménye 1 watt.

(1 V = 1 W/A)

(3) A volt ezredrész a millivolt ; jele : mV.

(1 mV = 10^{-3} V)

A volt milliomodrésze a mikrovolt ; jele : μV.

(1 μV = 10^{-6} V)

Ezer volt a kilovolt ; jele : kV.

(1 kV = 10^3 V)

Millió volt a megavolt ; jele : MV.

(1 MV = 10^6 V)

20.

Villamos ellenállás

(1) A villamos ellenállás mértékegysége az ohm. Jele : Ω.

(2) Az ohm olyan villamos vezető ellenállása, amelynek végpontjai között 1 amper állandó erősségű áram 1 volt potenciálkülönbséget létesít.

(Ω = 1 V/A)

(3) Az ohm ezredrésze a milliohm ; jele : mΩ ont.

(1 mΩ = 10^{-3} Ω)

Az ohm milliomodrésze a mikroohm ; jele : $\mu\Omega$.

(1 $\mu\Omega$ = 10^{-6} Ω)

Ezer ohm a kiloohm ; jele : kΩ.

(1 kΩ = 10^3 Ω)

Millió ohm a megaohm ; jele : MΩ.

(1 MΩ = 10^6 Ω)

Milliárd ohm a gigaohm ; jele : GΩ.

(1 GΩ = 10^9 Ω)

Billió ohm a teraohm ; jele : TΩ.

(1 TΩ = 10^{12} Ω)

21.

Villamos töltés

(1) A villamos töltés mértékegysége a coulomb. Jele : C.

(2) A coulomb az a villamos töltés, mely 1 amper állandó erősségű áramot vivő villamos vezető bármely keresztmetszetén 1 másodperc idő alatt áthalad.

(1 C = 1 As)

(3) Háromezerhatszáz coulomb az amperóra ; jele : Ah.

(1 Ah = 3600 C)

22.

Induktivitás

(1) Az induktivitás mértékegysége a henry. Jele : H.

(2) A henry olyan zárt villamos vezető induktivása, amelyben 1 volt feszültség létesül, ha a benne folyó áram erőssége másodpercenként egyenletesen 1 amperral változik.

(1 H = 1 Vs/A)

(3) A henry ezredrésze a millihenry ; jele : mH.

(1 mH = 10^{-3} H)

A henry milliomodrésze a mikrohenry ; jele : μH.

(1 μH = 10^{-6} H)

23.

Villamos kapacitás

(1) A villamos kapacitás mértékegysége a farad. Jele : F.

(2) A farad olyan vezető kapacitása, amelyet 1 coulomb töltés 1 volt feszültségre tölt fel.

(1 F = 1 C/V)

(3) A farad milliomodrésze a mikrofarad ; jele : μF.

(1 μF = 10^{-6} F)

A farad milliárdodrésze a nanofarad ; jele : nF.

(1 nF = 10^{-9} F)

A farad billiomodrésze a pikofarad ; jele : pF.

(1 pF = 10^{-12} F)

24.

Mágneses fluxus

(1) A mágneses fluxus mértékegysége a weber. Jele : Wb.

(2) A weber az a mágneses fluxus, amely egy menetből álló vezetőben 1 volt feszültséget létesít, ha 1 másodperc idő alatt egyenletesen nullára csökken.

(1 Wb = 1 Vs)

25.

Mágneses indukció

(1) A mágneses indukció mértékegysége a tesla. Jele : T.

(2) A tesla az a mágneses indukció, amely reá merőleges 1 négyzetméter felületen 1 weber mágneses fluxust hoz létre.

(1 T = 1 Wb/m^2 = 1 Vs/m^2)

26.

Fényerősség

(1) A fényerősség mértékegysége a candela. Jele : cd.

(2) A candela az a fényerősség, amellyel — normális légköri nyomás mellett — a platina dermedési hőfokán levő fekete sugárzónak hatszázezred négyzetméternyi felülete a reá merőleges irányban sugároz.

27.

Fényáram

(1) A fényáram mértékegysége a lumen. Jele : lm.

(2) A lumen az a fényáram, amelyet minden irányban 1 candela fényerősséggel sugárzó pontszerű fényforrás 1 steradián térszöge sugároz.

(1 lm = 1 cd/sr)

28.

Megvilágítás

(1) A megvilágítás mértékegysége a lux. Jele: lx.

(2) A lux 1 négyzetméter nagyságú felület megvilágítása, ha reá merőlegesen, egyenletesen elosztva, 1 lumen fényáram esik.

(1 lx = 1 lm/m^2)

29.

Nem metrikus mértékegységek

(1) Földterület meghatározására, átmenetileg, használható területegység a négyszögöl.
A négyszögöl 3,596 650 954 négyzetméterrel egyenlő.

(2) Földterület meghatározására, átmenetileg, használható további területegység a hold (kataszteri hold).
A hold (kataszteri hold) 0,575 464 153 hektárral egyenlő.

(3) Kizárólag a tengeri hajózásban használható hosszúságegység a tengeri mérföld. Jele : tmf.
A tengeri mérföld 1852 méterrel egyenlő.

(4) Kizárólag a tengeri hajózásban használható térfogategység a hajótonna (regisztertonna).
A hajótonna 2,8316 köbméterrel egyenlő.

(5) A külfölddel való forgalomban, jogügyletekben és okiratokban a szükségeshez képest az idegen államok törvényes mértékegységei is használhatók.

5. Megjegyzések a mérésügyről szóló kormányrendelethez

A kormányrendeletben foglaltak megvilágítására és értelmezésének megkönnyítésére a következő fontosabb dolgokat említem meg :

Érdekes tény, hogy a rendelet a méter meghatározását az új nemzetközi mértékrendszernek megfelelően törtvényesíti, országos alapmértékéül azonban megtartja az Országos Mértékügyi Hivatal által őrzött platina-irídium méter-rudat. Ennek valószínűleg az az oka, hogy az OMH-nak még nincs megfelelő hullámhossz-komparátora. Mivel azonban a régebben Sèvres-ben őrzött ősméter múzeumba került, nem hivatkozik arra, hogy a magyar méter-rúd az etalon hányadik számú másolata, hiszen ez érdektelenné vált.

A rendelet tartalmaz átmeneti intézkedéseket is. Így pl. átmenetileg engedélyezi a mikron elnevezés használatát, továbbá a földterület meghatározására a négyszögöl és a kataszteri hold használatát.

Az űrtartalom mérésére engedélyezi a rendelet a liter használatát is, mivel ez a kémiában gyakran használatos. Az eltérés a dm^3-től az eredeti literetalon (melyet már nem használnak) pontatlanságából ered.

A rendelet csak a sűrűséget definiálja, a fajsúly tehát nem törvényes mennyiség, helyette mindig a sűrűséget kell használni.

Az erő mértékegységéül a newton-on kívül engedélyezi a rendelet az erőkilogramm használatát és jelölésére mind a kgf, mind a kp jelet megengedi (a kg jelet azonban nem, ezt fenntartja a tömeg mértékegységének jelölésére). Ezzel kapcsolatban rögzíti a földi nehézségi gyorsulás normális értékét is. Ez azonban nemzetközileg még nincs egyértelműen meghatározva.

Az ISO Műszaki Bizottságában hosszas tanácskozás folyt az erő műszaki mértékegységének elnevezésével és jelölésével kapcsolatban. Végül is abban egyeztek meg, hogy mind a kilopond, mind az erőkilogramm elnevezés és az ezeknek megfelelő kp és kgf jelölés használható, más elnevezés és jelölés (pl. kg$_f$, kg', Kg, kG, stb.) azonban nem. Ilyen értelemben intézkedik a kormányrendelet is. Németországban azonban a kettő közül csak a kilopondot fogadták el és az iskolai oktatásba ezt vezették be, a Német Szabványbizottság (Deutscher Normenausschuss) pedig 1954 óta a szabványokban is egyedül ezt használja. Ausztriában is a kilopond az erő törvényes műszaki mértékegysége.

A kilopond használatát azonban kerülni kell, vonatkoztatási alapként pedig egyáltalán nem használható (l. a sűrűséggel kapcsolatban írtakat), tehát pl. a fajsúly sem kp/m^3, sem $kg/m^2\ s^2$ egységekkel nem használható.

A rendelet a nyomás mértékegységéül a N/m^2-en kívül több más mértékegység használatát is engedélyezi. Így elsősorban a bar használatát. Ezt a szokatlan (10^5) átszámítási tényezőjű mértékegységet azért alkották, hogy az új mértékrendszerben legyen a régi kg/cm^2-hez közeli nyomásegység. Engedélyezi a rendelet a technikai

atmoszféra, a fizikai atmoszféra és a torr használatát is. Mindezek a mértékegységek azonban abszolút nyomást jelölnek, a régi att-nak (a túlnyomásnak) megfelelő mértékegységet a rendelet nem engedélyez, ilyen tehát nem használható, még átmenetileg sem.

Kizárólag a hőmennyiség meghatározására engedélyezi a rendelet a kalória, ill. kilokalória használatát, nyilván az új mértékrendszerrel kapcsolatban a 2. fejezetben írt megfontolások alapján.

A teljesítmény mértékegységéül a watton, ill. többszörösein kívül még a LE használatát engedi meg a rendelet.

A hőmérséklet egységének jelölésére a rendelet a °K és °C jelölést használja. Ezt nem tartjuk helyesnek, mivel a magyar nyelv sajátosságának a K° és C° jelölés felel meg. Ez nem jelent lényeges eltérést az általános nemzetközi használattól, főként pedig semmi zavart nem okoz. Egyébként a Magyar Szabványügyi Hivatal is ez utóbbi jelölést használja, s a Műszaki Könyvkiadó is e mellett foglalt állást és kiadványaiban ezt használja.

A rendelet 1. sz. mellékletének 26. pontjában egy nyilvánvaló elírás van. A második bekezdésben hőfok szerepel, noha a hőmérséklet lenne helyes, hiszen maga a mennyiség hőmérséklet, a hőfok csak a hőmérséklet mértékegysége (mint ahogy a síkszögé a szögfok).

Nem tartalmazza a rendelet a gramm-molekulatömegre vonatkoztatott fajlagos mennyiségek (molhő, moltérfogat, moláris enthalpia, moláris entrópia stb.) mértékegységeit, ill. ezekre vonatkozó intézkedést, noha más inkoherens egységek (pl. a kcal) használatát engedélyezi. Ezt a rendelet hiányosságának kell tekintenünk, mivel ezek a mennyiségek a kémiai és kémiai-technológiai számításokhoz és mérésekhez nélkülözhetetlenek és kétségtelen, hogy továbbra is használatban fognak maradni.

Nem tartalmaz a rendelet az atomfizikában, de a sugárzásokkal kapcsolatban a mindennapi orvosi és műszaki életben is használatos mértékegységekre vonatkozó intézkedést sem.

Érdekes a rendelet 6. §-ának 3. pontja, amely az egyetemeket és a kutatóintézeteket kiengedi a hatálya alól. Ez logikus és helyes intézkedés, hiszen a tudomány feljődését nem lehet és nem szabad ebben sem megkötni. Gondoljunk csak arra, hogy pl. az 1901-ben keletkezett Giorgi-féle mértékrendszeren alapuló mértékrendszert a 10. Általános Súly- és Mértékügyi Értekezlet 1954-ben fogadta el nemzetközi mértékrendszernek. Utalunk itt még a következő fejezetben foglaltakra is, különösen az atomfizika és az asztronómia, ill. asztrofizika vonatkozásában.

6. A mértékrendszerre vonatkozó újabb javaslatok és elgondolások

Talán különösnek tűnik, hogy nemrég fogadták el az új nemzetközi mértékrendszert s máris újabb javaslatok merülnek fel. A mértékrendszernek azonban lépést kell tartania a tudományok fejlődésével. Nem szabad elfelejteni azt sem, hogy *Giorgi* javaslata és annak elfogadása között 43 esztendő telt el.

Elsősorban az atomfizikusok és a csillagászok jelentkeznek jogos igényeikkel és új javaslataikkal. A jelenlegi mértékrendszer ugyanis nem elég általános, hiszen a hosszúság és az idő, sőt közvetve még a tömeg mértékegységét is a Föld adataiból vezeti le. Helyettük a következő egyetemes állandókat javasolják :

a hosszúság mértékegységéül l_0
a tömeg mértékegységéül $h/l_0\,c$
az idő mértékegységéül l_0/c

A javasolt egységek átszámítási tényezői :

$$1\ \text{cm} = 7{,}58 \cdot 10^{12} l_0$$
$$1\ \text{g} = 5{,}98 \cdot 10^{23}\, h/l_0\, c$$
$$1\ \text{s} = 2{,}27 \cdot 10^{23}\, l_0/c$$
$$l_0 = 1{,}32 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}$$
$$h/l_0\ c = 1{,}67 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$$
$$l_0/c = 4{,}40 \cdot 10^{-24}\ \text{s}$$

Ez a javaslat megtartja a fizikai mértékrendszer alapelgondolását, tehát a newtoni fizika alapján áll, csak alapegységeit veszi az einsteini, ill. plancki fizikából.

Ugyancsak a newtoni fizika alapján áll a *Kalantaroff* javasolta mértékrendszer is. *Kalantaroff* a tömeg elhagyását javasolja és helyette a Ψ villamos fluxust (A s) és a Φ mágneses fluxust (V s) veszi alapegységül. Az így felállított rendrendszerben az erő, energia, impulzus stb. kifejezéseiben mindig ott van a $\Psi\ \Phi$ szorzat. Ezért a mechanikai dimenziók egyszerűsítésére *Kalantaroff* a $\Psi\ \Phi = H$ hatás fogalmát vezeti be.

Az atomfizikát is közvetlenül kielégítő mértékrendszer kidolgozását megnehezíti, hogy mai szemléletünk szerint az atomfizikában kétféle tömeg van : a nyugalmi és a relatív tömeg, és hogy a korpuszkuláris anyag és az erőtér (energia) között közvetlen és szoros kapcsolat van.

Kívánatosnak tartják a K° és a candela elhagyását, ill. egyszerű kifejezését a többi fogalommal. A K° elhagyására érdekes *Bodea* javaslata, amely abból indul ki, hogy a hőmérséklet dimenziója energia-dimenzió. Így az entrópia a $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q/T$ összefüggés értelmében dimenzionélküli szám lesz. Ez nincs ellentmondásban az entrópia valószínűség jellegével.

E néhány példából is látható, hogy ma még nagy nehézségekbe ütközik a teljesen általános, az atomfizikát és a csillagászatot is kielégítő mértékrendszer kidolgozása.

A JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

a a gyorsulás
c a fénysebesség
c_P a tömegre vonatkoztatott fajhő állandó nyomáson
$c_{\dot{P}}$ a súlyra vonatkoztatott fajhő állandó nyomáson

C_P a hőkapacitás állandó nyomáson
F az erő
g a földi nehézségi gyorsulás
G_n a súly
h a Planck-féle hatáskvantum ($6{,}57 \cdot 10^{-34}$ J s)
H a Kalantaroff-féle „hatás"
l_0 a legkisebb méret, amely Heisenberg szerint a természetben előfordul
m a tömeg
Q a hőmennyiség
R a tömegre vonatkoztatott gázállandó
R_p a súlyra vonatkoztatott gázállandó
S az entrópia
T az abszolút hőmérséklet
v a térfogat
γ a fajsúly
$\varkappa = c_P/c_V$
ϱ a sűrűség
Φ a mágneses fluxus
Ψ a villamos fluxus

IRODALOM

[1] *Adolphi, G.:* Chem. Techn. *12*, 425—428 (1960).
[2] *Baeckstrom, M.:* Entropy—enthalpy diagram for water vapour and liquid extended for higher temperatures and pressures. Elanders B., Stockholm 1956.
[3] *Erdélyi I.:* Energia és Atomtechnika *16*, 245—252 (1963).
[4] *Grigull, U.:* Chem. Eng. Sci. *10*, 133—138 (1959).
[5] *Grigull, U.:* Chem. Ing. Techn. *31*, 268—271 (1959).
[6] *Stille, U.:* Messen und Rechnen in der Physik. F. Vieweg, Braunschweig 1955.

Dr. Balló Rudolf 80. születésnapjára

80 évvel ezelőtt, 1884. április 24-én született Borosjenőn dr. Balló Rudolf egyetemi tanár, a kémiai tudományok doktora, a Budapesti Műszaki Egyetem Műanyag- és Gumiipari Tanszékének megalapítója. A Budapesti Tudományegyetem Bölcsészeti Karán 1906-ban szerzett summa cum laude minősítéssel egyetemi doktori fokozatot. Egyetemi tanulmányai alatt *Lengyel Béla*, *Wartha Vince* és *Pfeiffer Ignác* professzorok közvetlen tanítványa volt és így hazai kémiai és technológiai tudományunk akkori nagyjaitól kapott egész életre szóló irányítást. A Budapesti Tudományegyetem II. sz. Kémiai Intézetében dolgozott tanársegédként, majd 1911-ben a bécsi Tudományegyetem Ásványtani Intézetében.

A tudományos munka mellett a fiatal *Balló Rudolf* nem zárkozott el a kor haladó társadalmi mozgalmaitól sem, sőt *Vadász Elemérrel* a Gallilei-körhöz hasonló tevékenységet folytató szövetségbe fogták össze a haladó természettudósokat. Ennek a szövetségnek *Dr. Balló Rudolf* elnöke lett. 1919-ben a proletárdiktatúra alatt létrejött Természettudományi Direktórium aktív tagja volt és kinevezték a Marx-Engels Munkásegyetemre tanárnak. Az ellenforradalom *dr. Balló Rudolfot* a proletárdiktatúra alatt tanúsított haladó tevékenységéért megfosztotta a tudományos munka összes lehetőségétől, kizárták tudományos társaságokból és kényszernyugdíjazták.

Ilyen körülmények között került el az akadémiai kutatási lehetőségektől, míg azután 1921-ben a Ganz-Villamossági R. T. *dr. Balló Rudolfot* szólította fel az elektromos szerelvények szigetelő idomdarabjai hazai gyártási technológiájának kidolgozására. E feladat teljesítése érdekében alapította meg az Isola Művek R. T. névvel azt a kísérleti üzemet, amely a hazai műanyagipar egyik jelentős bölcsőjének és egy sor élenjáró műszaki műanyagalkalmazás szülőhelyének tekinthető.

Dr. Balló Rudolf műszaki tudományos munkásságának újabb fellendülése a felszabadulás utáni években kezdődött. Az ellenforradalmi Horthy-korszakban ért jogtalan büntetéséért 1945-ben rehabilitálták. 1952. szeptemberében bízták meg a Budapesti Műszaki Egyetemen Műanyag- és Gumiipari Tanszék megszervezésével, amelynek vezető tanárává 1953. szeptemberében ki is nevezték.

Dr. Balló Rudolf professzort mindenben az igen eredeti, kitaposatlan utakon való úttörő munka jellemzi. Így tanszékét is teljesen új elveken szervezte meg, sokban jóval megelőzve a mostani felsőoktatási reformban kijelölt célkitűzéseket.

Dr. Balló Rudolf professzor vezetésével egész sor jelentős műszaki megoldást hozó műanyag-alkalmazást dolgozott ki a tanszék kollektívája, amelyek közül a legjelentősebbek : mozdonyok csapágymellékeinek műanyagos megoldása, kiváló hatású fékbetétek és fékpofák, csapágyak és csapágyperselyck műanyagból való előállítása, szövetbarát műanyagok orvosi felhasználása terén a combfejecs pótlási módszerének megoldása műanyagból. Ezen konkrét nagyjelentőségű eredmények mellett igen nagy igényességgel új kutatási irányokat indított meg a tanszéken, mint amilyen a társított műanyag-rendszerek tulajdonságait kialakító tényezők rendszeres vizsgálata szálakon, lapokon és háromdimenziójú testeken. A fröccsöntési technológia vizsgálatának tudományos alapjai, valamint a műanyagok feszültség optikai és mikroszkópos vizsgálata. Ezekben az úttörő kutatásokban tanítványaival és munkatársaival ma is aktívan, irányítóan vesz részt.

Közvetlen munkatársai, tanítványai és a műanyagokkal foglalkozó hazai szakemberek széles tábora kíván jó egészséget és további eredményes alkotó munkával teli sok-sok esztendőt *dr. Balló Rudolf* professzornak.

Hardy Gyula

Dr. Freund Mihály 75 éves

75. születésnapját ünnepli *dr. Freund Mihály* akadémikus, a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet igazgatója. Régi mérnök-családból származik: már nagyapja is mérnök volt. Freund Mihály iskoláit Budapesten végezte; vegyészmérnöki oklevelét a Budapesti Műszaki Egyetemen szerezte 1911-ben. Ezt követően *C. Engler* professzor mellett dolgozott Németországban és ez a munka egész életére döntő jelentőségű volt.

Műszaki doktori oklevelét 1913-ban szerezte meg.

1914—1924. között a Magyar Petróleumipar Rt. alkalmazásában állott, kezdetben mint laboratóriumi, majd mint üzemmérnök és végül mint üzemvezető főmérnök. Ezt követően tanácsadószakértő vegyészménröki munkát folytatott. Már ebben az időben nagy jelentőségű tudományos és ipari eredményekkel tűnt fel. Munkája során kapcsolatba került a nemzetközi szakkörökkel és publikációk révén nemzetközi elismerést aratott. Csak példaképpen említem meg eredményei közül, hogy első ízben mutatott rá a kenőolajok fajsúly-viszkozitási viszonyainak és kémiai szerkezetének összefüggésére és ezeket a jelenségeket némely szerző „Freund'sche Regel" néven említi. Tudományos munkáinak egy részét a Budapesti Műszaki Egyetem tanszékein végezte. Ugyancsak erre az időre esik az első motorfékpadi motorkenőolaj vizsgálatnak a beindítása és világviszonylatban is elsők között volt a motorkenőolajok adalékanyagaival folytatott kísérleteivel.

Bármilyen jelentősek is Freund akadémikus eredményei ebben az időszakban, munkájára igazi lehetőséget csak a felszabadulás után kapott. 1946-ban magántanári képesítést szerzett, 1950-ben rendkívüli tanári címet kapott a Budapesti Műszaki Egyetemen. A Magyar Tudományos Akadémia 1948-ban levelező tagjává, 1954-ben rendes tagjává választotta.

1948-ban *Freund* akadémikus kezdeményezésére ipari kormányzatunk megalapította a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetet. *Freund Mihály* vezetésével ez az intézet nemzetközi tekintélyre tett szert. Külön beszámolót igényelne az intézet eredményeinek felsorolása, de mindenesetre megállapítható, hogy a magyar kőolaj- és földgáz-tudomány nemzetközi szintre emelése, a vonatkozó iparág fejlesztése és a petrolkémiai ipar megteremtésére irányuló előkészületek ez intézet eredményei nélkül nem lennének elképzelhetők.

Freund Mihálynak több mint 250 eredeti szakmunkája jelent meg. A vezetése alatt álló intézet szerkesztésében több mint 300 összefoglaló kiadvánnyal rendelkezik.

De talán még ennél is jelentősebb, hogy az intézetben *Freund* akadémikus mellett kialakult a szénhidrogén-kutatásnak magas színvonalú iskolája. Az iskola színvonalának jellemzésére megemlítem, hogy ketten nyertek el tudományos doktori és tizenketten kandidátusi minősítést e kutatói kollektivából.

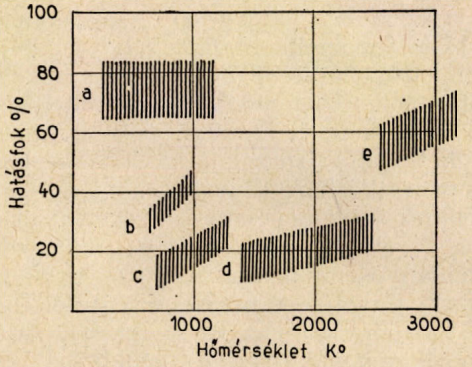
Freund akadémikus munkásságát államunk nagyrabecsüli és elismeri. Számos kitüntetésben részesült; Kossuth-díjjal is kitüntették.

Az egész vegyészmérnöki társadalom szeretetét, tiszteletét tolmácsoljuk *dr. Freund Mihály* 75 éves születésnapja alkalmából és kívánjuk, hogy magas színvonalú, értékes munkájával minél tovább támogassa a magyar tudomány és a vegyipar fejlődését.

Tüzelőanyag-elemek II[1].

CSORBA LŐRINC*—KERTI JÓZSEF**

Láttuk, hogy a galvanikus tüzelőanyag elemek nem hőből, hanem közvetlenül a kémiai energiából termelik a villamos energiát. Mivel a közbeiktatott hőerőgép kimarad, a galvanikus tüzelőanyag-elemeknél nincs a hatásfok növelésének olyan elvi akadálya, mint a kalorikus gépeknél. Az a tény, hogy a hatásfok-probléma a galvanikus tüzelőanyag-elemeknél is felmerül (a hatásfok csak kivételes esetekben haladja meg a 90%-ot), különféle konstrukciós okokkal, az elektródfolyamatok irreverzibilitásával, valamint az elem belső ellenállásával magyarázható. Az ezekből származó hatásfokcsökkenés azonban elvben tetszőleges mértékben csökkenthető, elsősorban a kisütőáram csökkentése útján. A kisütőáram (= terhelés) csökkentése azonban a galvánelem súlyegységre vonatkoztatott fajlagos teljesítményének a csökkentésével jár, holott általában a teljesítmények (az ésszerűség határain belül való) növelése kívánatos. Elegendő ezzel kapcsolatban arra utalnunk, hogy (mint minden áramforrásnál) a teljesítmény a terhelés függvényében akkor maximális, ha a fogyasztó ellenállása megegyezik az áramforrás belső ellenállásával. Ebben az esetben viszont a hatásfok legfeljebb csak 50% lehet. Még inkább bonyolítja a helyzetet, hogy a galvánelemeknél a belső ellenállás is függ a terheléstől, továbbá a terhelés növelése esetén polarizációs jelenségek is fellépnek, s ennek folytán a legritkább esetben van arra lehetőség, hogy a fogyasztó ellenállását a galvánelem belső ellenállásának nagyságrendjéig csökkentsük. Az elem belső ellenállása az idő függvényében is változik, az aktív hatóanyagok fokozatos elreagálódása miatt általában növekszik. Mindezen szempontokból a galvanikus tüzelőanyag-elemek sajátságai megegyezenek a hagyományos galvánelemek sajátságaival. Ezzel szemben más szempontokból a hatásfok kérdése a galvanikus tüzelőanyag-elemeknél még bonyolultabb, mint a szokványos galvánelemeknél. A galvanikus tüzelőanyag-elemeknél (különösen a magas hőmérsékleten dolgozó típusoknál) a kémiai reakcióból származó (vagyis a közvetlen, tehát áramtermelés nélküli elégésből eredő) tüzelőanyag-veszteség veszélye sokkal nagyobb, mint a hagyományos galvánelemeknél, ennek folytán a kisütőáram csökkentése ezen veszteségek fokozódása miatt hátrányos. Az elem optimális munkahőmérsékletének fenntartása mindenképpen energiát igényel, s ezen energia nagysága az elem hőszigetelési viszonyaitól is függ. A stacionér termikus egyensúly egy viszonylag szűk terhelés-intervallumban tartható fenn, ennek folytán a fajlagos teljesítmény, ill. kisütőáram megválasztásánál ezt a szempontot is figyelembe kell venni. Mindezen szempont alapján belátható, hogy a galvanikus tüzelőanyag-elemeknél nem elvi okok, pl. a második főtétel, hanem különféle gyakorlati szempontok szabnak határt a hatásfok növelésének. Ennek ellenére a galvanikus tüzelőanyag-elemek hatásfoka lényegesen felülmúlja a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek és a hőerőművek hatásfokát. Ezen viszonyokat szemlélteti a 3. ábra.



3. ábra. Tüzelőanyag-elemek üzemi hőmérséklete és hatásfoka

a galvánikus tüzelőanyag-elemek, *b* gőzerőmű, *c* termoelektromos generátor, *d* termiónikus konverter, *e* magnetohidrodinamikus generátor [17[

Az ábra különféle energiaátalakító berendezések üzemi hőmérsékletét és hatásfokát tünteti fel. Látható, hogy a legjobb hatásfok a galvanikus tüzelőanyag-elemekkel érhető el. Megfigyelhető, hogy a többi energiaátalakító berendezés közül a magnetohidrodinamikus generátor közelíti meg legjobban a galvanikus tüzelőanyag-elemeket a hatásfok szempontjából. Ez azzal magyarázható, hogy a magnetohidrodinamikus generátorban jóval magasabb az üzemi hőmérséklet, mint a többi szerkezetekben. Az is szembetűnő, hogy mind a hőerőmű, mind a nem galvanikus tüzelőanyag-elemek esetében a hatásfok növekszik az üzemi hőmérséklet növelésével, összhangban a második főtétellel. Ezzel szemben a galvanikus tüzelőanyag-elemek hatásfokát a hőméréklet közvetlenül nem befolyásolja, mivel az energiatermelés nem a hőmérsékletkülönbség kihasználásán alapul.

A galvanikus tüzelőanyag-elemek áramtermelési mechanizmusa

Bármilyen kivitelű és szerkezetű galvanikus tüzelőanyag-elemet készítünk is, az energiaátalakítás ugyanazon elven alapul, mint a hagyományos galvánelemeknél. Ezért a működési mechanizmus megértése céljából elegendő meggon-

[1] A közlemény I. részét l. a MKL *19*. 189 (1964.)

* Akkumulátor és Szárazelemgyár.
** ELTE Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék.

dolnunk, hogy milyen módon állítható elő általában közvetlenül villamos energia a kémiai energiából.

A kémiai folyamatok nagy része (főleg azok a folyamatok, melyekben ionvegyületek vesznek részt) villamos töltések kicserélődésével van egybekötve. A reakcióban részt vevő villamos töltések azonban közvetlenül nem észlelhetők, mivel a pozitív és a negatív töltések egymás hatását kifelé közömbösítik. Ez a helyzet másképpen úgy is felfogható, hogy a töltések kicserélődése rendezetlen lokáláramok révén történik, s emiatt az áram, vagyis a töltések elmozdulása közvetlenül nem érzékelhető. A galvánelem felfogható olyan berendezésnek is, mely a rendezetlen lokáláramokat rendezve, a villamos tölétések kicserélődését érzékelhető, mérhető, hasznosítható áram formájában teszi lehetővé.

Ahhoz, hogy egy kémiai változás galvánelemben áramtermelés közben menjen végbe, szükséges, hogy a folyamatot anódos és katódos (oxidációs és redukciós) összetevőire bontsuk. Ezen összetevő részfolyamatokban a villamos töltések közvetlenül észlelhető módon részt vesznek. E viszonyok jól szemlélhetők, ha bármely ismert galvánelem, vagy akkumulátor áramtermelő folyamatának mechanizmusát megfigyeljük. Az anódfolyamatban (oxidációs összetevő) negatív, a katódfolyamatban (katódikus összetevő) pedig pozitív töltések halmazódnak fel, a két elektród között pedig az áramtermelő folyamat maximális hasznos munkája (a szabadentalpia változása) által definiált potenciálkülönbség (= elektromotoros erő) jön létre. A galvánelemben a részfolyamatok időbelileg szimultán, és azonos sebességgel mennek végbe. Ez más szóval azt jelenti, hogy a katódon és az anódon képződött, vagy reagált reakciótermékek minden időpillanatban egyenértékűek egymással, pontosan eleget téve a Faraday-törvénynek.

A viszonyok szemléltetése végett emlékeztetünk néhány közismert példára. Az egyik legegyszerűbb és legrégibb galvánelem a Daniell-elem, ennek áramtermelő folyamata a réz cementációja a rézszulfátoldatba mártott cinklemezre. A cementáció abban áll, hogy a cinklemez felület cinkatomjai (elektronleadás folytán) pozitív töltésre tesznek szert, vagyis pozitív töltésű cinkionok formájában oldatba mennek, miközben az elektronok az oldat rézionjainak semlegesítésére fordítódnak. A töltéskicserélődés abban áll, hogy a cinkatomokról lehasadó elektronokat a rézionok felveszik. Ez az elektronátmenet azonban rendezetlen lokáláramok formájában történik, ezért nem észlelhető közvetlenül, mérhető áram formájában. A cementációs folyamatban termelődő, és mérhető reakcióhő felfogható úgy is, hogy ez a hőmennyiség a rendezetlen lokáláramok által termelt Joule-hő. Az oldódó cink mennyisége pontosan egyenértékű a kivált fém réz mennyiségével, összhangban azzal, hogy villamos töltések nem halmozódnak fel. A cementációs folyamatban rendezetlenül cikázó áramok rendezése azáltal válik lehetővé, hogy a Daniell-elemben a cink oldódása és a rézionok töltésvesztése térbelileg elkülönítve történik, a két folyamat szimultán végbemenetelét pedig az biztosítja, hogy a külső áramkörben (a fogyasztón át) az elektronok a fém cinktől a fém réz felé áramlanak. Az elktródok közötti potenciálkülönbség, valamint a forgalombakerült villamos töltések szorzata adja meg azt a villamos munkát, melyet a galvánelem szolgáltatni képes. Ez a villamos munka azonban már nemcsak Joule-hő formájában hasznosítható, mint a cementáció esetében, hanem tetszőleges más módon is.

Bármilyen galvánelemet vizsgálunk is meg az áramtermelés mechanizmusa szempontjából, azt tapasztaljuk, hogy minden esetben az áramtermelő folyamat oxidációs és redukciós összetevőkre való felbontásáról van szó. A réz cinken való cementációja esetében az oxidációs összetevő (anódfolyamat) a cink oldódása, a redukciós összetevő (katódfolyamat) a rézionok töltésvesztése. A sósavszintézisnél a klórdurranógázelemben az oxidációs összetevő az elemi hidrogén oxidációja hidrogénionokká, a redukciós összetevő pedig a klór redukciója kloridionokká. A barnaköves szárazelemben az áramtermelő folyamat a mangán-dioxid cinkkel való redukciója háromértékű mangán-oxiddá. A galvánelemben a katódos részfolyamat a négyértékű mangán-oxidnak háromértékűvé való redukciója, az anódos részfolyamat pedig a cinknek cinkionná való oxidációja.

Ahhoz, hogy valamely kémiai folyamat (pl. valamely tüzelőanyag elégésének) maximális hasznos munkáját villamos munka formájában hasznosíthassuk, az elmondottak miatt feltétlenül szükséges, hogy az illető folyamatot oxidációs és redukciós összetevőire bonthassuk. Ez a követelmény azonban az ismeretes kémiai reakciók túlnyomó többségénél nem teljesül sem kielégítő módon, sem kielégítő mértékben az anyagi minőségből, irreverzibilitásokból, és reakciógátlásokból származó okok folytán. Különösen nehéz a helyzet az olyan reakcióknál, melyekben nem ionvegyületek vesznek részt. Ilyen reakció a szén elégetése is. Ahhoz, hogy a szén oxidációját közvetlenül áramtermelésre használjuk fel, arra volna szükség, hogy oxigénkatódú és szénanódú galvánelemet valósítsunk meg.

Habár az oxigénkatód megvalósításánál nehézséget jelent, hogy az oxigénkatód igen erősen hajlamos a polarizációra, sőt a polarizáció erősen növekszik az áramsűrűséggel, az utóbbi évtizedekben mégis sikerült a gyakorlati élet számára kielégítő megoldásokat találni az oxigénkatód megvalósítására mind alacsony, mind magas hőmérsékleten, mind szalmiáksós, mind lúgos elektrolitot tartalmazó elemekben [15]. Sokkal nagyobb, és eddig még meg nem oldott problémát jelent ezzel szemben a szénanód. A szenet elemi ionok formájában nem sikerült oldatba vinni, emiatt különféle kerülő utakat kíséreltek meg a probléma megoldására. E próbálkozások azon alapultak, hogy az anódosan oxidálható redukáló anyagot az elemen kívül szenes redukcióval állították elő, illetve regenerálták, hogy ily módon a „szénanód" közvetett folyamatban dolgozzék [16]. Más kutatók a szén helyett gázalakú redukáló anyagot

kívántak anódos depolarizátorként alkalmazni (szén-monoxid, hidrogén), és a polarizáció csökkentését (= a depolarizációs folyamatok sebességének növelését) a hőmérséklet növelésével kívánták megoldani [17]. Sokáig ezek a próbálkozások sem jártak kielégítő eredménnyel, az utóbbi években azonban ezen a téren rohamos fejlődés indult meg, olyannyira, hogy a galvanikus tüzelőanyag-elemek gyakorlati alkalmazására ma már reális lehetőség van.

A galvanikus tüzelőanyag-elemeket a következő elvek szerint csoportosíthatjuk :

a) halmazállapot szerint : szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson az elem működését biztosító tüzelőanyag halmazállapota szerint.

b) A tüzelőanyag előkészítése szerint közvetlen és közvetett tüzelőanyag-elemekre, attól függően, hogy a tüzelőanyag az anódtérbe-vezetés előtt esetleg kémiai változáson megy át.

c) Üzemi körülmények : az elem belsejében uralkodó nyomás és hőmérséklet figyelembevételével.

Tüzelőanyag-elemek halmazállapot szerinti csoportosítása

Szilárd fűtőanyagú elemek

A hordozható — de még a helyhez kötött — galvanikus tüzelőanyag-elemeknél is a fűtőanyag tárolása az atmoszférikus nyomáson és közönséges hőmérsékleten szilárd halmazállapot esetén a legegyszerűbb. Ha ebben a csoportban figyelembe vesszük az egyik legkönnyebben hozzáférhető, olcsó energiahordozót a szenet, megérthetjük azokat a törekvéseket, melyek szénanódú galvánelemek gyakorlati megvalósítására irányultak.

A több évtizedes eredmény nélküli kutatás módszereit figyelembe véve *Bischoff K.*, *Justi E.* és *Spengler H.* a 4. ábrán látható cellatípust építették fel és keresték a sikertelenség okát.

A 4. ábrán a *1* széntöltésű anódtérbe *2* szénpálca helyezkedik el az elem negatív elektródjaként. Az anódtér határán *3* nátrium-karbonátréteg helyezkedik el, mint szilárd „elektrolit" és a katódteret *4* rézoxiddal töltötték meg.

Az elem pozitív pólusa és tartó edénye az *5* vaslemez. Az üzemi hőmérséklet 750 C°, tehát a nátrium-karbonát olvadáspontja alatt van. Az áramtermelés során a katódtérbe nyomuló oxigén a réz-oxid katalizátor segítségével lép reakcióba. Elméletük szerint a nátrium-karbonát termikus disszociációjából származó Na^+ ionok a katód-elektrolit határfelületén O^{2-} ionokkal semleges Na_2O-t eredményeznek. Az oxigén ionokat a réz/réz-oxid rendszer adszorpció útján szolgáltatja. Ugyanekkor az anód-elektrolit felületen a nátrium-karbonát disszociációjából származó CO_3^{2-} ionok és a szénből feltételezésük szerint termikus disszociációval előállított C^{4+}-ionokkal egyesül és CO_2 keletkezik.

$$2\ CO_3^{2-} + C^{4+} \rightarrow 3\ CO_2 \qquad (2)$$

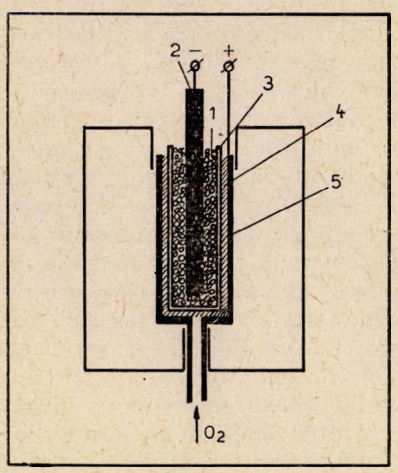
A keletkező CO_2 egy része az Na_2O-hoz kötődik, másik része gázalakban távozik a rendszerből. A szén termikus disszociációjából származó elektronok az anódból kilépve a külső fogyasztón keresztül a katódtérbe érkezve az oxigén ionokon át fejezik be körfolyamatukat.

Ez a típus mint a szerző közleményéből is kitűnik csak igen kis áramerősséggel terhelhető — legfeljebb 1 mA/cm² — mert nagyobb terhelésre a szén a nátrium-karbonát zónába vándorol és fokozatosan megszűnik az anód—katód tér elválasztása. Azt is megállapították, hogy már az említett kis áramsűrűség esetében is kisebb a szén-dioxid diffúziós sebessége a nátrium-karbonátban, mint amilyen sebesség a keletkező nátriumoxid visszaalakulásához szükséges lenne.

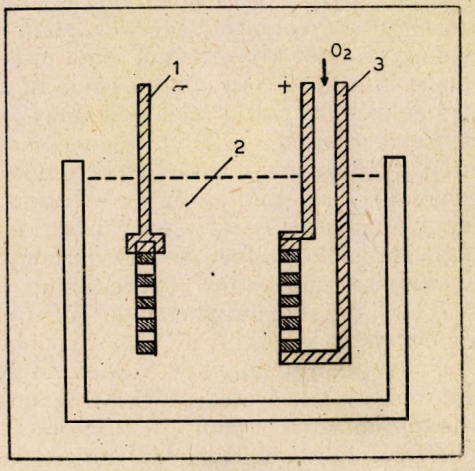
E két probléma megoldása sem kecsegtetne komoly gyakorlati felhasználási lehetőséggel szén esetében a közvetlen működésű tüzelőanyag-elemeknél, mert a folytonos működés fenntartására minimális hamutartalmú szén kellene. Ez a feltétel viszont a gyakorlatban előforduló bányatermékek gazdaságos felhasználását kizárná.

Folyékony tüzelőanyaggal üzemelő tüzelőanyag-elemek

Folyékony tüzelőanyaggal működő galvanikus tüzelőanyag-elemre olyan példát mutathatunk be, mely gyakorlati megvalósításra került. Az 5.



4. ábra. Szén tüzelőanyagú galvánelem [18]



5. ábra. Etilénglikollal működtetett tüzelőanyag-elem.[19]

ábrán *Justi E.* és *Winsel A.* etilénglikolos elemének vázlatát szemléltetjük [18].

Az *1* negatív sarok a kálium-hidroxid elektrolitban oldott *2* alkohol dehidratálását katalitikus úton lehetővé teszi; az oxigén vagy levegő a porózusan kiképzett *3* katódon át jut a rendszerbe. Ugyis felfoghatjuk a folyamatot, hogy oxigén-hidrogén elektród jön létre, az áramtermelő folyamatban a dehidrogénezésből eredő hidrogén vesz részt.

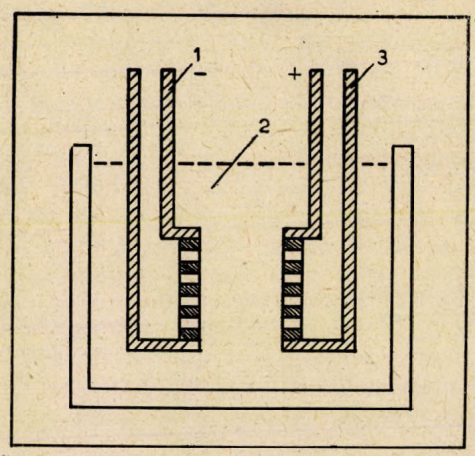
A kb. 80 C°-on dolgozó elemek átlagosan 3 mA/cm² áramsűrűséggel terhelhetők, néhány percre a fajlagos terhelést 25—30 mA/cm²-re növelhetjük az elemek károsodása nélkül. A katalítikus dehidrogénezés az elem nyugalmi állapotában is végbemegy, ami végső fokon oda vezet, hogy áramszolgáltatás nélkül is felhasználódik a tüzelőanyag. *Justi* és *Winsel* szellemes megoldást választottak az ún. *ventilelektródot*. E ventilelektród akkor működik, ha a fejlődő hidrogéngáz nem használódik fel áramszolgáltatásra, ott felhalmozódik és a katalizátorból kialakított porózus elektródból az elektrolitban oldott tüzelőanyagot kiszorítja és ezáltal lehetetlenné teszi a további dehidrogénezési folyamatot.

Az etilénglikolból hidrogén- és karbonátion is keletkezik, ez utóbbi a kálium-hidroxiddal karbonátot képez. Tehát új elektrolitet nemcsak a tüzelőanyag elhasználódása miatt, de a fokozatosan elkarbonátosodó kálilúg miatt is szükséges az elembe tölteni. Ezek szerint a cella csak szakaszosan működik, az elektrolit-csere idején szünetel az áramszolgáltatás. E cellatípusból már sorozatban is előállítottak 200 Aó-ás egységeket, ezek jól beváltak elektromos működés szempontjából. Gazdasági okok miatt csak speciális helyen, katonai célra használják fel zajtalan áramforrásként. A tüzelőanyag árán felül ugyanis a kálilúg elektrolit költségeit is figyelembe kell venni, de legalább az elektrolit regenerálási költségei jelentkeznek. Ez már olyan magas költség, hogy azoknak az elgondolásoknak gyakorlati bevezetését is lehetetlenné teszi a mindennapi élet számára, melyek az etilénglikol helyett olcsóbb, folyékony ásványolaj termékeket használnak fel, az elektrolitban valamilyen segédanyaggal emulgálva.

Gázhalmazállapotú fűtőanyagok felhasználása

A gáznemű tüzelőanyagok felhasználása gazdasági szempontból lényegesen jobb eredményeket igér. Ebbe a csoportba tartozó elemek közül a durranógáz cellát mutatjuk be a 6. ábrán [19].

Az *1* porózus anódon vezetjük az elembe a hidrogént és hasonló felépítésű *3* pozitív póluson keresztül az oxigént vezetjük be. Az elektrolit a *2* kálium-hidroxid oldat. Az elektródon adszorbeált gázok H^+, ill. OH^- formájában lépnek reakcióba és az áramszolgáltató vegyfolyamat végterméke H_2O. 1959-ben a brüsszeli világkiállításon bemutatott *Kordesch*-féle H_2/O_2 telepeket UCC Co. (Union Carbide Consumer Products Co) szériában gyártja [20]. 0,8 V cellafeszültséggel a katódoldalon tiszta oxigén felhasználva a fajlagos terhelés 50, levegővel 39 mA/cm². Ezeket az adatokat szobahőmérsékleten mérték. Ha az üzemi hőmérsékletet 60 C°-ra emelik, a reakciósebesség növekedése következtében 200 mA/cm² is elérhető.



6. ábra. Hidrogén-oxigén tüzelőanyag-elem [19]

Ennél az elemtípusnál a végtermékként keletkező víz az elektrolitot hígítja, de elpárologtatva az eredeti elektrolit-koncentráció visszaállítható, így a cellaszerkezet megújításáról nem kell gondoskodni.

A durranógáz elemek gazdaságos alkalmazására e típus különböző fajtáinak tárgyalásánál a későbbiek során kitérünk.

Csoportosítás a tüzelőanyag előkészítése szerint

Közvetlen tüzelőanyagú elemek

Erre a csoportra legjellemzőbb a *Bischoff-Justi—Spengler*-féle szénnel működtetett tüzelőanyag-elem, melyet a 4. ábrán mutattunk be. (Néhány egyéb idevonatkozó megoldásról a továbbiakban még szó lesz.)

Közvetett tüzelőanyagú elemek

Erre az elemcsoportra a CO/O_2 és a vízgáz elemet ismertetjük. A *Gorin* által javasolt elemtípus elektrokémiailag „égeti" el a szén-monoxidot, szén-dioxiddá. A kb. 700 C° hőmérsékleten dolgozó elembe az anódfolyamat ellátására CO-t, a katódfolyamatokhoz levegőt vezetnek be porózus elektródokon. A két elektród közötti ionos összeköttetést közvetlenül az olvadáspontja alatt tartott karbonát „elektrolit" biztosítja. A szén-monoxidot a tüzelőanyag-elemhez csatlakozó generátor szolgáltatja oly módon, hogy a Gorin-cellában keletkező CO_2 egy részét a generátorba vezetik vissza. A generátorban 8—900 C°-os szénrétegen áramlik át a visszavezetett gáz, a szén és szén-dioxid reakciója eredményeképpen előálló szén-monoxid a cella fűtőanyagául szolgál. Ha a generátort és Gorin-cellát együtt vizsgáljuk, a generátor-részbe szenet, a tüzelőanyag-részbe levegőt vezetünk az áramszolgáltató egység táplálására. Amint leírtuk, a katódfolyamat ellátására levegőt vezetnek az elembe, melyből az elem csak az oxigént hasznosítja. A levegő felhasználása rendkívül olcsó üzemvitelt jelent anélkül, hogy a cella feszültségét ez a körülmény számottevően befolyásolná. Az

elem feszültsége tiszta oxigén táplálásával 1,04 V, levegő alkalmazásával csak 0,04 V-t csökkent, tehát 1,00 V feszültségű. A Gorin-cellával végzett kísérletek azt mutatták, hogy a reakcióba lépő gázokba vízgőzt keverve az elektródok polarizációja csökken, tehát az elem fajlagos terhelhetősége nő. Ez a javulás a generátorban a vízgőzből keletkező hidrogénre vezethető vissza, mely sokkal reakcióképesebb a tüzelőanyag-cellában, mint a tiszta generátorgáz. Ez a megoldás már közel áll a vízgázzal működő tüzelőanyag-elemhez.

A vízgáz tüzelőanyag-elem is közvetett alkalmazású, mert szénből és vízgőzből az alábbiak szerint állítjuk elő az anódfolyamat táplálására szolgáló gázelegyet.

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \quad \ldots \quad (3)$$

Az elem elektromos tulajdonságait elsősorban a betáplált gáz hidrogéntartalma szabja meg, ezért a vízgáz elem tulajdonságaira vonatkozó jellemzőket is e közlemény magas hőmérsékletű cellákkal foglalkozó részében tárgyaljuk meg.

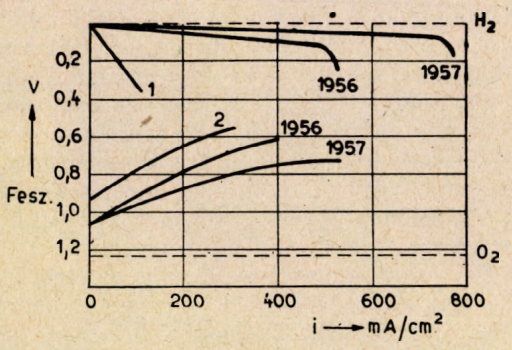
Az elemek üzemi körülményei szerinti csoportosítás

Szobahőmérsékleten működő elemek

Szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson dolgozó elemek közül kettőt már ismertettünk. Ezek az 5. ábrán látható etilénglikollal működő cella és a 6. ábrán bemutatott H_2/O_2 elem. Ez utóbbi — a Kordesch-féle elem — mindkét elektródjában porózus szenet tartalmaz, míg ebben a részben ismertetésre kerülő H_2/O_2 cellában *Justi E.* és munkatársai nikkel-, ill. ezüstvázra készítették el a porózus gázbevezetőt [18]. E szerkezeti változással járó előnyöket a 7. ábra magyarázza.

Az ábrán *Justi* nyomán mutattuk be a különféle elektródok terhelés-feszültség viszonyát. A szaggatottan kihúzott vonalak az oxigén, ill. hidrogén elektród reverzibilis működésére vonatkozó potenciált jelentik. Az *1* és *2* jelű görbék a Kordesch-féle szénelektródok terhelhetőségét mutatják be 1956-ban elért fejlesztési eredmények alapján, a többi görbe az ún. DSK (Doppelskelett—Katalysator) elektródok fejlődését szemlélteti.

A 7. ábrát úgy szerkesztették, hogy arról tetszés szerinti elektródpárból létrehozott elem



7. ábra. Hidrogén-oxigén elemek fajlagos terhelhetősége és feszültsége közötti összefüggés. [19]

kapocsfeszültségét meg lehet állapítani, ha a fajlagos terhelésnek megfelelő ordináta differenciát leolvassuk. Sőt a kapocsfeszültség és a reverzibilis potenciál értékének hányadosa a hatásfokot is megadja, melynek elméleti bizonyításától e közlemény terjedelme miatt el kell tekintenünk.

Az UCC Co. által gyártott Kordesch-féle szénelektródok terhelhetőségére e közlemény elején közölt értékek 1959-es adatokból származnak, csak lényegtelenül magasabbak, mint a 7. ábrán bemutatottak. Szobahőmérsékleten és közel légköri nyomáson e két elektród fajta közötti (DSK és szénelektród) fajlagos terhelhetőség különbség okát H_2/O_2 rendszerben a következőkben lehet megadni:

a) a szénelektród polarizációja nagyobb.

b) a szénelektród fajlagos terhelhetőségének a szén elektromos vezető képessége is határt szab.

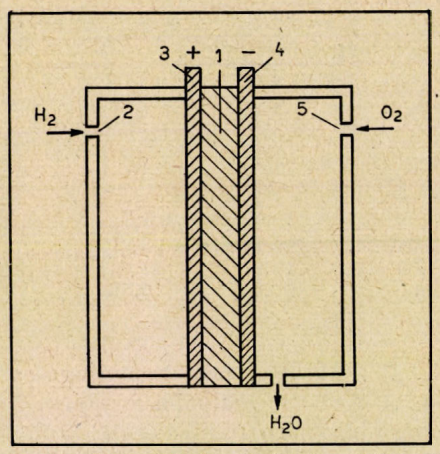
Biztosítani kell az elektródokon olyan pórusátmérőt, mely csak olyan mértékben teszi lehetővé az elektrolit felitatását, hogy azért a hidrogén és oxigén is a pórusokba hatolhat, de nem tud áttörni az elektrolitba. Az elektródoknál ezenkívül a katalizátor látszólagos felületére számítva 2—500 mA/cm² fajlagos terhelésnek megfelelő depolarizációs teljesítményt kell biztosítania.

E követelményekre *Justi E.* és munkatársai olyan fémelektródokat fejlesztettek ki, melyeket a szakirodalomban DSK elektródként mutattak be. Ezek az elektródok homoporózusak, tehát homogén pórusátmérőjűek és speciális előállításuk folytán alkalmasak arra, hogy a nagy fajlagos terheléssel járó depolarizációs munkát közvetítsék és jó elektromos vezetők legyenek. A negatív elektród alapanyaga nikkelpor, a pozitívé ezüstötvözet.

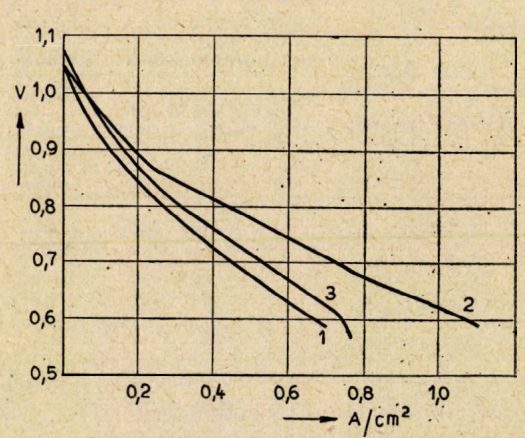
A 7. ábrából láthatjuk, hogy a fajlagos terhelés tetemes növekedésével olyan galvánelem bitokába jutottak, melynek súly- és térfogategységre vonatkoztatott elektromos teljesítménye — még a hozzátartozó szerelvények beszámításával is — felülmúlja az eddig ismert elem, ill. akkumulátorrendszereket. Tekintettel arra, hogy a cella belső felújításáról nem kell gondoskodni, csak az üzemanyag-tartályt kell kicserélni, gyakorlatilag folytonos üzemet biztosít. Olyan területeken, mint a repülés- és rakétatechnika már napjainkban is aktuális a felhasználása. E cellatípus széles körű bevezetésére (elektromobilok, vasúti vontatás, stb.) jelenleg a hidrogén magas ára miatt nem számíthatunk.

Az alábbiakban ismertetésre kerülő tüzelőanyag-elemek esetében — melyeknél olcsóbb üzemanyagot használnak fel — a kutatási, fejlesztési munkák eredményeképpen minden reményünk megvan arra, hogy az elkövetkező években a városon belüli szállítás járműveinél, melyeknél a zaj-, szag- és korommentes üzemeltetés fontos szerepet játszik, elektromobilok alkatrészeiként el fog terjedni.

Hasonlóképpen az alacsony hőmérsékletű és nyomású cellák közé tartozik *Grubb, Liebhafszky* és *Niedrach* által a General Electric Co. kutató laboratóriumában kidolgozott H_2/O_2 elem, mely



8. ábra. Ioncserélő membránnal készített hidrogén-oxigén elem [21]



9. ábra. Justi- és Bacon-féle hidrogén-oxigén elemek fajlagos terhelhetősége és feszültsége [18]

folyékony elektrolit helyett ioncserélő membránt tartalmaz [21].

A 8. ábrán *1* az ioncserélőt jelzi, mely az elektrolit helyét foglalja el. A hidrogént a *2* nyíláson át vezetjük be, a membránt egyik oldalról, a *3* katód határolja, a másik oldalról a *4* anód.

Az oxigén bevezető nyílása *5* is felül van kiképezve. Az egyszerű felépítés és az aránylag egyszerű gyártás azonban a fajlagos terhelés csökkenésével jár együtt. Tartósan 5 mA/cm² terhelést lehet elérni az ioncserés cellával, igen rövid időszakra legfeljebb 30 mA/cm²-re növekedhet. Ez természetesen maga után vonja a súly- és térfogat-egységre jutó teljesítmény csökkenését is.

Az Allis-Chalmers Co. 1959-ben egy olyan elektromos traktorról adott tájékoztatást, melyben mintegy 1000 db ioncserélő membránnal készített tüzelőanyag-elem foglal helyet. Az anódfolyamat fenntartására azonban hidrogén helyett hidrogén és propán keveréket használnak [19]. A cellák elektromos kapcsolását a sebesség és vonóerő variálása érdekében úgy oldották meg, hogy ez egyes csoportok sorba és párhuzamosan köthetők legyenek. A telep 15 kW teljesítményével villamos motort hajt. Pólusváltóval járatják a traktort előre és hátra. A gyártó cég szerint az elektromos traktor előállítási költsége kb. megegyezik a robbanómotoros beépítésűvel.

Közepes hőmérsékletű tüzelőanyag-elemek

A Bacon-rendszerű durranógáz cellák közepes hőmérsékletű tartományban és nagy nyomáson dolgoznak [18]. A kb. 2—250 C° hőmérsékletű kálilúg felett 20—30 atm. a nyomás. A nikkel katalizátor elektród a DSK elektródhoz hasonlóan beállított átmérőjű pórusokkal rendelkezik, azonban a katalizátornak a gázoldalon más az átmérője, mint a folyadék oldalon. A DSK elektródokkal elért nagy fajlagos terhelést és hatásfokot a Bacon-rendszerűek csak magasabb hőmérsékleten és nagyobb nyomáson tudják biztosítani. Ezek a körülmények igen erős cellakonstrukciót igényelnek, a telep térfogata és súlya nagymértékben növekszik. A vízgőz eltávolító berendezés, a nyomás szabályozás eszközei is súly- és térfogatigényesek. Ezért célszerűtlen kisméretű Bacon-telepek felépítése. Nagy teljesítményű telepek esetében azonban vasúti üzemnél ezek a szempontok nem játszanak olyan fontos szerepet. Angliában vasúti vontatáshoz elektromotorral kombinálva felépítettek egy 5 kW-os telepet, azonban e próbálkozás eredményeit nem ismerjük.

Justi szerint a DSK elektródok kifejlesztése ma már nem indokolja az ilyen — közepes hőmérsékletű és nagynyomású — telepek gyártását, mert fajlagos terhelés szempontjából nincs számottevő különbség a DSK- és a Bacon-rendszerű elektródok között [18].

Az összehasonlítást a 9. ábrán közöljük. A Bacon-cella terhelhetőségét 200 C°-on az *1*, 250 C°-nál *2* jelű görbe mutatja. A kisnyomású cellában DSK elektródal, 80 C° hőmérsékleten *3* görbe ábrázolja a terhelhetőséget.

Magas hőmérsékletű tüzelőanyag-elemek

A magas hőmérsékleten és kis nyomáson dolgozó tüzelőanyag-elemek közül már ismertettük a CO/O_2 (Gorin) cellát.

Mielőtt e csoport részletezésére rátérnénk két fontos szempontot kell kiemelni.

1. Az anódfolyamat fenntartását biztosító anyagok (vízgáz, metán, propán stb.) olcsók, könnyen hozzáférhetők.

2. Szakmai közlemények szerint ugyan a hidrogénnel és propánnal működő ioncserélő membrános elem versenyképes üzemeltetését megoldották, azonban az Egyesült Államokban is erőteljes kutatás folyik a magas hőmérsékletű tüzelőanyagelemek felhasználására gépjárműben.

Az 1. táblázatban *Schneider* nyomán összeállítottuk a szóba jöhető tüzelőanyagokat és vegyfolyamatokat, e reakció során bekövetkező mólszám változás viszonyát, a hozzájuk tartozó hőmérsékletet és potenciált, ill. hatásfokot [22].

A Gorin-cella tárgyalásánál utaltunk arra, hogy a vízgáz reakcióból származó $CO + H_2$ felhasználása olyan elektromos tulajdonságú cellát eredményez, melynek jellemzői igen közel állnak a tisztán hidrogénnel működtetett tüzelőanyag-elemhez. *Schneider* igen nagy jelentőséget tulajdonít az olyan átalakulásoknak, melyekből hidrogén

1. táblázat

Magashőmérsékletű tüzelőanyag-cellák reakciói, elektródpotenciáljaik

Reakció a negatív elektródon	Mólszám-változás, n_1/n_2	Hőmérséklet, K°					
		600		900		1200	
		E	η_{id}	E	η_{ic}	E	η_{ic}
$2C + O_2 \rightleftarrows 2CO$	0,5	0,84	1,50	0,98	1,75	1,12	2,00
$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$	1,5	1,20	0,81	1,06	0,72	0,92	0,63
$CH_4 + 2O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O$	1,0	1,04	1,00	1,04	1,00	1,04	1,00
$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$	1,5	1,11	0,88	1,03	0,80	0,95	0,73

keletkezik, mert a rakcióképesség növekedése a cella nagyobb fajlagos terhelhetőségét vonja maga után. A következő reakciókat emeli ki :

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (4)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4\,H_2 \quad (5)$$

$$C_3H_8 + 6H_2O \rightleftarrows 3CO_2 + 10\,H_2 \quad (6)$$

A felsorolt reakciók mindegyikében hidrogén keletkezik, tehát a gázkeverék helyes beállításával a hidrogén elektród működésének feltételeit biztosítják.

A 4. folyamat hőmérsékleti, egyensúlyi és potenciál-viszonyaira vonatkozó adatokat a 2. táblázatban közli. Figyelembe vette azt is, hogy e reakciónál szénkiválás is felléphet, ami az elektródok pórusainak eltömődését vonhatja maga után, vagyis az elem működésének megszakítását eredményezné.

2. táblázat

Egyensúlyi gázösszetétel és elektromos potenciál CO + H_2O kiindulási gázelegynél

Hőmérséklet, K°	Elektromos potenciál, volt	Komponensek nyomása, p_i, atm.				Kiindulási CO : H_2O
		CO	CO_2	H_2O	H_2	
700	1,027	0,007	0,204	0,584	0,204	0,312 0,788
966	1,058	0,473	0,230	0,067	0,230	0,703 0,297
1100	1,096	0,884	0,056	0,004	0,056	0,940 0,060

Termodinamikai számításokból, valamint a hidrogént származtató reakciókból fejlődő hő hasznosítására a következőkben lehet összefoglalni a magas hőmérsékletű elemek működési elveit :

A szén-monoxid és szénhidrogének elektrokémiai elégetését vízgőz hozzáadásával úgy kell szabályozni, hogy az elem anódja mint hidrogén elektród működjék. A fenti folyamatokban hő is felszabadul az elektromos energiatermelés mellett. E hőenergia hasznosítása akkor oldható meg, ha a cella belsejében szabadul fel. Ezért a tüzelőanyag elektródot a cella belsejében helyezik el.

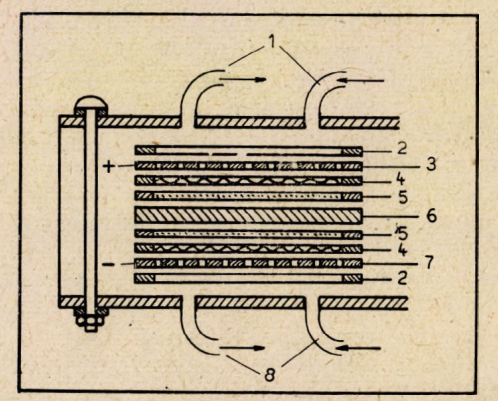
Az optimális üzemi hőmérséklet 1000 K°-nál van. A felhasznált gáz és vízgőz egyensúlyi reakciójának üzemi hőmérsékleten kell bekövetkeznie, tehát szükséges, hogy magában a cellában álljon be. A 4, 5, 6 reakciók exotermek, így a cella számára használható hőenergiát szolgáltatnak a termikus egyensúly fenntartásához.

Az adagolás nehézségeit katalizátorral, pl. porózus nikkellel ki lehet küszöbölni mert ez a cella gázterében az egyensúly gyors beállását biztosítja.

Szerkezeti felépítés szempontjából két magashőmérsékletű cellafajtát ismertetünk. A *Davtyan—Broers*-féle cellát a 10. ábrán láthatjuk [22].

A készülék tetején levő *1* vezetékeken a levegő áramlik be és ki. A *2* gáztér alatt helyezkedik el a *3* katód és a katalizátort *5* fémháló rögzíti. Az elektrolit *6* porózus magnézium-oxid vázon helyezkedik el. Az *7* anódhoz a gáznemű tüzelőanyag be- és kivezetését az alatta levő *8* csővezetékeken biztosítják.

Az elektrolit magatartása a szerkezeti kialakítás egyik legnagyobb problémáját okozta, mert a három fázis között folyó reakciót biztosító anyagoknak hőállóknak kell lenniük és e magas hőmérsékleten mint a fűtőgáz redukáló, mint a levegő oxidáló hatását káros mellékfolyamatok nélkül kell elviselniük. *Broers* kísérletei és mérései alapján magnézium-oxidba olvasztott nátrium-karbonátot használt fel. Ezek a kísérleti cellák elfogadható üzemidőt biztosítottak, 6 hónapnál hosszabb élettartamot is mértek. A cellák meghibásodását tömítési tökéletlenség és a magnézium-oxidváz szétesése okozta. Az előbbit hengeres cellákkal, az utóbbit a zsugorított magnézium-oxid-váz helyettesítésével, mégpedig *Broers* újabb vizsgálatai szerint kettős, perforált acélcsőbe zárt magnézium-oxid és karbonátolvadékkal stb. oldották meg és ezáltal az elektrolittér hosszabb élettartamát biztosították.



10. ábra. Davtyan—Broers-féle magas hőmérsékletű tüzelőanyag-elem [22]

A reakció részfolyamataira *Broers* és *Blenke* elméletét ismertetjük a 11. ábrán [22].

A két elmélet kétséget kizáró bizonyítása még nem sikerült azonban abból a tényből, hogy a katódtérbe levegővel együtt széndioxidot is bevezettek és a cella elektromos tulajdonságai megjavultak, arra lehet következtetni hogy csupán levegővel az elektrolit-levegő határfelületen karbonátion szegényedés áll be, ami feszültségrontó koncentrációs elemet hoz létre. Ez a tény *Blanke* elméletét támaszja alá. A cella működésére az eltávozó gázok összetételéből megbízható következtetést nem tudtak levonni, mert az alkalmazott gázfelesleg ezt nem tette lehetővé.

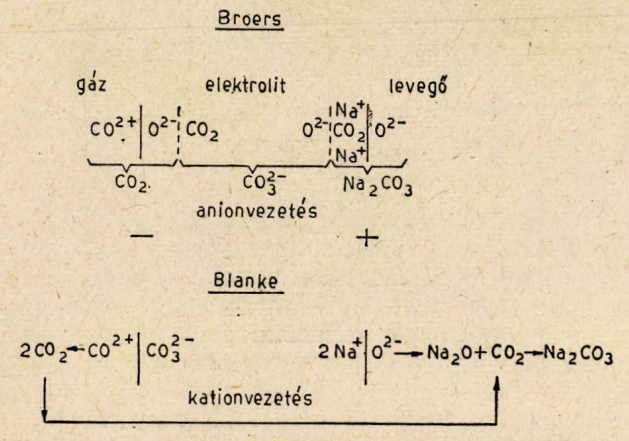
Annyit sikerült megállapítaniuk, hogy a hidrogén előállításához a szükségesnél több vízgőzt nem szabad használni, mert az elektrolit karbonátjából hidroxid képződik és ez a perforált acélcső korrózióját okozza, bár az elektrolit vezetőképessége javul. A cella belső ellenállására végzett számítások és mérések alapján az elektrolit ellenállása nagyságrendileg magasabb az elem alkatrészei között. A már elért 1 ohm/cm² belső ellenállás az elektrolit felületére kielégítőnek mondható, mert pl. 200 mA/cm² fajlagos terheléskor ez csak mintegy 0,2 V-os feszültségesést hoz létre.

Mint említettük a már több hónapos működés során a cellatömítések hibája okozta az egyik legnagyobb gondot. A 12. ábrán bemutatott hengeres cellaszerkezet nagyrészt kiküszöböli a tömítéseket.

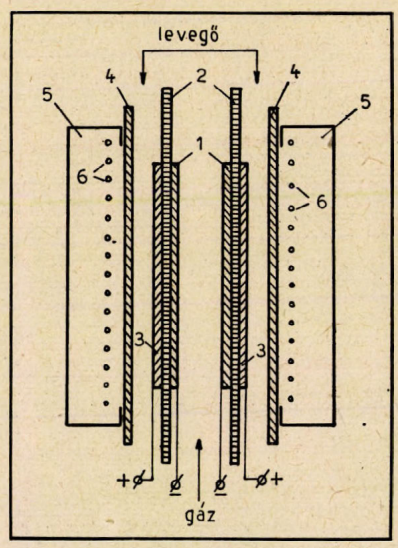
A hengeres cella tengelyébe vezetik be a gáznemű tüzelőanyagot, mely az *1* anódba ágyazott nikkelkatalizátoron jut az elektrolit zóna *2* határára. Ez zsugorított magnézium-oxid cső, melyet nátrium- és litium-karbonát olvadékkal impregnáltak. A levegő porózus katódon át jut a pozitív ezüstelektród és elektrolit határfelületére. A cellát *4* alumínium-oxid cső burkolja és a további hőszigetelő rétegbe *5* fűtőspirált építettek be.

Az eidhoveni műszaki főiskola Elektrokémiai Intézetében jelenleg a Broers-cella acélköpenyes változatát, valamint a 12. ábrán látható hengeres cellát és annak alábbi változatát vizsgálják:

A zsugorított magnézium-oxid csövet néhány mm átmérőjű lyukakkal ellátott alumínium-oxid



21. ábra. Broes Blanke elmélete a magas hőmérsékletű tüzelőanyag-elemben lejátszódó folyamatokra [22]



12. ábra. Hengeres felépítésű magas hőmérsékletű tüzelőanyag-elem [22]

csővel helyettesítik és ennek nyílásaiba helyezik a magnézium-oxid — alkáli-karbonát pasztát, melyet Broers ajánlott. A szerkezethez a Degussa-cég olyan alumínium-oxid csövet állított elő, mely ilyen magas hőmérsékleten is jól ellenáll alkálikarbonátok hatásának.

Az Egyesült Államokban a Broers-típ. cellák felépítésével Chambers H. H. és Tantram A. D. S. szénhidrogén fűtőanyag felhasználásával 50 mA/cm²-nél magasabb fajlagos terhelést értek el.

Összefoglaló adatok

A 3. táblázatban összefoglaltuk a legfontosabb tüzelőanyag-elemeket fűtőanyagaik, hatásfokuk és már jelenleg is gazdaságosan figyelembe vehető használati területeik szempontjából.

A 4. táblázatban a fontosabb galvánelemek és akkumulátorok terhelhetőségét közöljük, fajlagos elektromos munkájukra eső súly- és térfogat szükséglettel. Ugyanígy értékeltünk néhány tüzelőanyag-cella típust is.

A 4. táblázatban látható a rövid (legfeljebb néhány perces) az időszakos (kb. 1 órás) és a tartós (10—20 órás) terhelésekhez tartozó áramtermelés. A fajlagos térfogat és súly szempontjából azonban csak a tartós igénybevételre vonatkozó tárolóképességet vettük figyelembe, mert a jelenlegi elektrokémiai áramforrásokra ez kedvezőbb képet mutat. A savas akkumulátorok közül az ún. műanyagtáskás páncélakkumulátorral is — az egyik legújabb fejlesztési eredmény — összehasonlítunk. A 3. táblázatban szereplő felhasználási területek közül az elektrokémiai energiatárolásról, az elektrolízist igénylő iparokban való alkalmasságról és a villamos hálózatban jelentkező csúcsok idején történő igénybevételről közleményünkben még nem foglalkoztunk.

Justi E. által kidolgozott elektrokémiai energiatároló rendszer az elektrolizáló és a tüzelőanyag cella szerkezeti kombinációja [18]. A kooperációs hálózatból kicsiny igénybevételű időszakokban elektrolízis útján hidrogént és oxigént fejlesztünk,

3. *táblázat*

Néhány tüzelőanyag-elem jellemző adata

Cellatípus	Tüzelőanyag	Fajlagos terhelés, mA/cm²	Hatásfok, %	Figyelembe vehető alkalmazási terület
H_2/levegő ioncserélő membránnal alacsony hőmérsékletű	Hidrogén fémhidrid-ben kötve	30	70—80	Híradástechnika
H_2/O_2 ioncserélő membránnal, alacsony hőmérsékletű	Palackokban tárolt gáz	30	70—80	Elektromos gépkocsi
Szénhidr./O_2 ioncserélő membránnal, alacsony hőmérsékletű	Propán-H_2 palackban tárolt gáz	5	32	Elektromos traktor
Justi-féle H_2/O_2 DSK elektróddal, alacsony hőmérsékletű	Palackban tárolt hidrogén és oxigén	200	70—80	Elektromos gépkocsi, repüléstechnika
Bacon-féle H_2/O_2 magas nyomású, közepes hőmérsékletű	Palackban tárolt hidrogén és oxigén	1000 100	55—60 70—80	Vasúti vontatás
Kordesch-féle H_2/O_2 szénelektród, alacsony hőmérsékletű	Palackokban tárolt hidrogén és oxigén	40	70	Híradástechnika
Alkohol/levegő, Ni elektród, alacsony hőmérsékletű	Etilénglikol az elektrolitban oldva	3	80	Híradástechnika
Gorin-féle cella, magas hőmérsékletű	Szén, $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$	100	75	Erőmű
Broers-féle magas hőmérsékletű	Szénhidrogén	50	60	Erőmű, Elektromos gépkocsi

4. *táblázat*

Különböző elektrokémiai áramforrások összehasonlítása

Elemfajta	Fajlagos terhelés, mA/cm²	Fajlagos térfogat, dm³/kWh	Fajlagos súly, kg/kWh
Barnaköves szárazelem	Szakaszos ..... 10 Folytonos 1	1	20
Táskás rendszerű Ni—Cd lúgos akkumulátor	Rövid ..... 100 Időszakos ..... 20 Tartós 4	28—32	38—50
Rácslemezes ólomakkumulátor	Rövid ..... 210 Időszakos ..... 70 Tartós 14	16—21	35—47
Műanyagtáskás ún. páncél akkumulátor	Időszakos ..... 50 Tartós 10	17—22	32—39
Kordesch-féle H_2/O_2 cella	Időszakos ..... 200 Tartós 40	17	22
GE ioncserélő membrános H_2/O_2 cella	Időszakos ..... 30 Tartós 5	7	15
Broers-féle magas hőmérsékletű cella	Időszakos ..... 500 Tartós 100	3	5

gáztartályba gyűjtjük, majd az ún. csúcsigénybevételekhez a tüzelőanyag elemben a gázokat áramtermelésre használjuk fel. Ez a megoldás gyakorlatilag megvalósítható, de gazdaságossága vitatható. Az itt termelt kisfeszültségű egyenáramot ugyanis nagyfeszültségű váltóárammá kell átalakítani, ami feltétlen energiaveszteséggel jár és ez, valamint az elektrolízisnél az elméletinél jóval nagyobb energiaszükséglet leronthatja azt a jó hatásfokot, amit éppen a tüzelőanyag-cellák igen jó energia hasznosítása nyomán lehet elérni. Az elektrokémiai ipar alkalmazási lehetőségeit az alábbiakban lehet összefoglalni :

a) A fent leírt Justi-féle energiatároló-rendszerből a csúcsidőben elektrolízist táplálunk és ez a megoldás már gazdaságosabb, mintha váltóárammá alakítva használnánk fel a tüzelőanyag-elem áramát.

b) A legegyszerűbb eset az, ha az elektrolízis egyenáram-szükségletét teljes egészében tüzelőanyag-cellákból fedezik. A hálózati váltóáram redukálása, egyenirányítás elmarad és az ebből eredő veszteség- valamint költségmegtakarítás is a tüzelőanyag-elem további előnyeként könyvelhető el. Ez közepes és nagyméretű ipari alkalmazásnál egyaránt gazdaságos.

c) Harmadik példaként a hagyományos erőművekre telepített elektrolitikus ipar lehetőségeit tárgyaljuk. Ha a termelőkapacitást mintegy kétszeresére emeljük, a megnövekedett termelés felét a hagyományos erőmű, másik felét közepes terhelésű — kb. 100 mA/cm² fajlagos terheléssel dolgozó — tüzelőanyagelem-rendszer biztosítja. Csúcsidőben a cellákat 200 mA/cm² terheléssel működtetjük és az elektrolízis áramszükségletét teljes egészében ebből a rendszerből látjuk el. A hagyományos erőmű teljesítménye a helyi igénybevételből felszabadul és teljes egészében résztvehet a nagyfeszültségű energiarendszer táplálásában csúcsidőben. A csökkenő igénybevétel szakaszában a hagyományos erőmű fokozatosan visszaáll az elektrolízis áramszükségletének fele arányú fedezésére, míg a tüzelőanyag-cellák fajlagos terhelését az eredeti szintre csökkentjük.

IRODALOM

[17] *Schäff K.*: VDI. *104*, 1847—1852. o. (1962.)
[18] *Justi E.*: ETZ. *13*, 377—386. o.
[19] *Heiser H, R.*: Techn. Rundschau (Bern) 25—29. o. (1963.)
[20] *Joung G, J.*: Fael cells, New York. Rheinhold Publ. Corp. (1960.)
[21] *Grubb—Niedrach*: J. Electrochem. Soc. *107*, 131—135 o. (1960.)
[22] *Schneider F. A.*: Batteries. *16*, 396—407 o. (1962.)

Könyvismertetés

Erdey-Gruz Tibor: **A fizikai kémia alapjai.** (Műszaki Könyvkiadó, 1963. 743. old., 157 ábra. Példányszám: 2100. Ára: 77,— Ft.)

Szerzőnek „A fizikai kémia alapjai" című műve bővített és átdolgozott formában második kiadásként kerül a szakemberek kezébe. Számottevő tartalmi és összeállítási különbségről az első és a második kiadás vonatkozásában nincs szó — s erre nem is volt szükség, — azonban jelen kötet néhány olyan alapkérdés megvilágításával bővült, amelyeknek jelentősége az utóbbi idők tudományos fejlődése tükrében jelentős mértékben megnőtt. Nevezetesen: A második kiadásban a szerző bővítetten tárgyalja az irreverzibilis folyamatok termodinamikáját, a sugárkémiát, az elektrokémiai kinetikát, valamint a nemvizes oldatok pH-jának néhány kérdését.

Az I. fejezetet jelentő bevezetést követően a könyv II. fejezetében a gázhalmazállapot és a statisztikus mechanika elemeiről olvashatunk. Részletes tájékozódást kapunk a halmazállapotok molekuláris jellemzéséről, a plazmaállapotról, a gáztörvényekről és a gázok sajátosságairól. E fejezetben tárgyalja a szerző a belső súrlódás, hővezetés és diffúzió jelenségét is.

A III. fejezet a kémiai termodinamika alapjaival foglalkozik. Bőven és részletesen tájékozódhatunk többek között a termodinamika három főtételéről, Kirchhoff és Hess tételeiről, a szabadenergia és a szabadentalpia változásairól és az egyensúlyok termodinamikai sajátosságairól.

A folyadék- és szilárd halmazállapot törvényszerűségeit a IV. és V. fejezetben ismerteti a szerző, majd a VI. fejezetben áttér a kétkomponensű rendszerek fizikai egyensúlyainak tárgyalására. Áttekinthető, világos ábrák rögzítik a folyadékelegyek gőznyomás, forráspont illetve harmatpont görbéinek típusait.

A VII. fejezet tanulmányozása a fázisegyensúlyok megértéséhez nyújt hasznos segítséget. Az egy-, két- és háromkomponensű rendszerek heterogén egyensúlyait ebben a fejezetben is megfelelő ábrák világítják meg.

A mű VIII. fejezetét a kémiai egyensúlyokkal kapcsolatos elméleti ismeretek alkotják, majd a IX. fejezetben részletes reakciókinetikai tárgyalásra kerül sor. Ebben a fejezetben kapott helyet a homogén reakciók, heterogén reakciók, fotokémiai reakciók, sugárkémiai reakciók alaptörvényeinek ismertetése, továbbá itt kapunk képet az irreverzibilis folyamatok termodinamikájának alapjairól.

Majdnem 130 oldalt tesz ki a műben az elektrokémiai alaptörvényekkel foglalkozó X. fejezet, amelynek keretében az elektrolitok vezetőképességét, a galvánelemeket, az elektródfolyamatok egyensúlyait, az elektrolízist, az elektródfolyamatok kinetikáját és az elektrolit oldatok egyensúlyait tárgyalja a szerző.

Végül a XI. fejezet a felületi jelenségeké. Az adszorpció, a nedvesítés és a nedvesítőszerek, továbbá a felületi hártyák sajátságai szerepelnek ezeken az oldalakon.

A könyvet fejezetenként összefoglt értékes és részletes szakirodalmi tájékoztató egészíti ki, amely a szakember számára esetleges speciális tanulmányok készítéséhez lényeges segédeszköz. Találunk ezen kívül a fontos fizikai-kémiai állandókról is egy táblázatos összeállítást.

A mű újabb kiadása — az első kiadáshoz hasonlóan — teljes mértékben eléri a szerző által kitűzött célt: A gyakorlatban dolgozó vegyészek korszerű megvilágításban ismerkedhetnek meg a fizikai kémiával. A könyv világos felépítése nem követel meg magasabb matematikai képzettséget.

Kindl Ervin

Néhány adat a magyar vegyipar történetéhez 1930-tól a második világháború végéig

BONTÓ LÁSZLÓ*

Előző közleményeinkben [(Magyar Kémikusok Lapja *17*, 12 (1962) és a *18*, 72 (1963)] néhány adatot ismertettünk a XVIII., XIX. századok és a XX. század első évtizede magyar vegyiparáról, annak kifejlődéséről. Jelen közleményünkben folytatásaként a korábban már ismertetett forrásokra hivatkozva, az 1930-tól a másik világháború végéig terjedő időszak vegyiparáról közlünk néhány jellemző adatot.

Gazdasági helyzet a két világháború között

Az 1920-as évek második felének gazdasági fellendülése után 1929-ben az egész tőkés világot átfogó, minden eddiginél súlyosabb gazdasági válság robbant ki. A magyar gyáripar egyes területeit a válság igen egyenlőtlenül érintette. Ebből a szempontból az iparágak nagy csoportját lehetett megkülönböztetni. Az első csoportba a túlnyomórészt termelési eszközöket gyártó iparágak tartoztak, amelyek termelésének visszaesése a válság alatt a legnagyobb volt. A második csoportba tartozó könnyűipari ágak termelése is lényegesen csökkent, de mivel ide a legszükségesebb, létminimumhoz tartozó fogyasztási cikkek tartoztak, ezek termelésének visszaesése nem volt olyan mértékű, mint a nehéziparé. A harmadik csoportba tartozó iparágakban viszont a válság alig hozott visszaesést, ami döntően az állammonopólista jellegű intézkedéseknek (pl. e csoportba tartozó külföldi áruk behoztalának megtiltása stb.) eredménye volt. Ez utóbbi csoporthoz tartozott a vegyipar is.

A monopóltőke a válságból való kilábalás új eszközeként felhasználta a kötött devizagazdálkodás bevezetését is. A válság után kibontakozó fellendülés világszerte háborús készülődéssel volt kapcsolatos. A magyar finánctőke igyekezett minél jobban kihasználni a nemzetközi fegyverkezési konjuktúrát. Az 1929-es színvonal elérését, sőt túlhaladását nagyrészt a külföldi katonai megrendelések és a belső háborús készülődés tette lehetővé.

Az 1939. szept. 1-én kirobbant második világháború további lökést adott a háborús előkészületeknek Magyarországon. Az akkor még semleges állapot kihasználásával nagyobb nyersanyag-készletet halmoztak fel. Az 1940 első felében nagymértékben fokozódott a nyersanyagok és stratégiai jellegű félkésztermékek behozatala, különösen az USA-ból (pl. az USA szállította a füzfői lőporgyárnak szükséges toluolt).

Magyarországnak a háborúba való belépésével a német tőke magyarországi térhódítása egyre fokozódott és mind nyíltabb lett. 1944. októberétől megkezdték a magyar vegyipar berendezéseinek Németországba való kiszállítását, illetve az el nem szállított termelő apparátus elpusztítását.

A fontosabb gyártmányok termelési adatait az 1. táblázat foglalja össze.

A szervetlen vegyipar fejlődése

1931-ben a Salgótarjáni Kőszénbánya Rt., a várpalotai bányájában kitermelt, eddig nehezen hasznosítható lignitnek felhasználására megalapította Pétfürdőn a Magyar Ammóniagyárat. A választás azért esett Pétfürdőre, mert ez közel volt a várpalotai bányához, hűtővízellátását a karsztforrásokkal rendelkező péti patak biztosítani tudta. A gyár — Szigeth Gábor műegyetemi tanár szabadalma alapján létesült — módosított Szigeth—Didier rendszerű kemencékben ahidrált lignitből lepárlással és vízgőz befúvatás segítségével előállított vízgáz keverékkel ammónia szintézisre alkalmas, 82% $CO+H_2$ tartalmú szintézisgázt állított elő, amelyet egy 20 t/nap teljesítményű ammóniagyártó berendezésben szintetizált ammóniává. Ez az eljárás világviszonylatban is újszerű volt, mivel eddig csak jó minőségű kőszénből előállított kokszból lehetett csak, igen költséges eljárással, szintézisgázgyártásra alkalmas, nagy hidrogéntartalmú gázt előállítani. A szintézisüzem a Nitrogen Engineering Company tervei szerint, külföldi szakemberek vezetésével készült. Az ammóniagyárat erőmű és vízmű egészítette ki. Az erőmű nyersanyaga szintén a várpalotai lignit volt. Felszerelése 4 db 20 t/óra kapacitású kazánból állott, amelyet 2 db 4,5 MWh teljesítményű turbógenerátor egészített ki. A kazánok Pluto—Stocker rendszerű tüzelésűek voltak.

Ugyanebben az évben, ugyancsak Pétfürdőn, a Honvédkincstár létrehozta a Magyar Műtrágyagyár-at. E gyár egy kb. 40 t híg salétromsavat gyártó üzemből; egy Pauling rendszerű, 2 egységből álló salétromsavtöményítő üzemből; egy napi 8 vagon teljesítményű, 17% nitrogéntartalmú mészammonsalétrom-gyártó üzemből és egy, napi 15 t teljesítményű, robbanó ammónnitrátot előállító üzemből állott. A savgyártás a már akkor nem korszerűnek mondható, atmoszferikus abszorpciós eljárással történt. Az elnyeletó tornyok Svédországból rendelt gránitból épültek. Az ammóniaelégető berendezés Bamag rendszerű volt. Ezt egy 9—10 atmoszférán működő hőértékesítő kazán egészítette ki, amelyben az ammónia elégetésekor keletkező hő egy részét gőztermelésre fordították. A 8 abszorpciós torony belső térfogata egyenként 200 m^3 volt.

* Országos Tervhivatal.

A savtöményítő berendezés a kénsavval történő vízelvonáson alapult. A pétisó gyártására — szabadalmi okokból — nem az akkor már üzemben levő cseppentéses eljárást vásárolta meg, hanem egy különleges szemcséző eljárást, amely nehézkes technológiájával és nagy porzási százalékával tűnt ki. Az ammonnitrátot egy akkor viszonylag korszerűnek mondható, folytonos üzemi semlegesítő berendezésben állították elő, 50%-os salétromsavból és ammóniagázból. A gyár robbanó ammonnitrátja annyira kiváló volt, hogy külföldön is nagy közkedveltségnek örvendett. Főleg Németországba exportált igen nagy mennyiséget. 1933-ban a Magyar Ammóniagyár és a Magyar Műtrágyagyár, a részvénytársasági forma fenntartása mellett, az Iparügyi Minisztérium fenhatósága alatt egyesült és felvette a Péti Nitrogén Műtrágyagyár Rt. nevet.

1935. novemberében megegyezés jött létre a belga Solvay et Cie cég és a magyar állam között. Ennek értelmében a Solvay cég kötelezte magát, hogy 18 hónapon belül legalább 2 millió pengő befektetéssel egy, évi min. 1000 t klór kapacitású klóralkáli elektrolizáló üzemet létesít a Hungária Illatos úti telepén, amely üzem részére, valamint abból kifolyóan az üzembehelyezésétől számított 2 éven belül felveendő új üzemágakra nézve az állam előre biztosította a meghatározott állami kedvezményeket. Ezenkívül kötelezte magát, hogy Budapesten egy megfelelő nagyságú raktárt tart fenn ezekből a cikkekből. Ennek ellenében az állam 15 évre biztosította a Solvay részére az ammóniákszóda, marónátron, marókáli és nátrium-karbonát behozatalának kizárólagos jogát, vagyis az ország teljes ellátására ezekből a cikkekből kizárólag a Solvay és az érdekkörébe tartozó vállalatok voltak jogosultak.

A Verein für Chemische und Metallurgische Produktion segítségével 1937-ben elkészült a klóralkáli elektrolízis-üzem 38 db Solvay típusú higanykatódos cellával. 1936-ban épült fel és kezdte meg a termelést a Verein műszaki segítségével a Hungária Illatos úti telepén a hidroszulfit-üzem, amely a hidroszulfit és formaldehid-szulfoxilát-sókat (Reducit) állított elő.

A Hungária elektrolízis üzemében termelt klór- és hidrogéngázt saját üzemében a sósavgyártás nyersanyagaként használta fel. Az ömlesztett kvarcból készült berendezést Németországból hozatták és 1937 márciusában helyezték üzembe. Ez az üzem volt az első az országban, amely szintetikus úton állított elő technikai sósavat, arzénmentes minőségben.

Közben a klóralkáli-elektrolízis a kezdeti 4500 A áramerősséget fokozatosan emelte. Ezzel mind a marónátron, mind a klórtermelése emelkedett.

A háborúra való felkészülés a kénsavipar újbóli fellendülését is maga után vonta. Ezt egyrészt a robbanószeripar egyre nagyobb kénsavszükséglete, másrészt az ország területének növekedése tette lehetővé. Az utóbbi, azon túl, hogy növelte a fogyasztópiacot, lehetővé tette, hogy a kénsavipar nyersanyagszükségletét, illetve annak jórészét hazai piritbányák termeléséből fedezhesse. A Hungária 1939 márciusában — 8 évi szünetelés után, — ismét üzembehelyezte pápai kénsav- és műtrágyagyárát.

A Hungária e korszak végére már az alábbi gyártmányokat állította elő :

Év	Kénsav technikai	Szuperfoszfát (18%-os)	Sósav (techn.)	Klórszulfonsav	Nátriumszulfát (vízmentes)
	tonna				
1938.	32 819	31 014	1072	36	1092
1939.	36 864	24 117	3012	60	1949
1940.	31 089	25 499	3521	119	2294

1939-ben épült fel a Hungária hidrogénperoxid üzeme, amelynek terveit az Österreichische Chemische Werke G.m.b.H. (Weissensee) szolgáltatta és annak szakemberei helyezték üzembe.

A háborúra egyre fokozódó felkészülés szükségessé tette a Hungária termelésének nagyarányú kibővítését, valamint olyan stratégiai jelentőségű cikkek gyártásának felvételét, amelyeket eddig a Hungária nem gyártott. Ennek első állomása a klórmészgyárnak 1938-ban történő felépítése és üzembehelyezése volt. A klórmeszet a vegyészeti ipar és a mezőgazdaság is felhasználta, azonban a Hungáriának nem ezek kielégítése, hanem a háborús szükségletek fedezése volt a feladata. (A polgári szükségletek ellátását egy másik gyár végezte.) A klórmészgyártó berendezést az olasz De Nora cég szállította.

1941-ben a Hungária megvásárolta a Zorka Első Jugoszláv Vegyipari Rt. belgrádi cég szabadkai műtrágya-, kénsav- és rézgálic üzemét.

A Péti Nitrogén Műtrágyagyár Rt. 1935-ben átvette a Balatonedericsen létesített szénkéneggyárat és azt Pétre telepítette át, ahol korszerűsítette és a kapacitást megnövelte. A szénkéneget itt nagytisztaságú kénből és ún. retorta faszénből állította elő. 1938-ban került sor a klór-üzem felállítására is ; az elektrolizáló cellák De Nora típusúak voltak. A klór-üzemben további klórfelhasználó üzemek épültek ki, mint a triklóretilén, a diklóretán és a kénklórür üzem.

A Péti Nitrogén Műtrágyagyár Rt. még 1933-ban az Iparügyi Minisztériumtól utasítást kapott kísérleti hidrogénező üzem felállítására. A kísérleti berendezés célja : a magyar barnaszenek lepárlási termékeinek hidrogénezés útján műbenzinné való feldolgozásának tanulmányozása volt, hogy a rohamosan fejlődő gépkocsiforgalom benzinszükségletét ezen kísérleti üzem tapasztalatai alapján, később létesítendő üzemben legalább részben hazai anyagokból lehesen előállítani.

A kísérleti üzem felépítését Dr. Varga József műegyetemi tanár szabadalma alapján tervezték. A minisztérium megbízásának nem volt könnyű eleget tenni, miután abban az időben a hidrogénezésről rendkívül kevés- és bizonytalan irodalmi adat állott csak rendelkezésre, és az I. G. Farbenindustrie, amely a szabadalmak és tapasztalatok birtokosa volt, nem adott felvilágosítást.

A vállalat 1933-ban kezdte el a laboratóriumi méretű kísérleteket, melyeknek elvégzése után, az itt nyert tapasztalatok alapján a vállalat műszaki gárdája saját maga tervezte meg és építette fel, majd 1934. december 8-án helyezte üzembe a kísérleti hidrogénező üzemet. Ez napi kb. 10 t kátrányolajnak gőzfázisban történő hidrogénezésére épült.

Az elért eredmények alapján a Péti Nitrogén Műtrágyagyár Rt., a kísérleti üzem továbbfejlesztésére létrehozta a Magyar Hydrobenzin Rt.-ot. A hidrogénező üzem dorogi barnaszénkátrányolajat, felsőgallai gázbenzint, az óbudai gázgyártól kapott kátrányolaj-középfrakciót és barnaszénkátrányt dolgozott fel. 1937/38-ban pedig 550 t benzint és 210 t Diesel-olajat állított elő.

A Metallochemia Kohászati-, Vegyipari- és Fémkereskedelmi Rt. nagytétényi gyártelepe 1935-ben kibővítette rézgálic-üzemét és bőrcserzőipar szükségletének kielégítése céljából krómtimsó gyártására is berendezkedett. Ugyancsak 1935-ben épült fel a gyártelepen az Orkla A. B. norvégiai cég szabadalma alapján a vállalat kén-üzeme, mely főleg recski eredetű rézércek kéntartalmát volt hivatva kitermelni.

A Hidroxigén Rt. 1937-ben egy új Linde rendszerű 100 m^3/óra teljesítményű levegőszétbontó készüléket állított fel, mely nyers argon és tiszta nitrogén gyártására egyaránt alkalmas volt.

A Vulkán Oxigéngyár gépparkja 1938-ban egy 50 m^3/óra teljesítményű Allschwyl gyártmányú Claude rendszerű levegőszétválasztó készülékkel, egy Láng gyártmányú 250 m^3/óra teljesítményű légkompresszorral és egy Láng-féle oxigén-töltő kompresszorral bővült.

A Hidroxigén Rt. és a Vulkán Oxigéngyár együttes oxigén termelése 1939-ben 1 162 000 m^3 volt.

Ipari segédanyag-gyártás

A Gerő és Dr. Offner cég és a berlini Deutsche Hydrierwerke közösen 1936. okt. 22-én Újpesten létrehozta a Zsíralkoholgyár Rt-ot. E gyár létrehozásával meg lehetett szüntetni a külföldi pata-, ricinus- és egyéb növényolajok importját. A Zsíralkoholgyár létrehozása a szintetikus ipari mosószer alapanyaggyártás alapjait teremtette meg hazánkban.

A másik jelentős segédanyaggyár a Magdalin Vegyészeti Gyár Kft. volt. Ennek az üzemnek főbb termékei ebben az időben a zsíralkoholszulfáton kivül az Oleonát néven forgalomba hozott törökvörösolaj és a Terhyd márkájú irezőszerek voltak. Később a Nemit és a Magdalin nedvesítőszer gyártása került előtérbe.

Amikor a segédanyaggyártással kapcsolatban a felhasználó iparok (textil, bőr) óriási katonai megrendeléseket kaptak, arra késztette a külföldi érdekelt vállalatok egy részét, hogy közvetlen gyáralapításokkal használja ki a kínálkozó lehetőségeket. Így az I. G. Farbenindustrie sem nézte sokáig tétlenül a versenytársak gyors előretörését. A magyarországi vezérképviseletén, a Budanil Rt.-on keresztül megvásárolta a Soroksári Vegyipari Rt-ot és itt új segédanyaggyárat állított fel, ahol felhasználta a Flóra Szappangyár Rt.-tól kikerülő gépi berendezés egy részét. Itt mosószert (Igepon), nedvesítőszert, egalizálószert és impregnálószert gyártott. Az ipari segédanyaggyártás nagyüzemi formában és méretben történő kifejlődése mellett e korszakban fellendült a szerves alapanyaggyártás is.

1935-ben Pesterzsébeten Dr. Szelényi Géza vegyészmérnök különböző észterek és oldószerek előállítására létrehozta a Desztilláció Kft.-t.

A gumiipar fejlődése. Kísérletek a hazai műgumigyártás megteremtésére

Magyar Ruggyantaárugyárban 1924-ben a műszaki fejlődésnek rendkívüli fontosságú új szakasza nyílt meg. Kísérleti laboratóriuma új gyártási eljárást fedezett fel, amely a közbeeső gyártási fokozatok és eddig használt nehéz gépek kiküszöbölésével lehetővé tette gumiáruknak közvetlen folyékony latexből való előállítását. A vállalatnál 1923-ban kezdtek ezzel a kérdésel foglalkozni. A kaucsuktej, a plantagerol híg állapotban érkezett, amellyel a gyár szakértői a latex koncentrálását szándékoztak megvalósítani a kolloidok elektromos térben való vándoroltatásával. Kísérleteik közben a kívánt eredmény helyett kataforetikus gumileválasztáshoz jutottak a rendszer pozitív pólusán. Ekkor vetődött fel az a gondolat, hogy a latex koncentrálása és a koncentrált latexből mártás után való árutermelés helyett, kellően kialakított és anódként kapcsolt formákra válasszák le a kaucsuktejből a gumit és ily módon közvetlenül nyerjék a formázott árut. A kísérletek sikerre vezettek és így született meg az első „anód-szabadalom". Ezzel a Magyar Ruggyantaárugyár Rt. a legmodernebb gumigyártási technika úttörőinek sorába lépett.

A magyar gumiipar nyersanyagellátása a háború közeledtével egyre nagyobb nehézségekbe ütközött. A fokozódó nyersgumi-hiány a legnagyobb magyar gumigyárnak, a Magyar Ruggyantaárugyár Rt-nak termelését is súlyosan veszélyeztette. Ezért figyelme egyre inkább a mesterséges kaucsuk előállítása felé fordult. Kutatólaboratóriumában már 1939-ben sikerült műgumit előállítania s az üzemi gyártás előkészítésére egy kísérleti próbaüzemet is létesített. A Ruggyantaárugyárban folyó kísérletek kedvező eredményei és a Péti Nitrogén Műtrágyagyár Rt. hasonló jellegű kutatási munkája arra indította a két vállalatot, hogy állami támogatást kérjen, önálló műgumigyár létesítéséhez. A javaslatot a kormány támogatta és a létesítendő ipartelep összes beruházásait fedező állótőke szükségletéhez 4 millió pengő beruházási költséget nyújtott. Az eredetileg évi 300 t kapacitású műgumigyár terveiben csakhamar módosítást eszközöltek és 1941. jún. 11-i alakuló közgyűlés alkalmával a Magyar Vegyiművek Rt. már egy évi 600 t Buna S és Buna B típusú műgumi előállítására alkalmas ipartelep létesítését tűzte ki célul. A gyártelep helyéül Rákoskeresztúr határát jelölték ki.

1941—42-ben került sor a Magyar Vegyiművek Rt. gyártelepének létrehozására. Az alapításban résztvevő vállalatok — a saját, korábban végzett kísérleteik alapján — külön-külön kezdtek hozzá az egyes gyártási fázisok nagyüzemi megvalósításához. A vonatkozó tervek nagy része már korábban elkészült, a munka meggyorsítása érdekében azonban egyes részlettervek kidolgozásába és kivitelezésébe külföldi cégeket is bevontak. Az acetaldehid-üzem tervezésében a berlini Zahn cég, a nagynyomású butadién polimerizáló autoklávok tervezésében és kivitelezésében az ugyancsak német Dietrich cég működött közre.

A nagyüzemi gyártás egyes fázisainak kipróbálása szakaszosan egy-egy üzemrész elkészültével azonnal kezdetét vette és a műszakilag kellőképpen nem kidolgozott eljárások közvetlen nagyüzemi megvalósítása során egyre több előre nem látott nehézség merült fel, különösen a sztirol gyártásánál és a polimerizációnál. Mire elkészült az első néhány mázsa termék, máris kezdetét vette — a németek utasítására — az üzem minden mozdítható berendezésének leszerelése. A berendezéseket 1944 őszén vagonokba rakták és Németországba irányították. A háborús események azonban nem tették lehetővé a szerelvény Dunántúlról való továbbítását. A vagonokat Sárváron kiállították és a Sárvári Selyemgyár épületében helyezték el. 1945. márciusának II. felében — néhány órával a szovjet csapatok bevonulása előtt — a nyilas hadvezetőség parancsára felgyujtották a raktárakat és az ott tárolt gépi felszerelés lángok között pusztult el.

A Magyar Ruggyantaárugyár Rt. ez időben kikísérletezett gyártmányai közül legjelentősebb a benzin- és olajálló „petrozist" minőségű tömítés volt, mely elsősorban repülőgépek szerelvényei és vezetékei részére készült. A magyar gumigyártás magas műszaki színvonalát jellemezte, hogy az angol légierőknél is ezt a tömítést rendszeresítették. A vállalat laboratóriuma 1936-ban kidolgozott a szíj- és hevedergyártás részére egy új nitrilkaucsuk minőséget, amely olaj- és zsírellenálló tulajdonságai folytán az élelmiszeripar gépi üzemeiben nyert alkalmazást.

A műanyagipar fejlődése

A háborút követő években fellépő nagymérvű idomdarab-szükséglet biztosítása acéljából 1922-ben az Isola Művek Rt. megkezdte erre vonatkozó kísérleti munkáját, Balló Rudolf irányításával. E kísérletek eredményeképpen már 1924-ben sajtolóanyaglapok kerültek forglomba, melyeket Tolna megye elektrifikálási munkálatainál komoly sikerrel alkalmaztak. A kísérleti üzem 1927-től kezdve szerszámait saját műhelyében készítette. A szerszámelőállítási kísérletek oly eredményesek voltak, hogy nemcsak saját, hanem a román és jugoszláv üzemek szerszámszükségletét is ellátta, sőt Angliába és Olaszországba is exportált sajtoló szerszámokat. A hőre keményedő műanyagok gyártása mellett, 1930-tól foglalkozott hőre lágyuló műanyagok feldolgozásával is. Nemcsak műszaki, hanem közszükségleti cikkeket is előállított. Az esztétikai követelmények kielégítésére számos új eljárást dolgozott ki. (Felületek dekoratív kialakítására fémintarziák, megfelelő textiliák stb. rásajtolása.) 1931-ben korszerű berendezéssel, visszafolyó hűtővel ellátott fűthető és hűthető gyantafőző duplikátorban megindította a műgyantagyártást. A jó minőséget egy ugyancsak hűthető és fűthető 200 literes hasznos térfogatú vákuum víztelenítővel biztosította. A műgyantát nagyteljesítményű, fűthető és hűthető frikciós hengerpáron dolgozta fel présanyaggá. Külön frikciómentes másik hengerpáron szálas és vagdalék sajtoló anyagot is készített. A présanyag üzemrészleg nemcsak saját sajtoló üzemének szükségletét fedezte, hanem egyrészt az időközben megalakult magyar műanyagfeldolgozó üzemek szükségletének jó részét is, sőt ellátta a temesvári és belgrádi üzemeket is.

A Szalay István Rt., mely kezdetben külföldi eredetű hőre keményedő sajtolóporok feldolgozásával foglalkozott, az 1930-as évek második felében már hazai aminoplasztot (Doramin) is dolgozott fel.

A Kábel- és Műanyaggyár 1934-ben kezdte meg a hanglemezgyártást. A viaszlemezről saját galvánüzemében készítette a különféle matricákat, amelyekkel külön részlegekben hanglemezzé sajtolták a saját készítésű sellakk-alapú hanglemezanyagot.

1937-ben kezdődött el hazánkban a sejtműbőrök (rost-műbőr) gyártása, amelyekhez kezdetben kizárólag csak króm-cserzésű kollagén rostokat és kötőanyagul latexet használtak. Amikor ennek beszerzése lehetetlenné vált, áttértek a polivinilacetát (Mowilit) emulzió felhasználására.

A Salgótarjáni Kőszénbánya Rt. dorogi üzeme 1938-ban megkezdte a fenol és krezol gyártását. Még ez évben a Klotild Első Magyar Vegyipari Rt.-vel közösen a X. ker. Újhegyi-út 3. sz. alatt műanyaggyárat létesített. A gyár hőre keményedő fenoplaszt présport állított elő, később megkezdte egy másik hőre keményedő műanyag a szaruliszt, ill. cellulóz töltésű karbamid-tiokarbamid alapú aminoplaszt gyártását és jelentősen növelte a vegyes (fenoplaszt-aminoplaszt) műgyanta gyártását is.

A gyógyszeripar fejlődése

A Chinoin részvényeinek többségét 1922-ben a Hungária szerezte meg, amely egyre több és eltérő cikkek termelésének beindítását erőszakolta ki a vállalattól. A Hungária majoritásának időszakában kezdett kialakulni a Chinoin „vegyeskereskedés" jellege.

1927—28-ban Dél-Németországban nagy marhamételyjárvány ütötte fel a fejét, amelyet a németek nem tudtak leküzdeni. A kár megakadályozására hatalmas Distol megrendeléseket adtak fel a Chinoinnak. Ez óriási méretekben megnövelte a vállalat termelését. A gyár minden részlege Distolt gyártott és a munkáslétszámot 450 főre növelték. Ez az üzlet végül is nagyot lendített a vállalat pénzügyein. 1927-ben újabb alaptőkefelemelést hajtottak végre.

A Chinoin kutatógárdája az 1930-as évek második felében dolgozta ki a Novurit nevű vizelethajtót, mely tulajdonképpen higanyos diureticum volt. Ugyancsak ebben az időben dolgozták ki a Birobint, valamint a Medobist, mely utóbbi kitünő antiszifilitikumnak bizonyult. 1935-ben az országban először — két évvel az OKI megalapítása előtt — a Chinoinnál valósították meg a végtermékek belső kötelező minőség ellenőrzését, melynek kidolgozása Dr. Weisz Rezsőné nevéhez fűződik.

Közvetlen a világháború kitörése előtti években dolgozta ki a vállalat a Gerulkin nevű gyomorfekély elleni szert és a Tetrazolt. A Deseptyl (para-amino-benzol-szulfamid) a gyárban előállított első szulfonamid készítmény volt, amely akkor világviszonylatban is az elsők között szerepelt. Ezt követte rövidesen az Elektyl, majd 1939-ben az Ultraseptyl. A gyár kutatógárdája ezzel bebizonyította, hogy a magyar gyógyszeripar lépést tart a tudomány fejlődésével, s a legelsők között valósítja meg az óriási jelentőségű szulfonamid termékek előállítását.

Az 1920-as években a Richter Gedeon gyógyszergyár rendezett be elsőnek az országban biológiai értékmérő laboratóriumot és a külföldi tudományos felfedezéseket gyors ütemben átvéve megindította az organoterápiás készítmények és növényi extraktumok standardizálásának folyamatát. E munka eredményeként a bizalomra alapozott gyógyszerek fokozatosan deklarált hatóanyagú készítményekké fejlődtek. A nagy nemzetközi felfedezések nyomán megindult a gyárban az érdemi kutatómunka, amely bár főleg külföldi eredmények reprodukálására szorítkozott, de esetenként önálló kezdeményezéssel, eredeti gondolatokkal is ért el sikereket.

A Richter Gedeon Rt. az 1930-as évek derekán számos alapanyag gyártásával foglalkozott, ezek termelése azonban igen kis volumenben bizonytalan eljárással gazdaságtalanul folyt. Az egyre fokozódó minőségi követelmények folytán egyre több kritika érte a gyár készítményeit. Az elavult készítmények gyártásának korszerűsítése, valamint az újabb készítmények gyártási eljárásának pontos kidolgozása megkövetelte az intézményes kutatómunkát. Ebből a célból létesült az 1930-as évek végén a gyár első kutató-laboratóriuma, Dr. Varga László, majd Krámli András vezetése alatt. Ebben az időben a gyár tudományos munkássága is fejlődésnek indult, ami a bejelentett szabadalmak számának növekedésében is megmutatkozott. A kutató-laboratórium főleg szintetikus témával foglalkozott. A vállalat nagyvolumenű gyártmányai az 1930-as év végén az Insulin, a Perhepar, a Tophosan és az Ergosterin voltak.

A magyar vegyipar a második világháború éveiben

1941 júniusától — Magyarországnak a háborúba való közvetlen bekapcsolódásától — kezdve az ország gazdasági helyzetét a féktelen fegyverkezés jellemezte. Hazánknak a háborúba való belépésével, a német tőke magyarországi térhódítása egyre fokozódott és mind nyíltabb lett. A magyar kiszállításokat és a bérmunkát a németek egyre kisebb arányban egyenlítették ki. 1942. II. felétől pedig egyáltalán nem fizették, hanem a közös háborúhoz való hozzájárulásnak tekintették.

1944 októberétől megkezdték a magyar gyáripar berendezéseinek Németországba való kiszállítását, ill. az el nem szállított termelő apparátus elpusztítását.

A magyar vegyipar a háborús események során épületekben és berendezésekben közel 200 millió (1938-as értékű) pengő kárt szenvedett.

1. táblázat

Egyes cikkek termelésének alakulása (1935—1940) t-ban

Megnevezés	1935	1936	1937	1938	1939	1940
Angolkénsav	15 594	25 916	13 574	19,801	35 968	28 422
Füstölgő kénsav	13 840	17 583	18 345	20 150	19 844	19 892
Salétromsav	—	—	20 057	18 535	21 984	31 356
Marónátron	640	864	2 118	3 682	4 667	4 810
Ammónia	.	.	.	8 172	9 088	12 630
Szuperfoszfát	39 672	69 259	29 982	52 373	70 570	37 073
Nitrogénműtrágya (20,5%)	24 607	28 729	30 939	25 251	26 349	35 756
Sósav	3 591	4 553	5 914	7 365	8 960	9 555
Rézgálic	9 101	10 270	12 938	11 758	14 946	13 460
Hamuzsír	1 107	945	1 108	809	1 283	1 087
Enyv	2 386	2 473	2 435	2 149	2 952	3 027
Földfesték őrölve	5 569	5 340	3 150	2 927	3 042	3 188
Szikkatívok és lakkok	1 186	1 488	1 781	1 469	1 759	2 062
Műszaki gumiáruk	1 078	1 418	1 696	1 415	1 438	1 147
Gumisarok	972	1 044	1 056	847	766	878
Sárcipő, hőcipő, hócsizma	22	544	738	759	761	788
Járműabroncs és tömlő	652	738	934	1 307	1 756	1 473
Fenoplaszt	—	—	—	—	45	204
Aminoplaszt	—	—	—	—	—	5
Vegyes műgyanta (fenoplaszt-aminoplaszt)	—	—	—	—	4	70
Nyers-morfin	544,1	765,0	1293,6	946,9	1418,9	1909,3

A vegyipart érte az egész gyáripart ért hatalmas kár 22%-a.

A Hungária Vegyi- és Kohóművek Rt. Illatos uti gyártelepén 1942-ben klórcseppfolyósító-üzemet építettek fel, melynek berendezését a német Krebs cég szállította. 1943-ban a Haditechnikai Intézet utasítására itt kezdték meg a széntetraklorid hazai gyártására vonatkozó kísérleteket. A nagybani gyártás beindítására Paul Hadanovszki német mérnöki irodától mérnöki eljárást vásároltak. A háború természetesen nemcsak pozitív hatással volt a Hungária Illatos uti gyártelepének fejlődésére. Ez a gyártelep egyike volt a háborús események által legjobban sújtott gyártelepeknek. A sorozatos légitámadások okozta károk helyreállítását azonnal megkezdték, azonban alig állították helyre az előző légitámadásból eredő károkat, máris újabb és újabb nagyméretű károk keletkeztek. A peroxid-üzem 15 371 g súlyú platina elektródjait egy SS különítmény elvitte, szerencsére azonban már nem volt idejük az országból kivinni, úgyhogy a felszabadulás után döntő részét a gyár vissza tudta szerezni. A háború alatt a vállalat Kén utcai és nagybányai gyártelepén a hadicélokra szükséges ködsav termelésére rendezkedtek be. Ez a gyártelep is jelentős károkat szenvedett a légitámadások során. A Kén utcai és az Illatos uti gyártelepet a szovjet hadsereg 1945. január 11-én szabadította fel.

A Péti Nitrogén Műtrágya Rt. gyártelepét 1944 nyarán két légitámadás érte, melynek során a gyárnak több mint 40%-a tönkrement. A gyár vezetését időközben átvett német katonai parancsnokság a még éppen maradt gépek leszerelését rendelte el. A gépek nyugatra való elszállítását azonban sikerült megakadályozni.

A Hidroxigén Rt.-ot jelentős kár érte a háború utolsó időszakában azáltal, hogy egy 50 m^3/óra kapacitású készüléket a hozzá tartozó töltőgépekkel a németek leszereltek és magukkal vittek.

A Vulkán Oxigéngyárat 1944. november 16-án a visszavonuló német csapatok felrobbantották.

A Magyar Ruggyantaárugyárban a háború alatt új pneumatikgyártó üzemet létesítettek. Különös jelentőségre tett szert a háború folyamán a gyár nagyméretű „Teve" és egyéb kisebb méretű repülőköpenyeinek gyártása. A háború alatt a vállalat mind nagyobb mértékben alakult át hadiüzemmé. A vállalat gépi berendezéseit látszólagos kitelepítéssel sikerült megmenteni. A vállalat gumikészletének egy részét is Nyergesújfalun — a Viscosa gyárban — sikerült a továbbszállítás elől elrejteni, ami később lehetővé tette az üzem azonnali megindítását.

A műszálgyártás katonai fontosságára való tekintettel a kormány a háború alatt minden lehetőt elkövetett a Magyar Viscosagyár Rt. Nyergesújfalun épülő gyártelepének támogatására. 1943. február 13-án került sor az első fonógép beindítására. Április 10-én indult meg a viszkózselyem gyártás, majd júniusban próbaüzemelés céljára üzembe helyezték a cellofán részleget is. 1944 végére a műrost és a cellofán üzemek szerelési munkái teljesen elkészültek. A műrostüzem termelése elérte a napi 8000 kg-os teljesítményt. A műselyem fonógépek közül hármat üzemeltettek, napi 3—400 kg-os teljesítménnyel és befejeződött a gyűrűs cérnázók felszerelése is. A gyár dolgozóinak sikerült a gyári berendezések és anyagkészletek nagyobb részének elszállítását megakadályozni. Sikerült megmenteni az egyik legfontosabb alkatrészt, a gyár platina fonógyűszűinek jelentékeny részét.

A háború alatt jelentős kísérletek folytak a Péti Nitrogén Műtrágyagyárban műanyagok előállítására. Ennek során az általuk előállított szuszpendált poliakrilsavas termék, az ún. pétitej, már gyakorlati jelentőségre is szert tett. Ez biztató kezdetű termelési ág kifejlődését azonban a háborús események végül is megakadályozták. 1942-ben a Hungária Guttapercha- és Gumiárugyár kutatólaboratóriumában kísérleteztek PVC előállításával.

Az Ipari Robbanóanyaggyár Rt-ban a háború évei alatt került sor a gyár laboratóriumában a műbarnakő-gyártás technológiájának kikísérletezésére. Az 1943-ban beindult, napi 80 kg-os kapacitással dolgozó műbarnakő-üzem, az urkuti mangánércet dolgozta fel és mangánszulfáton keresztül oxidálással mangándioxidot (vagyis barnakövet) állított elő, a szárazelemeknél használt természetes barnakő pótlására. A gyár berendezésének jelentős részét leszerelték és nyugatra szállították.

A gyógyszeriparban a háború folyamán a külföldi nyersanyagoktól való elzártság egyre súlyosabban éreztette hatását. A Chinoin kutatógárdája 1942—43-ban extrakciós eljárást dolgozott ki a diósgyőri szénlepárlás gázvízéből pirokatechin kinyerésére, mely azóta is a Papaverin gyártás kiinduló anyaga. A budapesti gyógyszergyárak a háborús cselekmények következtében kisebb károkat szenvedtek.

Az 1943. évi statisztikai adatok szerint, a vegyiparban 385 ipartelep működött, az erőgépek teljesítménye 123 205 LE, az összes dolgozók létszáma 39 890 fő volt.

Kőzetek katalitikus feltárása kationcserélő gyantával; a katalitikus feltárás technikai alkalmazása

ALMÁSSY GYULA,* ZÁDOR GYÖRGY,* ANTAL JÁNOS,* BAROSSNÉ PAPP LIVIA*

Az ioncserélők alkalmazási területe az utóbbi évtizedben rendkívül kiszélesedett és az ioncserélő gyantákat nem csak oldatból, hanem zagyból történő ioncsere-folyamatoknál is alkalmazzák (RIP eljárás). Ismeretes továbbá az a tény, hogy a H-formájú kationcserélők, mint savak, oldhatatlan csapadékok feltárására is alkalmasak feltárósav hozzáadása nélkül. Így pl. oldhatatlan foszfátok [1, 2, 3], szulfátok [4] H-formájú kationcserélővel feloldhatók és az oldatban a foszforsav, illetve kénsav térfogatosan meghatározható. Az eljárást technikai célokra eddig nem alkalmazták, ami az oldhatatlan természetes anyagok (kőzetek) kis feltárási sebességére vezethető vissza.

A feltárási sebesség a következő két részfolyamat sebességére bontható:

1. Az anyag oldódási sebessége (v_o);
2. Az oldatba jutott ionok kötődési sebessége, vagyis az ioncsere sebessége (v_i).

Az ioncsere sebessége, feltételezve, hogy a gyanta a feltárandó anyaghoz képest feleslegben van, az oldódási sebességhez képest igen nagy, vagyis

$$v_i \gg v_0$$

Ezt kísérleti megfigyelésünk is alátámasztja, mely szerint feltárás közben az oldhatatlan anyag kationjai az oldatban nem mutathatók ki, azaz a gyanta az oldódó ionokat pillanatszerűen megköti. Ennek megfelelően a feltárási sebesség (v_f) az oldódási sebességgel jellemezhető, tehát

$$v_f = v_0 \qquad (1)$$

Az oldódási sebesség adott hőmérsékleten a *Scsukarev* (1896)—*Nernst* (1909) [5]-féle egyenlettel írható le. Ha dt idő alatt dn mól oldódik, akkor az oldódási sebesség

$$v_0 = \mathrm{d}n/\mathrm{d}t = DF \cdot \frac{c_t - c}{\delta}, \qquad (2)$$

ahol D = az oldódó anyag diffúzió-állandója,
F = érintkezési felület nagysága,
c_t = telítettségi koncentráció a felületi rétegben,
c = koncentráció az oldatban,
δ = felületi réteg vastagsága.

Minthogy az ioncsere jelen esetben pillanatszerű folyamat, olyannyira, hogy az oldódó kationok az oldatban nem mutathatók ki, „c" nullával egyenlő. Így a $c_t - c/\delta$ koncentráció-gradiens helyett c_t/δ írható, vagyis az oldódási sebesség annál nagyobb, minél nagyobb az oldódó anyag telítettségi koncentrációja, azaz oldékonysága.

* Budapesti Vegyiművek.

Ennek alapján v_0 (2)-szerinti értékét (1)-be helyettesítve, a feltárási sebesség

$$v_f = DF \cdot c_t/\delta \qquad (3)$$

Ha különböző anyagok feltárási sebességét vizsgáljuk és a kísérleteket azonos hőmérsékleten, azonos szemcseméret (F) mellett végezzük, továbbá a felületi réteg vastagságát (δ) azonos keverési sebesség alkalmazásával állandó értéken tartjuk, a feltárási sebesség az anyag diffúzió-állandójától és oldékonyságától függ.

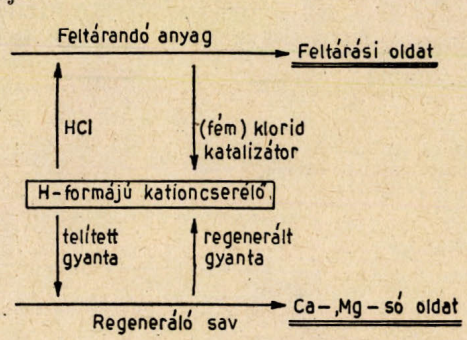
A különféle kőzetek oldódási sebessége — kis oldékonyságuk folytán — kicsi és így természetesen ezen anyagok feltárási sebessége is kicsi. A közvetlen ioncserélővel történő feltárás technikai alkalmazásának előfeltétele az, hogy a feltárás sebességét számottevően növelni tudjuk. Kísérleteket folytattunk ebben az irányban és elsősorban kalcium- és magnéziumtartalmú oldhatatlan csapadékok közvetlen feltárásával foglalkoztunk, majd kísérleteinket természetes anyagok, kőzetek feltárására is kiterjesztettük.

A feltárási sebesség növelése

Kísérleti munkánk során megfigyeltük, hogy a feltárás sebessége nagymértékben növelhető minimális erős sav (HCl, HNO_3, H_2SO_4), vagy vízben jól oldódó sója (NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 stb.) hozzáadásával. Ekkor ugyanis a hozzáadott, vagy a fémsóból kationcsere folytán képződött erős sav sztöhiometrikus mennyiségű kalcium- és magnéziumsót old fel, melyből a kalcium és magnéziumiont a gyanta megköti és a sav ismét felszabadul. Ez a folyamat mindaddig megismétlődik, míg az összes anyag feloldódik.

A folyamat katalitikus folyamatként fogható fel, melyben az erős sav, vagy só anionja a katalizátor. Ez ugyanis a folyamatban változatlanul megmarad, csupán hidrogénion-átvivőként szerepel és az oldhatatlan anyagot feloldja.

A katalitikus folyamat sémáját az 1. ábra mutatja.



1. ábra

A katalizátor megnöveli az anyag oldékonyságát, minthogy a katalizátorral egyenértékű sav szabadul fel, mely az anyagot oldja. Ennek folytán, (2) és (3) egyenlet szerint megnő az oldódási, illetve feltárási sebesség is.

Minél oldhatatlanabb az anyag, annál hatásosabb a katalizátor, vagyis annál nagyobb a sebességnövekedés. Megvizsgáltuk néhány anyag feltárási idejét katalizátor nélkül és katalizátor jelenlétében. A feltárásokat 50 ml víz és 50 ml H-formájú Dowex 50 kationcserélő jelenlétében, 25 C°-on, állandó keverés mellett végeztük. A katalizátoros próbákban a katalizátor mennyisége 0,1 g volt. Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A katalizátor befolyása a feltárás idejére

Feltárandó anyag		Reakcióidő, perc	
minősége	mennyisége, g	katalizátor nélkül	katalizátorral
CaO	1,5	8	7,5
MgO	1	16	3
$CaCO_3$ (lecsapott)	2	10	1,5
$Ca_3(PO_4)_2$ (lecsapott) ...	2,5	3	0,25

Az 1. táblázatból látható, hogy a sebességnövekedés a kis oldékonyságú kalciumkarbonát, magnézium-oxid és kalcium-foszfát feltárásánál igen jelentős. Más a helyzet a lényegesen nagyobb oldékonyságú kalcium-oxidnál. Itt ugyanis a katalizátor által oldatba juttatott kalcium-ionok mennyisége kb. azonos az oldékonyságból származó kalcium ionok mennyiségével, vagyis katalizátor jelenlétében nem kalcium-hidroxid, hanem kb. azonos mennyiségű, a katalizátor anionjának megfelelő kalciumsó kerül oldatba és reagál a gyantával. A katalitikus hatás tehát jelen esetben visszaszorul. A táblázat alapján a lecsapott kalcium-foszfát feltárási ideje katalizátor nélkül is kicsi, ami arra vezethető vissza, hogy feltárás közben foszforsav képződik, mely autokatalízis folytán növeli a még oldatlan anyag oldódási, ezzel egyértelműen feltárási sebességét.

Megjegyezzük, hogy természetes anyagoknál, pl. az 1. táblázatban szereplő vegyületekkel fő tömegükben megegyező összetételű kőzeteknél a feltárási idő lényegesen nagyobb, mint az 1. táblázatban feltüntetett értékek (lásd később).

Természetes anyagok, kőzetek katalitikus feltárása

Az 1. ábra alapján a következő állapítható meg :

1. A feltárás feltárósavat nem igényel, a feltárást maga a H-formájú gyanta végzi katalitikus úton.

2. Az oldhatatlan anyag feltárása folyamán egy feltárási oldathoz jutunk, mely eltekintve a katalizátor csekély mennyiségétől

a) oldhatatlan oxidok és karbonátok esetén víz,

b) oldhatatlan borátok esetén bórsav oldat,

c) oldhatatlan foszfátok esetén foszforsav oldat.

3. A gyanta regenerálása folyamán kalcium- és magnéziumsó oldat képződik, melyből a kalcium- és magnéziumsó kinyerhető.

Fenti elv alapján részletesen kidolgoztuk a dolomit, ascharit és Kóla-foszfát katalitikus feltárását, továbbá a bórsav és foszforsav új, gazdaságos gyártás-technológiáját.

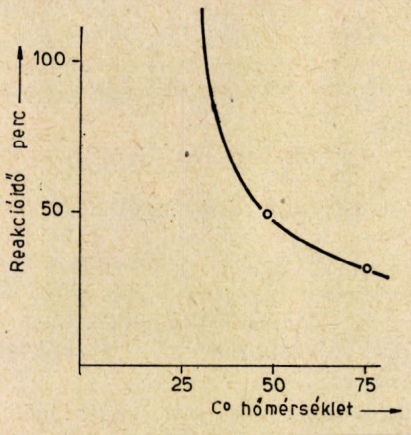
Dolomit feltárása

A dolomit — szerkezeténél fogva — könnyen oldható kőzet, éppen ezért a katalitikus feltárás mechanizmusát először dolomiton tanulmányoztuk. 1 sr. dolomithoz 5 sr vizet és a kapacitás alapján számított mennyiségű H-formájú SD-8-SO_3H magyar gyártmányú gyantát adtunk. A zagyot mindaddig kevertük, míg teles feltáródást nem észleltünk. A következő két kísérletsorozatot állítottuk be :

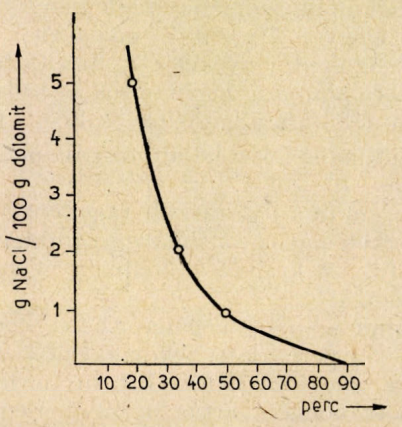
1. Megállapítottuk a feltárási idő és a hőmérséklet közötti összefüggést úgy, hogy minden próbához a dolomithoz viszonyítva 1% NaCl katalizátort adtunk. Eredményeinket a 2. ábra tartalmazza.

2. Állandó hőmérsékleten (50 C°) vizsgáltuk a feltárási időt, mint a katalizátor mennyiségének függvényét. Eredményeinket a 3. ábrán tüntettük fel.

A 2. ábra alapján megállapítható, hogy szobahőfokon a feltárás sebessége igen kicsi, de már



2. ábra



3. ábra

50 C°-on jelentősen megnő. A hőmérséklet további növelése már sokkal kisebb mértékben csökkenti a feltárási időt. Éppen ezért a gyanta kímélése céljából, mint kedvező hőmérsékletet az 50 C°-ot fogadtuk el. A 3. ábra alapján a katalizátor mennyiségének növelésével jelentősen csökken a feltárási idő, 1—2%-on túl azonban a katalitikus hatás már lényegesen kisebb.

Minthogy a dolomit feltárása folyamán értéktelen feltárási oldathoz jutunk, a gyantán kötődött kalcium- és magnéziumsó eluálása, valamint kinyerése nem biztosítja a dolomit feltárásának gazdaságosságát.

Ascharitos kőzet feltárása : bórsavgyártás

Az ascharitos kőzet az Inder tó környékéről származó kalcium- és magnéziumtartalmú bórérc, melynek legfontosabb alkotórésze az ascharit ($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$) és a hidroboracit ($CaO \cdot MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 6H_2O$). Az ascharitos kőzetet általában kénsavval tárják fel [6] és a kapott oldatot kristályosítják. Az anyalúg visszavitele azonban, a magnézium-szulfát feldúsulása miatt csak néhány cikluson keresztül lehetséges. Időnként tehát az anyalúgot elöntik, ami lényeges bórsavveszteséget jelent. Éppen ezért a bórsavkihasználás ascharitos kőzetnél csak 70—80% között mozog.

Lényegesen jobb bórsavkihasználást értünk el a katalítikus feltárás alkalmazásával. Kísérleteinkhez 52% bórsavtartalmú ascharitot használtunk. Katalizátort jelen esetben nem alkalmaztunk, minthogy az ascharit mindig tartalmaz kevés, kb. 1% nátrium-szulfátot. Kísérletileg megállapítottuk a feltáráshoz szükséges gyanta mennyiségét és az optimális feltárási időt. A feltárásokat 70—80 C°-on végeztük a következő két ok miatt :

1. Azt tapasztaltuk, hogy a feltárás sebessége a hőfok növelésével nő,

2. A bórsavgyártásnál a feltáráshoz nem vizet, hanem bórsavanyalúgot (telített bórsav oldat) használnak, amely természetesen csak magasabb hőfokon képes újabb bórsavat felvenni. Így tehát — magasabb hőmérsékleten — telített feltárási oldatot nyerünk, melyből lehűtéssel bórsav válik ki.

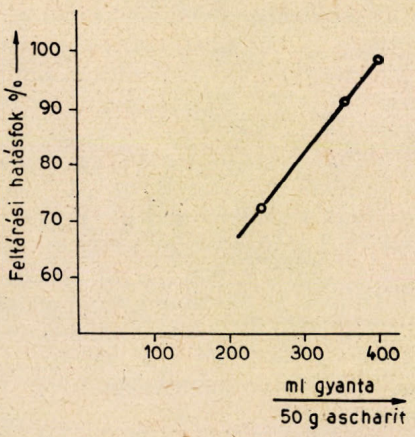
A feltáráshoz szükséges gyanta mennyiségének megállapítása céljából 50 g ascharithoz 350 ml vizet és különböző mennyiségű gyantát adtunk, majd az elegyet 70—80 C°-on másfél órán át kevertük. Az eredményeket a 4. ábra tartalmazza.

Az ábra alapján megállapítható, hogy 400 ml gyantával a feltárási hatásfok csaknem 100%-os.

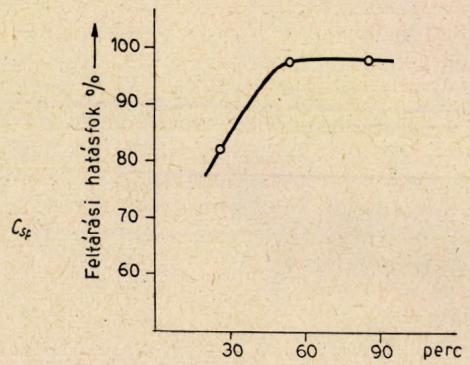
Az optimális feltárási idő megállapítása céljából szintén 70—80 C°-on vizsgáltuk a feltárási hatásfokot, mint a feltárási idő függvényét. Ezeket a kísérleteket már az optimális gyantamennyiséggel végeztük. A kísérletek eredményét az 5. ábra tartalmazza.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a feltárás 50—60 perc alatt bekövetkezik.

Ezután megvizsgáltuk a katalítikus feltárással egybekötött bórsavgyártás bórsavmérlegét és az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.



4. ábra



5. ábra

2. táblázat

A bórsavgyártás bórsavmérlege

Megnevezés	g H_3BO_3	
Anyalúggal bevitt	40,08	
Ascharittal bevitt	52,3	
Anyalúggal kapott		36
Kész termék		38,8
Mosóvízzel kapott		11,8
Összesen	92,38	86,6

A 2. táblázat alapján számított bórsavkihasználás 94%-os, tehát lényegesen jobb, mint a kénsavas technológiával elérhető érték.

A katalitikus feltárással gyártott bórsav előnyeként említhetjük, hogy minőségi szempontból lényegesen felülmúlja a kénsavas technológiával gyártott bórsav minőségét. Erre vonatkozólag a 3. táblázatban közlünk eredményeket.

3. táblázat

A bórsav minősége

MNOSZ 3290 szabvány szerint	A gyártott bórsavból	
	kénsavas technológiával	katalitikus feltárással
I. osztályú	25%	80%
II. osztályú	20%	20%
II. osztályúnál rosszabb ...	55%	0

Kóla-foszfát feltárása, foszforsavgyártás

Foszforsav előállítása céljából a Kóla-foszfátot kénsavval tárják fel [7] és a kapott foszforsavat a gipsztől megszűrik. Az így nyert foszforsav nem tiszta, jelentős mennyiségű vas- és alumínium-foszfátot, sőt sok esetben monokalcium-foszfátot is tartalmaz. Ezek a szennyezők a foszforsav feldolgozása szempontjából igen károsak, minthogy a foszforsav semlegesítése folyamán kicsapódnak, s így jelentős foszforsav-veszteséget idéznek elő.

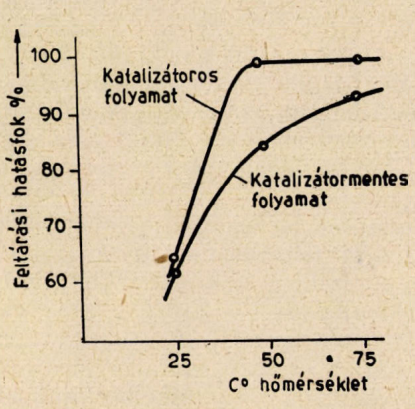
A katalitikus feltárás az említett szennyezőket kiküszöböli és a gyártott foszforsav úgyszólván vas- és alumíniummentes.

Mindenekelőtt megállapítottuk a feltárás optimális hőmérsékletét katalizátor jelenlétében és katalizátor nélkül is. A vizsgálatokhoz 38% P_2O_5-tartalmú Kóla-foszfátot használtunk. 10 g Kóla-foszfáthoz 40 ml vizet, 200 ml H-formájú magyar gyártmányú gyantát adtunk és a zagyot 20 percig különböző hőfokon kevertük. Ezután a zagyot szűrtük, a gyantát vízzel mostuk és a szűrletben a foszforsavat térfogatosan meghatároztuk. A katalizátoros vizsgálatoknál minden próbához 0,1 g NaCl-t adtunk. A vizsgálatok eredményét a 6. ábra tartalmazza.

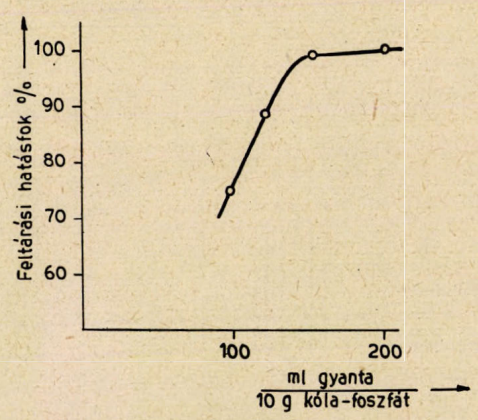
Az ábra alapján már 50 C°-on 100%-os feltárási hatásfok érhető el. Ezután kísérletileg megállapítottuk a feltáráshoz szükséges gyanta mennyiségét. Ezeket a kísérleteket a már említett körülmények betartásával csak katalizátor jelenlétében végeztük. Az eredményeket a 7. ábra tartalmazza.

Az ábra alapján látható, hogy 10 g Kóla-foszfát feltárásához kb. 140 ml gyanta elegendő.

A katalitikus feltárással kb. 10%-os foszforsav állítható elő. A további dúsítás bepárlással történik egészen 80% foszforsav-tartalomig. A katalitikus feltárással nyert foszforsav fluórral szennyezett, mely a nyersanyagból (Kóla-foszfát), mint H_2SiF_6 kerül oldatba. Minthogy a H_2SiF_6 erősen korrózív tulajdonságú sav, bepárlás előtt el kell távolítani. Úgy jártunk el, hogy a foszforsav P_2O_5-tartalmához viszonyítva 5%-nyi mennyiségű vízmentes szódát adtunk az oldathoz, mely a H_2SiF_6-ot Na_2SiF_6-á alakította. Ez viszont bepárlás folyamán — kis oldékonysága folytán — kicsapódott. Így a foszforsav fluórtartalmát 0,5% alá tudtuk szorítani.



6. ábra



7. ábra

A telített gyanta regenerálása

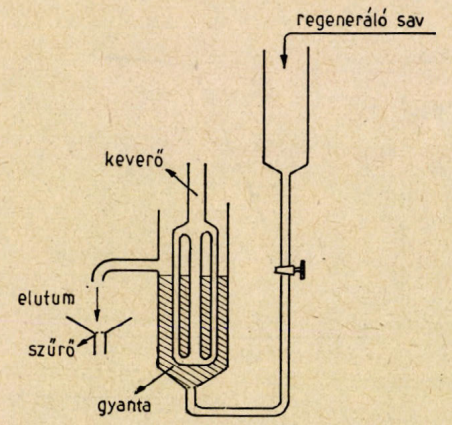
Az ismertetett eredmények alapján a katalitikus feltárás igen jó hatásfokkal végezhető. Az eljárás azonban csak akkor lehet gazdaságos, ha a telített gyanta regenerálása nem növeli túlságosan a gyártmány előállításának önköltségét.

Kezdetben sósavas regenerálással próbálkoztunk, a sósavszükséglet azonban igen nagy volt. Vizsgálataink szerint pl. 1 tonna bórsav gyártásához kb. 15 tonna 30%-os sósavra lenne szükség. Ez a sósavszükséglet a bórsavgyártás önköltségét jóval a bórsav jelenlegi kereskedelmi ára fölé emelné. Így kénytelenek voltunk kénsavas regenerálásra áttérni. Kísérleteinket kétféle gyantával is elvégeztük. Az egyik gyanta lényegében csak kalcium-ionokkal telített (Kóla-foszfát feltárásánál kapott) gyanta volt, míg a másik gyantát a dolomit és az ascharit feltárásánál nyertük. Ez a gyanta kalcium- és magnézium-ionokat tartalmazott.

Kalcium-ionokat tartalmazó gyanta regenerálása

A regenerálást a szokásos módon, 2 *n* kénsavval, gyantaoszloppal végezve, azt tapasztaltuk, hogy a keletkező gipsz a gyanta között kicsapódott, megkötött és egy idő után a gyanta annyira összetapadt, hogy a regeneráló sav nem tudott áthaladni rajta. Ezért kísérleteinknél a gyantaoszlopot lassú keveréssel fluidizált állapotban tartottuk, miközben a regeneráló sav alulról felfelé haladva átmosta az oszlopot (8. ábra). Ekkor a kicsapódó gipsz — a gyantánál kisebb fajsúlyánál fogva — a gyanta felszínére került és az eluátummal együtt egy szűrőre csurgott. A regeneráló sav folyási sebességét, valamint a keverő lapát fordulatszámát úgy szabályoztuk, hogy a gyanta ne érje el az oszlop kivezető csövének szintjét (8. ábra).

A regenerálást mindaddig folytattuk, míg a gyanta felett a folyadék teljesen tiszta nem lett. Ezután a gyantát desztillált vízzel mostuk. Regenerálás folyamán a kénsav gipszképződés folytán kismértékben felhígult. Ha a szűrt eluátumban a kénsavveszteséget pótoltuk, az eluátumot újabb, kalciummal telített gyantarészlet regenerálására tudtuk felhasználni. Így a kalcium-ionokkal telített gyanta regenerálása igen gazdaságosan végez-



8. ábra

hető. Az így regenerált gyantával is végeztünk feltárásokat Kóla-foszfáttal. A feltárások hatásfoka kb. 96—100% volt, ami a regenerálás teljességét bizonyítja.

Kalcium- és magnézium-onokat tartalmazó gyanta regenerálása

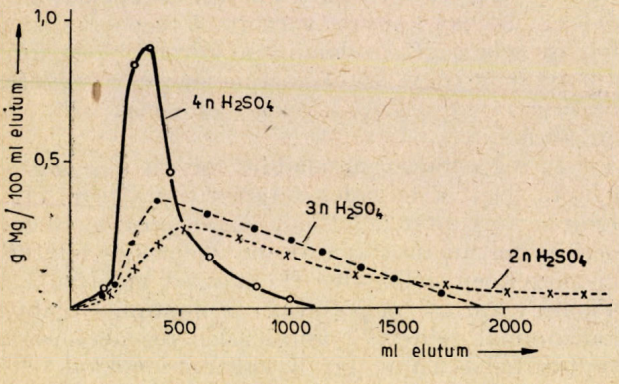
A magnézium-ionok eluálása sokkal vontatottabb, mint a kalcium-ionoké, ami azzal magyarázható, hogy jelen esetben nincs csapadékképződés, ami a fém- és hidrogén-ion cserefolyamatának egyensúlyát kedvező irányban befolyásolná.

A regenerálási kísérleteket a 8. ábrán feltüntetett készülékkel végeztük az ismertetett fluidizációs módszerrel. Az eluáláshoz különböző töménységű kénsavoldatokat használtunk és az elutumok 100 ml-eit magnéziumra vizsgáltuk, azaz felvettük az eluálási görbéket (9. ábra).

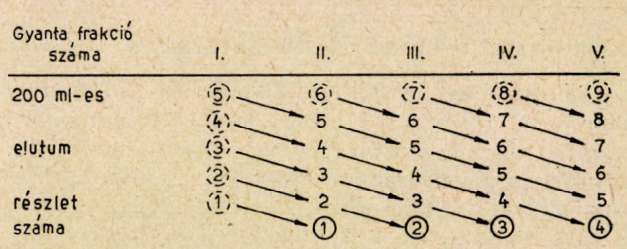
A 9. ábra alapján megállapítható, hogy a regenerálás a savkoncentráció csökkenésével elhúzódik és az eluálás legkedvezőbb a 4 *n* kénsav használatánál.

A legjobb kénsavkihasználás céljából az elutumot, szűrés után (gipsz) újabb gyanta részletre vittük és az átfolyt sav első részletét a magnézium kinyerése céljából félretettük. Ezen az elven kikísérleteztük a kalcium- és magnéziumionokkal telített gyanta folyamatos regenerálását és a kísérletek eredményét a 10. ábrában tüntettük fel.

A 10. ábra szerint az első kivételével minden gyantaoszlop után az elutum egy részletét félre-



9. ábra



10. ábra

tesszük és minden oszlopra ugyanennyi friss, 4 *n* kénsavat öntünk. A bekarikázott számok a félretett frakciókat, a szaggatott vonallal bekarikázott számok pedig a 4 *n* kénsavból álló frakciókat jelentik. Megállapítható, hogy minden 200 ml-es gyantarészlet regenerálásához 200 ml 4 *n*, azaz kb. 40 g kénsav szükséges.

Számításaink szerint így 1 tonna bórsav gyártásához 4 tonna tömény kénsav szükséges, amelyből a kalcium és magnézium megkötéséhez csak kb. 1,6 tonna használódik fel, a többi változatlanul, mint hulladéksav megmarad. Éppen ezért a gazdaságosságot erősen befolyásolja, ha a regenerálás folyamán a kalciumot, mint gipszet, a a magnéziumot pedig, mint kristályos magnéziumszulfátot, vagy mint magnézium-oxidot kinyerjük.

Az eljárást igen gazdaságossá teszi, ha a gyantán átfolyt regeneráló savat, mely egyszeri regenerálás után mindössze néhány tized százalék magnézium-szulfátot tartalmaz, mint hulladéksavat valamilyen savigényes üzem savellátására használjuk fel, pl. a szuperfoszfát gyártásánál, ahol a gyantán átfolyt kb. 20%-os kénsavat 65%-osra felerősítve, a nyersfoszfát feltárására használjuk. Ebben az esetben a regeneráló sav térfogatának csökkentése céljából, a regenerálást célszerű 6 *n* kénsavval végezni.

Kísérletileg megállapítottuk a regenerálás kénsavmérlegét. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

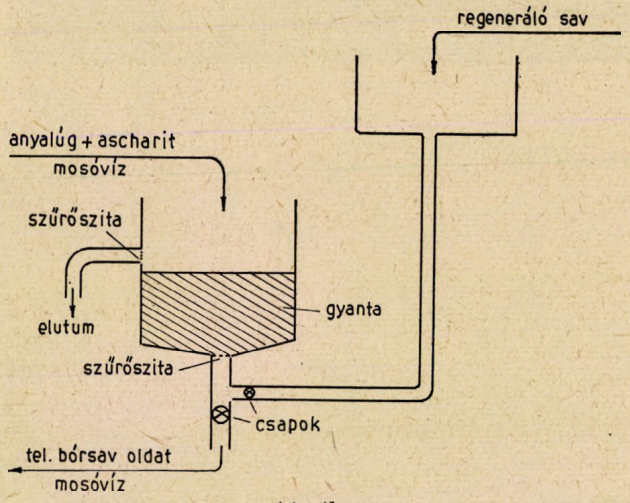
A regenerálás kénsavmérlege

Gyantára vitt, g H_2SO_4	300	
Gyantáról lefolyt, g H_2SO_4 ...		247,33
Mosóvízzel lefolyt, g H_2SO_4 ...		35,76
Összes H_2SO_4, g	300	283,09
Felhasznált H_2SO_4, g	16,91	

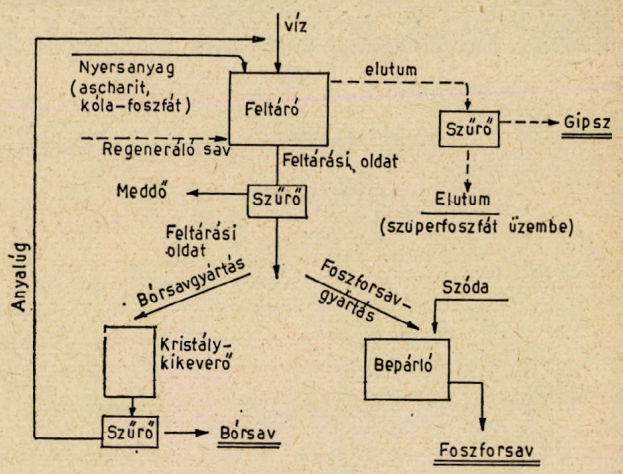
A 200 ml gyantán megkötött 2,5 g kalcium és 2,5 g magnézium eluálásához 16,32 g számított mennyiségű kénsav szükséges. A felhasznált kénsav mennyisége ettől az értéktől alig tér el (5. táblázat), ami a regenerálás gazdaságosságát igazolja.

A Budapesti Kénsavgyárban kísérleteket folytatunk ascharit feltárásával kapcsolatban kisüzemi méretben és ezekhez a kísérletekhez a 11. ábrán látható, ólombéléssel ellátott feltáró és egyben regeneráló üstöt használjuk.

A feltárást és a regenerálást ugyanabban az edényben végezzük és ezáltal elkerüljük a szállításkor fellépő gyantaveszteséget, továbbá kíméljük



11. ábra



12. ábra

a gyantát a szállításkor fellépő mechanikai koptatástól.

Az ismertetett eredmények alapján a 12. ábrán bemutatjuk a bórsavgyártás és foszforsavgyártás sémáját.

A katalitikus feltárást eddig csak az említett kőzetek feldolgozására alkalmaztuk, tájékoztató jellegű vizsgálataink alapján azonban úgy véljük, hogy az eljárás más területen is alkalmazható, pl. a nyomelemek kinyerésénél. Ebben az esetben természetesen a regenerálás folyamán nyert elutum az értékes.

Fentiek alapján tehát a katalitikus feltárás alkalmazási területe kibővíthető és az eljárás a gyakorlati kémikus számára egy új, előnyös módszert jelent.

IRODALOM

[1] *Samuelson, O.:* Sv. kem. Tidskr., 57 163 (1945).
[2] *Heinrich—Rieman:* Anal. Chem., 19 651 (1947).
[3] *Klement, R.:* Z. anal. Chem. 127 2 (1944). 128. 106 (1948).
[4] *Osborn, G. H.:* Analyst, 78 220 (1953).
[5] *Erdey Gruz Tibor:* A fizikai kémia alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1958) 467. o.
[6] *Pozin, M. Je.:* Szervetlen sók technológiája, Bpest, Tankönyvkiadó (1952) 182. o.
[7] *Pozin, M. Je.:* Szervetlen sók technológiája, Bpest, Tankönyvkiadó (1952) 357..o.

Könyvismertetés

Preisich Miklós: **Vegyészek zsebkönyve.** 3. bővített és átdolgozott kiadás (Műszaki Könyvkiadó, 1964. 1118 oldal, 219. ábra Ára: 111,— Ft.)

A magyar vegyésztársadalomnak nem kell különösebben bemutatni a Preisich Miklós szerkesztésében immár harmadik kiadásban megjelent könyvet. Csaknem minden vegyész, mérnök és technikus könyvespolcán fellelhetők eddigi kiadásai, s túlzás nélkül mondható, hogy szinte mindennapos segítőtársa lett a szakembereknek.

A könyv terjedelme kiadásról kiadásra nőtt. A jelenlegi műé már az adott méreten belül elérte a maximumot és még ennek ellenére is komoly gondot jelentett szerzőinek, illetve szerkesztőinek a megadott ívszámok betartása. Ez egyrészt a kémiai tudomány és a vegyipar hallatlan ütemű fejlődésének és ennek kapcsán a szakemberek fokozott mértékben felmerülő igényeinek köszönhető, másrészt azon új területek szükségszerű bekapcsolódásának a vegyészi látókörbe, amelyek eddig szinte kizárólagosan más szakágakhoz tartoztak (pl. automatizálás).

A mű fizikai kémiai fejezete teljes átdolgozásra került a közelmúltban elfogadott új szemléletnek megfelelően, amely szerint a régi értelemben vett termodinamika elnevezés félrevezető, mert nem a változás időbeli lefolyását vizsgálja, hanem az időtől már nem függő, sztatikus állapotot. Ezért a szerző a régi értelemben vett termodinamikát termosztatika néven tárgyalva, az előző kiadásoknál sokkal részletesebben ismerteti az alapfogalmakat. A fizikai kémiai fejezet — igaz, hogy röviden — megemlíti a sugárkémiával kapcsolatos alapfogalmakat is, amelyek a 2. kiadás megjelenése óta új területként kerültek a fizikai kémiába.

A matematikai módszerek vegyipari alkalmazása egyre nagyobb teret hódít és egyre többen ismerik fel jelentőségét. A könyv szerzőit is ez indította az Alkalmazott matematika c. fejezet bővítésére a gyakorlatban dolgozó vegyész számára is igen hasznos tudnivalókkal (dimenzióanalízis, hasonlóságelmélet).

Az előző kiadásokat ért bírálatok és javaslatok java része a vegyipari alapműveletekkel foglalkozó fejezetet illette. Ezen nem is lehet csodálkozni, mert éppen ez az a terület, amely a ma már széles körben hangoztatott „vegyészmérnöki tudomány" legfontosabb gyakorlati vonatkozásaival foglalkozik. A bírálatok és javaslatok egyaránt bővítést kértek s ezért az új, 3. kiadásban „A legfontosabb vegyipari műveletek" c. fejezet bővült a legnagyobb mértékben. Újabb adatok, táblázatok, diagramok és számolóábrák, valamint kidolgozott számpéldák segítik az olvasót az üzemi gyakorlatban előforduló legfontosabb méretezési, kapacitás-kihasználási és gazdaságossági problémák megoldásában.

A zsebkönyv szerzői és szerkesztői a 3. kiadás összeállítása során igyekeztek az új kémiai helyesírási szabályokat érvényesíteni, hogy a legtöbbet forgatott hazai kémiai szakkönyv a magyar szaknyelvvel szemben támasztott igényeket is kielégítse.

Még nincs 10 éve annak, hogy a Vegyészek Zsebkönyve első kiadása megjelent a könyvesboltok kirakataiban, s most, amikor már a 3., erősen bővített kiadású, színvonalas kiállítású kötetet lapozza az olvasó, érdemes — a két kötetet összevetve — a magyar műszaki könyvkiadás eredményeire is gondolni, amelyeknek nem kis része van abban, hogy a magyar vegyésztársadalom a hazai szerzők és a világ műszaki irodalmának egyre nagyobb számban megjelenő kiemelkedő alkotásaihoz hozzájuthat. *Kindl Ervin*

MŰANYAGIPARI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MIKES JÁNOS

A klórozott és szulfoklórozott polietilén

KRISTON PÁL*—WOLKÓBER ZOLTÁN*

A polietilén felhasználási területe jelentősen kibővíthető a klórozással, illetve a szulfoklórozással. Az így átalakított anyag ugyanis sok új tulajdonsággal gazdagodott, minek következtében számos újabb területen vált alkalmazhatóvá. Jelen közlemény célja az, hogy nagy vonalakban ismertesse azokat az eredményeket, amelyeket ezen a területen elértek és felhívjuk sokoldalú használhatóságukra a magyar szakemberek figyelmét.

A polietilén ipari méretű előállítása ma három módszerrel történik : nagy-, közép- és kisnyomású polimerizációval. Az egyes eljárások során kapott polietilének több fontos sajátságban különböznek egymástól, de abban megegyeznek, hogy mindhárom termék nagymértékben kristályos. Ennek következtében a polietilén nem eléggé elasztikus és így nem használható elasztomerként.

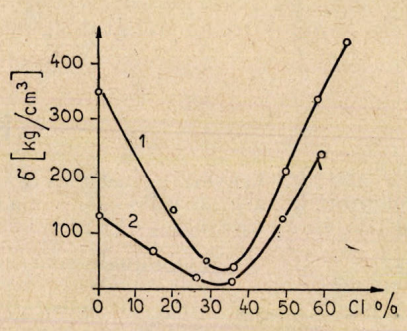
A klórozott polietilén előállítása és tulajdonságai

A polietilén mind oldatban, mind szilárd fázisban klórozható. Oldószerként klórozott szénhidrogének (pl. széntetraklorid, kloroform, tetrakloretán) használatosak, katalizátorként pedig fény vagy gyökös katalizátorok. Nagy nyomáson készült polietilén esetén a klórozás már 60 C° körüli hőmérsékleten is elvégezhető, minthogy a klórozott oldószerek ezen a hőfokon már oldják a polimert** kisnyomású polimerizációval készült polietilén esetében azonban 110—115 C°-on következik be az oldódás és így a klórozás csak ezen a hőmérsékleten indulhat meg. Alacsony forrpontú oldószerek (széntetraklorid stb.) esetében autokláv alkalmazására van szükség. Szilárd fázisú (por vagy granulátum) klórozáskor a hőmérséklet 0—100 C° között van. A fény katalizátorként ugyancsak használható [1—9].

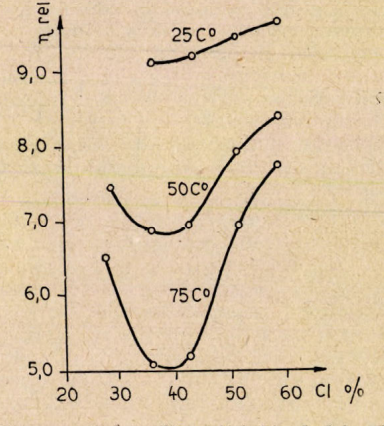
A művelet vizes szuszpenzióban is elvégezhető. Laboratóriumi kísérleteink során mi is sikeresen klóroztunk kisnyomású polimerizációval nyert polietilénport felületaktív anyagot tartalmazó vizes szuszpenzióban 70 C°-on. Katalizátorként szintén fényt használtunk.

A klórozás hatására a polietilén kémiai és fizikai tulajdonságai jelentős mértékben megváltoznak. Gyakorlatilag egyik legszembetűnőbb és legjelentősebb változás az, hogy a merev polietilén a kristályosság csökkenése miatt fokozatosan elasztikussá válik. Nagy nyomáson készült polietilén esetében 35% klórtartalom körül a leghajlékonyabb a termék, kisnyomású polimerizációval készült esetén valamivel nagyobb klórtartalomnál. További klórbeépüléssel azonban ismét fokozatosan ridegebb lesz.

Ugyancsak változik az oldatok viszkozitása is. Például kis nyomáson készült klórozott polietilén (Hostalen S) esetében toluolos oldattal az 1. ábrán látható görbét kaptuk (a mérések Fenske—Ostwald kapillárviszkoziméterrel történtek, a polietilénre számítva 2%-os oldattal). Mint látható, a viszkozitás fokozatosan csökken, majd a minimum elérése után ismét növekszik a vizsgált tartományban. A szakítószilárdság ugyancsak változik és minimumon megy át [10]. (A mérések



1. ábra. Klórozott polietilének szakítószilárdsága a klórtartalom függvényében
1. Kis nyomáson készült klórozott polietilén. 2. Nagy nyomáson készült klórozott polietilén



2. ábra. Kisnyomású polimerizációval készült klórozott polietilén oldatának (Hostalen S) viszkozitása a klórtartalom függvényében

* Műanyagipari Kutató Intézet.

** (Részletesebb reakciókinetikai adatok a Kolorisztikai Értesítő 1964. évi. 3. számában találhatók Kriston—Wolkóber : Polietilén szulfoklórozása c. közleményben.)

a DIN 53371 szabvány szerint történtek.) (2. ábra.)

A klórozott polietilén már számos oldószerben oldható (pl. klórozott alifás szénhidrogének, arómás szénhidrogének).

Szilárd fázisú klórozáskor a polietilén kb. 40% klórtartalomig kristályos marad, ezért eltérők a sajátságai (pl. kisebb a nyúlása), mint az oldatban történő klórozás esetén kapott terméké [11].

Gyakorlati felhasználásra elsősorban az elasztikus klórozott polietilének jöhetnek számításba. Jelenleg két területen találnak alkalmazást: az ütésálló PVC és a szulfoklórozott polietilén vonalán.

A klórozott polietilén felhasználása

Ütésálló PVC

A Farbwerke Hoechst A. G. által gyártott ütésálló PVC, a Hostalit Z a PVC és klórozott polietilén mechanikai keveréke. Egyik kiemelkedő sajátsága az, hogy nem tartalmaz mikromolekuláris külső lágyítót. Ilyen szempontból tehát a kereskedelmi kemény PVC-hez hasonlít, de könnyebb a feldolgozása és nagyobb az ütésállósága. Az utóbbi sajátság különösen alacsony hőmérsékleten fontos. A termék három keménységi fokozatban kapható: Hostalit Z 820, 840 és 870 jelzéssel. A Hostalit Z 820 a legkeményebb, a 840 közepesen kemény, a 870 pedig lágy, hajlékony. Ezek a termékek szuszpenziós PVC alapúak. Ismeretes még a Hostalit Z 720 jelzésű termék is, amelynek PVC komponense emulziós polimer és nagyobb az ütésállósága, mint a 820-é.

Az ütésálló PVC keménységi fokát a keverékben levő klórozott polietilén mennyisége határozza meg. A PVC polimerizációs fokát, mint ismeretes, K értékkel jellemzik. A K értéke annál kisebb, minél kisebb a polimerizációs fok. Általában a kis K értékű PVC esetében könnyebb a keverék feldolgozása, viszont nagy K érték esetén jobbak a termék fizikai (pl. szakítószilárdság, keménység) tulajdonságai. Az ütésálló PVC esetében a K értéket a tört nevezőjében adják meg, pl.: Hostalit Z 840/70, vagy Hostalit Z 870/60. Az ütésálló PVC fontosabb tulajdonságai az 1. táblázatban láthatók.

A Hostalit Z 1959-ben jelent meg a piacon és azóta sok területen használhatónak bizonyult. A Hostalit Z 820/80 sikeresen alkalmazható nagynyomású csővezetékek gyártására. A csővezeték élettartama jelentősen megnő, mert az ütésálló PVC rugalmassága folytán kiváló védelmet nyújt a töréssel szemben. Ugyancsak használható palackok készítésére is. Vegyszerállósága miatt a kalanderezett Hostalit Z 820/60 lemezek laboratóriumi berendezések beborítására használhatók. Azokon a helyeken, ahol a lágyítók vándorlása, elpárolgása következhet be, szintén előnyös az alkalmazása. Minthogy lágyítót nem tartalmaz, elektromos szigetelésre is nagyon jól alkalmazható, pl. a Hostalit Z 870/70 elektromos tulajdonságai a normál lágyítatlan PVC-éhez hasonlók. A Hostalit Z 820 és 720 termékeknek jobb a hornyolt ütésszilárdsága, mint a kemény PVC-é és könnyebb a feldolgozásuk is.

A leglágyabb termék a Hostalit Z 870, lágyság és hajlékonyság tekintetében a kb. 20% dioktilftalát tartalmú lágyított PVC-nek felel meg. Különleges lágyítók alkalmazásával a PVC-ből is lehet mind alacsony, mind magas hőmérsékleten alaktartó tulajdonságú tárgyakat készíteni, azonban ez az alaktartóság egyszerre nem valósítható meg. A Hostalit Z kb. +85 C° és —40 C° közötti hőmérsékleten használható, ezenkívül vegyszer- és oldószerálló és jók az elektromos tulajdonságai. A 840-es sajátságai a 820 és 870 jelzésű Hostalit Z tulajdonságai közé esnek.

Az ütésálló PVC feldolgozására a PVC-hez használatos módszer Hostalit Z esetében is alkalmazható, beleértve a feldolgozási körülményeket és a berendezést is. Sokszor az ütésálló PVC feldolgozása is könnyebb, minthogy jobbak a folyástulajdonságai. A feldolgozási hőmérséklet függ a használt Hostalit Z-től, a feldolgozási módtól és a berendezéstől, ez általában 160—190 C° körül van, az optimális feldolgozási hőmérséklet kb. 170 C°. A keményebb féleségek feldolgozásakor rendszerint kissé magasabb hőmérséklet szükséges. Egyébként a PVC esetében fennálló szabályok itt is mérvadók [13].

1. táblázat

Ütésálló PVC fontosabb tulajdonságai [12]

Tulajdonság	Egység	720/820[1]	840[1]	870[1]	Vizsgálati módszer
Sűrűség	g/cm³	1,38	1,38	1,37	DIN 53 479
Szakítószilárdság	kp/cm²	450	350	230	50×10×1 mm
Nyúlás	%	30	50	100	Sebesség 100 mm/p
Ütésszilárdság (20 C°, 0 C°, —20 C°, —40 C°)	—		törés nélkül		DIN 53 453
Hajlítószilárdság	kp/cm²	750	550	200	DIN 53 452
Keménység	Shore D	80	76	68	DIN 53 505
Fajhő (20 C°)	kcal/kg C°	0,25	0,25	0,28	
Hőtágulás (köbös koefficiens)	$C^{\circ -1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Dilatométeresen
Hőtágulás (lineáris koefficiens)	$C^{\circ -1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Dilatométeresen
Hő hatására bekövetkező alakváltozási hőmérséklet (18,5 kp/cm²)	C°	69	68	60	ASTM-648
Vízfelvétel (24 óra, 22,5 C°)	%	0,1	0,1	0,2	

[1] A Hostalit Z kereskedelmi jelzései.

A szulfoklórozott polietilén fontosabb tulajdonságai

A klórozott polietilén 30% körüli klórtartalommal elasztikus sajátságú. Ezen tulajdonságánál fogva tehát az elasztomerek családjába sorolható, kémiailag azonban jelentősen különbözik a többi elasztomertől. A butadién, izoprén, kloroprén stb. polimerjeiben ugyanis telítetlen kötések is találhatók. A telítetlenség a térhálósítás (vulkanizálás) céljából előnyös (bár a polikloroprén vulkanizálása fémoxidokkal történik), ugyanakkor azonban a megmaradó telítetlen kötések további, a felhasználás folyamán már nem kívánatos kémiai és ennek következtében mechanikai tulajdonságváltozások kiinduló pontjaként szolgálhatnak. Ez a hátrány nagymértékben kiküszöbölhető az izobutilén kopolimerekkel, amelyekben a telítetlen kötés mennyisége csökken és ezért jól ellenállnak az oxidációnak, de vulkanizálásuknál már nehézség merül fel. A szélső határeset a tiszta poliizobutilén, amelyet már egyáltalán nem is lehet vulkanizálni. Látható, hogy bizonyos kompromisszumra van szükség a vulkanizálhatóság és kémiai ellenállóság között, ha az előbb említett diénekből akarunk elasztomert előállítani.

A klórozott polietilén esetében a fenti problémák nem merülnek fel, hiszen a polimer semmi telítetlenséget sem tartalmaz. Így érthető, hogy ez a termék felkeltette a szakemberek érdeklődését. A további vizsgálatok során azonban kiderült, hogy a kloroprénnél alkalmazott vulkanizálás nem használható és ezért reakcióképes csoportok beépítésére volt szükség. Erre a célra a szulfoklorid ($-SO_2Cl$) csoport mutatkozott alkalmasnak. Elsőként az Északamerikai Egyesült Államokban a du Pont de Nemours cég kezdett a szulfoklórozott polietilénnel foglalkozni és 1957 végén 7000 t/év kapacitású gyárat helyezett üzembe [14].

Kezdetben a termék meglehetősen drága volt, de az utóbbi időben jelentős árcsökkenés következett be, minek következtében jelenleg kb. a neoprénnel azonos az ára [15.]

A kereskedelmi forgalomban levő, Hypalon elnevezésű szulfoklórozott polietilén tehát a szulfoklorid csoportok mellett klórt is tartalmaz a láncban; a klórtartalom az elasztikusságot, a szulfoklorid pedig a vulkanizálhatóságot biztosítja. A Hypalon 20 pl. 26—29% klórt, 1,3—1,7% ként tartalmaz és 20 000 átlagos molekulasúlyú, nagynyomású polimerizációval nyert polietilénből készül. Képlete a következőképpen írható fel:

$$\left[-(-CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-)_x-CH- \right]_y \quad (SO_2Cl)$$

ahol x átlagos értéke: 12
y átlagos értéke: 17

A szulfoklórozott polietilén előállítása

A szulfoklorid csoport bevitelére ma már több módszer ismeretes. Így pl. *Natta* és munkatársai SO_2Cl_2-dal szulfoklóroztak poliolefineket (polipropilén, etilén-propilén stb.) 40—60 C°-on széntetrakloridos oldatban, Lewis bázis és fény jelenlétében [16]. Ipari méretekben azonban a Cl_2 és SO_2 gázeleggyel történő szulfoklórozás használatos fénykatalízissel. A szulfoklorid csoport beépülése valószínűleg gyökös mechanizmus szerint láncreakcióban történik. Szabad gyökök képzésére alkalmas katalizátorok is használhatók szulfoklórozásra.

A szulfoklórozott polietilén előállítása legegyszerűbb módon a klórozott polietilén szulfoklórozásával történhet. A lánchoz kötött klórcsoportoknak a polietilén molekulába történő bevitele azonban a szulfoklórozás folyamán is megvalósítható a SO_2/Cl_2 arány megfelelő beállításával.

Az előbbi, a kétlépcsős eljárás kisnyomású polimerizációval készült polietilén esetében használatos, minthogy a polimer csupán magasabb hőmérsékleten (100 C° felett) oldódik megfelelően. Ezen a hőmérsékleten viszont a szulfoklórozás eredményeként jelentős mértékben elbomlott terméket kaptunk. Ezért ebben az esetben először a klórozást végzik 110 C° körüli hőmérsékleten, majd a szulfoklórozást külön lépésben 50 C° körül. A kisnyomású polimerizációval készült klórozott polietilén ugyanis már oldódik ezen a hőmérsékleten. Oldószerként magasabb forrpontú klórozott szénhidrogének (pl. tetraklóretán) használhatók. Alacsonyabb forrpontú klórozott oldószerek csak autoklávban alkalmazhatók [17].

Az utóbbi, az egylépcsős eljárás a nagynyomású polimerizációval készült polietilén esetében (ilyen típusú polietilénből készül a Hypalon is) alkalmazható, minthogy ez a termék már aránylag alacsony hőmérsékleten oldódik. Oldószerként főleg klórozott szénhidrogének (pl. széntetraklorid, kloroform) jöhetnek számításba. A folyamat optimális hőmérséklete ilyen körülmények között 60 C° körüli [18].

Ezen a két módszeren kívül még számos változat található az irodalomban, ilyenek pl. a szilárd fázisú vagy szuszpenzióban történő klórozásra és szulfoklórozásra vonatkozó különböző megoldások [19—22].

Munkánk folyamán mind a kis nyomáson, mind a nagy nyomáson készült polietilén esetében végeztünk szulfoklórozási kísérleteket. Oldószerként az előbbihez tetraklóretánt, az utóbbihoz széntetrakloridot használtunk.

Az oldószerben történő szulfoklórozás (valamint a klórozás) hátránya az, hogy utána az oldószert el kell választani a terméktől. Erre vonatkozólag több módszert próbáltunk ki (oldat bepárlás, alkoholos kicsapás, vízgőz-desztilláció), amelyről

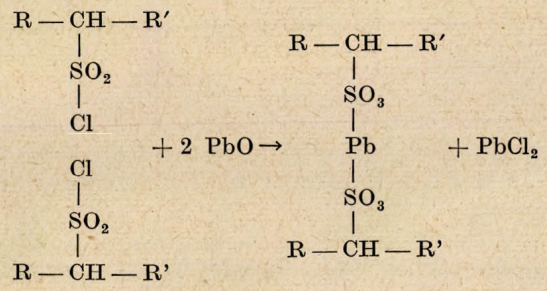
egy későbbi közleményben fogunk részletesen beszámolni.

Bár mind a kisnyomású, mind a nagynyomású polimerizációval nyert polietilén szulfoklórozása lehetséges, jelenleg ipari méretekben erre a célra a nagy nyomáson készült polietilén használatos, ezért a továbbiakban csupán az ily módon előállított termékkel fogunk foglalkozni.

A szulfoklórozott polietilén vulkanizálása [23—27]

A klórszulfonált polietilén vulkanizálása a szulfoklorid csoportokon keresztül történik hidegen, vagy hő hatására. A térhálósítás előtt nincs szükség masztikálásra, mint a természetes és mesterséges kaucsuk esetén, mert 80—100 C°-ra felmelegítve már elég kicsi a viszkozitása ahhoz, hogy a folyamathoz szükséges adalék anyagok bekeverhetők legyenek. A vulkanizálás kivitelezésére többértékű fémoxid (magnézium-oxid, ólomoxid), szerves sav (pl. hidrogénezett kolofónium) és szerves gyorsító (pl. merkapto-benztiazol) szükséges. Az egyes komponensek mennyisége nagyon széles határok közt változtatható, pl. : 10—40% fémoxid, 2—10% szerves sav és 0,25% gyorsító.

A vulkanizálás kémiai folyamata a következő reakció egyenlettel írható le :



A valóságban azonban a reakció csupán nyomnyi víz jelenlétében megy végbe, mert először a szulfokloridnak hidrolizálódnia kell és az így keletkezett szulfonsav reagál a fémoxiddal :

$$2\,RSO_2Cl + 2H_2O \longrightarrow 2\,HCl + 2\,RSO_2OH$$
$$PbO + 2\,RSO_2OH \longrightarrow H_2O + (RSO_2O)_2Pb$$
$$2\,HCl + PbO \longrightarrow H_2O + PbCl_2$$

Ha a keverék összes komponensét előzőleg kiszárítjuk, akkor a vulkanizálódás nem, vagy csak alig megy végbe.

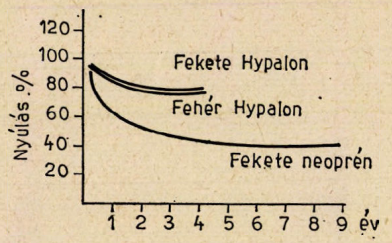
A fémoxidok közül a leghatásosabb az ólom-oxid és a magnézium-oxid; az ólom-oxid gyorsabb vulkanizálást tesz lehetővé és a kapott termék a vízzel és öregedéssel szemben ellenállóbb, ezenkívül igen hajlékony is. A magnézium-oxid világos és pasztell árnyalatokkal történő színezést tesz lehetővé és növeli az ellenállóképességet savakkal szemben.

A két oxid együtt is használható, valamint az ólom-maleát is ; az utóbbival világosszínű vulkanizált termék kapható. Ezenkívül még az az előny is fennáll, hogy a bevonat nem sötétedik fény hatására és kisebb fajsúlya következtében az ólom-maleát könnyebben eloszlik a keverékben. A fémoxidnak kb. háromszoros sztöchimetrikus fölöslegben kell jelen lennie a szulfokloridra számítva. Ennek oka valószínűleg az, hogy az oxid meglehetősen agglomerálódik. Az oxid felesleg egyébként stabilizálólag is hat, minthogy a polimer láncból lehasadt sósavat megköti.

A szerves sav szerepe még nem tisztázott eléggé. Talán oldhatóvá teszi a fémoxidot és így elősegíti a diszpergálódást :

$$2\,RCOOH + PbO \longrightarrow (RCOO)_2Pb + H_2O$$

Mindenesetre az bizonyos, hogy gyenge savra van szükség, mert különben az erős sav a szulfocsoport mellett párhuzamosan képez fémsót a fémoxiddal és így gátolja a vulkanizálást. Általában a zsírsavak (pl. sztearinsav) nem olyan hatásosak, mint a hidrogénezett kolofónium. Az aromás savak rosszul elegyednek és így nem szolgáltatnak jó eredményeket.



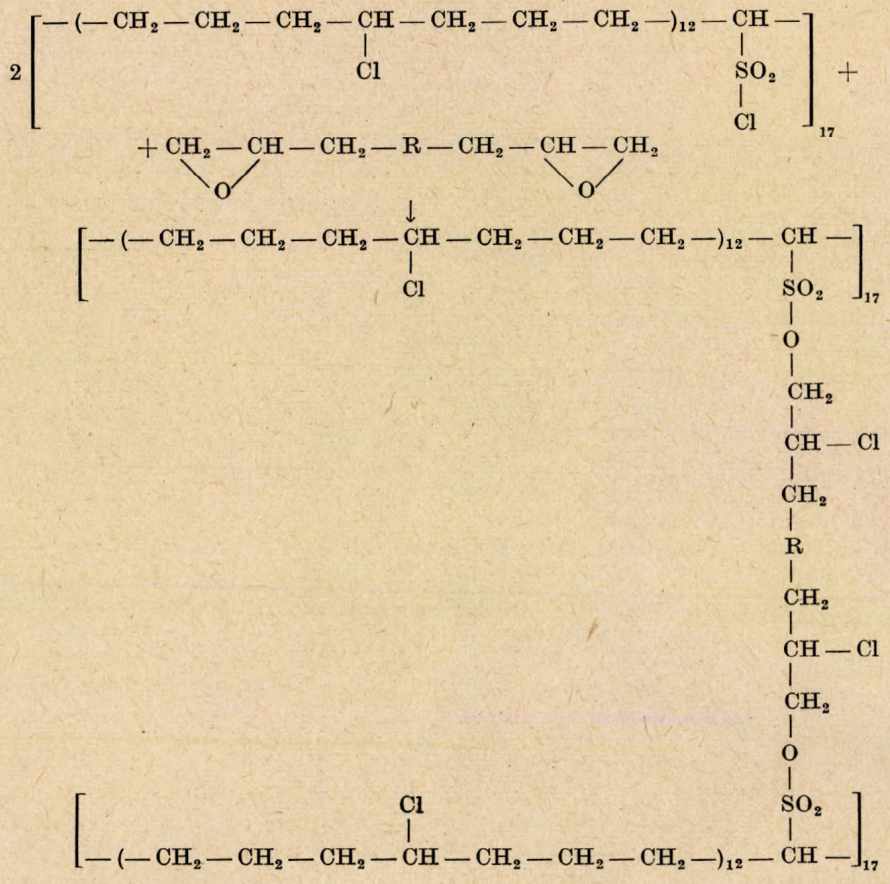
3. ábra. Hypalon és neoprén nyúlásának változása az idő függvényében floridai klíma hatására [32]

A gyorsító, ill. azok kombinációja igen fontos. A gyorsítók hatással vannak a bevonat színére, valamint az elasztikus és szilárdsági tulajdonságaira. Néhány kéntartalmú gyorsítónak vulkanizáló hatása is van. Előnyös gyorsítók pl. : Thiuram E, NA-22, Tetrone A, DOTG. A gyorsítók kiválasztásakor az a szempont, hogy a film vulkanizálódási foka minél magasabb legyen a szokásos hőmérsékleten és ugyanakkor a bevonat tartóssága a lehető legnagyobb legyen, valamint színesedési jelenség ne lépjen fel.

Szervetlen töltőanyagként vegyszer- és vízállóság szempontjából leghatékonyabb a Blancfix, kaolin és a TiO_2. A Blancfix és TiO_2 anyagokkal töltött bevonatok olajállósága jobb, mint más töltőanyagok esetén. Ha a vegyszer- és vízállóság nem fontos, de az időjárásállóság igen, töltőanyagként a kréta is ajánlható. Kovasavval keményebb bevonatokat lehet előállítani, mint más töltőanyagokkal. Maximális lángállóság csak Blancfix, TiO_2 vagy kaolin esetében érhető el. A lángállóság antimontri-oxid adalékkal még fokozható.

Antioxidánsok nem szükségesek feltétlenül, mert az elasztomerben nincsenek telítetlen kötések ; abban az esetben azonban, ha a felhasználás magasabb hőmérsékleten történik, alkalmazásuk előnyös.

A fémoxidokkal történő vulkanizáláson túlmenőleg ma már egyéb módszerek is ismeretesek : az epoxidokkal [28] és diaminokkal [29—31] történő térhálósítás. Gyakorlati szempontból az epoxigyantás vulkanizálás a fontosabb. Minthogy ólom-oxidot nem tartalmaz, nem mérgező. A térhálósítás a következő reakcióegyenlettel írható le :



A vulkanizált termék tulajdonságai

a) Mechanikai tulajdonságok. Más elasztomerekhez viszonyítva a vulkanizált klórszulfonált polietilén aránylag kemény, mikor lágyabb és hajlékonyabb keverékre van szükség, egyéb elasztomerekkel együtt alkalmazzák.

A húzó igénybevétellel szembeni ellenállás nagymértékben függ a keverék összetételétől és a készítés módjától. El lehet érni 250 kp/cm² szakítószilárdság értékeket is. A nyúlás 200 és 600% között tetszés szerint változtatható.

A 100 rész klórszulfonált polietilén, 2,5 rész hidrogénezett kolofónium, 40 rész ólom-oxid és 3 rész merkapto-benztiazol tartalmú keverékből készült vulkanizált termék tulajdonságai a 2. táblázatban láthatók. A keveréket hidegen állították elő hengeres keverőkben, a komponenseket a felsorolásnak megfelelő sorrendben adagolták, a vulkanizálást pedig 158±2 C° hőmérsékleten végezték.

2. táblázat

Vulkanizált klórszulfonált polietilén minta fontosabb tulajdonságai

Tulajdonságok	Érték	A próba végrehajtási módját megadó szabvány
Szakítószilárdság, kp/cm²	175	ASTM D-412
Szakítási nyúlás, %	350	ASTM D-412
Maradó nyúlás 1 perc után, %	20	ASTM D-412
Rugalmassági modulusz 100%-nál, kp/cm²	45	ASTM D-412
Shore A keménység	70	ASTM D-676
Rugalmasság, %	35	DIN-3512
Dielektromos állandó	7	

A hajlítószilárdság a keverék összetételétől nagymértékben függ és úgy látszik, hogy nő a szerves sav (hidrogénezett kolofólium) százalékos mennyiségének a növelésével. Annak ellenére, hogy az egyéb elasztomerekhez viszonyítva nagyobb a keménysége, előállítottak olyan klórszulfonált polietilént is, amelyen még 10 millió hajlítás után sem észleltek repedéseket a laboratóriumi vizsgálatok során.

A klórszulfonált polietilén a kopásállóság szempontjából minden elasztomert felülmúl; kb. háromszor nagyobb, mint a többi gumiszerű anyagé és ha a keverék közömbös töltőanyag tartalma (pl. kaolin) csökken, még tovább nő; de még 50%-os mennyiségű töltőanyag esetén is kiváló eredményeket kaptak.

Az alacsony hőmérsékleten tanúsított ellenállás javítása érdekében is célszerű csökkenteni a közömbös töltőanyagok mennyiségét 25%-ra; 10 és 20% közötti közömbös töltőanyagmennyiség esetén a termék —60 C°-ig használható.

b) Általános tulajdonságok. A vulkanizált termékek tulajdonságai általában a keverék alkotó részeitől függnek, azonban minden elasztomer esetében található olyan jellegzetes sajátság, amely valószínűleg a molekuláris szerkezetnek túlajdonítható.

A vulkanizált klórszulfonált polietilén egyik legkiemelkedőbb tulajdonsága ózonállósága, amely az összes elasztomer között a legjobb. Az elaszto-

merek érzékenyek az ózonra és hatására repedések keletkeznek bennük. A természetes gumik már akkor oxidálódnak és öregednek, amikor az atmoszférában az ózon még csak 1/100 millió arányban van jelen ; a klórszulfonált polietilén viszont még akkor is érzéketlen az ózon hatásával szemben, ha az 1 millió/100 millió arányban van jelen. Más elasztomerekhez keverve, azoknak is megnöveli az ózonállóságát [26].

Időjárásállósága is kiváló ; pl. Floridában két és fél évig kitett minta esetében csupán lényetelen a változás a szakítószilárdság, nyúlás értékekben. Úgy látszik az eddigi vizsgálati eredményekből, hogy a Hypalon élettartama legalább kétszerese a fekete neoprénből készült próbadarabénak, de lehet, hogy még ennél is több, bár már a neoprén időjárásállósága is kiváló (3. ábra).

Természetesen ez a nagy időjárásállóság csak akkor érhető el, ha gondosan történik a típus, a töltőanyagok, a vulkanizáláshoz szükséges adalékok és a pigmentek kiválasztása. Puerto Ricoban pl. egy templom betontetejét Hypalon alapú fehér bevonattal látták el 1957-ben és — a hírek szerint — a fény visszaverőképessége még mindig nem csökkent és a bevonat még azóta is vakítóan fehér [33].

Hőállósága adott hőmérsékleten jobb, mint a neopréné és kb. 30 C°-kal magasabb hőmérsékleten alkalmazható, pedig a neoprén maga is már jó hőálló elasztomerként ismeretes. A klórszulfonált polietilén folyamatosan kb. 145—150 C°-on alkalmazható [33].

A bevonatok olajállósága nagymértékben függ a használt klórszulfonált polietilén típustól. Vegyszerállóságát tekintve — kivéve a fluortartalmú elasztomereket (Viton) — legjobb az összes gumitípusú termék között. Például 50%-os krómsavnak még 50 C°-on is, 50%-os kénsavnak még 120 C°-on is ellenáll. Ezenkívül ellenáll alkoholok, különösen a metilalkohol és etilénglikol hatásának, nem tanácsos azonban aromás szénhidrogének és klórozott oldószerek hatásának kitenni. Elektromos tulajdonságok szempontjából a természetes gumi és a neoprén között foglal helyet.

A teljesség kedvéért a 3. táblázatban az oxiddal, ill. epoxi gyantával vulkanizált klórszulfonált polietilén fontosabb tulajdonságait hasonlítjuk össze [28].

3. táblázat

Oxiddal, illetve epoxigyantával vulkanizált klórszulfonált polietilén fontosabb tulajdonságai

Tulajdonságok	Oxiddal vulkanizált klórszulfonált polietilén	Epoxigyantával vulkanizált klórszulfonált polietilén
Fajsúly	Nagy	Kisebb
Kalanderezhetőség és extrudálhatóság	Nagyon jó	Nagyon jó
Felületi tapadás	Jó	Kissé jobb
Szakítószilárdság	Közepes-nagy	Azonos, kissé gyengébb
Nyúlás	Kicsi	Kissé nagyobb
Keménység	Nagy	Kissé lágyabb
Kopásállóság	Kiváló	Kiváló
Ózonállóság	Kiváló	Kiváló
Olaj- és oldószerállóság	Jó	Valamivel rosszabb
Vízállóság	PbO — kiváló MgO — gyenge	Nagyon jó
Savállóság	Kiváló	Jó

A klórszulfonált polietilén felhasználása

Kiváló ózonállósága következtében előnyösen alkalmazható a lakkiparban más anyagok védő bevonataként, valamint egyéb kaucsukokkal keverve. Így megnövelhető azok időjárásállósága és csökkenthető oxidálódásuk.

A lakkok ecsettel, szórással, bemerítéssel vihetők fel és minthogy nem csupán a gumihoz, hanem más anyaghoz, így pl. fához, vashoz és textíliához is tapadnak, ipari berendezések és hajóalkatrészek, vízhatlan vásznak, valamint egyéb természetes vagy mesterséges szálakból készült termékek védelmére is felhasználhatók [26]. A lakkok készítésekor a szulfoklórozott polietilént általában aromás oldószerekben oldják, majd hozzáadják a többi komponenst oldószerekben diszpergálva. A műveletet golyós malomban vagy lakkipari malomban végzik. Példaképpen a 4. táblázatban feltüntetett összetételt és komponens bekeverési sorrendet adjuk meg. Az ilyen összetételű vulkanizált bevonat fontosabb tulajdonságai a vulkanizálási idő és hőmérséklet függvényében az 5. táblázatban láthatók.

4. táblázat

Klórszulfonált polietilén alapú lakk összetétele és a komponensek bekeverésének sorrendje [27]

„A" rész		„B" rész	
Hypalon 20	95 sr.	Toluol	40 sr.
Hidrogénezett kolofónium	3 sr.	Butanol	25 sr.
Toluol	300 sr.	Hárombázisú ólom-maleát	40 sr.
Butanol	75 sr.	Ftálsav	2 sr.
		Kalcium-karbonát	10 sr.
„C" rész :		Titán-dioxid „Monastral" Blue (pigment)	10 sr.
Toluol	25 sr.		3 sr.
Hypalon 20	5 sr.	Thiuram E	1,5 sr.

5. táblázat

Vulkanizált bevonat fontosabb tulajdonságai a vulkanizálási idő és hőfok függvényében

Hőmérséklet	C°	130			140		
Vulkanizálás	perc	15	30	45	15	30	45
Szakítószilárdság	kp/m²	157	173	185	196	214	203
Szakítási nyúlás	%	550	480	445	450	430	420

A 6 táblázatban szobahőmérsékleten vulkanizálható bevonat összetétele valamint a komponensek bekeverésének a sorrendje látható.

6. táblázat

Szobahőmérsékleten vulkanizálható lakk összetétele és a komponensek bekeverésének sorrendje

1. rész :			
„A"		„C"	
Hypalon 20	95 sr.	Toluol	25 sr.
Toluol	300 sr.	Hypalon 20 ...	5 sr.
Butanol	75 sr.		
„B"		2. rész :	
Toluol	40 sr.	Toluol	3 sr.
Butanol	25 sr.	Butanol	3 sr.
Hárombázisú ólom-maleát.....	40 sr.	Na-22	1 sr.
Titán-dioxid.....	50 sr.	DOTG	2 sr.
„Monastral" Blue BT-284-D (pigment)	0,01 sr.	Hidrogénezett kolofónium	5 sr.

A 24 C°-on 7 napig vulkanizált film szakító szilárdsága 109 kp/cm², szakítási nyúlása 560% [27].

Epoxi gyantával történő vulkanizálásra a 7. táblázatban szereplő példát adjuk meg. 170 C°-os 30 perces vulkanizálással kapott termék szakító szilárdsága 175 kp/cm², nyúlása 590% [28].

7. táblázat

Epoxi gyantával vulkanizálható lakk összetétele

Hypalon 20	100 sr.	MBTS	0,5 sr.
Epoxi gyanta	15 sr.	Tetrone A	1,5 sr.
Titándioxid	63 sr.	DOTG	0,25 sr.

Az átlátszó lakkokhoz nem adnak sem pigmenteket, sem alkáli földfémsókat ; a kenésre használt összetételekben a szervetlen töltőanyag elérheti, sőt meghaladhatja az elasztomer súlyának 50%-át.

Az összetétel megválasztása a felhasználási területtől függ. A fémekre felvitt lakkok esetében modifikált fenol-terpén gyantát is adnak az elegyhez, mert ez megnöveli a hártya tartósságát és tapadását. A kenésre használt összetételekben xilol helyett lakkoldószereket és metil-etilketont használnak, amelyek nem oldják a szulfoklórozott polietilént, hanem duzzasztják és zselatinálják csupán. Így kis viszkozitású, nagy koncentrációjú diszperzió állítható elő ; az oldószerek helyettesítése duzzasztószerekkel azonban csökkenti az anyag eltarthatóságát és ezért egy hónapon belül felhasználandó a készítmény.

A hárombázisú ólom-maleátot tartalmazó lakkok bármilyen színűre festhetők, beleértve a világos árnyalatokat is. A fehér vagy világosszínű bevonatokhoz olyan pigmenteket kell adni, amelyek az ultraibolya sugarakat kiszűrik és ezáltal megnövekszik a bevonat ellenállása a nap sugárzása által előidézett öregedéssel szemben.

A jó tapadás elengedhetetlen feltétele a lakkozandó felület tökéletes előkészítése. Gumigyártmányok esetében előnyös a felület érdesítése és ezt követően toluolos tisztítása. Ha több rétegben történik a bevonatkészítés, minden rétegre 30 perc száradási idő számítandó szobahőmérsékleten vagy 5 perc 50—70 C°-on. A vulkanizálás általában 130—150 C°-on történik, de végezhető alacsonyabb hőmérsékleten is hosszabb ideig.

A gumicipőkre vagy gumikesztyűkre felvitt átlátszó vagy világos lakkok hajlékonyak, fénylő felületűek és tetszetősek. Ha a szulfoklórozott polietilént olyan szintetikus szálakból (Orlon, Dacron, nylon) készített szövetekre viszik fel, amelyek már egyébként is igen ellenállóak, hosszú élettartamú, vízhatlan ponyvák kaphatók, amelyek súlya $^1/_3$-dal kisebb, mint a gyapotponyváké [26].

A klórszulfonált polietilén, valamint a bevonatok hőállóságát számos helyen értékesítik (pl. magas hőmérsékletű cikkek szállítására szolgáló szállítószalagokhoz). Olajállósága következtében pl. Diesel-motorokban olyan helyeken, ahol egyik oldalon forró olaj, a másikon gőz van jelen, tömítésként eredményesen használható. Másfél évig is alkalmazható ott, ahol a növényi kaucsuk tömítések élettartama három hónap. Vegyszerállósága szintén számos helyen felhasználható (pl. különböző vegyszerekhez használatos szivattyú alkatrészek bevonására, lúgszállító vasúti tartályok bélelésére). Tömény lúgoldatban 120 C°-ig azonos sajátságú a neoprénnel, e fölött azonban már a Hypalon a jobb. Csupán 8—10 mm vastagságú bevonat szükséges lúg esetében ott, ahol a neoprénből 20 mm [34].

Ammóniás, kénsavas tartályok bélelésére ugyancsak sikerrel használták Franciaországban [35].

Kopásállósága következtében számos területen alkalmazható ; így pl. kalanderek hengereinek készítésére. Ebben az esetben mind a hőállóság, mind a kopásállóság érvényesül s ennek következtében 15-ször hosszabb ideig használhatók ezek a hengerek, mint a növényi kaucsuk bevonatúak.

A Hypalon más kaucsukokkal (pl. neoprénnel) keverve nemcsak a termékek ózonállóságát javítja meg, hanem a vulkanizálást is gyorsítja [36—38].

Típusok

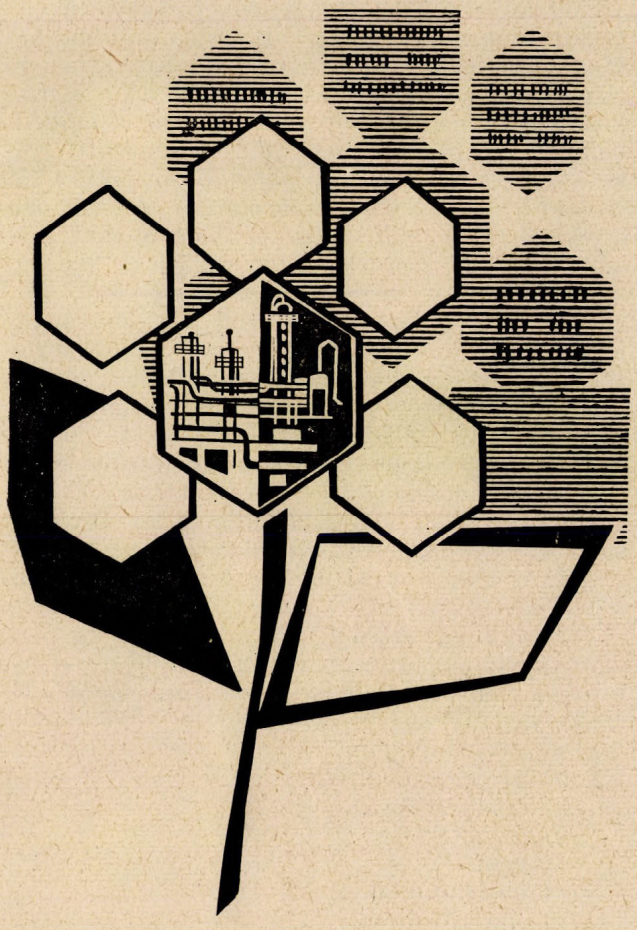
A du Pont de Nemours cég jelenleg három különböző típusú Hypalont hoz forgalomba. A Hypalon 20 bizonyos szempontból az átlagot képviseli, míg a Hypalon 40 típust főleg kimagasló mechanikai tulajdonságok jellemzik, a 30-as típust viszont az oldhatóság és az erősebben „merev" jelleg.

Minthogy az irodalmi adatok szerint a klórozott polietilén számos helyen sikerrel használható, a polietilén bázis pedig hazánkban is megvan, ill. meglesz, ezért a Műanyagipari Kutató Intézetben is megindult a munka a klórozott és szulfoklórozott polietilén előállításának kidolgozására. Munkánk eredményeiről későbbi közleményben fogunk beszámolni.

IRODALOM

[1] *Hoerger, F. D., Smeal, H. W.:* Német szabadalom 1,061.074 (1959).
[2] *Farbwerke Hoechst A. G.:* Angol szabadalom 855.714 (1960).

[3] *Becker, W., Bayer, O.:* USA szabadalom 2,748. 105 (1956).
[4] *Bailes, P., Borrows, E. T.:* Angol szabadalom 815.086 (1959).
[5] *Noeske, H.:* USA szabadalom 2,929.819 (1960).
[6] *Baptist, J. N., Canterino, P. J.:* USA szabadalom 2,920.064 (1960).
[7] *Farbwerke Hoechst A. G.:* Francia szabadalom 1,197 001 (1959).
[8] *Montecatini Societa Generale per l'Industrie Mineraria e Chimica:* Angol szabadalom 898.263 (1962).
[9] *Mihail, R., Gherghel, F., Stanescu, M., Kornbaum, S.:* Plaste und Kautschuk, *9*, 397 (1962).
[10] *Dimitrov, M., Pazonyi, T.:* Vegyészkonferencia, Veszprém (1962).
[11] *Canteriono, P. J., Kahle, G. R.:* J. Appl. Polymer Sci., *6*, 30 (1962).
[12] *Frey, H. H.:* Kunststoffe, *49*, 50 (1959).
[13] *Modern Plastics, 38*, 8. sz. 93 (1961).
[14] *Chem, Ind., 2*, 508 (1957).
[15] *Interowa*, 4. füzet 2 (1960).
[16] *Natta, G., Crespi, G., Bruzzone, N.:* Chim. e Ind., *42*, 463 (1960).
[17] *Orthner, L., Herzberg, H.:* Német szabadalom 1,068.012 (1960).
[18] *Sorin, M.:* Rev. Chim., *11*, 148 (1960).
[19] *Soc. Solvay & Cie:* Belga szabadalom 561.764 (1960).
[20] *Noeske, H., Roelen, O.:* USA szabadalom 2,889.256 (1959).
[21] *Badische Anilin & Soda-Fabrik A. G. Ludwigshafen/Rhein:* Német szabadalom, 1,111.827 (1961).
[22] *Volterra, E.:* Francia szabadalom 1,228.145 (1960).
[23] *Smook, M. A., Pieski, E. T., Hammer, C. F.:* Ind. Eng. Chemistry, *45*, 2731 (1953).
[24] *Brooks, R. E., Strain, D. E., Mc Alavy, A.:* India Rubber World, *127*, 791 (1953).
[25] *Smook, M. A., Roche, I. D., W. Clark, B., Younquist, O. G.:* India Rubber World, *128*, 54 (1953).
[26] *Bosoni, A.:* Materie Plastiche, *22*, 790 (1956).
[27] *Roche, I. D.:* Überzüge aus Hypalon 20 Synthese-Kautschuk, Report, 56—10 (1956).
[28] *Kox, J. B., Becker, J.:* New curing Systeme for Hypalon, Report, 58—4 (1958).
[29] *Busse, W. F., Smook, M. A.:* India Rubber World, *128*, 348 (1953).
[30] Nachrichten aus Chemie und Technik, *8*, 245 (1960).
[31] *Berlin, A. A.:* Uszpehi Himii, XXIX, 1189 (1960).
[32] *Peffer, P. A., Radcliff, R. R.:* Rubber World, *43*, 1. sz. 102 (1960).
[33] *Gelder, P.:* Rev. Gén. Caoutchouc, *38*, 359 (1961).
[34] Chemical Age, *84*, 110 (1960).
[35] Chemical Age, *85*, 178 (1961).
[36] *Le Foll, J.:* Rev. gén. Caoutchouc, *36*, 847 (1959).
[37] *Le Foll, J.:* Peintures, pigments, vernish, *35*, 370 (1959).
[38] *Peterson, L. C., Batts, H. J.:* USA szabadalom 2,734.039 (1956).
[39] Rubber World, *143*, 102 (1960).



ROMÁN VEGYIPARI TERMÉKEK
TECHNIKAI SZERVETLEN VEGYIPARI TERMÉKEK

Karbid, nátriumgyártmányok (nátriumkarbonát, marónátron, nátriumbikarbonát, nátrium-fluorszilikát), klór, kénsav, klórmész, kalciumklorid, nátriumbikromát, szilikagél, rézszulfát, (aktív és félaktív) fekete szén, Soederberg elektródmassza.

TECHNIKAI SZERVES VEGYIPARI TERMÉKEK

Aceton, metilén klorid, metanol, szerves savak (hangyasav, oxálsav), aromás szénhidrogének (toluol, xilol, etilbenzol), közvetett termékek szerves szintézis céljára (fenol, szalicilsav, szintetikus zsírsavak, anilin, kaprolaktám), nád- és lágy facellulóz, klórozott rovarirtó szerek, megformulázva és nem megformulázva (diklór-difenil-triklóretán és hexaklórciklohexán bázison). Szerves festékanyagok, butadién-sztirol típusú műgumi, regenerált gumi, lakkok és festékek, műanyagok (polivinilklorid. polisztirol, fenoplasztok, porózus aminoplaszt), szintetikus mosószerek, fémes naftének, petrolátum kocsonya (vazelin) és parafinolajok, ricinusolaj.

GYÓGYSZERVEGYÉSZETI ANYAGOK ÉS GYÓGYSZERKÉSZÍTMÉNYEK KOZMETIKAI CIKKEK ÉS ILLATSZEREK

Szalicilsav, nátriumbenzoát, acetilszalicilsav, antibiotikumok, vazelin, parafinolaj, ricinusolaj, nátriumbikarbonát, GEROVITAL H_3, illó (éteres) olajak.

Egyedüli exportáló:

CHIMIMPORT
KÜLKERESKEDELMI VÁLLALAT
Bukarest - Románia
10, Republicii Blvd.
TELEFON: 16.06.36; Telex 215; Postafiók: 525
Távirati cím: CHIMIMPORT - Bukarest

AUTOMATIZÁLÁS A VEGYIPARBAN

Szerkeszti: NAGY IVÁN

Irányítástechnikai szervek

Az irányítástechnikai szervek meghatározása, feladata és felosztása

CSORDÁS ZOLTÁN*

Amint azt már az első közleményben megállapítottuk, irányításnak azt a műveletet nevezzük, amikor valamely folyamat jellemzőit meghatározott céllal befolyásoljuk. Ezt a feladatot az irányító rendszer végzi el. Az irányító rendszert az irányítástechnikai szervek megfelelő rendszerbe történő összekapcsolásával állítjuk elő. Irányítástechnikai szerveknek nevezzük tehát azokat a meghatározott feladatok ellátására szolgáló szerkezeti egységeket, amelyeknek megfelelő rendszerbe való kapcsolásával az adott technológiai folyamat önműködő irányítása megvalósítható.

Az irányítástechnikai szervek feladata, hogy a technológiai folyamatok irányítástechnikailag fontos műszaki jellemzőiről megbízható információt szerezzenek (ezek az *érzékelő szervek*), a nyert információkat irányítástechnikai szempontból feldolgozzák (ezek a *központi szervek*, pl. szabályozók stb.) és olyan jeleket hozzanak létre, hogy a beavatkozó szerv a befolyásolandó jellemzőt úgy változtassa, hogy a technológiai berendezés üzeme *(jellemzőinek változása)* előírt módon történjék.

Ez a közlemény csak az érzékelő és a központi szervekkel foglalkozik. A beavatkozó szerveket és ezek közül is a vegyipari szempontból legfontosabbakat, a szabályozó szelepeket, külön közlemény fogja tárgyalni.

Érzékelőszervek feladata és kiválasztása

Az irányítórendszer legbonyolultabb szervei az érzékelő szervek. Feladatuk, hogy a technológiai berendezés irányítástechnikai szempontból fontos műszaki jellemzőiről folyamatosan vagy szakaszosan, egyértelmű és megbízható információt juttasson az irányítás központi szerveihez a tulajdonképpeni szabályozóhoz. Az érzékelőszervek tehát kettős feladatot töltenek be; elvégzik a mérést és mért jellemzővel arányos, a kapcsolódó szervek működtetéséhez elegendő energiaszintű kimenő jelet állítanak elő. Az érzékelő szervek abban a különböznek a mérőműszerektől, hogy a mérőműszerek kimenő jele rendszerint csak a mutató helyzete és azokhoz az egyéb szervek (pl. szabályozók) nem csatlakoztathatók.

Ahhoz, hogy egy technológiai folyamatról annak irányításához szükséges elegendő információt kapjunk, a technológiai berendezésen a megfelelő helyeken megfelelő számú és típusú érzékelőszervet kell elhelyeznünk. Ez technológiai és folyamatdinamikai vizsgálat alapján történik.

A folyamatdinamikai vizsgálat eredménye, a statikus és dinamikus jelleggörbék és összefüggések alapján lehet ugyanis egyértelműen megtervezni az információszerzést, lehet továbbá gondoskodni a szükséges érzékelőszervek kiválasztásáról és azok helyes beépítéséről.

Az érzékelőszervek és az érzékelés helyének kiválasztásánál nagy szerepet játszik a gyakorlati tapasztalat, ami rendszerint jó eredményt is ad. A módszeres munka érdekében azonban mégis célszerű a tapasztaltot folyamatdinamikai vizsgálattal összekötni, mivel a vizsgálat gyakran olyan összefüggéseket is feltár, amit egyébként nem vettünk volna figyelembe.

Az érzékelő szervek felosztása

A vegyiparban alkalmazott érzékelőszerveket három szempont szerint csoportosíthatjuk. Ezek:

1. a felhasznált segédenergia,
2. az érzékelt műszaki jellemző,
3. a belső konstrukciós megoldás.

A vegyiparban alkalmazott érzékelőszervek többnyire segédenergiával működnek, bár gyakran találkozunk segédenergia nélküli megoldásokkal is. A segédenergia alkalmazása azért célravezető, mivel a készülékben levő érzékelő elem (pl. rugalmas membrán, vagy Bourdon-cső) mechanikai vagy fizikai változásának energiaszintje nem elégséges a jel továbbítására, azonkívül a csatlakozó szervek is többnyire segédenergiával működnek. A vegyiparban elterjedten alkalmazott érzékelő szervek a felhasznált segédenergia szerint két csoportra oszthatók: *pneumatikus* és *villamos* érzékelőkre. A *hidraulikus* segédenergiával működő érzékelő szervek vegyipari jelentősége elhanyagolható.

Az érzékelő szervek kimenő jele szabványos jeltartományú: pneumatikus szerveknél 0,2—1 kp/cm², villamos szerveknél az URS[1] rendszerben 0—5 mA vagy 0—20 mA egyenáram. Ezenkívül gyakran találkozunk még 0—50, 4—20 mA egyenáram, 0—220 V váltakozó feszültség és egyéb jeltartományú villamos érzékelő szervekkel is.

Az érzékelt jellemzők szerint az érzékelő szerveket két csoportra osztjuk:

1. általánosan alkalmazható, „klasszikus" érzékelő szervek,
2 vegyipari érzékelő szervek.

Az első csoportra azokat az érzékelő szerveket soroljuk, amelyek alkalmazása általános a folyamatszabályozásban. Ezek:

a) nyomás,
b) nyomáskülönbség,
c) hőmérséklet,
d) folyadékszint,
e) fajsúly,
f) fordulatszám,
g) elmozdulás stb.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet.

[1] A KGST egységes szabályozórendszerének rövid elnevezése.

A vegyipari érzékelő szervek csoportjába az anyagösszetétel, anyagjellemzők stb. érzékelésére szolgáló szervek tartoznak ; ezek :

a) pH-érzékelők,
b) redox-potenciál érzékelők,
c) automatikus titriméterek,
d) fizikai-kémiai elven működő gázelemzők és folyadékelemzők,
e) automatikus kromatográfok,
f) izotópos elemzők stb.

A vegyipar automatizálásának kezdeti szakaszában először a klasszikus elemzőket alkalmazták. Ezekkel a folyamatok fő jellemzőit (nyomás, mennyiség stb.) stabilizálták, az anyagjellemzőket pedig az időszakonként történő mintavétellel és a laboratóriumi elemző módszerekkel határozták meg. A vegyipari technológiai berendezések rohamosan fejlődtek, egyre összetettebbé váltak és kapacitásuk is gyorsan növekedett. Előtérbe kerültek a folyamatos technológiák, amelyek meggyorsították az átfutási időket, nagy kapacitású termelőberendezéseket eredményeztek és ezeknél az anyagösszetételt meghatározó jellemzők folyamatos érzékelése már elengedhetetlen volt.

A vegyiparban alkalmazott érzékelők fejlődésében az üzemviteli szempontokon túlmenően döntő szerepet játszottak a biztonságtechnikai követelmények (robbanásveszély elkerülése stb.). Ennek köszönhető sok olyan új elven működő jelzőberendezés alkalmazása, amely ezután az érzékelő szervek egész sorát eredményezte.

Az érzékelő szerveket függetlenül attól, hogy azok villamos vagy pneumatikus rendszerűek és hogy milyen jellemzők érzékelésére szolgálnak, belső felépítésüktől függően két csoportra osztjuk :

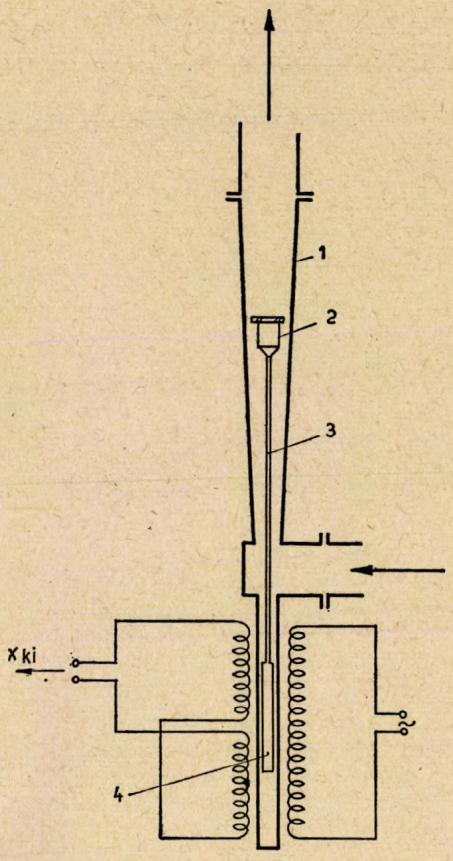
a) *nyitott hatásláncú érzékelő szervek,*
b) *zárt hatásláncú érzékelő szervek.*

A nyitott hatásláncú érzékelő szerveknél a tulajdonképpeni érzékelő elem a mérőátalakító és a jelátalakító egymással sorba van kapcsolva, visszacsatolás egyikben sincs, míg a zárt hatásláncú érzékelő szervben mindig megtalálható a visszacsatolás. A kompenzációs érzékelő szervek rendszerint pontosabbak, megbizhatóbbak és a külső változásoktól jobban függetleníthetők.

Néhány elterjedten alkalmazott érzékelőszerv

A nyitott hatásláncú érzékelő szervre példa a távadós rotaméter, amelynek rajza az 1. ábrán látható. A rotaméter *1* kúpos üvegcsövéhez mozgó *2* úszóhoz a *3* összekötő rúddal van rögzítve a differenciáltranszformátor *4* vasmagja. Ha a vasmag közép helyzetben van, akkor a differenciáltranszformátor két szekunder tekercsében keletkező elektromotors erő nagysága egyező, de ellentétes előjelű és így nincs kimenő jel. Amikor a *4* vasmag középhelyzetéből elmozdul, akkor villamos egyensúly megbomlik és a kimenetben feszültség jelenik meg (x_{ki}). Megfelelő kiképzéssel elérhető, hogy a kimenő váltakozó feszültség az úszó elmozdulásával arányos legyen.

A bemutatott példa jellegzetesen mutatja a nyitott hatásláncú érzékelőszervek fő hibáját

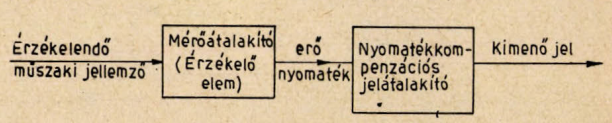


1. ábra

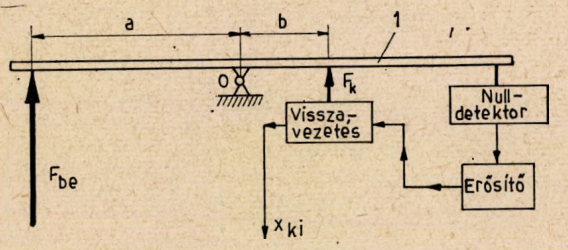
mégpedig azt, hogy az egyes elemek hibái összeadódnak és a csatlakozó szerv működtetéséhez szükséges energia károsan hat vissza. A rotaméterhez pneumatikus átalakító is csatlakoztatható ; a felsorolt hibák ennél is fellépnek.

Jobb eredményeket kapnak a zárt hatásláncú vagy más szóval kompenzációs érzékelő szervek alkalmazásával. Ezek egyik legfontosabb ágát az erőkompenzációs, illetve a nyomatékkompenzációs érzékelő szervek családja alkotja. A nyomatékkompenzációs érzékelő szerv — amelynek elvi vázlatát a 2. ábra mutatja — akkor alkalmazató, amikor az érzékelendő jellemző erővé vagy nyomatékká alakítható át. A nyomatékkompenzációs érzékelőszerv is két részből áll : a mérőátalakítóból és a visszacsatolt (nyomatékkompenzációs) jelátalakítóból. A nyitott hatáslánc tehát elvileg itt is megvan, mivel a folyamat műszaki jellemzőit mindig át kell alakítani erővé vagy más mérhető jellé, ezt a szerepet tölti be a mérőátalakító. Ennek kimenő jelét, pl. erőt a visszacsatolt jelátalakító alakítja át szabványos pneumatikus vagy villamos jellé.

A nyomatékkompenzációs mérőátalakító elvi rajzát a 3. ábra mutatja. Az átalakító bemenőjele az F_{be} erő, amely az 0 forgópont körül elforduló



2. ábra



3. ábra

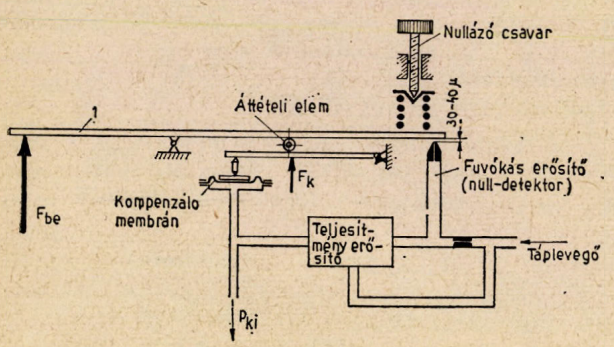
1 kétkarú emelőre F_{be} *a* forgató nyomatékot fejt ki. Állandósult állapotban az *1* kétkarú emelő nyugalomban (egyensúlyban) van, mivel az 0 forgópontra az F_k kompenzáló erő az F_{be} erő nyomaték egyenlő, tehát

$$F_{be} \cdot a = F_k \cdot b \text{ és } F_k = F_{be} \cdot \frac{a}{b}$$

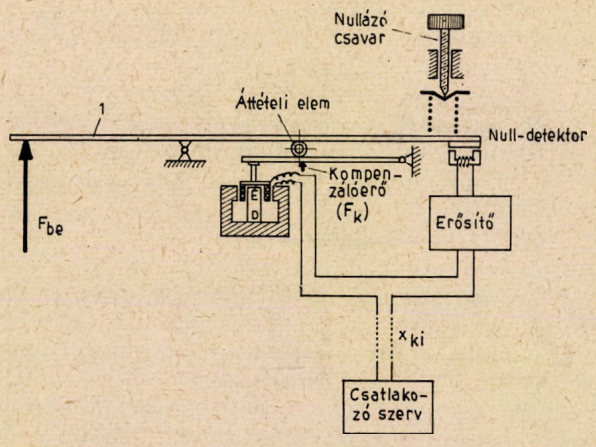
Az állandósult állapot megbomlásakor az *1* kétkarú emelő elfordulni igyekszik. Végpontjának elmozdulását tehát az egyensúly felbomlását a null-detektor érzékeli, amivel kimenőjele felerősítve jut a visszavezetést megvalósító kompenzáló elembe és az az F_k erőt úgy változtatja (csökkenti vagy növeli) hogy az egyensúly ismét helyreálljon. A 3. ábrán bemutatott elvet általánosan alkalmazzák. Ennek pneumatikus megvalósítását a 4., villamos megvalósítását pedig az 5. ábra mutatja.

A 4. ábrán látható elvi elrendezésnél az *1* kétkarú emelő egyensúlyának megbomlását érzékelő null-detektor a fúvókás erősítő, vagy másnéven fúvókás jelátalakító. Ez a nulldetektor szerepét jól betölti, mivel munkatartománya mindössze 30—40 μ. Itt munkatartománynak a fúvóka nyílását záró felületnek azt az elmozdulását értjük, amely ahhoz szükséges, hogy a fúvóka belső terében a teljes nyomásváltozást megkapjuk. Ezt a nyomásváltozást a teljesítmény-erősítő lemásolja és kimenő jele a kompenzáló membrán segítségével létrehozza az F_k kompenzáló erőt. Az átalakító méréstartománya széles határok között változtatható azáltal, hogy az áttételi elem elmozdításával az F_{be} és F_k erők karjainak aránya módosítható.

A pneumatikus nyomatékkompenzációs átalakító pontos készülék. Pontosságát rendkívül érzékeny null-detektorának, a fúvókás erősítőnek köszönheti. Ez teszi lehetővé ugyanis, hogy mű-



4. ábra



5. ábra

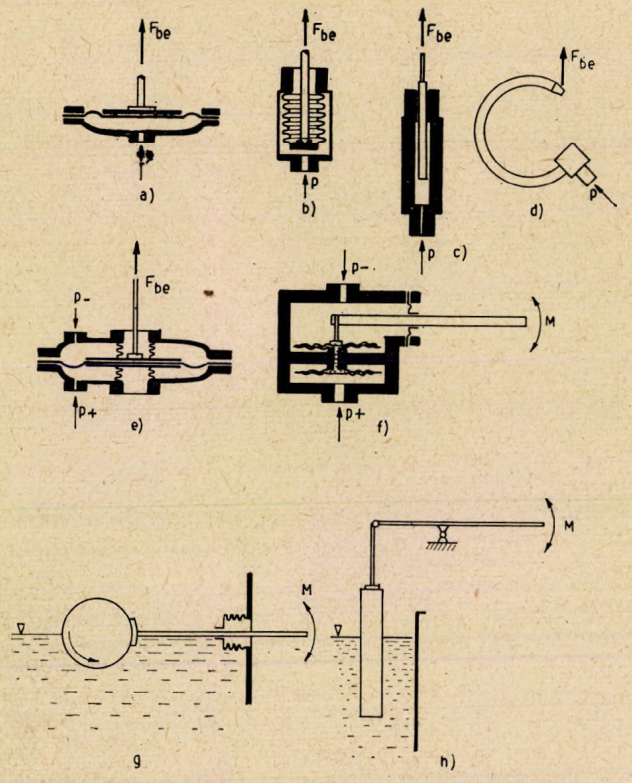
ködés közben az egyes elemek gyakorlatilag mozdulatlanok és a hiszterézis, súrlódás hatása nem számottevő.

Elvileg hasonló a villamos nyomatékkompenzációs jelátalakító működése is. Az 5. ábrán látható elvi vázlaton az *1* kétkarú emelő egyensúlyának megbomlását egy induktív nulldetektor érzékeli. Ennek kimenő jelét elektronikus vagy mágneses erősítő felerősíti és létrehozza az X_{ki} kimenő jelet, az ábrán vázolt esetben egyenáramot. A kimenő egyenáram működteti a merülőtekercses kompenzáló mechanizmust, amely akkora F_k erőt állít elő, hogy a nyomatéki egyensúly mindig fennálljon. A null-detektor munkatartománya ebben az esetben is nagyon kicsi, így ez az átalakító is nagy pontosságúra készíthető el.

A különböző feladatú érzékelőszervek jelátalakító része — akár villamos, akár pedig pneumatikus — rendszerint egységes és a változást a ráépített mérőátalakító jelenti. A gyakorlatban elterjedt rendkívül sok megoldás közül a 6. ábra néhány tipikus mérőátalakító elvi vázlatát mutatja be. A 6. ábrán *a), b), c)* és *d)* nyomás, az *e)* és *f)* nyomáskülönbség a *g)* és *h)* megoldás pedig folyadékszint érzékelésére szolgál.

A vegyipari irányítástechnikában gyakran alkalmazunk villamos elven működő mérőátalakítókat, pl. hőelemek, ellenálláshőmérők, pH mérők stb. Villamos érzékelő szervek esetében a jelátalakító feladata, hogy a mérőátalakító által szolgáltatott elektromotoros erővel vagy ellenállásváltozással arányos egyenáramú jelet hozzon létre; a pneumatikus érzékelő szerveknél a jelátalakítók elektropenumatikus átalakító egységek, amelyek a bemenő elektromotoros erővel arányos szabványos jeltartományú pneumatikus jelet szolgáltatnak.

A különleges vegyipari érzékelő szervek kiképzése olyan, hogy ott is a szabványos kimenőjel álljon rendelkezésre. Az érzékelő szervek, egy-két kivételtől eltekintve, rendszerint a technológiai berendezésre vannak szerelve, vagy annak közelében helyezik el azokat. Ezért azok kivitele olyan, hogy a pontos és megbizható üzemeltetés feladatait kielégítsék. Az érzékelő szervek emiatt jól védettek (tokozottak), robusztusak, viszonylag nagy méretűek és szabadtéri telepítésre is alkalmasak.



6. ábra

A központi szervek

Az érzékelő szervek szolgáltatta információkat a központi szervek dolgozzák fel. Ide tartoznak különböző célú és rendeltetésű szabályozók, az alapjelképző szervek, a számtani műveletek (összeadás, kivonás, szorzás, osztás stb.) elvégző aritmetikai szervek, a függvénygenerátorok a kezelő személyzet munkáját elősegítő mutató és regisztráló műszerek, a kézi és automatikus irányítást megvalósító átkapcsolók, a logikai elemek stb.

A központi szervek — amint ez nevükből is kitűnik — nem a technológiai folyamaton, vagy annak közvetlen környezetében találhatók, hanem a központi irányító helyiségekben. Emiatt ezekben jobban érvényesülnek a korszerű finommechanikai konstrukció adta lehetőségek ; a központi szervek miniatürizáltak. Mivel a központi irányító helyiségekben nincsenek meg azok a káros külső határok, amelyek a technológiai berendezésre szerelt érzékelő szervekre hatnak, a központi szervek nem védettek és kivitelük tetszetős.

Az önműködő szabályzók. Meghatározás és feladat

A központi szervek közül a legfontosabbak az önműködő szabályozók. Ezeket a vegyipari irányítástechnikában csak egyszerűen szabályozóknak nevezik.

Szabályozó tágabb értelemben a szabályozási körnek az a része, amely tartalmazza a zárt szabályozási hatásláncban a szabályozott jellemző érzékelési helye és a szabályozott szakaszba való beavatkozás helye között levő szerveket, továbbá az alapjelképzéshez, a zavarkiegyenlítéshez szükséges szerveket s a segédenergiaforrást (tápegységeket). Eszerint a szabályozó mindazon szervek összessége amelyekre szükség van, hogy a műszaki folyamat önműködő szabályozása megvalósuljon.

A szabályozó szűkebb értelemben mindazon szabályozástechnikai szervek egyetlen szerkezeti egységbe foglalt összesssége, amelyek megvalósítják az alapjelképzést, az összehasonlítást, a kompenzálást és — ha szükséges — a teljesítményerősítést. A szabályozó tartalmazhatja a segédenergiaforrást, valamint a szabályozott jellemző pillanatnyi értékeit mutató, illetve író (esetleg összegező) műszert. A szabályozón vannak elhelyezve az alapértéknek és a szabályozási kör lényeges állandóinak (hurokerősítés, utánállási idő, elébevágási idő stb.) helyi beállításra alkalmas szerkezeti elemek.

A korszerű építőkocka rendszerben az alapjelképző szerv és a tápegységek gyakran külön szerkezeti egységeket alkotnak. Ebben az esetben a szabályozó csak az összehasonlítás, a kompenzálás és — amennyiben szükséges — a teljesítményerősítés szerveit tartalmazza.

Az önműködő szabályozó feladata, hogy a beavatkozó szervet — a vegyiparban rendszerint a szelepet — úgy működtesse, hogy az érzékelt fizikai jellemző az alapjellel meghatározott értékű legyen vagy attól csak megengedetten kismértékben térjen el.

A szabályzók felosztása

A vegyiparban elterjedten alkalmazott szabályozókat felosztható:

1. Segédenergia nélküli, közvetlen működésű szabályozók;
2. segédenergiával működő szabályozókra.

A jelen cikk keretében a segédenergia nélküli vagy másnéven *közvetlen működésű* szabályozókkal nem foglalkozunk, mivel ezeknek a vegyipari alkalmazása bár fontos, de viszonylag alárendeltebb, csak valamely jellemző stabilizálására használják. Ilyenek például a nyomásreduktorok, a közvetlen működésű úszós vízszintszabályozók, mamut hőmérséklettel szabályozók stb.

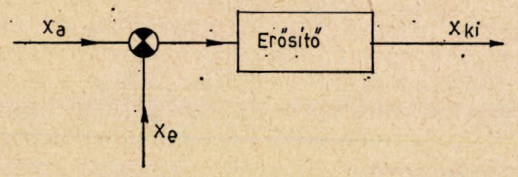
A segédenergiával működő szabályozók három alcsoportra oszthatók:

a) pneumatikus szabályozók,
b) villamos szabályozók,
c) hidraulikus szabályozók.

A hidraulikus szabályozók vegyipari alkalmazása jelentéktelen, emiatt a közlemény keretében ezzel nem foglalkozunk.

A pneumatikus szabályzók

A legegyszerűbb pneumatikus szabályozó az arányos, vagy másnéven *P* működésű szabályozó. Ez az érzékelőszerv szolgáltatta ellenőrző jelet az alapjellel összehasonlítja és a különbséggel, vagy ahogyan azt az irányítástechnikában nevezik, a szabályozási eltéréssel arányos kimenő jelet hoz létre. A szabályozó elvét a 7. ábrán látható működési vázlat szemlélteti. Az ábrán látható a két alapvető feladat az összehasonlítás és az

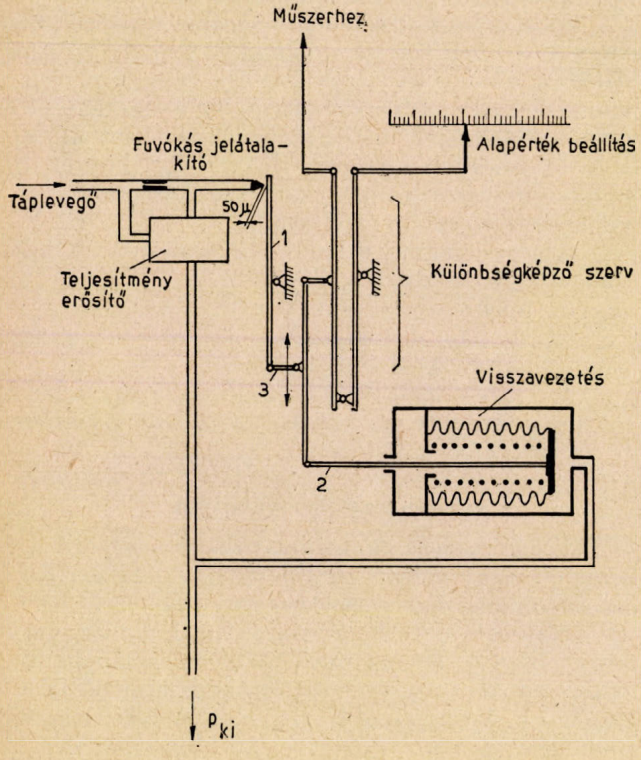


7. ábra

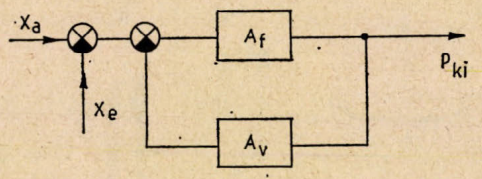
arányossági tényezőt szolgáltató erősítés. Ennek a két feladatnak a megoldására nagyon sok konstrukciót dolgoztak ki. Ezek működési elvük szerint elmozdulás-, illetve erőkompenzációsak.

Az elmozdulós kompenzációs *P* működésű szabályozó egyik elterjedten alkalmazott típusát a 8. ábrán láthatjuk. Bemenő jele elmozdulás, kimenő jele pedig nyomás. A különbségképzés is mechanikai elmozdulások összehasonlítása. Az egyik kar közvetlenül össze van kötve az ellenőrző jelet szolgáltató mérőműszerrel, a másik kar segítségével pedig közvetlenül az alapjel állítható be. Mivel a fúvóka munkatartománya kb. 50 μ az *1* tartólemez gyakorlatilag helyben marad és a fúvókatérben kialakuló nyomás a visszavezető csőmembránt úgy mozgatja el, hogy ez a feltétel teljesüljön. A bemenő — a műszerhez elnevezésű kar — elmozdulását tehát a *2* rúd mozgása kompenzálja. Ezért is hívják ezt a rendszert elmozdulós kompenzációs rendszernek.

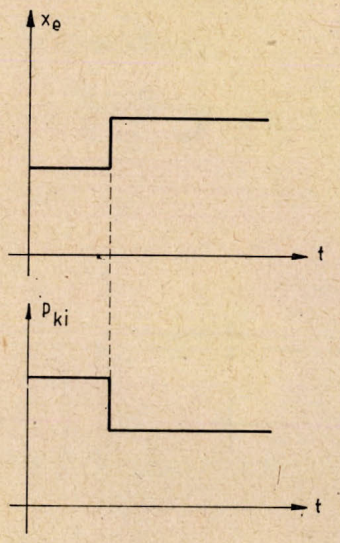
A 8. ábrán bemutatott elmozdulós kompenzációs szabályozó működési vázlata a 9. ábrán látható. A kompenzációt megvalósító visszavezetés zárt kört alkot, ahol a fúvókás jelátalakító átviteli tényezője A_f, a visszavezetésé pedig A_v. A szabályozó erősítését a visszavezetés változtatásával oldják meg. A 8. ábrán látható egyszerűsített



8. ábra



9. ábra

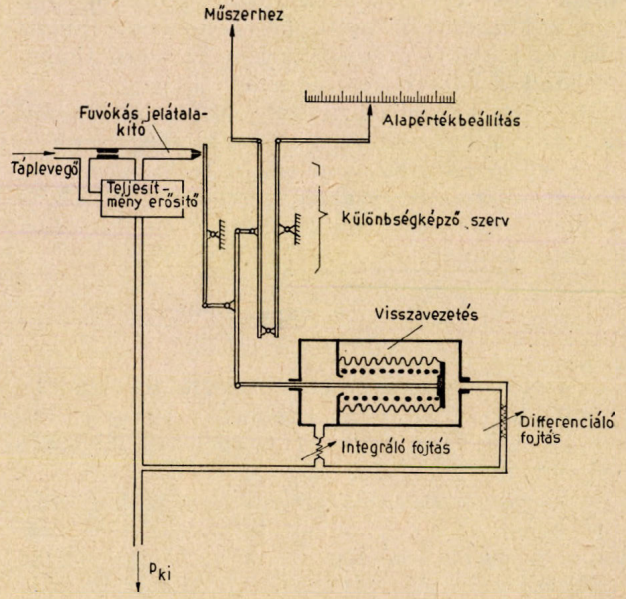


10. ábra

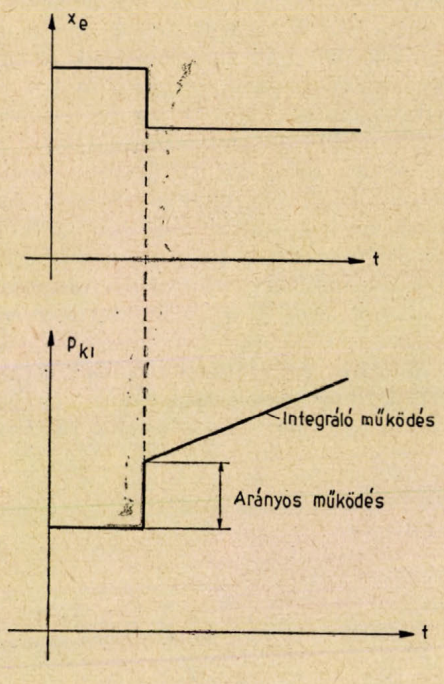
elvi rajzon ezt a *3* összekötő elem elmozdításával tüntettük fel.

A *P* működésű szabályozó ideális időbeli működését a 10. ábra tünteti fel. Látható, hogy a szabályozó működése gyakorlatilag késés nélküli és a beavatkozó szervet működtető p_{ki} nyomás változásának előjele az x_e változásának előjelével ellentétes.

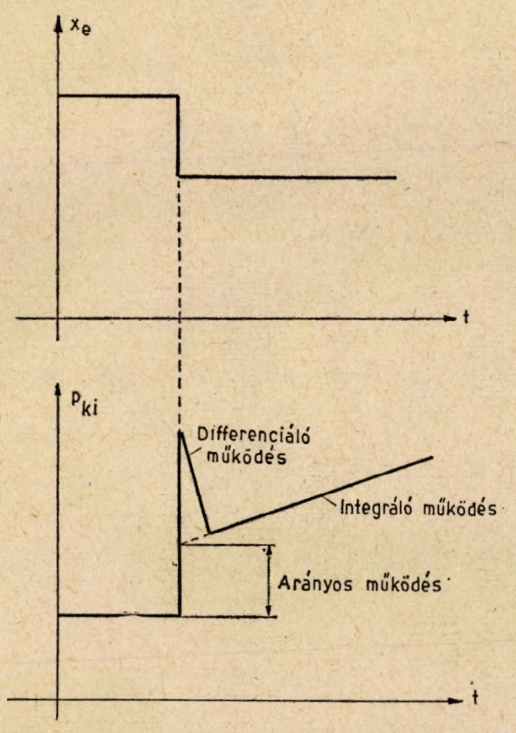
A pneumatikus I működésű szabályozó gyakorlatban nem használatos, helyette a *PI* szabályozó terjedt el. Az elmozdulóskompenzációs *PI* szabályozó elvi rajzát a 11. ábra mutatja. Ezt a



11. ábra



12. ábra

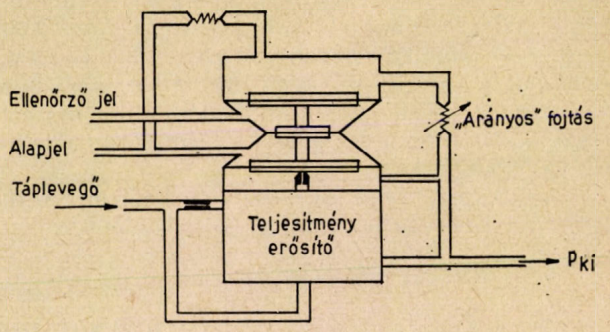


13. ábra

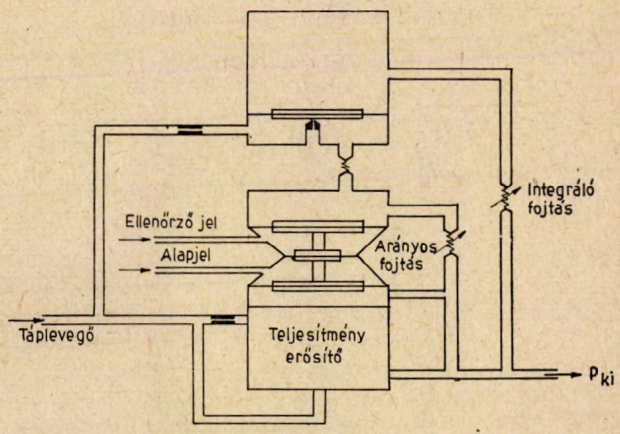
P működésű szabályozóból egy tűszelep (integráló fojtás) beépítésével állíthatjuk elő. A tűszelep késleltetve szünteti meg a visszavezetést és ezáltal mindinkább előáll az az állapot mintha csak a fúvókás erősítő volna jelen.

A *PI* működésű szabályozó kimenő jelének időbeli változása a 12. ábrán látható. Abban az esetben, ha az ábrán a szaggatottan feltüntetett tűszelepet is beiktatjuk, *PID* működésű szabályozót kapunk, amely kimenő jelének időbeli változását a 13. ábrán láthatjuk.

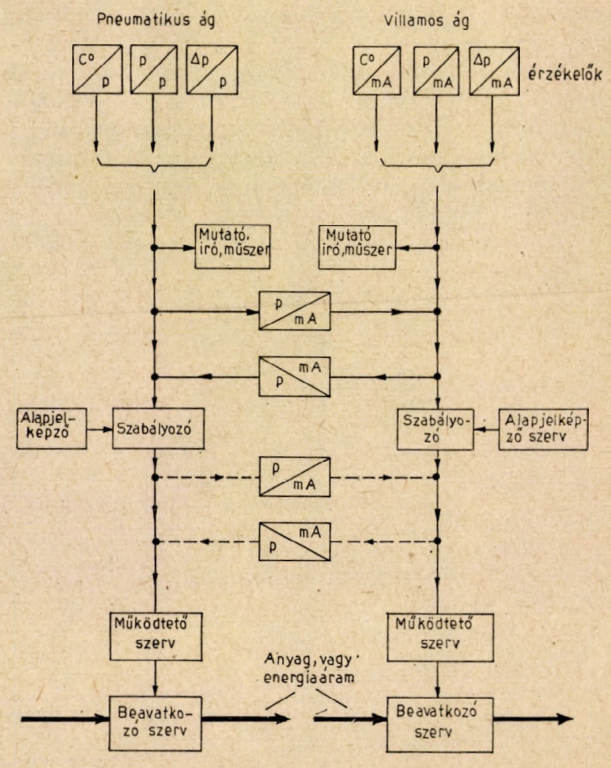
Az elmozdulóskompenzációs szabályozókat közvetlenül a mérőműszerbe építették be. Ezért csak olyan helyen alkalmazták azokat, ahol a mérőműszer energiaszintje elegendő volt a különbségképző karrendszer mozgatására. Így például csőrugós nyomásmérőknél, billenőgyűrűs mennyiségmérőknél stb.



14. ábra



15. ábra



16.ábra

A korszerű, központosított irányítás megvalósítására alkalmas, távadós rendszer szabályozói erő- vagy nyomatékkompenzációsak. Ezek közül a Mechanikai Mérőműszerek Gyárában gyártott típusok közül a 14. ábrán az alapjeltől függő munkapont beállítású *P* működésű, a 15. ábrán pedig a *PI* működésű szabályozó elvi rajzát mutatjuk be. Látható, hogy mind az ellenőrző, mind pedig az alapjel szabványos pneumatikus jel (0,2—1 kp/cm²), amelyeket az érzékelő szerv, illetve az alapjel-képző szerv szolgáltat. Ebben a rendszerben a differenciáló működést külön egység végzi, amely a rendszer jellege szerint a szabályozó elé vagy mögé kerül.

A korszerű távadós rendszert másnéven építőkocka rendszernek is nevezik. Ez azt jelenti, hogy az érzékelő szervtől egészen a beavatkozó szervig minden jel szabványosított jeltartományú jel és így az építőkocka rendszer elemeinek felhasználásával úgyszólván tetszés szerinti irányító berendezés állítható elő. A 16. ábrán az egységesített építőkockarendszer elvi felépítése látható. A pneumatika és villamosság közötti átmenet az elektropneumatikus, illetve a pneuelektromos elemekkel valósítható meg és ezáltal meg van a lehetősége annak, hogy olyan (pl. pneumatikus és villamos szervekből összeállított) irányító rendszert tudjuk telepíteni, ahol mindenegyes feladatot az arra legjobban alkalmazható szervvel oldunk meg. Így például villamosan érzékelünk, villamos jelátalakítást alkalmazunk, de a beavatkozást már az üzembiztosabb olcsóbb pneumatikus szervekkel oldjuk meg.

Új magyar műszeripari termékek

Újtípusú pneumatikus szabályzó

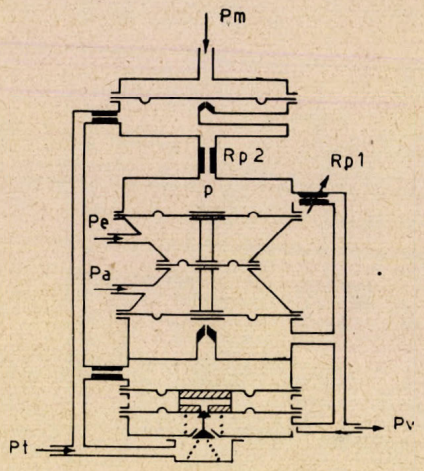
Az MMG kidolgozta új pneumatikus egységszabályozóját, mely méreteiben és rendszertechnikailag is eltér az eddig gyártott típustól.

Az új típusú szabályozónak pneumatikus munkapont beállítása van. Leegyszerűsített elvi kapcsolási vázlata az 1. ábrán látható. A szabályozó pozitív hatású — a különbségképző membránrendszer legfelső membránja felett található — visszacsatoló kamrájából a levegő Rp_2 jelű fojtáson át nem az atmoszférába, hanem egy, a legfelső nyomásmásoló egységbe fent bevezetett külső p_m nyomással azonos nyomású térbe áramlik.

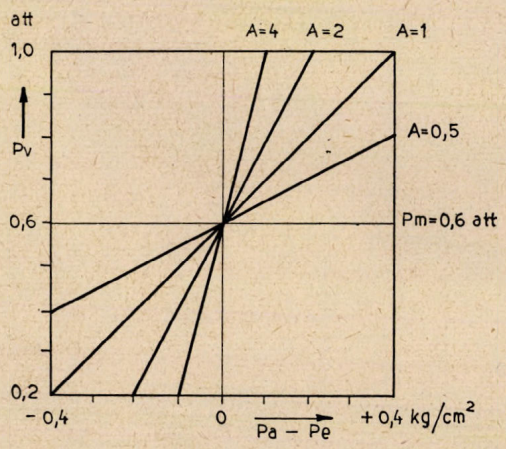
Ebből következik, hogy a szabályozó kimenő jele zérus rendelkező jel esetén állandósult állapotban a szabályozóra adott külső p_m nyomással azonos lesz, tehát a szabályozó munkapontját p_m határozza meg.

A szabályozó állandósult állapotban mért kimenő jelének változását a 2. ábra mutatja, az átviteli tényező paramétere (A) szerinti függvényekkel. A pneumatikus munkapont beállítása történhet az alapjeltől függően is, ami egyszerűbb és olcsóbb megoldás.

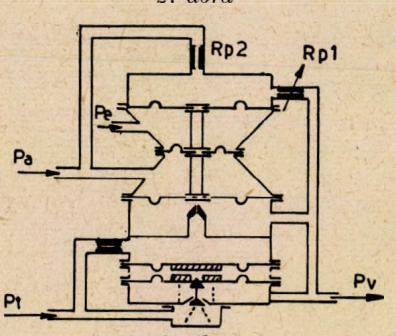
Az újtípusú szabályozót *PI* szabályozóként is gyártják.



1. ábra



2. ábra



3. ábra

A szabályozó körvonalrajza a 3. ábrán látható.

A törzsspecifikációban rögzített főbb műszaki adatok :

Jeltartomány	0,2—1,0 att
Táplevegő nyomása	1,4 att±10%
Arányossági tartomány	200—6%
Integrálidő tartomány	0,1—60 perc
Differenciálidő tartomány	0,1—15 perc
Átlagos levegőfogyasztás	500 Nl/h

Jelközlő vonal hossza max. 200 m.

(MMG Tájékoztatóból)

VEGYIPARI GÉPEK ÉS MŰVELETEK

Szerkeszti: LIENERTH ALADÁR

Nagy hőmérsékleten üzemelő berendezések szilárdsági méretezésének újabb módszerei

ANDRÁSFAY ERNŐ*
okl. gépészmérnök

Az energia- és vegyipar fejlődési irányai

Az ipar fokozódó energiaszükséglete egyre nagyobb igényekkel lép fel a hőerőművek teljesítményével és gazdaságosságával szemben, ami szükségszerűen maga után vonja a hőerőművek nagymértékű fejlődését. A 30—35 évvel ezelőtti 20—30 att-ás és maximum 300—350 C° hőmérsékletű túlhevített gőzt termelő kazánberendezések helyébe a kb. 100 att, sőt újabban ennél lényegesen nagyobb nyomású és 500—630 C° hőmérsékletű túlhevített gőzt termelő gőzkazánok kerültek.

Az energiaipar mellett a másik, talán még nagyobb mértékben fejlődő iparág a vegyipar.

A vegyiparban alkalmazásra kerülő technológiák, a korábban ismertek és az újonnan bevezetésre kerülők az idők folyamán általában a növekvő nyomások és növekvő hőmérsékletek alkalmazása felé tolódnak el. Ezt bizonyítja például a CO konverzió, a földgázbontás, az ammónia- illetve metanol- szintézis, a különböző hidrogénezési eljárások kémiai technológiáinak fejlődése.

Szerkezeti anyagok megválasztásának és a szilárdsági méretezések elvi szempontjai

Az egyre növekvő nyomásokat és hőmérsékleteket alkalmazó technológiákhoz a gépészeti berendezések szerkezeti anyagainak megválasztása és szilárdsági méretezése különös gondot és figyelmet igényel. E nélkül megfelelő, zavartalan üzemeltetés még egyébként egyszerűbb kémiai technológia alkalmazása esetén sem lehetséges.

Nagyobb, kb. 400 C° feletti hőmérsékleteken üzemeltetésre kerülő berendezések szerkezeti anyagai, a szilárdsági és hőigénybevételtől függően, valamint az esetleges korrózióveszély figyelembevételével megfelelően választott ötvözött acélok.

Ötvözetlen szénacélt 350—400 C° feletti hőmérsékletre az ötvözetlen acél mechanikai tulajdonságainak ezen hőmérséklet környezetében bekövetkező rohamos csökkenése miatt még ott sem szokás alkalmazni, ahol sem korrózióveszély nem forog fent, sem jelentősebb szilárdsági igénybevétel nincs.

A szilárdsági méretezés annak figyelembevételével történik, hogy az általánosan elfogadott és a szóban forgó konkrét esetre alkalmazható méretezési elvek, illetve elméletek valamelyikével kiszámított, a szerkezeti elemben (köpeny, fenék, fedél, stb.) ébredő mértékadó feszültség kisebb, határesetben egyenlő lehet a méretezés alapjául szolgáló megengedett feszültséggel.

A szerkezeti anyagok korrózió szempontjából történő kiválasztása, illetve vizsgálata szintén alapvetően fontos feladat, de ez nem tartozik e cikk keretébe.

Nagy hőmérsékleten hosszú ideig tartó igénybevétel hatása és vizsgálata

Jelen értekezés a már megfelelően kiválasztott anyagminőségekből készítendő berendezések és szerkezeti elemek *nagy hőmérsékleten hosszú ideig tartó, üzemszerű szilárdsági igénybevételre történő méretezéseinek újabb módszereivel kíván foglalkozni.*

Az újabb méretezési módszerek a megengedett feszültségek meghatározásánál figyelembe veszik a nagy hőmérséklet következtében megváltozott mechanikai tulajdonságok mellett azt az igen fontos tényt, hogy az anyag a nagyobb hőmérsékleten történő szilárdsági igénybevétel hatására egy bizonyos nyúlási sebességgel képlékenyen is deformálódik.

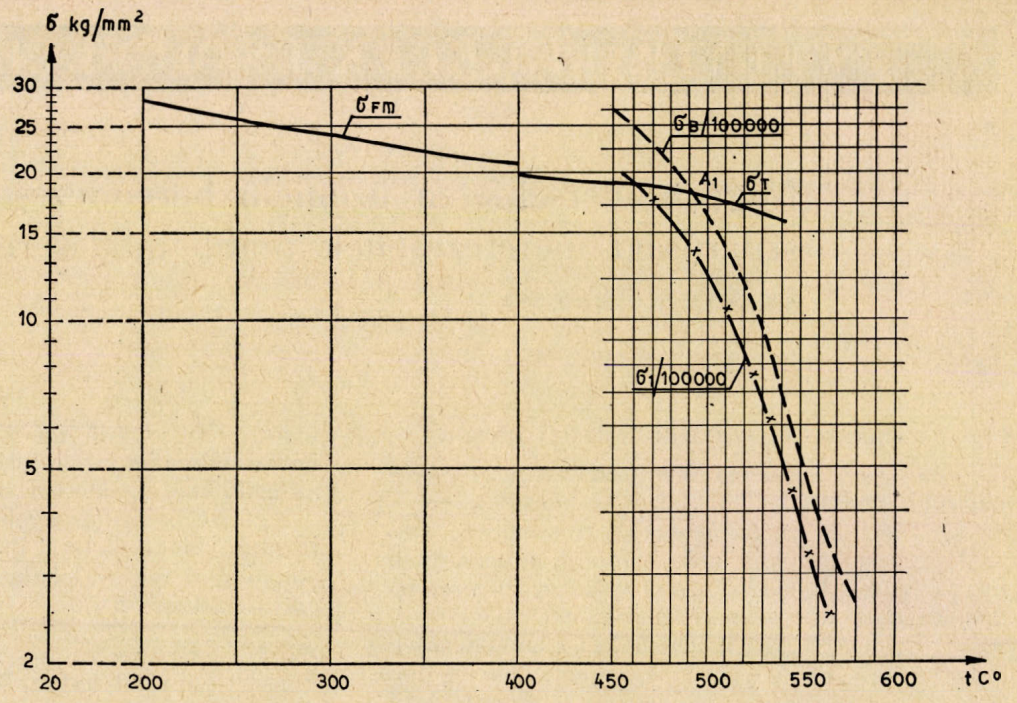
Ez a deformáció azonos igénybevétel esetén függ a hőmérséklettől: nagyobb hőmérsékleten nagyobb, kisebb hőmérsékleten kismértékű és elhanyagolható, de a terhelés okozta szilárdsági igénybevétel alatt állandóan meglevő.

A vizsgálatok kimutatták, hogy a szerkezeti acéloknak a folyáshatárhoz hasonló képlékeny deformációjának jelenségét, különösen a nagyobb hőmérsékleteken: 400—450 C° feletti igénybevételeknél a szilárdsági számításokban feltétlen figyelembe kell venni.

Ez a felismerés adta meg annak szükségességét, hogy a tartós-folyáshatár alapján történő méretezést felül kell vizsgálni és olyannal helyettesíteni, amely a megváltozott mechanikai tulajdonságok mellett az anyag nagyobb hőmérsékleteken történő igénybevételekor fellépő és nem elhanyagolható mértékű képlékeny deformációját is figyelembe veszi a szilárdsági számítások során.

Bebizonyosodott, hogy az acélok MSZ 105—50 3. lap szerinti tartós-folyáshatár vizsgálata során meghatározott nyúlássebességi érték, illetve maradó nyúlás az egész vizsgálat rövidsége miatt nem ad és nem is adhat megfelelő támpontot, de még elegendő tájékoztatást sem a szóban forgó acélféleség későbbi, több évig tartó igénybevétele alatt tanusított viselkedésére.

* Vegyiműveket Tervező Vállalat.



1. ábra. Meleg-folyáshatár, tartós-folyáshatár, időtartamszilárdság, és idő nyúlás-határ közös diagramja

Az acélok nagy hőmérsékleteken hosszú ideig tartó igénybevételük során mutatott tulajdonságainak megállapítására egy évtől kb. tizenkét évig terjedő vizsgálatokat végeztek.

A vizsgálatok eredményeiből, — azon túlmenően, hogy teljesen bebizonyosodott a tartós-folyáshatár vizsgálatoknak a fentebb említettek szerinti elégtelensége, — megállapítható volt az is, hogy egy bizonyos hőmérséklet: ötvözetlen, acéloknál kb. 400 C° felett, ötvözött acéloknál pedig az ötvözés mértékétől és az ötvöző elemektől függően 480—580 C° felett a tartós folyáshatárra történő méretezés nem elég biztonságos, és csak jelentős kezdeti túlméretezésnél van meg a későbbiek során, évek múlva is az előírt biztonság. Ellenkező esetben, mint azt a későbbiek során konkrét példában is bemutatjuk, a szükséges előírt biztonság csak egy bizonyos ideig van meg, a kezdeti túlméretezettség folytonosan fokozatosan csökkenve az üzemórák függvényében alámeretezéssé változhatik át, ami természetesen nem engedhető meg.

A hosszú ideig tartó mechanikai vizsgálatokra vonatkozóan a külföldi szabványok mellett hazai szabvány is készült. A szabványok a vizsgálatokkal kapcsolatos fogalmakra a szükséges berendezésekre, a mérések lefolytatására, értékelésekre, stb. részletes előírásokat tartalmaznak. A fenti szabványokon alapuló időtartam-szilárdsági számításokban két fogalom szerepel:

a) Időtartam-szilárdság (időleges szilárdság), jele $\sigma_{B/1000}$, $\sigma_{B/10000}$, $\sigma_{B/100000}$, illetve

b) Időnyúlás-határ (kúszáshatár, jele $\sigma_{1/1000}$, $\sigma_{1/10000}$, $\sigma_{1/100000}$),

Ezek a szóbanforgó szerkezeti anyagból készült próbatest eredeti keresztmetszet egységére vonatkoztatva megadják azokat a terhelő erőket, amelyek bizonyos ideig (1000, 10 000, 100 000 óráig) tartó igénybevétel után a próbatest szakadását, (időtartam szilárdság), illetve 1%-os megnyúlását (időnyúlás-határ) okozzák.

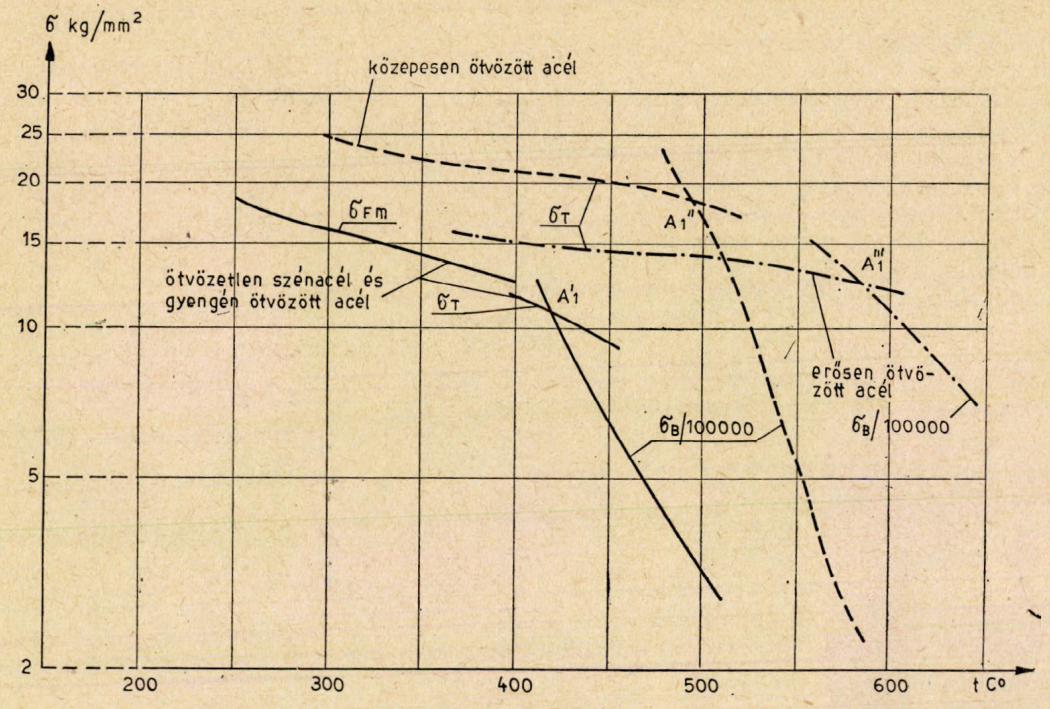
A fenti meghatározások húzó igénybevételre vonatkoznak, de értelemszerűen alkalmazhatók egyéb igénybevételekre is, például: nyomásra, hajlításra, csavarásra is.

Tartós-folyáshatár és időtartamvizsgálatok eredményeinek összehasonlítása és értékelésük

Az időtartam-szilárdságot és időnyúlás-határt a melegfolyás-, illetve tartós-folyáshatárral közös diagramban ábrázolva fontos következtetéseket lehet és kell levonni. Az ábrából megállapítható, hogy a tartós-folyáshatár vonala és az időtartam-szilárdság vonala egy pontban (A_1) metszik egymást. Ezen a ponton túl a növekvő hőmérsékletek felé a tartós-folyáshatár vonala magasabban halad, mint az időtartam-szilárdság vonala. A görbék egyébként mindegyik acélféleségnél: az ötvözetlennél a gyengén, a közepesen és az erősen ötvözetteknél egyformán hasonló jellegűek és az „A_1" pontok is megtalálhatók, csupán az ötvözés mértékétől, és az ötvöző elemektől függően tolódnak el a nagyobb hőmérsékletek felé (2. ábra.)

Az A_1 pont azt jelenti hogy ennél a feszültségértéknél a tartós-folyáshatár vizsgálatok 45 órás vizsgálati idején túli kb. 100 000 óráig tartó igénybevételnél az adott terhelés a próbatest elszakadását okozza, annak ellenére, hogy a szabványos tartós-folyáshatár vizsgálat nyúlássebesség és maradó nyúlás szempontjából is megfelelő eredményt mutatott.

Az „A_1" ponthoz tartozó hőmérsékletek felett ez a megállapítás azzal a kiegészítéssel érvényes, hogy *a próbatest az adott tartós-folyáshatár terheléssel terhelve nem kb. 100 000 óra múlva, hanem a hőmérséklettől függően lényegesen rövidebb ideig tartó igénybevétel alatt tönkremegy, annak ellenére, hogy a szabványos tartós folyáshatár vizsgálatnak teljes mértékben megfelelt.*



2. ábra. Tartós-folyáshatár és időtartam-szilárdság vonalai különböző acélminőségeknél

Jelenti továbbá azt is, hogy azonos biztonsági tényezővel és hegesztés jósági fokkal számolva, az „A_1" pontok feletti üzemi hőmérsékletekre számolva, a tartós folyáshatárra történő méretezés nagyobb feszültséget enged meg, mint az időtartam méretezés. Tehát a tartós-folyáshatárra méretezés az időtartam-méretezéshez képest az A_1 ponton felüli hőmérsékleteken igénybe vett szerkezeti elemeknél a nagyobb megengedhető feszültség következtében kisebb méreteket és ezzel kisebb, — a szükségesnél kisebb — biztonságot ad, míg az A_1 pont alatti hőmérsékleteken a helyzet éppen fordított : a tartós-folyáshatárra méretezés ad nagyobb méreteket az időtartam-méretezéshez képest.

A műszaki gyakorlat igénye ezzel ellentétes : A biztonság a nagyobb hőmérsékleteken semmi esetre sem lehet kisebb, mint a kisebb hőmérsékleteken. Általános szempont a szilárdsági méretezésnél : a megbízhatóan számítható biztonságnak mind a nagyobb, mind a kisebb hőmérsékleteken megfelelőnek és elégségesnek kell lennie.

A szükséges biztonság mindenkori feltétlen elérése érdekében a jelenlegi szilárdsági méretezés az A_1 pontig a meleg-, illetve tartós-folyáshatárra, ezen felüli üzemi hőmérsékletekre pedig időtartamra történik. Ez kétségtelen fejlődés a korábbi meleg-, illetve a tartós-folyáshatárra való méretezéshez : ennél ugyanis a kisebb hőmérsékleteken túlméretezés, a nagyobb — az A_1 pont feletti — hőmérsékleteken pedig aláméretezés történt.

Időtartam-méretezés számítástechnikája, összehasonlítása, tartós-folyáshatárra történő méretezéssel példák

A meleg-folyáshatárra, illetve tartós-folyáshatárra való szilárdsági méretezés szokványos sőt szabványos. Az időtartam-méretezés ezektől lényegesen csupán a megengedhető feszültség meghatározásában tér el.

Az időtartam-méretezés a megengedhető feszültség kiszámításánál figyelembe veszi az anyagnak nagy hőmérsékleten megváltozott szilárdságát, a nagy hőmérsékleten *hosszú ideig tartó igénybevétel* alatt létrejövő deformációból adódó megnyúlását, valamint az üzemi hőmérséklet esetleges túllépéséből származó további szilárdságcsökkenést. A három szempont figyelembevételével három feszültségértéket határoz meg, amelyek közül a legkisebbet kell behelyettesíteni a szilárdsági számítás képletébe, mint megengedett feszültséget.

A háromféle feszültség a következő :

a) Az üzemi hőmérsékleten mért $\sigma_{B/100000}$ elosztva „Z" biztonsági tényezővel, amelynek értéke a DIN 2413 szerint 1,5 ; tehát

$$\frac{\sigma_{B/100000}}{Z_i} = \sigma'$$

b) Az üzemi hőmérsékleten mért

$$\sigma_{1/100000} = \sigma''$$

c) Az üzemi hőmérséklet +15 C°-on mért

$$\sigma_{B/100000} = \sigma'''$$

A megengedett feszültség az *a)*, *b)*, *c)* pontokban meghatározott σ' σ'' σ''' feszültségértékek közül a legkisebb.

A számítás elvi módszerét azért célszerű a példák bemutatása előtt ismertetni, mivel a hazai szabványban is megtalálhatók ugyan az időtartam-méretezés egyes fogalmai és meghatározásuk, de felhasználásukra, a velük történő szilárdsági számítások elvégzésének módjára hazai előírás még nincs, sőt még utalás sem található.

Tájékoztatásul meg lehet jegyezni, hogy a jelenlegi műszaki gyakorlat nyomás alatti berendezéseinél előforduló felső hőmérséklethatárok környékén általában a $\sigma_{1/100000} = \sigma''$ értékre

adódik ki a legkisebb érték, mint megengedhető feszültség. Ez azt mutatja, hogy a nagy hőmérsékleteken üzemelő berendezéseknél a hosszú ideig tartó igénybevétel következtében létrejövő deformáicó a legveszélyesebb.

Az alábbi konkrét példák jellemző esetekben mutatják be a tartós-folyáshatárra, illetve időtartam-szilárdságra történő méretezés különbözőségét, továbbá az azonos üzemi viszonyokra méretezett szerkezeti elemeknek a kétféle szilárdsági számítással kapott méreteltéréseit és annak okát.

Végül egy külön példán bemutatásra kerül, mi módon lehet meghatározni egy korábban tartós-folyáshatárra méretezett berendezés üzemeltethetőségi idejét abban az esetben, ha a felhasznált anyagminőség időtartam-méretezési adatai a tervezés időpontjában még nem álltak rendelkezésre, hanem csak később, amikor a berendezést már legyártották, és felszerelve üzembe is helyezték.

1. példa

Meghatározandó tartós-folyáshatárra való számítással, illetve időtartam-méretezéssel egy konverter köpenyének falvastagsága az alábbi kiinduló adatok alapján. (A mélydomború fenekek számítása elvben megegyezik a köpenyméretezéssel, ezért ennek ismertetése itt felesleges.)

Üzemnyomás : $p_ü = 18$ att.
Tervezési nyomás : $p_t = 20{,}8$ att.
A köpeny üzemi hőmérséklete : $t_ü = 500$ C°.
A hegesztés garantált jóságfoka : $\varphi = 0{,}9$.
A hengeres köpeny külső átmérője : $D_k = 2000$ mm
A szerkezeti anyag minősége : 10 CrMo 9.10.
Biztonsági tényező tartós-folyáshatárra méretezésnél : $Z_t = 1{,}6$.
Biztonsági tényező időtartamméretezésnél : $Z_i = 1{,}5$.

A választott anyagminőség mechanikai tulajdonságai :

Folyáshatár : 20 C°-on : $\sigma_F = 27$ kp/mm².
Szakítószilárdság : 20 C°-on : $\sigma_B = 45$—60 kg/mm².
Nyúlás 5 d-re : δ_5 min : 20%.
Tartós-folyáshatár : 500 C°-on : $\sigma_{T_{500}} = 19$ kp/mm².
Időtartam-szilárdság : 500 C°-on : $\sigma_{B/100\,000} = 15$ kp/mm².
Időnyúlás-határ : 500 C°-on : $\sigma_{1/100\,000} = 10{,}5$ kp/mm².
Időtartam-szilárdság : 510 C°-on : $\sigma_{B/100\,000} = 13{,}1$ kp/mm².
Időtartam-szilárdság : 520 C°-on : $\sigma_{B/100\,000} = 11{,}5$ kp/mm².

1. Méretezés tartós-folyáshatárra :
A pótlékolás nélküli szükséges falvastagság :

$$s_t = \frac{D_k \cdot p_t}{200 \cdot \frac{\sigma_{T_{500}}}{Z_t} + p_t} = \frac{2000 \cdot 20{,}8}{200 \cdot \frac{19}{1{,}6} \cdot 0{,}9 + 20{,}8} = 19{,}3 \text{ mm}$$

2. Méretezés időtartamra :
A megengedett feszültség meghatározása :

a) Az üzemi hőmérsékleten mért

$$\frac{\sigma_{B/100000}}{Z_i} = \frac{15}{1{,}5} = 10 \text{ kp/mm}^2 = \sigma'$$

b) Az üzemi hőmérsékleten mért

$$\sigma_{1/100000} = 10{,}5 = \sigma''$$

c) Az üzemi hőmérséklet +15 C°-on mért

$$\sigma_{B/100000} = 12{,}3 \text{ kp/mm}^2 = \sigma'''$$

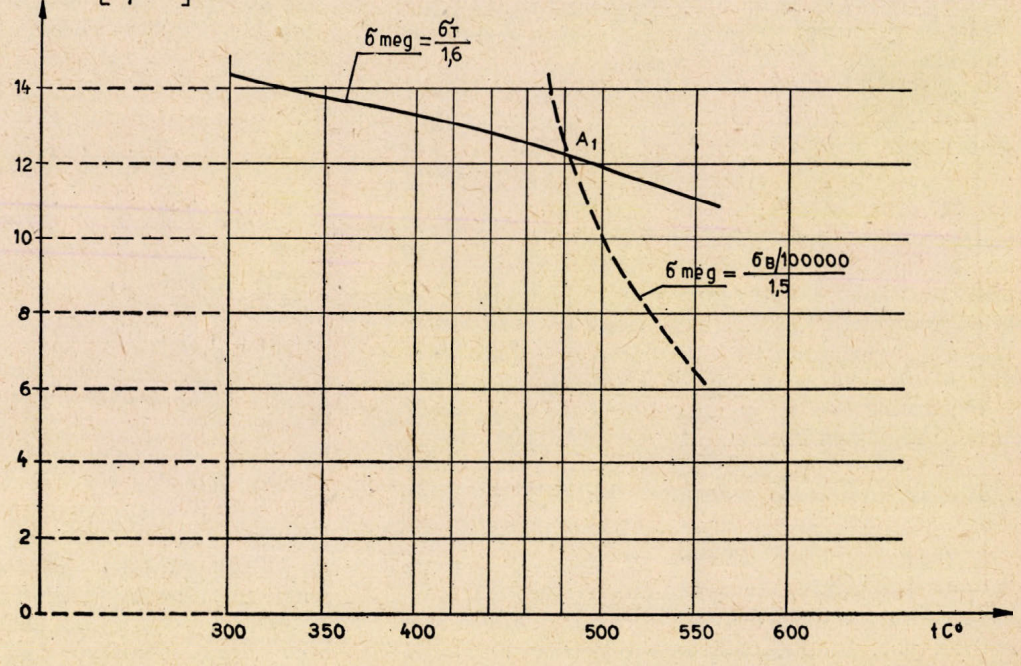
A három feszültségérték közül a legkisebb a megengedett feszültség :

$$\sigma_{meg} = \sigma' = 10 \text{ kp mm}^2$$

A pótlékolás nélküli szükséges falvastaság :

$$s_i = \frac{D_k \cdot p_t}{200 \cdot \sigma_{meg} \cdot \varphi + p_t} = \frac{2000 \cdot 20{,}8}{200 \cdot 10 \cdot 0{,}9 + 20{,}8} = 22{,}8 \text{ mm.}$$

A két számítás eredményeink egybevetéséből megállapítható annak ellenére, hogy az időtartam-méretezésnél a biztonsági tényező ($Z_i = 1{,}5$) ki-



3. ábra. CrMo acélból készült konverter szilárdsági viszonyai 500 C° körüli hőmérsékleten

sebb, mint a tartós folyáshatárra történő méretezésnél ($Z_t = 1{,}6$), az időtartamméretezésre kb. 18%-kal nagyobb falvastagság adódik a tartós folyáshatárra való méretezéshez képest.

Ez a jelentősnek mondható eltérés a 3. ábra szerint 500 C° feletti hőmérsékleteken tovább növekszik, míg 500 C° alatt fokozatosan csökken és kb. 485 C° körüli hőmérsékleten az A_1 ponton az úgynevezett váltóponton megszűnik, sőt ellenkező értelmű lesz : a tartós folyáshatárra méretezés ad egyre kisebb megengedhető feszültséget az időtartamméretezéshez képest.

2. példa.

Megállapítandó egy eredetileg tartós folyáshatárra méretezett nagynyomású vertikális csőkemence csöveinek élettartama a következő üzemi viszonyok esetén :

Üzemnyomás :

$$p_{ü} = 320 \text{ kp/mm}^2$$

Üzemi hőmérséklet :

$$t_{ü} = 500 \text{ C°}$$

Csőméret :

$$\varnothing \ 60 \times 10$$

Anyagminőség :

CrMoV

Tartós folyáshatár :

500 C°-on $\sigma_{T_{500}} = 23{,}5$ kp/mm²

Tartós folyáshatárra történő méretezésnél a megengedhető max. feszültség :

$$\sigma_{meg} = \frac{\sigma_{T_{500}}}{1{,}6} = \frac{23{,}5}{1{,}6} = 14{,}65 \text{ kp/mm}^2$$

A csövekben ébredő mértékadó feszültség számítása — a vonatkozó hazai csőszabványok maximális mérettűréseit, valamint a csöveken kívül a fütés hatása következtében 0,1 mm-es revésedést figyelembe véve — *Huber—Mises—Hencky* szerint történik :

$$\sigma_{red} = \frac{p_{ü}}{100} \frac{\sqrt{3} \cdot k^2}{k^2 - 1}$$

A képletben „k" a szilárdságtanilag legkedvezőtlenebb átmérőhányadost jelenti a mérettűrések és revésedés figyelembevételével :

$$k = \frac{d_{\text{külső min}}}{d_{\text{belső max}}} = \frac{60 - (0{,}6 + 2 \cdot 0{,}1)}{40 + 2(0{,}22 \cdot 10)} =$$

$$= \frac{59{,}2}{44{,}4} \cong 1{,}333$$

A csövekben üzemállapotban ébredő mértékadó feszültség :

$$\sigma red = \frac{320}{100} \cdot \frac{1{,}732 \cdot 1{,}333}{1{,}333 - 1} \cong 12{,}6 \text{ kp/mm}^2$$

A biztonság az 500 C°-on mért $\sigma_{T500} = 23{,}5$ kp/mm² tartós folyáshatárral szemben :

$$X = \frac{\sigma_{T_{500}}}{\sigma_{red}} = \frac{23{,}5}{12{,}6} \cong 1{,}87$$

Ez a számított biztonság kb. 17%-kal nagyobb, mint az előírt minimális 1,6-szeres biztonság, tehát bizonyos mértékű túlméretezettség látszik fentforogni.

A csövek anyagának a későbbiek során megállapított időtartamméretezési adatai a következők :

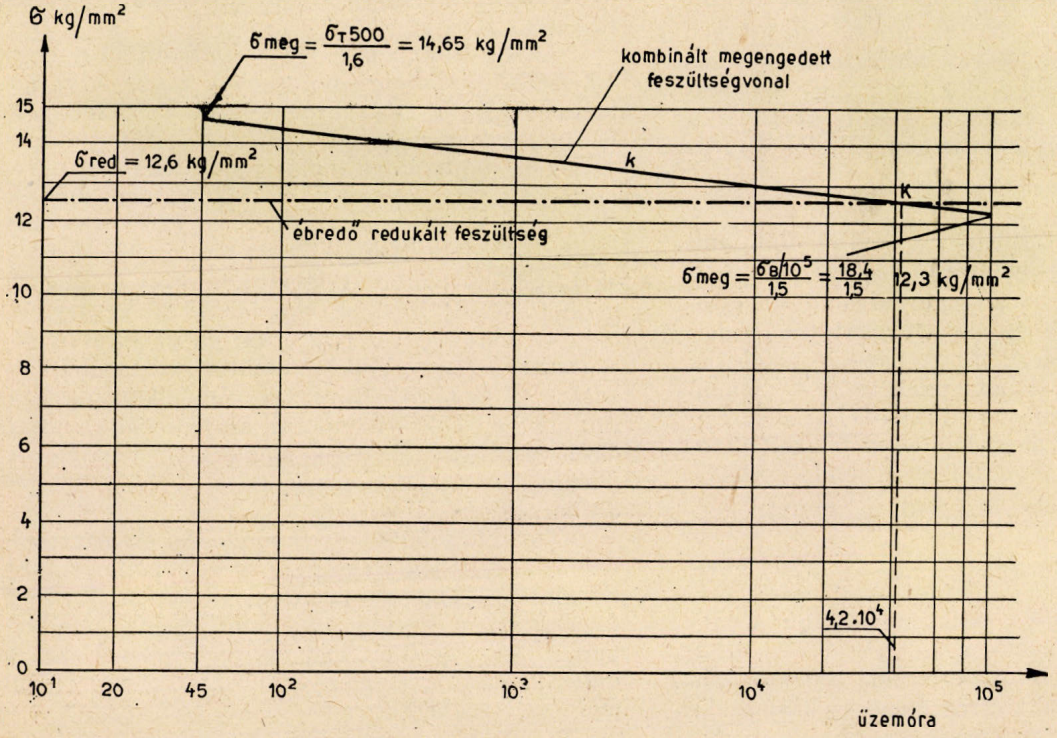
500 C°-on $\sigma_{B/100\,000} = 18{,}4$ kp/mm²

500 C°-on $\sigma_{1/100\,000} = 13{,}5$ kp/mm² $= \sigma''$

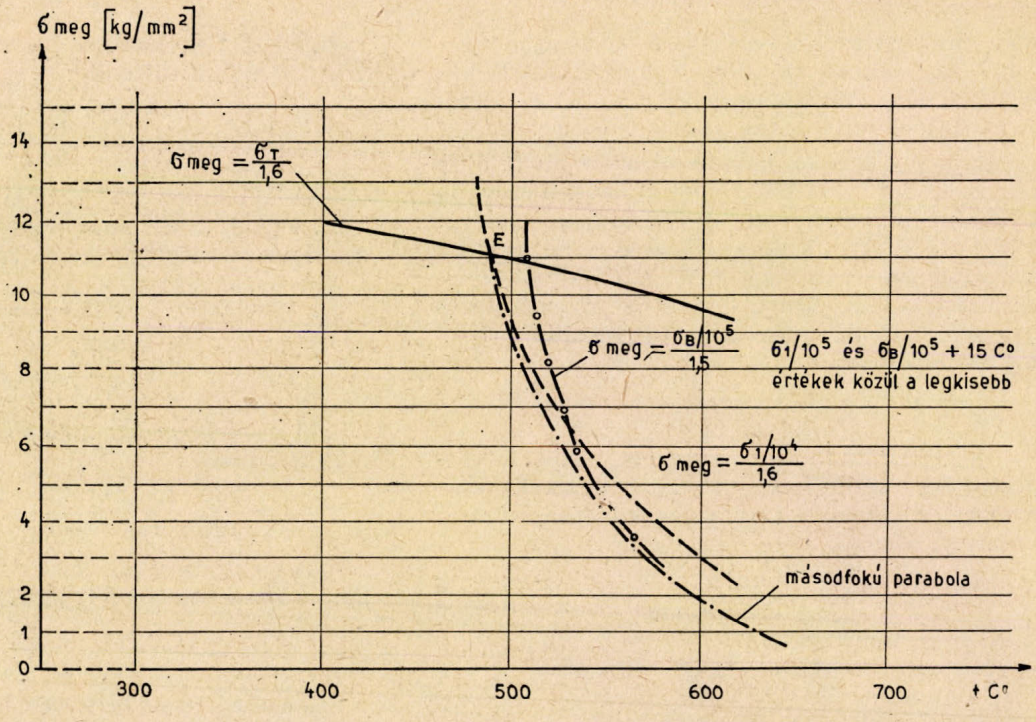
515 C°-on $\sigma_{B/100\,000} = 14{,}5$ kp/mm² $= \sigma'''$

$$\sigma' = \frac{18{,}4}{1{,}5} = 12{,}3 \text{ kp/mm}^2$$

A megengedett feszültség : $\sigma_{meg} = \sigma' = 12{,}3$ kp/mm²



4. ábra. Üzemeltethetőségi idő grafikus meghatározása



5. ábra. Egyszerűsített időtartamméretezés helyettesítő parabolával

Az időtengelyen logaritmikus léptéket használva (4. ábra) a mértékadó feszültség (σ_{red}) egyenes vonalát a tartós folyáshatárra méretezés, illetve az időtartamméretezés közös vonala az úgynevezett „k" jelű kombinált megengedett feszültségvonal egy „K" pontban metsz, amely az időtengelyre kivetítve kb. 42 000 üzemórának megfelelő értéket ad. Ez azt jelenti, hogy megfelelő biztonsággal a nagynyomású vertikális csőkemence csövei 42 000 óráig üzemeltethetők. Ezen túli változatlan üzemviszonyokkal történő használatuk esetén a biztonság az előírt $Z_i = 1{,}5$ biztonság alá csökken. Tehát a csöveket vagy ki kell cserélni, vagy kisebb igénybevétellel üzemeltethetők tovább

Ha a „K" pont a 10^5 üzemórán túli értéket metszene ki — azaz, ha az időtartamméretezés megengedett feszültsége nagyobb vagy egyenlő lenne a számított redukált feszültséggel — a csövek időtartamméretezés szempontjából is megfelelnének.

Hőtartalomméretezés 100 000 órás vizsgálatainak helyettesítési lehetősége és módja

Külföldön számos anyagminőség időtartamvizsgálati adatai szabványokban lefektetve rendelkezésre állnak. Az értékeknek hazai átvétele az anyagminőségek általában nem azonos, hanem csak hasonló volta miatt nem ajánlatos, ellenőrző mérések elvégzésére megfelelő berendezések birtokában pedig kb. 12 esztendőre lenne szükség.

A jelenlegi helyzet ismeretében, miután kétségtelenül megállapítható, hogy :

1. a nagy hőmérsékleten szilárdságilag igénybe vett alkatrészek, illetve berendezések szilárdsági méretezéséhez a tartós-folyáshatárra való méretezés nem megfelelő,

2. a hazai anyagminőségeknek 100 000 órás időtartamvizsgálatainak elvégzése az ezekhez szükséges kb. 12 esztendő miatt nem látszik járható útnak,

szükséges volt, egy olyan méretezési elv meghatározása, mely a szerkezeti acéloknak nagy hőmérsékleteken hosszú ideig tartó szilárdsági igénybevétele alatti viselkedését, ezen belül elsősorban a szilárdságcsökkenését és kúszás jellegű deformációját figyelembe veszi.

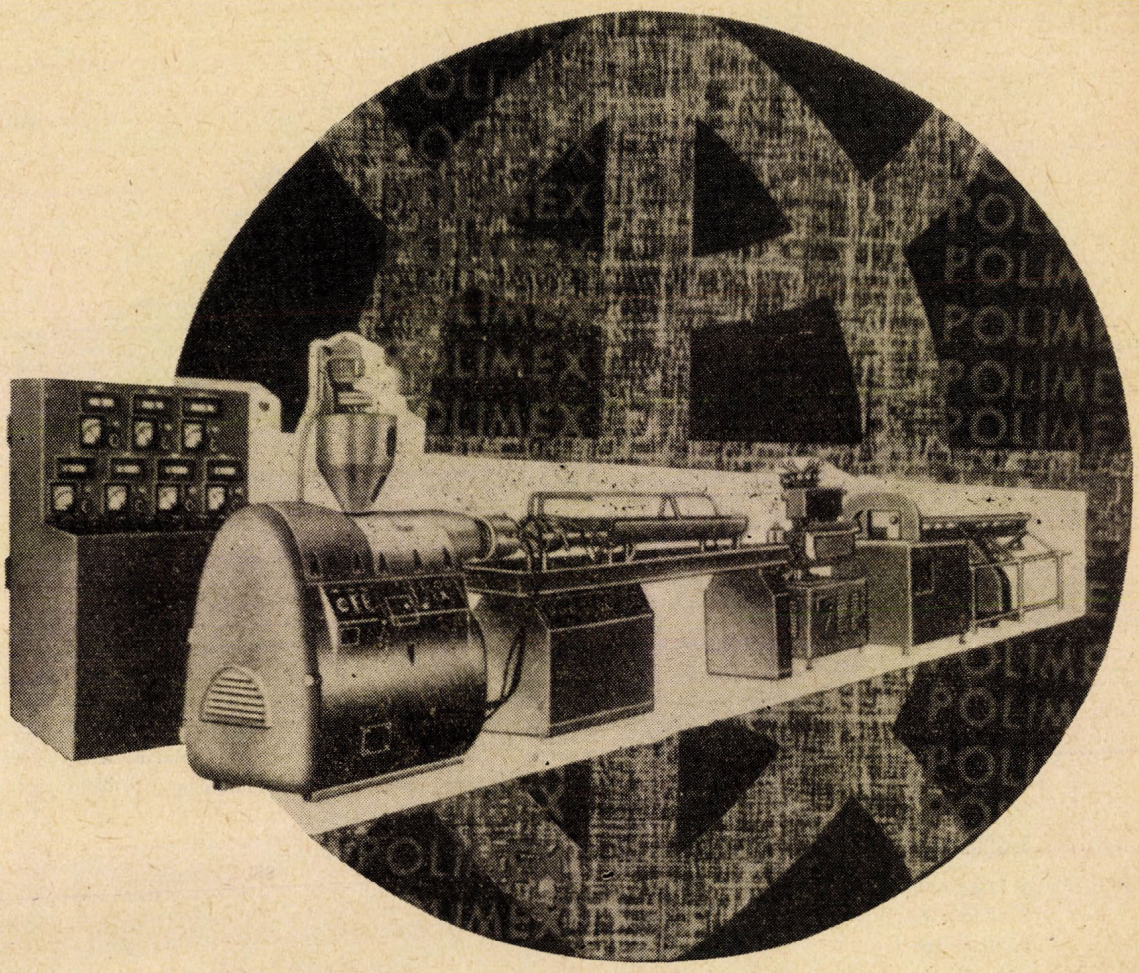
A vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy a 10 000 órás vizsgálatok megbízható és teljesen elegendő alapot nyújtanak a szilárdsági méretezéshez. Az ennek során mért $\sigma_{1/10\,000}$ értékek már jellemzőnek tekinthetők az acél viselkedésére és mértékadók a megengedhető feszültség meghatározásához.

Az 5. ábrát vizsgálva megállapítható, hogy 1,6-szeres biztonsági tényezővel tartós-folyáshatárra és $\sigma_{1/10\,000}$ értékekre számított megengedhető feszültségek vonalainak „E" metszéspontján átmenő másodfokú parabola igen jó közelítéssel és biztonsággal helyettesíti a 100 000 órás vizsgálatok $\frac{1}{1{,}5} \cdot \sigma_{B/100000}$, $\sigma_{1/100\,000}$ és $\sigma_{B/100\,000} + 15$ C° figyelembevételével számított — megengedhető feszültségeinek vonalát.

Az ábrán egyszerűsítetten és vázlatosan bemutatott a megengedett feszültségek meghatározására vonatkozó séma a rendelkezésre álló külföldi adatok vizsgálatai alapján általánosan érvényesnek mondható a magas hőmérsékleteken jelenleg használatos ötvözött, illetve ötvözetlen acélminőségekre.

További feladat ezen méretezési elv ismeretében a vegyipar, az energiaipar és a gépipar nagy hőmérsékleteken használatos, illetve a jövőben felhasználásra kerülő anyagminőségének elsősorban $\sigma_{1/10\,000}$ értékeit meghatározni, mivel ezek a műszaki gyakorlat igényét jelentik a szilárdsági méretezés szakaszában.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR



LENGYEL GYÁRTMÁNYÚ HIDRAULIKUS MŰANYAGSAJTOLÓ

MÁRKAJEL: PHM-160a

felső-dugattyús típusú, átadással és sokfokozatú szerszámszellőztetéssel.

Felső sajtolódugattyú

Maximális sajtolóerő	160 t
Maximális szakítóerő	80 t
Löket	500 mm

Felső dugattyú sebessége

Lefelé	62 mm/sec
Visszafelé	62 mm/sec
Sajtolás	2 mm/sec

Alsó dugattyú (kioldó)

Maximális átadási erő	50 t
Maximális visszatérítő erő	10 t
Löket	250mm

Alsó dugattyú sebessége

Sajtolás	7 mm/sec
Üresjárat	100 mm/sec
Visszatérés	100 mm/sec
Asztalméretek	800 × 800 mm
Maximális távolság az asztalok között	1000 mm
Teljes méret	1790 × 920 × 3290 mm
Nettó súly szivattyúval és motorral olaj nélkül	4250 kg
Hajtó motor teljesítménye	4.5 kW
Minimális munkaciklus	1,5 perc
A tartályban levő olaj hőmérséklete	20-45 C°

EGYEDÜLI EXPORTÁLÓ

POLIMEX

GÉPGYÁRTÁSI CIKKEK LENGYEL EXPORT-IMPORT VÁLLALATA • WARSZAWA CZACKIEGO 7/9



OLDÓSZEREK

helytelen alkalmazás esetén gyakran kellemetlen meglepetéseket okoznak.

Ha az oldás problémává válik, oldja meg úgy a problémát, hogy kérjen tőlünk egyénileg tanácsot. Évtizedek tapasztalatai alapján kifejlesztett oldóanyagskálánk — amelynek összeállítása során a legkülönbözőbb alkalmazási területeket vettük figyelembe — biztosítékot nyújt az Ön számára a lakk- és ragasztó-kőtanyagok helyes feldolgozására és ezen keresztül kifogástalan készgyártmányok előállítására.

Szállítunk, többek között a lakk- és ragasztóanyagipar részére:

B 17-es oldóanyagot
B 18-as oldóanyagot
metilacetátot.

Kérjük továbbá: szerezzen tájékoztatást a következőkre vonatkozólag:

Hexantriol techn.
Oktandiol techn.
lágyító- és lakkgyanta- alapanyagok
Hexalal A
a lakkipar különleges céljaira szolgáló nyersanyag

Közelebbi tájékoztatást, így például a műszaki adatokra, tulajdonságokra, alkalmazásra stb. vonatkozólag, részletes tartalmú nyomtatványainkból szerezhet, amelyeket — kívánságra — készségesen bocsátunk rendelkezésre.

EXPORTTÁJÉKOZTATÁST AD:

Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C 2
Georgenkirchplatz 6-12
Telefon: 51-05-41
Távirati cím: Diachem

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA
Schkopau über Merseburg
Német Demokratikus Köztársaság

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG

KÖBÁNYAI GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 478-705. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 479-389

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfürdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

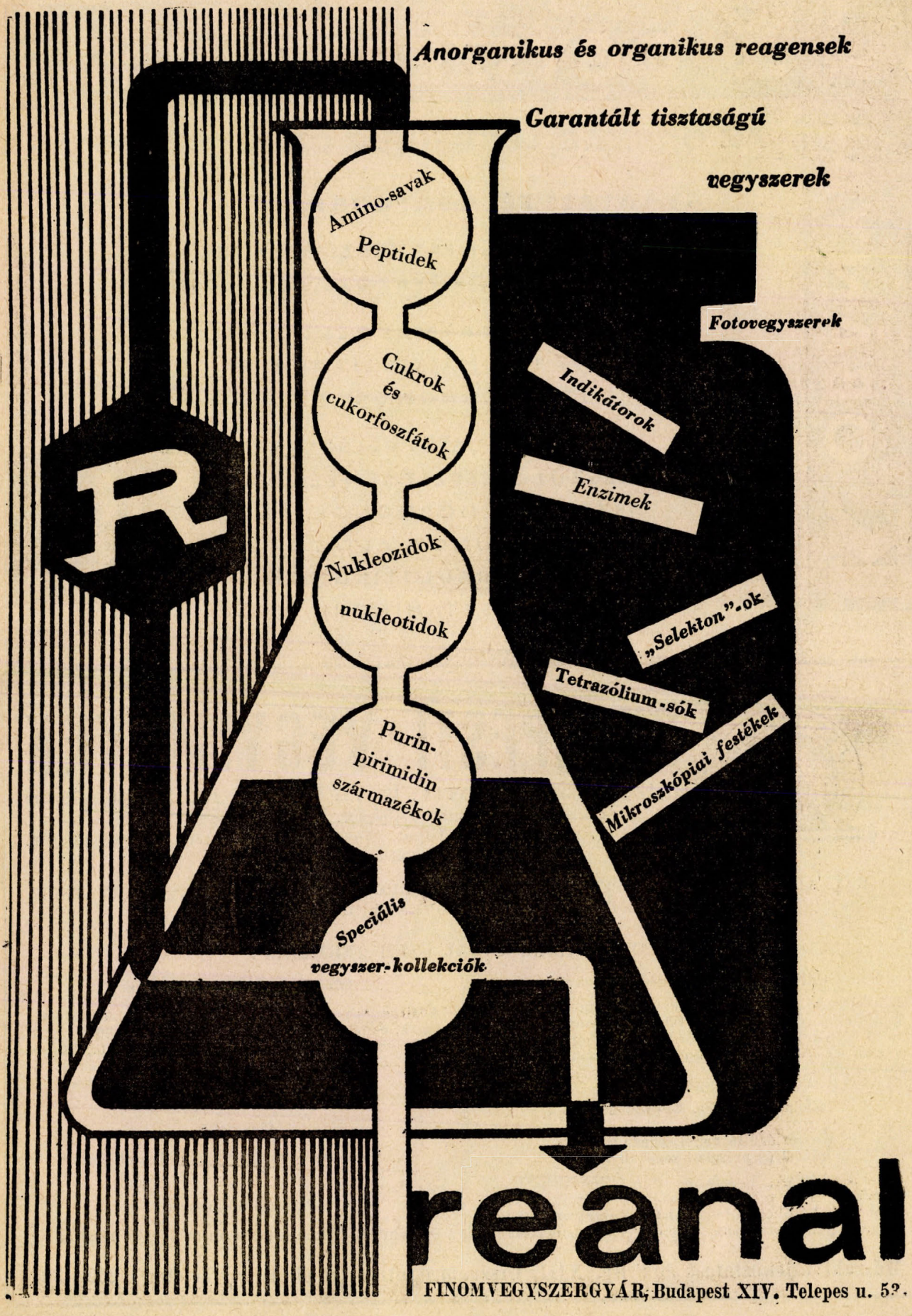
Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmény

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk .·. Telefon: 200—384


Anorganikus és organikus reagensek
Garantált tisztaságú
vegyszerek
Amino-savak
Peptidek
Cukrok
és
cukorfoszfátok
Nukleozidok
nukleotidok
Purin-
pirimidin
származékok
Speciális
vegyszer-kollekciók
Fotovegyszerek
Indikátorok
Enzimek
„Selekton"-ok
Tetrazólium-sók
Mikroszkópiai festékek
reanal
FINOMVEGYSZERGYÁR, Budapest XIV. Telepes u. 52.

HUNGÁRIA MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

EGYT

TÁPSZEREK

NOVOMALT

ZAMAKO KÉK

ZAMAKO SÁRGA

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR, BUDAPEST X.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

•EVEGAL
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

•SOLOVET N
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

•SZULFAKTOL 25
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

•EPIMOL 3,2
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

•MAVEBIT AZP
fémfelület zsírtalanításához.

•MAVEBIT VAP
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

•-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



OMKDK MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1383

A

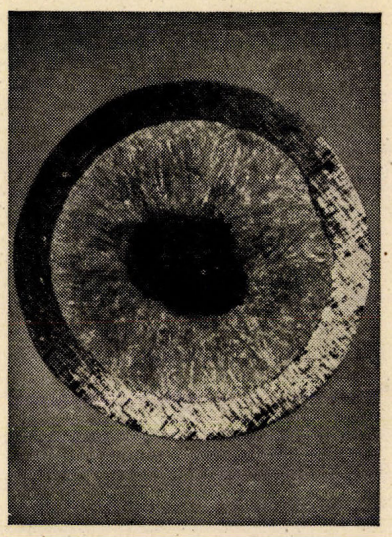
CEPI-COMAV

RENDSZER ALKALMAZÁSA RÉVÉN

(T. VERMEIREN-féle univerzálisan szabadalmazott magneto-statikai készülék)

ELKERÜLHETŐ

A LERAKÓDÁS ÉS A KORRÓZIÓ



előtte



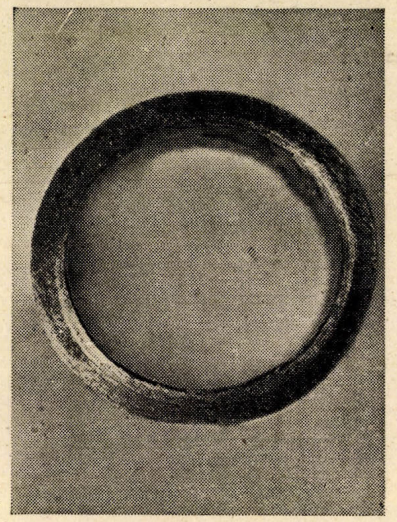
utána

VEGYSZEREK NÉLKÜL
MOZGÓ GÉPRÉSZEK NÉLKÜL
VILLANYÁRAM NÉLKÜL

FELHASZNÁLHATÓ:

víz kezelésére bármely iparágban, vegyi oldatokhoz, cukorléhez, erjedéshez szükséges melaszhoz, biszulfit lúghoz stb., lúgköves oldathoz stb.

Az egész világon több mint 60 000 készülék van használatban



Gyártja kizárólag:
S. A. EPURO Frankrijklei 148.,
Antwerpen-Belgium

EXPORT IRODA:

S. P. R. L. EPUREX

FRANKRIJKLEI 148. * * * ANTWERPEN - BELGIUM

Kérjük, szíveskedjenek minden további műszaki felvilágosításért hozzánk fordulni.

Példányonkénti eladási ára: 7,— Ft



Jelentős megtakarítás!

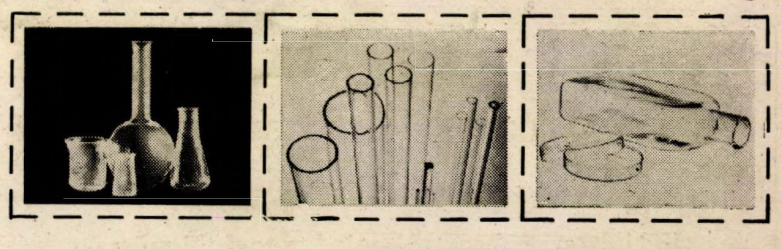
A vegyészek a **PYREX** 7740-es üveget elsősorban figyelemreméltó tulajdonságai miatt értékelik, mert sokoldalúan használhatják munkájukban. Felhasználási lehetősége szinte korlátlan. Ellenálló a magas hőmérséklettel, — hideggel és meleggel szemben. Korrózióálló, átlátszósága semmiféle anyag hatására nem változik. Miután ütésre kevésbé érzékeny, nem törékeny, élettartama igen magas, s ez jelentékeny megtakarítást tesz lehetővé.

A vegyészek számára különösen értékes tökéletesen csiszolt felülete, ami az üveg semleges vegyhatású összetételével párosulva, lehetővé teszi felületén mindenfajta nagyfinomságú, kényes, maró, vagy magas hőmérsékletű anyag kezelését.

A **PYREX** laboratórium valamennyi árucikke az alábbi márkajelzéssel van ellátva. Kizárólag ez a márka biztosítja Önt arról, hogy amit vásárol, az a **SOVIREL FRANCE** által gyártott **PYREX** termék.

PYREX FRANCE

37



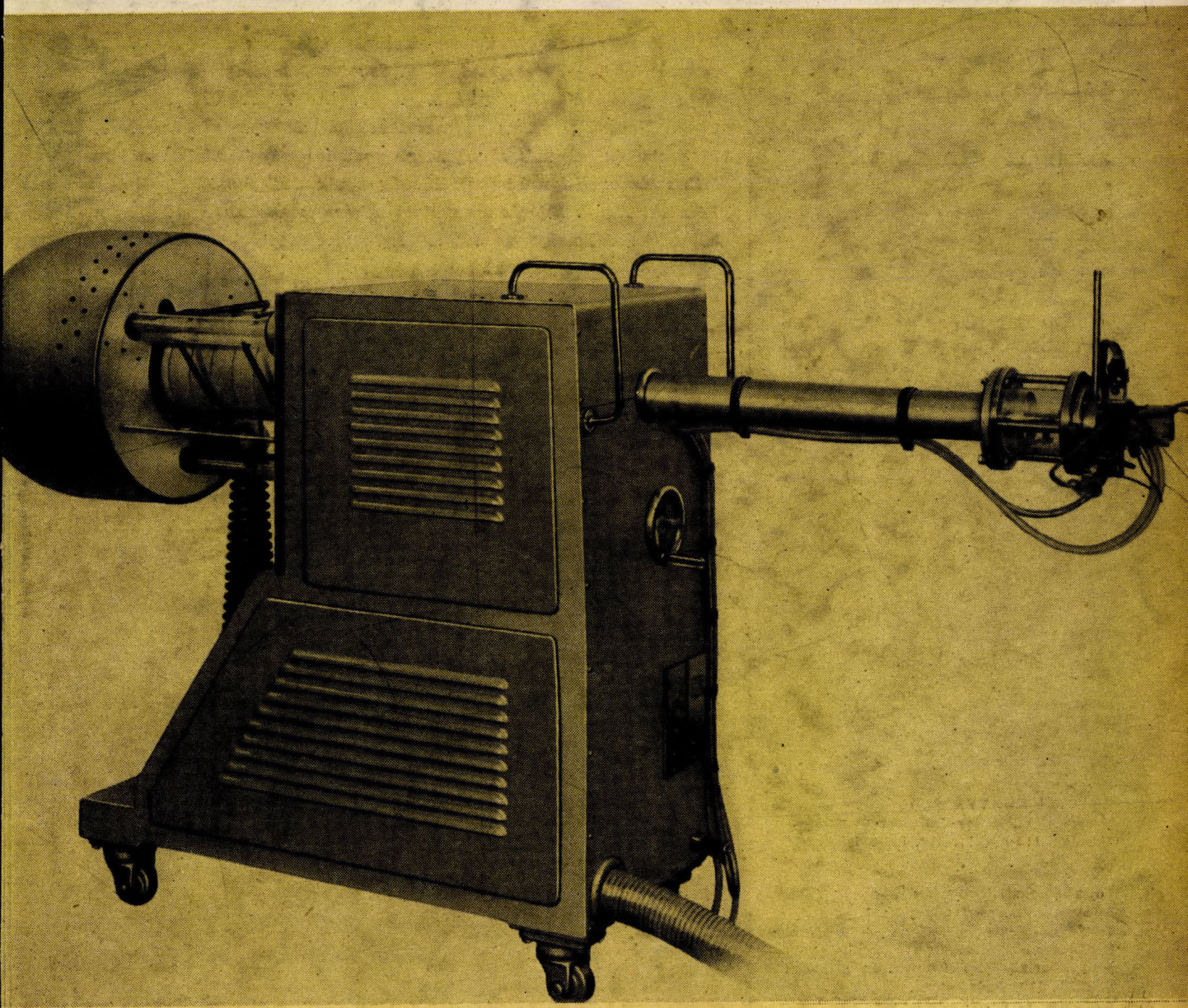
Franciaországban gyártja a **SOVIREL FRANCE**

27, RUE DE LA MICHODIÉRE — PARIS 2

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓINTÉZETBEN KIDOLGOZOTT NEUTRONGENERÁTOR AKTIVÁCIÓS ELEMZÉS CÉLJÁRA

6

XIX. ÉVFOLYAM 6. SZÁM. 289—340 OLDAL BUDAPEST, 1964. JÚNIUS

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA · BARTHA ZOLTÁN · BELICZAY ANDRÁS · HARDY GYULA · HASKÓ LAJOS · HORVÁTH GYULA · INZELT ISTVÁN · KAYSER ALBERT · KENCZLER ÖDÖNNÉ · LIENERTH ALADÁR · 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:
SOLT SÁNDOR

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.6-19054 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 6. SZÁM 1964. JÚNIUS

TARTALOM

Zalai András—Jancsó Tibor: Hidrokrakk eljárások 289

Szántó András—Torocsesnyikov N. Sz.: A Csódi-hegyi zeolitok adszorpciós tulajdonságai 297

Törkő János: Egyszerűen regenerálható Sb—Be-neutronforrás 299

Zielinski W.: Sugárzással regenerált gumi sajátságai és felhasználása 300

Mikes János: Újtípusú ioncserélő műgyanták és alkalmazási területeik 303

Röhricht Antal: Eljárás áramoltatásos szemcseanalízisre 309

Műszaki érdekességek 313

Halász Aurél: Beavatkozó szervek 315

Szekeres László: Az ásványi nyersfoszfátok és a szuperfoszfát műtrágyák kalcium-, foszfát- és szulfát-tartalmának térfogatos, gyors meghatározásáról 321

Erdeyné Schneer Anna: A kőzet- és ásványelemzés néhány újabb módszere 325

Perédi József—L. Hágony Piroska: Hazai zsíralkoholgyártmányok összetételének megállapítása gázkromatográffal 330

Jobaházi Jenő: A klasszikus gázelemzés CO-abszorbenseinek összehasonlító vizsgálata 334

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Zalai András—Jancsó Tibor: **Hidrokrakk eljárások** 289
Az ásványolaj párlatainak és maradékainak középnyomású hidrokrakkolása új eljárás. Az 1960-as évek óta iparilag is alkalmazzák. A szerzők az eljárás céljának és alkalmazási területeinek leírása után a hidrokrakkolásnál lejátszódó reakciók összefoglalását és a különböző hidrokrakk eljárások ismertetését adják. Négy különféle maradékot feldolgozó eljárás, három különböző párlatot feldolgozó eljárás ismertetése és eredményeinek táblázatos összeállítása található a cikkben, mely gazdaságossági kérdések tárgyalásával, a várható megtérülési idők és a feldolgozási költségek megoszlási arányának összehasonlításával zárul.

Szántó András—Torocsesnyikov N. Sz.: **A Csódi-hegyi zeolitok adszorpciós tulajdonságai** 297
Vizsgáltuk a Csódi-hegyi chabazit adszorpciós tulajdonságait. Felvettük egy sor természetes és szintetikus zeolit DTA és TG görbéjét, valamint adszorpciós izotermáját.
Összehasonlítva a különböző zeolitok és egyéb adszorbensek adszorpciós tulajdonságait megállapítható, hogy a Csódi-hegyi chabazit minden tekintetben felülmúlja az eddig ismert adszorbenseket kis parciális nyomású tartományokban.

Törkő János: **Egyszerűen regenerálható Sb—Be-neutronforrás** 299
Egyszerűen regenerálható Sb—Be-neutronforrást szerkesztettünk. Az ismertetett megoldás lehetővé teszi a forrás egyszerű összeszerelését és ismételt felaktiválását.

Zielinski W.: **Sugárzással regenerált gumi sajátságai és felhasználása** 300
Az ismertetett vizsgálatok azt igazolták, hogy gamma-sugárzás hatására hulladék gumikészítményekben olyan változások idézhetők elő, amelyek lehetővé teszik egyszerűsített technológiával értékes regenerát előállítását. Sor kerülhet a kérdés nagyméretekben való megoldására is, feltéve, ha sikerül olcsó gamma-sugár forrásokat alkalmaznunk — pl. a magreaktorok elhasznált hasadóelemeiből ; ez nyilvánvalóan a nagyteljesítményű reaktorok fejlesztésével van kapcsolatban.

Mikes János: **Újtípusú ioncserélő műgyanták és alkalmazási területeik** 303
Bár az anorganikus és kondenzációs felépítésű ioncserélők újra és újra előkerülnek, mint katalizátorok, adszorbensek stb., ezeket ma már nem nevezhetjük korszerűnek, szokásos ioncserélő folyamatokhoz. A szokásos térhálós kopolimer gyöngyökből, az ún. klasszikus ioncserélőkből újabb termékek fejlődtek ki : adszorbensek, mint színtelenítők, vagy „scavenger" gyanták ; kelátképző vagy általában komplexképző gyanták ; redoxi-cserélők és bipoláris elektrolitcserélő műgyanták. Végig az ioncserélő gyanták sorozatán egy új szerkezetű változat került az érdeklődés előterébe : a porusos ioncserélők. Szerző kísérletei új gyöngypolimerizáló eljárást eredményeztek, inert anyaggal hígított monomerfázissal, mellyel 1951 óta előre meghatározható porozitású, átlátszó vagy opak gyöngyöket lehet készíteni, nagyobb hányad térhálósító komponens esetén is, szemben a régebbi porusos termékekkel, melyekhez a divinilbenzol-tartalmat csökkentették.

Röviden ismerteti végül a folyékony ioncserélőket, membránokat, poralakú ioncserélő gyanták alkalmazását, továbbá az újabb típusú berendezéseket, folyamatos ioncserét és ioncserélő katalizises folyamatokat.

Röhricht Antal: **Eljárás áramoltatásos szemcseanalízisre** 309
A közleményben ismertetett eljárás 1—500μ méretű polidiszperz rendszerek analizálására, illetve frakciókra bontására alkalmas. A felhasznált készülékben növekvő átmérőjű hengeres üvegedények vannak sorbakötve, amelyen keresztüláramoltatott folyadék csökkenő sebességgel áramlik át. Ezáltal az első készülékbe helyezett szuszpenzió, melyet az áramlás magával ragad frakciókra szelektálódik. Egy frakcióba tartozó legkisebb és legnagyobb szemcsék közötti átlagos méretkülönbség (adott viszkozitás és felhajtóerő mellett) az egymás mellett levő ülepítőben uralkodó sebességkülönbségtől függ. A frakciók száma az ülepítők számánál eggyel több, mert az utolsó edény túlfolyása szűrőpapíron felfogható. A rendszeren keresztüláramló folyadék stacioner sebességéről speciális edény gondoskodik. Az eljárással a vizsgálati idő, a műszaki irodalomban ismeretes nehézségi erővel ülepítő szemcseanalizálási módszerekkel szemben többszörösen lecsökkenthető.

Halász Aurél: **Beavatkozó szervek** 315
A közlemény a vegyipari folyamatok szabályozásánál alkalmazott beavatkozó szervek közül a szabályozó szelepek jelleggörbéit, a szelepek jellemző k_v tényezőjét ismerteti. Tárgyalja a szabályozó szelepek alapvető jellemzőjére, a k_v tényezőre épülő szelepkiválasztási módszert és összefüggéseket. Kritikai vizsgálat tárgyává teszi a szelepkiválasztást meghatározó paramétereket. A közlemény táblázatosan összefoglalja a szelepjelleggörbék megválasztásának szempontjait.

Szekeres László: **Az ásványi nyersfoszfátok és a szuperfoszfát műtrágyák kalcium-, foszfát- és szulfát-tartalmának térfogatos gyors meghatározásáról** 321
A közlemény rövid áttekintést tartalmaz néhány, a mezőgazdaságban használatos ásványi nyersfoszfát és szuperfoszfát műtrágya kalcium-, foszfát- és szulfát-tartalmának meghatározására alkalmas, térfogatos gyors eljárásról, továbbá egy újabb eljárást ismertet az ásványi nyersfoszfátok és a szuperfoszfát műtrágya kalcium-, magnézium- és foszfát-tartalmának térfogatos gyors meghatározására.

Erdeyné Schneer Anna: **A kőzet- és ásványelemzés néhány újabb módszere** 325
A dolgozatban a mechanokémia, bioelektronika, differenciál lecsapásos ionográfia és körkályhás technika kvalitatív analitikai célokra történő felhasználásának ismertetése mellett szerző részletesebben foglalkozik a papírkromatográfiás módszerrel. Az egyetlen oldószert és egyetlen előhívó reagenst felhasználó eljárás alkalmas ismeretlen összetételű vegyületek szervetlen alkatrészeinek megállapítására. Etanol : sósav : víz = 75 : 20 : 5 oldószerben morinnal előhívva és ibolyántúli fényben szemlélve 55 elem közül 50 kimutatható. Egymás mellett 28 fémet vizsgálva a 6 esetben felmerülő vagy/és probléma második dimenzióban tetrahidrofurán : salétromsav : víz = 85 : 5 : 10 oldószerrel futtatva megoldható. Az eljárást sikerrel alkalmazták ércek, kőzetek, katalizátorok, üvegek és egyéb ismeretlen összetételű anyagok szervetlen alkotórészeinek kimutatására.

Perédi József—Lukács Dánielné Hágony Piroska: **Hazai zsíralkoholgyártmányok összetételének megállapítása gázkromatográffal** 330
Szerzők gázkromatográfiás analízissel jó eredménnyel szétválasztották a páros szénatomszámú telített zsíralkoholokat. Oszloptöltetként

apoláros Apiezon L-t alkalmaztak Celite 545-ön. Az oszlop hőmérséklet 220 C°, a vivőgáz hidrogén, átfolyási sebessége 4 liter óránként. Megállapították, hogy a pálmamagból és faggyúból előállított hazai zsíralkoholokban a páratlan szénatomszámú zsíralkoholok helyén észlelt csúcsok páros szénatomszámú szénhidrogéneknek felelnek meg. Bizonyításukban a lapkromatográfiás módszer adszorpciós elvét használták fel.

Jobaházi Jenő: **A klasszikus gázelemzés CO-abszorbenseinek összehasonlító vizsgálata** ... 334
Az Orsat-rendszerű gázelemzőkben használt különböző réz(I)sós oldatok többé kevésbé labilis molekulavegyület alakjában kötik meg a CO-t. Abszorpciójuk mértéke már rövid használat után romlik és nagymértékben függővé válik a vizsgálatokra kerülő gáz parciális CO-nyomásától. Ezért a szerző az analitikai szempontból értékelhető kihasználhatóság mértékéül ez utóbbi összefüggést veszi alapul. Az összehasonlító vizsgálatok eredményeként a kénsavas réz(I)oxid szuszpenzió abszorpciós tulajdonságai lényegesen előnyösebbnek mutatkoznak, mint a még jelenleg közhasználatnak örvendő réz(I)kloridos oldatok.

Érzékeny Dräger-cső segítségével a legkisebb mérvű deszorpció is kimutatható. Ez lehetővé tesz a különböző típusú elnyelető oldatok újszerű összehasonlítását a CO-megkötés stabilitására vonatkozóan. A gőztenziók kihatását vizsgálva a sósavas oldatnál figyelemre méltó hibaforrás mutatkozik. Az oxigénérzékenység szempontjából pedig valamennyi oldat gondos kezelést igényel, bár a kénsavas Cu_2O-szuszpenzió ebben a tekintetben is előnyösen viselkedik. Az analízis időszükségletét befolyásoló abszorpciós sebesség szintén a kénsavas szuszpenziónál a legkedvezőbb, és a többihez képest csak lényegesen tartósabb kihasználás után mutat jelentősebb lassúbbodást. Végül útmutatást kapunk a Cu_2O-szuszpenzió hatóanyagának elkészítésére, valamint az elnyeletőoldatok optimális kombinációjára.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Залаи—Т. Янчо: **Процессы гидрокрекинга** .. 289
Гидрокрекинг дестиллятов и остатков нефтей при средих давлениях является новым методом. С 1960—ых годов этот метод применяется и в промышленности. После описания целей и областей применения этого процесса, авторы суммируют реакции, происходящие при гидрокрекинге и дают обзор различных процессов гидрокрекинга. В работе опубликованы 4 метода переработки разных остаков нефтей и 3 метода переработки разных дестиллятов, и результаты представлены в таблицах. Статья кончается обсуждением экономических вопросов, и сопоставлением ожидаемых времён возмещения с соотношением распределения расходов переработки.

А. Санто—Н. С. Торочешников: **Адсорбционные свойства венгерских цеолитов с горы „Чод„** 297
Изучались адсорбционные свойства венгерского шабазита с горы „Чод". Нами были получены диаграммы DTA и TG, а также и адсорбционные изотермы естественных и синтетических цеолитов.

Сравнивая адсорбционные свойства различных цеолитов и других адсорбентов, можно сделать вывод, что венгерский шабазит с горы „Чод" превышает остальные во всех отношениях, особенно в области низких парциальных давлений.

Я. Тэркэ: **Просто регенерируемый Sb-Be-овый фотонейтронный источник** 299
Нами был сконструирован просто регенерируемый Sb-Be-овый фотонейтронный источник. Конструкция источника даёт возможность на легкое монтирование и на повторное облучение источника.

В. Звелински: **Свойства и применение резины, регенерированной излучением** 300
Описанными испытаниями доказывается, что под действием гамма-излучения можно вызвать в отходных резиновых продуктах изменения, способствующие получению ценного регенерата путем применения упрощенной технологии. Предстоит возможность решения вопроса и в больших масштабах, предположив, что откроется возможность применения дешевых источников гамма-лучей, напр. из использованных расщепляющихся плит атомно-ядерных реакторов; последнее условие очевидно находится в связи с развитием реакторов высокой производительности.

Я. А. Микеш: **Новые ионообменные смолы и области применения** 303
Несмотря на то, что неорганические и конденсационные иониты все еще применяются в качестве катализаторов, адсорбентов и т. д. их уже нельзя назвать современными для обычных ионообменных процессов.
На основе обычных сшитых сополимеров и так наз. классических ионитов возникли новые продукты: адсорбенты (обесцвечиватели или „scavenger" хелаты или комплексообразователи, редокс-смолы и биполярные электролитообменники. Большой интерес представляют иониты с новой структурой — пористые иониты.
В результате исследований автором начиная с 1951 г. разработаны новые способы гранульной сополимеризации, благодаря которым путем разбавления мономерной смеси инертным веществом могут быть получены прозрачные и непрозрачные гранулы сополимера с заданной пористостью, содержащие повышенное количество дивинилбензола в отличие от ранее известных пористых продуктов, для синтезов которых снижали содержание дивинилбензола. Кратко освещает вопросы применения жидких ионитов, мембран, порошкообразных ионообменных смол, а также знакомит с новейшими установками, непрерывными ионообменными и каталитическими процессами.

А. Рерихт: **Метод гранулометрического анализа с течением** 309
Описанный автором метод пригоден для гранулометрического анализа полидисперсных систем размером зерен от 1 до 500 микронов, т. е. для разделения их по фракциям. В примененном аппарате последовательно включены цилиндрические стеклянные сосуды возрастающего диаметра, где жидкость протекает с понижающейся скоростью. Таким образом, поданная в первый сосуд суспенсия уносится с течением и разделяется по фракциям. Средняя разность размеров самых малых и самых больших зерен, относящихся к одной фракции, (при определенных значениях вязкости и подъемной силы) зависит от разности скоростей, господствующих в соседних осадителях. Число фракций составляет на одну большее чем число осадителей, так как перелив последнего сосуда можно собрать с фильтровальной бумагой. Стационарная скорость протекающей через систему жидкости обеспечивается специальным стеклянным сосудом. С применением данного метода можно

многократно сократить время испытания по сравнению с методами гранулометрического анализа, известными по технической литературе, и работающими с осаждением под действием силы тяжести.

А. Халас: **Действующие органы** 315
Из действующих органов, применяемых при регулировке химикопромышленных процессов, в настоящей работе обсуждены регулирующие клапаны, описаны их характерные кривые и характеризующие их коэффициенты v. Автором обсуждены соотношения и метод выбора клапана, основанные на коэффициент v, как на основной показатель регулирующих клапанов. Показатели, определяющие выбор клапана, критически обсуждены. Точки зрения выбора характерных кривых клапанов составлены в таблицу.
Рабочее место автора: Веспремский Университет Химической Промышленности, г. Веспрем.

Л. Секереш: **О скоростном объемном методе определения содержаний кальция, фосфата и сульфата в минеральных сырых фосфатах и суперфосфатных минеральных удобрениях** .. 321
В работе дан краткий обзор некоторых скоростных объемных методов, пригодных для определения содержаний кальция, фосфата и сульфата в минеральных сырых фосфатах и суперфосфатных минеральных удобрениях, используемых в сельском хозяйстве. Кроме того, описан новый метод скоростного объемного определения содержаний кальция, магния и фосфата в минеральных сырых фосфатах и суперфосфатных минеральных удобрениях.

Эрдеинэ—А. Шнэр: **Новые методы химического анализа минералов и пород** 325
В работе описано автором применение механохимии, биоэлектроники, ионографии с дифференциальным осаждением и техники кольцевой печи для целей качественного химического анализа, затем подробно обсужден метод бумажной хроматографии. В частности, автором установлено, что процесс с применением одного единственного растворителя и одного только реагента-проявителя оказывается подходящим для открытия неорганических составных частей в соединениях неизвестного состава. В растворителе смеси „этиловый спирт : соляная кислота : вода — 75 : 20 : 5" при проявлении с помощью морина и осмотрении в ультрафиолетовом свете возможно открытие 50 элементов из общего числа 55 элементов. Возникающий в 6 случаях при одновременном испытании 28 металлических элементов вопрос „или — и" можно решать во втором измерении с прибавлением растворителя смеси „тетрагидрофуран : азотная кислота : вода — 85 : 5 : 10". Этот метод успешно применялся для открытия неорганических составных частей руд, пород, катализаторов: стекол и прочих материалов неизвестного состава.

Й. Переды—П. Лукач—Хогонь: **Определение состава отечественных продуктов жирных спиртов методом хроматографии газов** 330
С помощью хроматографического анализа газов авторами было достижено отличное разделение насыщенных жирных спиртов с четным числом атомов углерода. В качестве наполнения колонки применялся аполярный Апиезон-Л на Целит-545. Температура колонки составляла 220° С, носительным газом служил водород при скорости течения в 4 лит./час. Авторами было установлено, что наблюдаемые по местам жирных спиртов с нечетным числом атомов углерода пики — в случае отечественных жирных спиртов, полученных из пальмоядрового масла и сала — соответствуют углеводородам с четным числом атомов углерода. В доказательстве авторами был использован абсорбционный принцип метода листовой хроматографии.

Д-р. Й. Йобахази: **Сравнительные исследования CO-абсорбентов классического газового анализа** 334
Применяемые в газоанализаторах системы Орса различные растворы солей одновалентной меди связывают CO в виде более или менее неустойчивого молекулярного соединения. Степень абсорбции понижается уже после их кратковременного использования, и начинает в значительной мере зависить от парциального давления CO в испытуемом газе. Поэтому автором считается мерой используемости с аналитической точки зрения последняя зависимость. В результате сравнительных исследований абсорбционные свойства сернокислой суспенсии окиси одновалентной меди показываются более преимущественными, чем общеприменяемые еще ныне растворы хлорида одновалентной меди.
С помощью чувствительной трубки Дрегера можно выявить десорбцию даже и самой незначительной степени. Это дает возможность для сравнения по новому методу поглотительных растворов разного типа с точки зрения устойчивости связывания CO. При изучении влияния упругостей паров показывается в случае солянокислого раствора значительный источник погрешности. С точки зрения чувствительности против кислорода все растворы требуют тщательного обращения, хотя сернокислая суспенсия Cu_2O ведет себя и с этой точки зрения благоприятно. Скорость абсорбции, оказывающая свое действие на продолжительность анализа, является наиболее преимущественной также и в случае сернокислой суспенсии, и показывает значительное замедление только после более продолжительного использования по сравнению с остальными абсорбентами. Под конец дано указание на приготовление действующего вещества суспенсии Cu_2O, а также и на оптимальную комбинацию поглотительных растворов.

SUMMARY

A. Zalai, T. Jancsó: **Hydrocracking processes** 289
The middle-pressure hydrocracking of distillates and residues of petroleum is a new process. Since 1960 it is also industrially adapted. After description of purpose and adaptation fields of the process a summarizing of the hydrocracking reactions and a review of different hydrocracking procedures are given.
Four procedures, processing different residues, three methods processing different distillates are expounded and tabulations assembling the results are to be found in the paper. It closes with the discussion of economical questions, amortisation to be expected and comparison of the distribution rate of process costs.

A. Szántó—N. Sz. Torocsesnyikov: **Adsorptive properties of zeoliths of the Csódi-mountain** 297
Adsorptive properties of chabazid of the Csódi-mountain were investigated. DTA and TG curves, further adsorbtion isotherms of a series of genuine and synthetic zeoliths were taken. By comparison of the adsorptive properties of various zeoliths and other adsorbents it can be concluded that the adsorbents known till now

are surpassed by the chabazid of the Csódi-mountain in the ranges of low partial pressures in every respect.

J. Törkő: **An easily regenerable (Sb-Be) neutron source** 299
An easily regenerable neutron source has been designed. The construction outlined enables the easy ressembling of the source and the repeated reactivation as well.

W. Zielinski: **Properties and utilization of rubber regenerated by radiation** 300
The published investigations have demonstrated, that changes can be induced in waste rubber products under the influence of gamma radiation, making possible the manufacture of a valuable regenerate by a simplified process. It can come to industrial realization of the problem, supposing that it should go through to use cheap gamma energy sources, e.g. from used up fission plates of nuclear reactors. Thus this is obviously in connection with development of high-capacity nuclear reactors.

J. Mikes: **New types of Ion Exchangs Resins and new applications** 303
Though inorganic and condensation-polymer base ion exchangers are still renewing their applicabilities as catalysts, adsorbents etc., these classes are no longer up-to-date, for normal ion exchange processes. Starting from the general bead-type crosslinked copolymers, the "classical" exchangers, some new products have been developed : adsorbents, both decolorizing and scavenger types, chelating, or generally complex-forming resins, redox-exchangers, and bipolar electrolyte-exchanger resins. Throughout the whole line of exchange resins, a new class of structural derivatives has arosen interest : the porous types. The author's investigations resulted in a new way of bead-polymerization with diluted monomer-phase, using inert diluents, to obtain translucent or opaque beads of a predetermined porosity, since 1951, incorporating greater portions of cross-linking agents, in contradiction to the early porous types with diminished dvb-contents. A brief summary is given of liquid exchangers, membranes, the use of powdered resins, as well, as of new equipment, continuos exchange and resin catalyzed reactions.

A. Röhricht: **Process for granulometric flow-Analysis** 309
The process is suitable to analyse, or rather to fractionate polydispersed systems of 1—500 μ size. The used apparatus consists of a series of glass cylinders of gradually increasing dia- meter, the liquid flowing through the the system having a decreasing velocity. Thus the suspen- sion put in the first cylinder and entrained by the flow is decomposing into fractions. The mean size-difference between the smallest and largest granules in the same fraction depends on the velocity difference between two sedimentators (in the case of a given viscosity and buoyancy). The number of fractions is the number of the sedimentators plus one because the overflow of the last vessel is retainable on a filter paper. The constant velocity of the liquid flowing through the system is maintained by a specially per- formed vessel. The rate of investigation can be increased multiple in comparison with granulometric methods, well known from the technical literature, precipitating by the force gravity.

A. Halász: **Final control elements** 315
Among the final control elements used in the chemical industry the control valves, their characteristics und typical factor kvare acquainted with. Method of selecting valves based on this factor is discussed. Parameters determining selection of valves are critically scrutinized. The standpoints of picking out valve characteristics are summarized in tables.

L. Szekeres: **Rapid volumetric determination of phosphate, sulphate and calcium amount in mineral raw phosphate and in superphosphate artificial-fertilizers** 321
A short review is given about rapid volumetric methods to the determination of calcium-, sulphate and phosphate amounts in some mineral raw phosphate- and superphosphate fertilizers further a new rapid volumetric method of calcium-, magnesium- and phosphate determination is described in mineral raw phosphats and superphosphate fertilizers.

A. Schneer—Erdey: **New trends in the chemical analysis of rocks and minerals** 325
In addition to review the mechanochemistry, bioelectronics, differential precipitation ionography and ring oven technique for qualitativ analytical desigus the twe-dimensional paper chromatography is dealt with in detail. The process using a single solvent and a single developing reagent is suitable to disclose inorganicingredients in materials of unknown composition. 50 elements from among 55 can be identified by developing them by morin with a solvent ethanol : hydrochloric acid : water = 75 : 20 : 5 and examining in ultra-violet light. When analysing 28 elements in the same sample the problem and/or occurring in 6 cases can be solved in a second dimension being run with a solvent tetryhydrofurane: nitric acid: water = 85 : 5 : 10. The process has been used successfully to trace the inorganic ingredients in ores, rocks, catalysts, glasses and other materials of unknown composition.

J. Perédi—Mrs. D. Lukács, née. P. Hágony: **Determination of the composition of Hungarian fatty alcohol products by gaschromatography** . 330
Saturated fatty alcohols of even carbon atomic number have been successfully separated by gaschromatography. Column filling has been nonpolar Apiezon L on Celite 545, column temperature 220 °C, carrying gas H_2, flow velocity 4 l/h. It has been established, that the peaks observed with fatty alcohols of uneven carbon atomicc number in Hungarian fatty alcohols produced from palm oil and tallow are equivalent of hydrocarbons of even carbon atomic number. This fact has been verified by utilization of the adsorbtion principle of thin layer chromatography.

E. Jobaházi: **Comparative tests of CO absorbents in the classical gas analysis** 334
CO is bound by the various Cu (I) salt solutions used in Orsat gas analysators in the form of a more or less labile molecule combinations. Their degree of absorption is soon declining and is converted dependent to a high degree on the CO partial pressure. So this relation has been selected as a basis for measuring the utilizability from analytical respect. As a result in checking of investigations the absorptive properties of sulfuric acidic Cu (I) oxide suspensions are more advantageous than those of Cu (I) chloride solutions being in current use.
Even the slightest desorption is traceable by a sensitive Dräger-tube. This makes possible the checking of latest type of various absorbing solutions, in respect, of stability in CO binding. When investigating the influence of vapour pressures the hydrochloric acidic solution exhibits remarkable sources of error. It has been found that the sulfuric acidic Cu_2O suspension is advantageous both in respect of O_2 sensitivity and the rate of absorption ; the latter going back significantly only after anutilization of relatively longer duration. Finally instructions are given concerning preparation of Cu_2O suspension further optimum combination of absorbing solutions.

OMKDK MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 6. SZÁM

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Hidrokrakk eljárások

ZALAI ANDRÁS*, JANCSÓ TIBOR**

A hidrokrakkoló eljárások célja és alkalmazási területe

A hidrokrakkoló eljárások célja a szénhidrogén láncok szétszakítása telítő hidrogénezés egyidejű lejátszódása mellett. A láncelszakadás hatására nagyobb forráspontú vegyületekből kisebb forráspontú vegyületek, mégpedig az alkalmazott nyersanyagtól függően nehéz benzinből könnyű benzin, gázolajból benzin és lökhajtásos üzemanyag, vákuumpárlatból motorhajtó anyag és tüzelőolaj, desztillációs maradékból pedig motorhajtó anyagok, valamint könnyű és nehéz fűtőolaj keletkeznek.

A hidrokrakkolás termékeloszlására jellemző, hogy a hasítás során koksz vagy polimerizátum nem, vagy csak kis mennyiségben képződik. Amennyiben a jó benzinekre jellemző nagy oktánszám elérése a cél, úgy azt alacsony reakcióhőfok és a katalizátor hatására bekövetkező nagyfokú izomerizációval éri el. A Diesel-olajtermékeknél a mennyiség növelése mellett a jó minőség, pl. a megfelelő cetánszám eléréséhez a hidrogénező hatás segít. A fűtőolajtermékek égési tulajdonságai a hidrogénező hatás következtében kedvezőbbé válnak, ellentétben a termikus és katalitikus krakkolásnál bekövetkező változásokkal, ahol a nyersanyaghoz képest az égési tulajdonságok rosszabbodnak.

A hidrokrakkolás különbözik a termikus és katalitikus krakkoló eljárásoktól, mert a krakkolás mellett hidrogénezés is lejátszódik, és ezért a hidrokrakkolással kapott termékek minőségére jellemző a kis olefintartalom és a heteroatom-tartalom nagymértékű csökkenése.

A hidrokrakk eljárás a katalitikus krakkolást ki is egészítheti. A katalitikus krakkolással nehezen krakkolható, aromás nyersanyagokat is jól fel lehet a hidrokrakk eljárással dolgozni, mert a hidrogénező hatás következtében a két- és többgyűrűs aromás vegyületek részben hidrogéneződnek. A keletkezett hidroaromás vegyületek már könnyen krakkolhatók a hidrokrakkolás során.

A hidrokrakkolásnak nevezett eljárások két főcsoportra oszthatók:

a) maradékok hidrokrakkolása

b) párlatok hidrokrakkolása.

Maradékok hidrokrakkolása

Desztillációs (atmoszferikus és vákuum) maradékból könnyebb anyagok előállítása gazdaságilag előnyös. A feldolgozás célja lehet benzintermelés, mint a nagynyomású hidrogénezés esetében, vagy Diesel-olaj előállítás, mint pl. a Varga-eljárásnál, és a H-Oil eljárásnál, vagy pedig nyersanyag előállítás a katalitikus krakkoló eljáráshoz mint pl. HDS eljárásnál.

A maradékolajat feldolgozó eljárások katalizátoráról keveset közölnek az ismertetések. Valószínűséggel megállapítható, hogy Al_2O_3 hordozón $CoO \cdot MoO_3$, szilika-alumina hordozón fém Ni és aktivszénen Fe az alkalmazott katalizátor. A katalizátorok hatékonyságát erősen csökkentik a nagy molekulasúlyú vegyületek, mint pl. az aszfaltének és az olajban levő V és Ni vegyületek.

Újabb törekvések arra irányulnak, hogy a maradékolajok legnehezebben átalakítható, a katalizátorok hatékonyságát csökkentő komponenseit a feldolgozás előtt az anyagból eltávottsák vagy mennyiségüket csökkentsék. Ez a munkamódszer jelenleg kísérleti stádiumban van.

Ezek a maradékolajokat feldolgozó hidrokrakk eljárások az eddig nagyiparilag alkalmazott kokszoló, termikus krakkoló és a Houdresid katalitikus krakk eljárások helyett használhatók, (ez utóbbiból egy üzem van működésben).

Párlatok hidrokrakkolása

A párlatok hidrokrakkolása speciális katalizátorokkal történik, melyek a hidrokrakkoló reakciókat elősegítik. Jelentős hasítás, hidrogénezés, izomerizálás, kis mennyiségű száraz gáz kelet-

* MÁFKI, Budapest.
** KŐOLAJTERV, Budapest.

kezés és a kokszképződés gyakorlatilag teljes kiküszöbölése jellemző ezekre a katalizátorokra. Számos eljárás ismeretes, mint pl. a Lomax-, Isocracking-, Isomax- és az Unicracking-eljárás, de ezeken kívül is vannak még kidolgozott technológiák. Ezek az eljárások új üzemekben a katalitikus krakk eljárást helyettesíthetik. Olyan finomítókban pedig, melyek katalitikus krakk üzemmel rendelkeznek, a könnyű gázolaj és a könnyű recirkulációs olaj feldolgozásával a katalitikus krakk üzemek terhelését csökkenthetik. Ezáltal a meglevő katalitikus krakk kapacitás újabb nehéz gázolajmennyiség feldolgozására lesz alkalmas. Párlatokat hidrokrakkoló eljárások könnyű benzin termékének oktánszáma igen jó (ROZ, 3 ml/ gallon ólomtetraetillel ~ 100). A 90—180 C°-ig forró nehézbenzin frakció a reformálási eljárások kedvező összetételű nyersanyaga. Ezt nagy folyadékkitermeléssel (90 tf.%) lehet magas oktánszámú benzinné (ROZ, 3 ml/gallon ólomtetraetillel ~ 100) reformálni.

Hidrokrakkolási reakciók

A hidrokrakkolásnál sokféle reakció játszódik le. A rendelkezésre álló kevés közlemény alapján a jellemző izomerizálódási, krakkolási, hidrogénezési reakciókról az egyes szénhidrogén-csoportok szerint, a következőket tartjuk szükségesnek részletesebben ismertetni:

3% Ni tartalmú, S-46 jelű Houdry szilika-alumína katalizátoron [1] a paraffin-szénhidrogénekből 375 C°-on, 35—70 att nyomáson az egyensúlyi számításnak megfelelő aránynál nagyobb mennyiségben keletkezik izoparaffin. A nyersanyagban levő nagyobb molekulák adszorbciója a katalizátoron gyorsabb, mint a kis molekuláké. Az adszorbeálódott molekulák izomerizálódnak. Az izomerizálódott vegyületek a krakkolás szabályai szerint β-kötésnél szakadnak el és 1 molekula n-paraffin-szénhidrogénnel együtt számos izomer vegyület keletkezik. A nagyfokú izomerizálódás úgy is elképzelhető, hogy először olefin képződik, amely a katalizátoron gyorsan adszorbeálódik, ahol az olefinizomerizációs egyensúly szerint az izomerizáció és utána a telítődés lejátszódik. Ez utóbbi mechanizmus szerint az izomerképződés csökken, ha a hidrogéneződés a krakkolással szemben túlsúlyban van.

Reakciósebességi okokból negyedrendű szénatom nem keletkezik a hidrokrakkolásnál. A nyersanyag csökkenő molekulasúlya a hidrokrakkolást csökkenti. A jelenlevő H_2 a policiklikus molekulák képződését megakadályozza és az olefineket telíti.

Naftén szénhidrogénből kis hőfokon (370 C°) több izoparaffin képződik, mint a paraffinokból. Jelentős a metil-ciklopentán képződés is. Nagyobb hőfoknál (470 C°) a dehidrogénezési reakciók lépnek előtérbe és alkilbenzolok keletkeznek, de egyúttal megnő a C_1- és C_2-gáz képződése is. A nehéz benzin oktánszáma nagymértékben függ ettől a dehidrogénező reakciótól, mely különösen 465—550 C°-on játszódik le.

A hidrokrakkolásnál a benzolgyűrű nem változik meg. Két- és többgyűrűs aromások részben hidrogéneződnek, egyensúlyi reakció szerint, melynél az átalakulási hőfok 70 att nyomáson 420—540 C° között van. A hidrogénezést követő krakkolódásnál főleg aromások és izoparaffinok képződnek. A többgyűrűs aromások utolsó gyűrűjének hidrogénezése igen lassan megy végbe. Alkilcsoportok jelenléte az aromás gyűrű hidrogénezését még megnehezíti. Aromásokról az oldallánc leszakadása már 375 C°-nál lejátszódik és a bután-frakcióban az izomerek és normál szénhidrogének aránya megfelel az egyensúlyi értéknek.

Sullivan [2] új reakciót, a „Paring"-reakciót ismerte fel, mely szerint 300—350 C°-on az aromás szénhidrogének oldalláncának növekedése is lejátszódhat és az oldallánc leszakadása csak ezután következik be. Ennek következtében pédául hexametil-benzolból nem keletkezik metán, hanem benzol és izobután.

Igen szemléletesen mutatja az *1. táblázat* a termikus reakció, valamint a hidrogénező és a hidrokrakkoló katalizátor hatására bekövetkező termékeloszlást. A kísérleteket 443 C°-on, azonos nyersanyaggal, 140 att nyomáson, hidrogéngáz atmoszférában, könnyű recirkulációs-olaj nyersanyag alkalmazásával végezték forgó autoklávban [3].

1. táblázat

Termikus reakció, valamint a hidrogénező és hidrokrakkoló katalizátor hatására bekövetkező termékeloszlás

Jellemzők	Katalizátor nélkül	13% MoO_3 és 87% Al_2O_3	11% MoO_3 és 89% Houdry SiO_2–Al_2O_3
	termikus	hidrogénező	hidrokrakkoló
Termékek, súly%/nyersanyag C_1—C_4	4,1	4,3	13,9
benzin (nyersanyagban 4,7 s.%)	17,8	19,9	46,5
maradék	78,7	77,1	41,3
koksz	—	0,2	0,3
izo- és n-bután arány	0,29 : 1	0,33 : 1	0,94 : 1
H_2-fogyasztás	0,26	1,1	2,2
Termékek minősége			
benzin, d_{15}	0,775	0,779	0,765
maradék, d_{15}	0,9030	0,8816	0,8692

A hidrokrakkolásra jellemző a nagy C_4- és benzinképződés, a magas i-C_4 : n-C_4-arány, a nagy H_2-fogyás és a termékek kis fajsúlya.

A Socony Mobil Oil-nál [4] 10% Al_2O_3 tartalmú, 410—430 m^2/g felületű szilika-alumína hordozón 0,3—0,5 Pt-tartalmú katalizátort dolgoztak ki hidrokrakkolás céljára. Az előhidrogénezés (nitrogéntartalom csökkentése), a katalizátor öregedését, ill. az átalakításhoz szükséges reakcióhőfokot csökkenti (pl. 14 C°-kal) és ezáltal a C_5+ benzintermelést növeli.

A Gulf Oil Co., Al_2O_3 hordozón fémoxidot vagy szulfidot alkalmaz (pl. Co, Ni, Pt, Mo). A katalizátor 370 C°-on 200 Nm^3/m^3 gázcirkulációval 1 lit/lit·h térsebességgel dolgozik. A nyomás hatása a reakciókra a *2. táblázatban* látható.

2. táblázat

Nyomásváltozás hatása a hidrokrakkolásra

Nyersayag komponens megnevezése	Nyersanyag összetétele tf %	A késztermék összetétele nyersanyagra számítva		
		70 att	140 att	210 att
		nyomású hidrokrakkolás esetén		
Paraffin-szénhidrogén	16,1	22,5	18,2	14,8
Nem kondenzált naftén-szénhidrogén	8,1	13,6	20,5	27,8
Kondenzált ciklikus naftén szénhidrogén	2,3	13,1	31,3	42,6
Telített szénhidrogén	26,5	49,2	70,0	85,2
Olefin.....	11,5	1,1	2,0	1,8
benzol	31,3	21,1	15,0	9,0
indán	8,0	19,1	10,0	4,0
indén	2,5	4,0	3,0	0,0
Egygyűrűs aromás szénhidrogén	41,8	44,2	28,0	13,0
naftalin	13,5	2,0		
acenaftén	6,0	3,0		
acenaftilén	0,5	0,5		
Kétgyűrűs aromás szénhidrogén	20,0	5,5	0,0	0,0

Az olefinszénhidrogének és a két gyűrűs aromás szénhidrogének már kis nyomáson (70 att) is hidrogéneződnek, az egy-gyűrűs aromás szénhidrogének hidrogénezéséhez viszont 140—210 att nyomás szükséges.

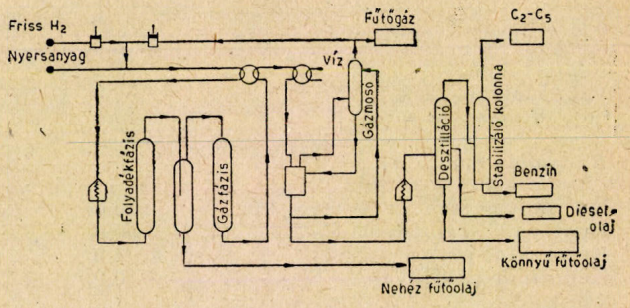
Különböző hirdrokrakk-eljárások ismertetése

Nagynyomású hidrogénezés

Jóllehet ezt az eljárást nem hívták hidrokrakkolásnak, de a lejátszódó reakciók alapján — hidrogénezés és krakkolás — ez is idesorolható. Az eljárás nyersanyaga lehet nyersolaj, palaolaj, kátrány, vagy ezek desztillációs maradéka. A nyersanyagtól és a kívánt termékmegoszlástól függően elkalmazható a 200—700 att nyomáson dolgozó folyadékfázisú és az azt követő gőzfázisú hidrogénezés, vagy a 300 att nyomáson dolgozó MTH-, illetve TTH-eljárás. A nagynyomású hidrogénezésre jellemző a nagy termékhozam, nagy H_2-felhasználás, nagy energiaszükséglet. Az eljárást az NSzK-ban termikus és katalitikus krakkolással együtt, ezenkívül NDK-ban és Spanyolországban alkalmazzák.

A Varga-eljárás

Dr. Varga József és munkatársai felismerése szerint jelentős mennyiségű aszfaltént (15%), ként (4%), és vákuummaradékot (50%) tartalmazó olajok nagymértékben lebonthatók középnyomáson is, ha a nyersanyagot közép és (vagy) könnyű olajjal együtt néhány százalék katalizátorral vezetik át a reaktoron [5, 6, 7]. A kisebb nyomás következtében ennél az eljárásnál a hidrokrakkoláshoz kisebb hőfok is elegendő (440 C°). Így a legnagyobb molekulasúlyú alkotórészek nem hidrogéneződnek, hanem a nyersanyagra számított 1—2% körüli mennyiségben koksz formájában a kokszpor katalizátorra lerakódva, nehézolajban szuszpendálva hagyják el a folyamatot. Az eredeti és a reakcióban keletkező párlatrészek közvetlenül a folyadékfázisú feldolgozáshoz kapcsolt raffináló hidrogénezés során nagymértékben kéntelenednek. Általában a nyersanyagok vákuummaradéka 60—80%-ban alakul át könnyebb komponensekké a fent leírt kismértékű kokszképződés mellett. Az eljárás folyamatábrája az *1. ábrán* látható.



1. ábra. A Varga-eljárás folyamatábrája

Az eljárás főterméke a Diesel-olaj (45—55%), keletkezik továbbá kevés benzin (10—20%), könnyű fűtőolaj (10—25%), raffinálatlan fűtőolaj (10—25%) és 4—6% gáz. Az eljárással palaolajok és barnaszénkátrányok is feldolgozhatók. Az ásványolaj nyersanyag esetében a kémiai H_2-fogyás viszonylag kicsi, 0,6—1,5 súly%. Ennek oka a kevés gáz- és benzinképződés, továbbá az aromások és a nagy molekulasúlyú részek nem teljes hidrogéneződése. A termékbenzin jól raffinált és közepes oktánszámú, a Diesel-olaj jó cetánszámú és heteroatommentes termék. A raffinált könnyű fűtőolaj kéntartalma a nyersanyagtól függően 0,3—0,8 súly% között változik. A maradéktermék mint raffinálatlan fűtőolaj megfelelő berendezésekben eltüzelhető; ez tartalmazza a kokszpor katalizátort is. Jellemző anyagmérlegeket, nyersanyag — és termék — minőségeket a *3. táblázat* tünteti fel.

A közép fűtőolaj kéntartalma 0,5—2,5% között változik. A nehéz fűtőolaj 14—22% szilárd anyagot tartalmaz és jól szivattyúzható.

A Varga-hidrokrakkeljárást nagy kén- és aszfalténtartalmú (nagylengyeli) olajjal, böhleni barnaszénkátránnyal és romaskinói olaj benzinmentes maradékával 150 000 t/év kapacitású üzemben kísérletekben kipróbálták, és nagyüzemi megvalósításra alkalmasnak találták [9]. Számos más nyersanyag feldolgozását kisméretű és félüzemi berendezésben vizsgálták meg.

HDS-eljárás [*Hidrogén-desulfurisation*]

A HDS-hidrokrakkeljárással kőolajat, v. atmoszferikus és vákuummaradékokat és aszfaltmentesített atmoszferikus maradékokat dolgoznak fel. Az eljárással kapcsolatos kísérleteket 1943-ban kezdték el a Gulf Oil Comp.-nál. Az első közlemény 1955-ben jelent meg. 1946-ban 2500 t/év kapacitású kísérleti üzemet építettek Port Arthurban és nagyobb üzem még nem épült.

Eredetileg az eljárást hidrokrakkolásra alakították ki és az ismertetés szerint összetett hordozón fémkatalizátort alkalmaztak, állóágyas elrendezésben, amelyen a kellő hőfokra felhevített nyersanyagot és hidrogént keresztülvezették. A

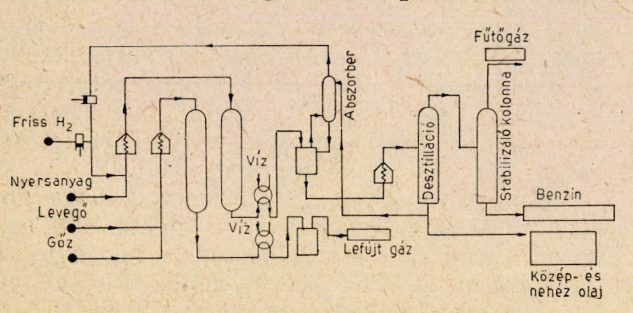
3. táblázat

Adatok a Varga-eljárással nyerhető hozamokról, nyersanyag- és termékminőségekről

Jellemzők	Nagylengyeli olaj	Benzinmentes romaskinói olaj	Lacq-i olaj	Brazil palaolaj	Szovjet palaolaj
Nyersanyag,					
d_{25}	0,9415	0,9005	0,9492	0,928	1,005
Kéntartalom, s.%	2,4	1,7	3,7	0,92	0,8
Vák. maradék, s.%	50,0	32,6	32,9	19,7	23,5
Conradson-szám, s.%	14,0	5,4	10,7	2,0	4,3
Betáplálás (súlyrész)					
Nyersanyag	50,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Hígító	50,0	—	—	—	—
Katalizátor-paszta	5,9	4,5	8,0	4,3	6,3
Kém. hidrogénfogyás	0,9	0,7	1,4	1,7	2,3
Összesen	106,8	105,2	109,4	106,0	108,6
Termékek (súlyrész)					
Gáz + veszteség	2,1	6,2	5,0	5,5	9,1
Benzin	4,2	9,8	11,0	17,0	10,0
Diesel-olaj	73,3	51,5	52,4	55,0	56,0
Raff. fűtőolaj	11,9	16,1	13,2	10,0	9,0
Közepes fűtőolaj	15,3	5,3	5,0	2,5	3,5
Maradék fűtőolaj		16,2	22,8	16,0	21,0
Összesen	106,8	105,2	109,4	106,0	108,6
Termék-minőségek:					
Benzin, d_{25}	0,744	0,728	0,775	0,755	0,767
S, s.%	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01
Diesel-olaj, d_{25}	0,838	0,833	0,843	0,862	0,861
S, s.%	0,11	0,1	0,1	0,07	0,1
Raff. fűtőolaj, d_{25}	—	0,884	0,906	0,962	0,907
S, s.%	—	0,2	0,8	0,07	0,2

katalizátort 4—24 órás termelő periódus után regenerálni kellett [8]. A katalizátor többszöri regenerálást is kibír és több mint egy évig használható. A *2. ábra* ábrázolja az eljárás folyamatábráját. A kitermelésre és termékminőségre vonatkozó adatok a *4. táblázatban* láthatók.

1960-ban megjelent cikk az eljárást már inkább kéntelenítésként, mint hidrokrakkolásként említi [10]. Ennek során minőségjavulást és viszkozitás-csökkenést érnek el. Csökken a fűtőolaj mennyisége és — a Conradson-szám és fémszennyeződés csökkenése következtében — javul a minősége és egyúttal a párlat mennyisége is megnő. A nyomáshatárokat 210 att-ig kiterjesztették. A kéntelenítésnek nevezett folyamatok 1—6 hónapon keresztül folyamatosan üzemeltethetők a katalizátor két regenerálási periódusa között.



2. ábra. A HDS-eljárás folyamatábrája

A katalizátorra lerakódott fémeket (V, Ni) időnként kémiailag oldószerek segítségével távolítják el. A kitermelések az *5. táblázatban* láthatók.

140—210 att nyomáson a nehéz fűtőolaj teljes mennyiségét át lehet alakítani könnyű párlatokká és katalitikus krakkolással együtt célszerű alkalmazni, amennyiben a finomítóban főtermékként benzint akarnak termelni. Atmoszferikus és vákuum-maradék nyersanyagok feldolgozása esetén a megfelelő pórusszerkezetű és kellő mennyiségű aktív anyagot tartalmazó katalizátáron 140—210 at nyomáson a nitrogénszennyeződés mennyisége és a fémszennyeződés jelentősen csökkenthető. Ezen a nyomáson azonban a krakkolás mértéke kisebb és az atmoszferikus maradékból mindössze 6—18% motorhajtóanyag keletkezik. A H_2-felhasználás 1,4—2,1 s.%.

Középnyomáson a könnyű párlatok mellett kénmentes katalitikus krakk nyersanyag és kénmentes maradék-fűtőolaj is keletkezik. Ezt a megoldást a kénes maradék-fűtőolaj mennyiségének csökkentésére és minőségének javítására alkalmazzák. A 70 att nyomáson keletkezett fűtőolaj felhasználható kis fordulatszámú Diesel-motorok, gázturbinák, közvetlen tüzelésű kemencék fűtőanyagaként drágább tüzelőanyag helyett. A hidrogénfogyás 0,75% körül mozog.

Az atmoszferikus maradék feldolgozása még 210 att nyomáson is kedvezőbb, mint a vákuum-

4. táblázat

Adatok a hidrokrakkolásra alkalmazott HDS-eljárás eredményeiről

Jellemzők	Kuwaiti olaj	Kuwaiti váik, maradék*	
		a	b
Techn. körülmények			
Nyomás, att	70	70	70
Termelési idő, h	4—24/h	4—24/h	4—24/h
Nyersanyag-elemzés			
d_{15}	0,872	1,031	1,031
Kén, súly%	2,61	5,45	5,45
Conradson, súly%	5,30	19,80	19,80
355 felett forr. tf.%	49,4	100	100
Kitermelések			
Szárazgáz, s.% (C_1—C_3)	4,65	1,50	6,4
H_2S, s.%	2,15	3,80	5,1
Folyadék**, s.%	89,63	91,7	82,7
Koksz (katalizátoron) s.%	3,29	2,40	6,4
összesen	99,72	99,40	100,6
A folyadék megoszlása, tf.%			
—150 C°	25,8	6,5	14,9
150—205 C°	14,9	5,2	11,0
205—355 C°	35,7	19,3	41,4
355—500 C°	20,4	21,1	27,3
500 C° +		47,4	4,1
H_2-fogyás, Nm^3/m^3	87,1	114	198
Kéntelenítés, %	82,5	69,9	92,5
Könnyű benzin oktánszám motor módszer	53,9	54,0	50,5
Nehéz benzin oktánszám motor módszer	39,8	46,4	46,5
Diesel-olaj cetánszáma	—	45,0	44,0

* Az *a* és *b* különböző konverzióval végzett lebontást jelent.
** A butánok a folyadékban vannak.

5. táblázat

Adatok a minőségjavításra alkalmazott HDS-eljárás eredményeiről

Jellemzők	Kuwaiti vák. marad. *	Kuwaiti atm. maradék		Kuvaiti atm. maradék **	
	70	70		140	210
	Nyomás, at				
Termelési idő, hó	1	1		6	
Nyeranyag-elemzés					
d_{15}	1,033	0,994			
S, súly%	5,5	4,6			
Conradson, súly%	23,0	13,9			
355 C° felett forr. tf.%	100	100			
Kitermelések, tf.%		a)	b)		
C_4—205 C°	16	4	11	3	2
205—355 C°	25	13	23	15	12
355 C° felett	63	85	70	84	88
összesen	104	102	104	102	102
Kéntelenítés, %		67	93		
Maradék kéntartalma, %				0,51	0,27
Diesel-olaj, Diesel-index	43,6	41,4	38,9	40,9	40,0

* A nyersolaj 18 tf. %-a,
** a nyersolaj 44 tf. %-a, *a)—b)* különböző konverzióval végzett lebontást jelent.

maradéké, mert az atmoszferikus maradékban levő nehéz gázolaj csökkenti a jelenlevő vákuummaradék viszkozitását a katalizátor pórusaiban, ami által a kezelendő aszfaltén molekulák könnyebben kerülnek érintkezésbe a katalizátorral. Előnyt jelent az is, hogy a könnyebb olaj hidrogén-tartalékként működik. [11]

A nehézolajak kéntelenítésének gazdaságosságát a könnyebb párlatok keletkezése nagymértékben megjavítja [12].

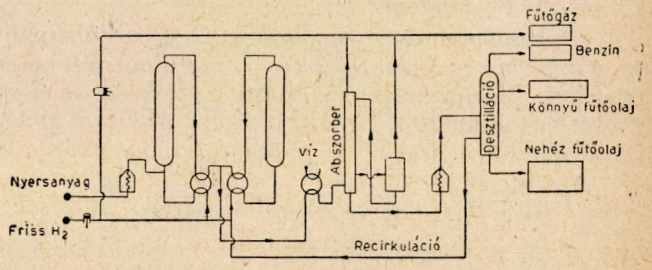
A HDS-eljárással aszfalténmentesített anyagok feldolgozását is kipróbálták [13]. Aszfalténmentesített olajból 70 at nyomáson a teljes nyersanyagnak ugyanannyi része alakul át benzinné és gázolajjá, mintha az aszfalténtartalmú teljes nyersanyagot dolgozták volna fel. Aszfalténmentes nyersanyagból középnyomáson is lehet olyan maradékot előállítani, mely teljes mennyiségben felhasználható a katalitikus krakk eljárás nyersanyagaként.

H—Oil-eljárás

Az eljárással kőolajok, kőolaj atm. és vákuummaradékok hidrokrakkolása, valamint könnyű és nehéz gázolajok kéntelenítése és hidrokrakkolása elvégezhető. Az eljárást a Hydrocarbon Research Comp.-nál dolgozták ki és először 1957-ben ismertették az eredményeket. Az első 130 000 m^3/év kapacitású üzemet 1962 őszén Cities Service Ref. Co., Lake Charles-ban helyezték üzembe. Olajmaradékot dolgoz fel, reforming üzem hidrogénjének felhasználásával.

A 70—210 at nyomáson működő eljárás technológiája eltér a szokásos hidrogénező módszerektől. Kis szemcsenagyságú (0,8 mm ∅-ig) katalizátort használ, amit a reaktorban az alulról megfelelő sebességgel belépő folyadékhalmazállapotú nyersanyag és a hidrogéngáz tart lebegésben. A katalizátor a reaktorban elválik a felül kiáramló terméktől. A katalizátor egy részét a reaktor aljából szakaszosan elveszi és azt frissel pótolják. Bizonyos esetekben a katalizátorágy felső részén olajat vesznek el és ezt melegen visszavezetik a reaktor aljára. Az alkalmazott katalizátor a mérgeknek jól ellenáll. Nagy fémtartalmú nyersanyagok feldolgozásánál két részre osztják a katalizátorágyat és ennek következtében a második reaktorban levő katalizátor csak jóval lassabban mérgeződik.

Valószínűleg a CoMo- és NiMo oxidokkal aktivált Al_2O_3 katalizátort használnak. A folyamatábra a *3. ábrán* látható. Kitermelési eredményeket a *6. táblázat* tartalmazza.



3. ábra. A H—Oil-eljárás folyamatábrája

6. táblázat

Adatok a H—Oil-eljárás eredményeiről

Jellemzők	Nehéz gázolaj	Boscan nyersolaj	Hosszú maradék	Kuwaiti maradék	Furfurolos extr. + TCC maradék
Nyersanyagminőség :					
d_{15}	0,9165	0,9965	0,9541	1,012	1,006
Kén, s.%	1,72	5,5	2,54	5,32	1,39
Ramsbottom, s.%	—	15,5	8,60	17,20	1,29
Kitermelések :					
C_1—C_3, s.%	—	3,8	1,0	3,3	—
C_4 tf.%	22,5	2,5	9,0	2,5	2,7
C_5—205 tf.%		18,0		19,0	24,3 (—195-ig)
205—350 tf.%	60,2	26,0	22,0	24,0	42,4 (195—340)
350—530 tf.%	21,1	42,0	53,0	29,1	31,2 (340—450)
530° felett tf.%		15,5	20,0	29,4	14,2 (maradék)
				104,8	
H_2 fogyás Nm^3/m^3		168		266	363
Benzin					
Oktánszám Fl + 3 ml	70,4	—	—	—	—
205—350°-os frakc.					
d_{15}	0,860	0,898	0,865	0,851	0,863
Diesel index	48	—	46	—	—
S, súly%	0,09	0,5	0,1	0,05	0,02
350—530 C°-os frakc.					
Fajsúly	0,898	0,9236	0,910	0,9236	0,8697
Kén, súly%	0,22	1,027	0,4	0,64	0,08
350 C° feletti marad.					
Fajsúly	—	1,060	0,973	1,006	—
Kén, súly%	—	2,43	1,1	2,52	—

A fűtőolaj színe és színállósága jelentősen megjavul és a N_2 eltávolítás mértékének függvényében — mely 70—80%-ot is elérhet — az üledékképződés csökken, ill. megszűnik.

A Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Szerveskémiai Intézetében kidolgozott eljárás

Az eljárással kőolajok, kőolaj atm. és vákuummaradékok és középolajjal hígított maradékok hidrokrakkolhatók. Az eljárás fluid ágyas technológiát alkalmaz, ami már más eljárással, pl. reformálással kapcsolatban ipari megvalósításra is került. A technikai kivitelezés nehézségei mellett előnye, hogy a katalizátort állandó aktivitási nívón lehet tartani és, hogy a képződött kokszot folyamatosan lehet a katalizátorból eltávolítani. Laboratóriumi kísérletek eredményei [14, 15] alapján félüzemi kísérleti berendezésben próbálják ki az eljárást.

Romaskinoi nyersolajból 28% autóbenzint, 43% Diesel-olajat, 16% kis kéntartalmú fűtőolajat lehet az eljárással előállítani a szokásos melléktermékek mellett. Katalizátorként Al_2O_3-on MoO_3-at alkalmaz. 15—30 at nyomáson dolgozik.

Párlat-nyersanyagokat hidrokrakkoló eljárások

Az universal Oil Products Co által kidolgozott Lomax eljárást, a Standard Oil (Calif) Isocracking eljárását és az Union Oil Co Unicracking eljárását soroljuk ebbe a csoportba. 1961. évtől kezdve a Lomax és Isocracking eljárásokat „Crosslicenc" formájában Isomax-eljárás néven hirdetik. Az első két eljárásra már számos üzem épült.

Tekintettel arra, hogy az eljárások nagyon hasonlóak, ezért ezek ismertetését együtt közöljük. A három eljárás közös jellemzői a következők :

1. Legalkalmasabb nyersanyag a kb. 380 C°-ig forró középolaj, a fő termék pedig jó oktánszámú, nagymértékben izomerizált könnyű benzin frakció és a nehézbenzin, amely reformáláshoz kedvező nyersanyagként alkalmazható. A megépült üzemek ilyen nyersanyagokat dolgoznak fel.

2. Az eljárásokat nehezebb párlatok feldolgozására is kiterjesztették és ezt a folyamatot kísérletekben kipróbálták. Ebben az esetben a főtermék raffinált Diesel-olaj és raffinált tüzelőolaj, lökhajtásos motorhajtó anyag, vagy esetleg benzin lehet.

3. A nyersanyagot a hidrokrakkolás előtt raffináló hidrogénezéssel kezelik, hogy annak nitrogéntartalmát és egyéb szennyeződéseit csökkentsék.

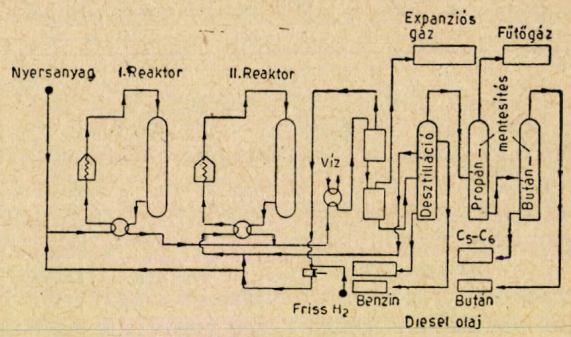
4. Az eljárásokban recirkulációt alkalmaznak és — szükség esetén — a teljes nyersanyag benzinné alakítható át.

5. Az alkalmazott nyomás 35—140 at közötti, a hőfok 275—400 C° között és a felett van. Általában 0,5 1/1 h térsebességgel és 1,5—3,0 $Nm^3/1$ gázaránnyal dolgoznak.

6. A katalizátoron koksz nem rakódik le, és általában ½ éves reakcióperiódusokkal dolgoznak az eljárások.

7. A C_1—C_3 gázok termelése igen kicsi, C_4—C_5 és ennél nehezebb termékek, főleg benzin és Dieselolaj keletkeznek.

Az eljárások között az irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a legnehebb anyag a Lomax, a legkönnyebb az Unieracking eljárással dolgozható fel. Az eljárásokban a benzin mellett jelentős mennyiségű bután keletkezik. Diesel-olaj-előállítás esetében a butánképződés kicsi. Jellemző anyagmérlegeket a *7. táblázat* tartalmaz. Az eljárásokra jellemző folyamatábra a *4. ábrán* látható. A könnyű benzin és nehézbenzin frakció képződésének aránya mindhárom eljárásban azonos nagyságú. A bután képződés arányos a könnyű benzinképződéssel és azonos nagyságrendű mindhárom eljárásnál. Ugyanilyen nagyságú C_4 képződést tapasztaltak WS_2 katalizátor és a Socony Mobil Oil által kidolgozott szilika-alumína hordozón Pt-t tartalmazó katalizátorával is. Az isocracking eljárásról említik, hogy Pt-katalizátort használ. A hasonló eredmények alapján feltehető, hogy mindhárom eljárásban Pt-tartalmú katalizátort használnak. Szilika-alumína hordozón fém nikkel katalizátorral azonos nehéz benzin képződésnél több könnyű benzin és azonos C_4 gázképződésnél kevesebb könnyű benzin képződést észleltek. A katalizátorok tekintetében a közlemények nagyon szűkszavúak.



4. ábra. A párlat nyersanyagokat hidrokrakkoló eljárások folyamatábrája

Gazdaságossági kérdések

A szakirodalmi ismertetések alapján megkíséreltük az eljárásokat gazdaságossági vonatkozásban is kiértékelni. Ebből a szempontból az előzőekben ismertetett eljárások közül hatot vizsgál-

7. táblázat

Adatok a párlatokat hidrokrakkoló eljárásokkal elérhető eredményekről

Jellemzők	Lomax (gázolaj)	Lomax (arab vák. párl.)	Isokrack (kalif. gázolaj)	Isokrack kat. krack. (recirk. o.)	Unicrack (gázolaj)
Nyersanyag elemzése					
d_{15}	0,866	0,918	0,859	0,892	0,885
Engler deszt.					
Első csepp, C°	232	380	—	190	315
50 tf.% C°	308	425	270	247	—
90 tf.% C°	335	480	308	273	—
Végforrpont	352	550	338	297	430
Kén, s.%	2,8	1,87	—	—	2,27
Kém. H_2-fogyás, s.%	2,5	3,1	—	—	—
Kitermelések, s.%					(tf.%-ban)
H_2S	—	2,0	—	—	—
C_1—C_3 + veszt.	6,1	2,0	2,4	1,2	—
C_4	11,0	1,2	10,5	11,3	7,0
C_5 + C_6	26,1	2,9		24,7	12,8
C_6 + benzin	59,3	22,1	89,1	66,3	23,9*
205—342 C°	—	72,9	—	—	71,0**
Összesen	102,5	103,1	102,0	103,5	114,7
C_5—C_6 frakció					
d_{15}	0,644	—	0,663	0,660	—
F—1 + 3 ml	100	—	100	99,6	—
C_7 + benzin					
d_{15}	0,764	0,751	0,7732	0,798	—
F—1 + 3 ml	79	—	79	93	—
Középolaj					
Dermedéspont, C°	—	—18	—	—	—55
Diesel index	—	63,5	—	—	—

* 170 C°-ig
** 170—205 C°-ig.

tunk meg — köztük a Magyarországon kidolgozott Varga-eljárást is — amire vonatkozólag már elegendő előtervezési adat áll rendelkezésünkre.

A nagynyomású hidrogénezést ebben a vonatkozásban nem vizsgáltuk meg. Gazdaságosságát illetően jellemző a nagy energiaszükséglet, valamint a nagy hidrogén-fogyasztás. Általában a nagynyomású eljárások fajlagos felhasználási mutatói (energia, munkaerő stb.) az üzemi kapacitás korlátozott nagyságrendje miatt kedvezőtlenek. Mindazonáltal ezek az eljárások nagy fehéráru-hozamot (80—84 s%) és igen jó termékminőséget biztosítanak.

Tekintettel arra, hogy az eljárásokra vonatkozó irodalmi ismertetéseken a gazdaságosságra vonatkozó adatokat (a Varga-eljárás kivételével) dollár alapon közlik, ezért a Varga-eljárással kapcsolatos adatokat is átszámítottuk $ értékekre.

Az eljárások között kiértékelő összehasonlítást készíteni nem tudtunk, mert az irodalomban megadott adatok különböző kapacitású üzemekre, nem azonos nyersanyag feldolgozására és különböző konverziójú lebontásra vonatkoznak. Csak összefoglalóan a nyersolaj, a vákuummaradék és a párlatok hidrokrakkolására vonatkozó számokat tudtuk összehasonlítani.

Az eljárás gazdaságosságára jellemző a megtérülési idő, amely Varga- és HDS-technológiák alkalmazása esetén nyersolaj feldolgozásra 1,3—1,6 év körül mozog. Vákum-maradék nyersanyag feldolgozása esetén (Varga, HDS, H-Oil) a megtérülési idő 2,1—2,6 év között van. Párlatokat hidrokrakkoló technológiák alkalmazása esetében ez az érték 1,4—2,0 év.

Érdekes a feldolgozási költségek megoszlásának összehasonlítása, melyek reforming üzemből származó hidrogén felhasználása esetén a *8. táblázatban* látható képet mutatják.

Természetesen a megadott értékek csak átlagok. A legnagyobb a nyersanyagköltség. A hidrogén költsége erősen változik a feldolgozott nyersanyag változásával.

Természetesen a konverzió mértékétől is függ a H_2 költsége és ez az ingadozás $\pm 4\%$ körül mozog maximálisan. Az energiaköltségek hasonlóak. Megjegyezzük, hogy a H—Oil-eljárásra jellemző a kis energiaköltség, mert autotermikusan dolgozik. A karbantartási és értékcsökkenési költségek a beruházási összegekkel arányosak. Az egyéb költségek nem jellemzőek.

8. táblázat

A feldolgozási költségek megoszlása

Jellemzők	Nyersolaj	Vákuum-maradék	Vákuum párlat
Összes feldolgozási költség, %	100,0	100,0	100,0
Nyersanyag-költség, %	80,0	71,0	70,5
H_2-költsége, %	4,0	10,0	14,5
Energia-költségek, %	6,5	8,0	7,0
Karbantartási és értékcsökkenési költségek, %	3,0	5,0	4,5
Egyéb költségek (munkabér, igazgatás, segédanyag)	6,5	6,0	3,5

IRODALOM

[1] *Flinn—Larson:* Ind. Eng. Chem., 52, 2, 153 (1960).
[2] *Sullivan* és *tsai:* J. Am. Chem. Soc. 1156 (1961).
[3] *Emmett:* Catalysis 5. kötet, 460 New York, Reinhold (1957).
[4] *Conradt* és *tsai:* Ind. Eng. Chem. *53*, 9, 727 (1961).
[5] *Varga* és *tsai:* Petr. Ref. *36*, 9, 198 (1957).
[6] *Károlyi:* M. Kém. Lapja *13*, 5—6, 174 (1958).
[7] *Birthler* és *tsai:* Chem. Techn. *13*, 12, 704 (1961).
[8] *Mc Afee:* Petr. Ref. *34*, 5, 156 (1955).
[9] *Károlyi—Zalai—Birthler—Spitzner:* M. Kém. Lapja.
[10] *Beuthler:* Oil and Gas Journ. *58*, 13, 130 (1960).
[11] *Beuthler—Flinn:* Petr. Refiner *39*, 4, 145 (1960).
[12] *Flinn:* Petr. Ref. *38*, 5, 116 (1959).
[13] *Flinn* és *tsai:* Petr. Ref. *40*, 4, 139 (1961).
[14] *Kazobaschwilli, Ja. R.:* Die Chemische Verarbeitung von Treibstoffen. Moszkva (1956) 159.
[15] *Kazobaschwilli—Sidopowa:* Zsurnal Prikladnoj Himii *31*, 1253 (1958).

A Csódi-hegyi zeolitok adszorpciós tulajdonságai

SZÁNTÓ ANDRÁS* és TOROCSESNYIKOV* N. SZ.

Az utóbbi időben, elsősorban *R. M. Barrer* munkássága nyomán, igen megnőtt tudományos körökben az érdeklődés a zeolitok iránt. Mint ismeretes, ezek az ásványok kiváló adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek s valószínű, hogy már a közel jövőben alkalmazást nyernek a vegyipar különböző ágaiban.

A zeolitok közül különösen a chabazit és a fajasit alkalmas elsősorban adszorpciós célokra. Chabazitnál a rács-építmény üregeihez vezető „ablak" átmérője K-forma esetén 3 Å, Na-formánál 4 Å, és a Ca-forma esetében pedig 5 Å. A fajasit „ablakainak" mérete jóval nagyobb. Na-formája 10 Å, Ca-formája pedig 13 Å átmérőjű. Ezeknek az ásványoknak legfontosabb tulajdonsága az „ablakok" átmérőjének egyenletes volta, ami lehetővé teszi, hogy molekuláris szitaként alkalmazzuk őket.

Magyarországon, a dunabogdányi Csódi-hegyen viszonylag nagy mennyiségben található chabazit és annak ikeralakja a fakolit.

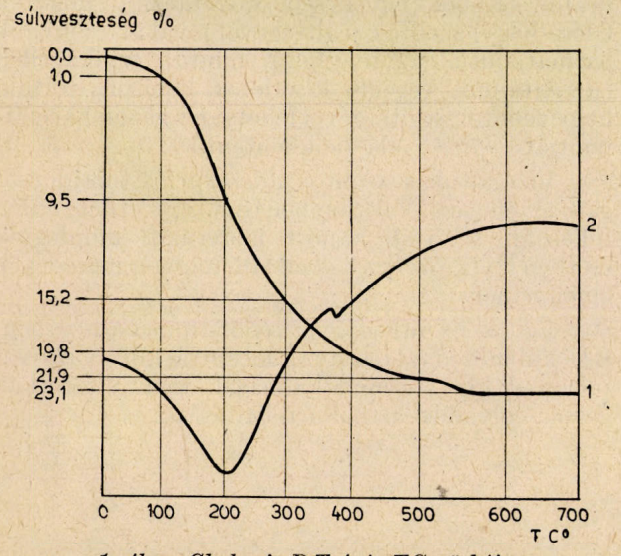
Tanszékünkön vizsgálatokat végeztünk annak megállapítására, hogy ezeket a zeolitokat mi módon lehetne molekuláris szitaként alkalmazni.

Először is felvettük egy sor természetes (közöttük a bogdányi chabazit), valamint szintetikus zeolit DTA és TG görbéjét. A készülék, amellyel dolgoztunk, annyiban tér el a Magyarországon szabadalmazott derivatográftól, hogy a DTA és TG görbe felvételéhez külön bemérés szükséges, a súlyváltozás differenciál görbéjét nem adja, s a hőfokváltozási görbe helyett minden 100 C°-nál vonalat ad, ami megkönnyíti a kapott görbék kiértékelését. Az általunk felvett diagramok közül a legértékesebbeket az 1.—5. ábrákon közöljük.

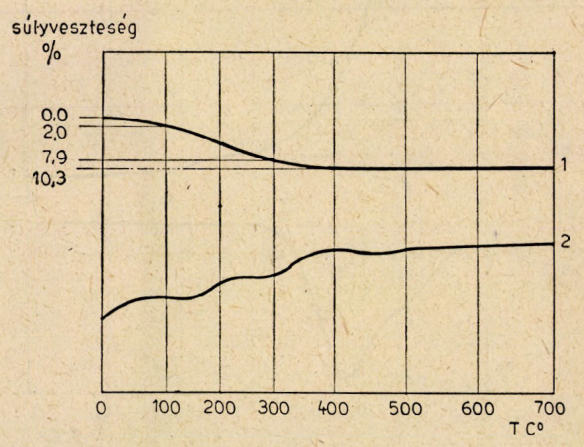
Ezen görbék alapján a következő következtetéseket lehet levonni.

A természetes zeolitok közül a chabazit az, amely tulajdonságaiban a legjobban hasonlít a szintetikus zeolitokra, s amely éppen ezért minden további feldolgozás nélkül molekuláris szitaként alkalmazható. A mordenit szilárd, térhálós szerkezete, amely 700 C°-ig semmiféle átalakuláson nem megy keresztül, szintén alkalmas ilyen célokra, adszorpciós kapacitása azonban mintegy fele a Csódi-hegyi chabaziténak. (Az ábrákon az 1 a súlyveszteségi, a 2 a hőtartalomváltozás görbéje). A chabazit súlyvesztesége, amely a zeolitos víz eltávolításának eredménye, 23%, a mordenité pedig csak 10,3%. A natrolit diagramja nagyon eltérő az előző kettőtől. A natrolit esetében a zeolitos víz eltávozása csak 300 C° után kezdődik és 380 C° körül már be is fejeződik. Ez a folyamat

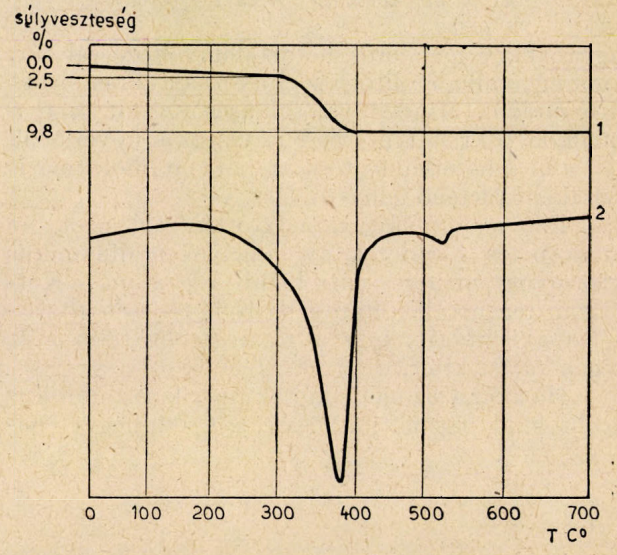
* Moszkvai Mengyelejev Kémia-Technológiai Főiskola, Szervetlen Kémiai Technológia Tanszéke.



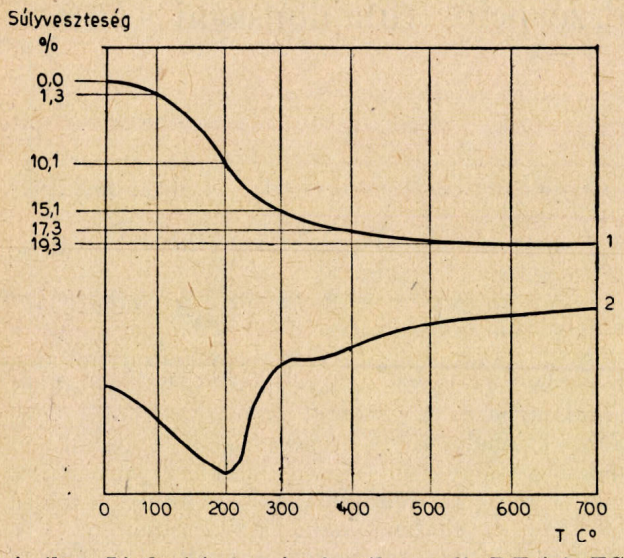
1. ábra. Chabazit DTA és TG görbéje



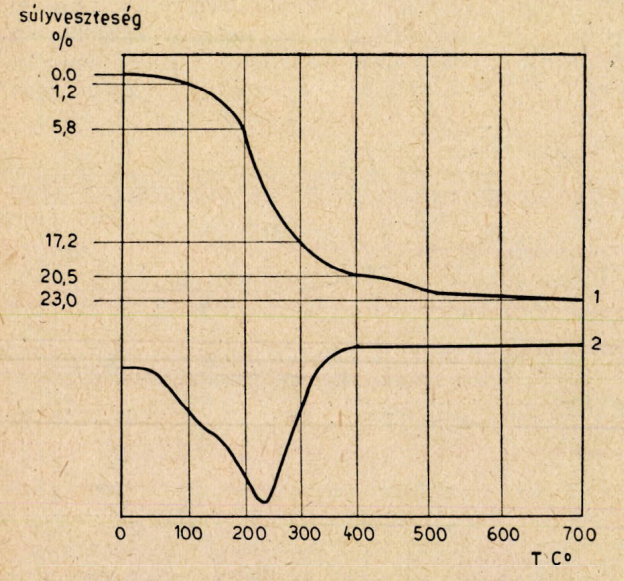
2. ábra. Mordenit DTA és TG görbéje



3. ábra. Natrolit DTA és TG görbéje



4. ábra. Linde 4A típusú szintetikus zeolit DTA és TG görbéje

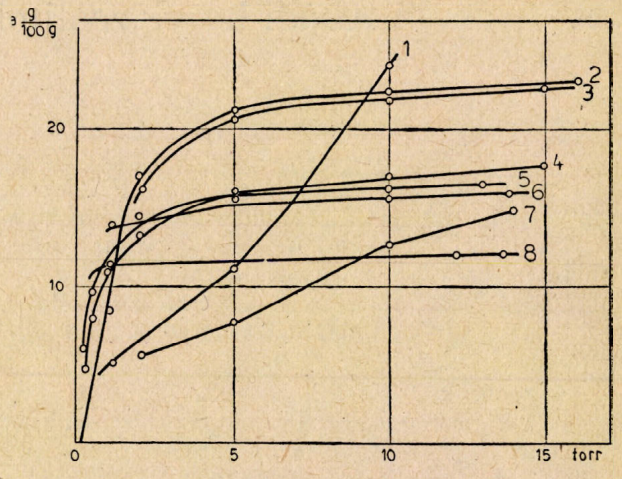


5. ábra. Szovjet, VNII-NP, C-202-38-GOB, 5A-típusú szintetikus zeolit DTA és TG görbéje

ugyanakkor igen erős hőtartalomváltozással jár, amit egyedül a zeolitos víz eltávozásával nem lehet magyarázni. Minden valószínűség szerint ezen a hőfokon a kristályrácsban is változás következik be, ami lehetetlenné teszi a nátrolit molekuláris szitaként történő felhasználást.

Ezt a feltevést támasztották alá azok az adszorpciós kísérletek is, amelyeket dinamikus viszonyok mellett nátrolittal végeztünk. Két-három regenerálás után a nátrolit teljesen elvesztette aktivitását, míg a többi zeolit több száz regenerálást kibír.

Ha akár a szovjet, akár az amerikai szintetikus zeolitokkal hasonlítjuk össze a Csódi-hegyi cha-



6. ábra. Vízgőz adszorpciós izotermái különböző adszorbenseken

1. Szilikagél (20 C°). 2. Chabazit (80 C°). 3. Fakolit (80 C°). 4. Linde 4A (80 C°). 5. Linde 5A (80 C°). 6. Mordenit (80 C°). 7. Aktív Al_2O_3 (20 C°). 8. Natrolit (80 C°)

bazitot, mindenképpen azt látjuk, hogy az utóbbi adszorpciós kapacitása nagyobb a szintetikus zeolitokénál.

A DTA és TG görbék felvételével párhuzamosan meghatároztuk néhány adszorbens adszorpciós izotermáit vízgőzzel. A kapott eredményeket a 6. ábrán közöljük.

Az adszorpciós izotermák is azt bizonyítják, hogy a Csódi-hegyi zeolitok adszorpciós tulajdonság tekintetében felülmúlják mind a szovjet, mind az amerikai szintetikus és természetes zeolitokat. A chabazit és fakolit különösen kiváló adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek, ez látható elsősorban az adszorpciós izotermák meredek emelkedéséből. Míg a Csódi-hegyi zeolitok izotermái már 5 torr nyomáson elérik a maximumot, ami 80 C°-on 21 g/100 g értéknek felel meg, a Linde 4 A típusú molekuláris szita ugyanilyen nyomáson és hőfokon csak 18 g/100 g H_2O-t képes adszorbeálni. A szilikagél, amelyet ma legjobb vízgőz adszorbensnek tartanak, ezen a nyomáson még 20 C°-on is csak 11 g/100 g H_2O-t képes adszorbeálni. Ebből egyenesen következik, hogy a Csódi-hegyi zeolitok segítségével jóval alacsonyabb harmatpontú gáz nyerhető, mint a szilikagéllel. (Az általunk végzett kísérletek bebizonyították, hogy zeolitok segítségével lehetséges gázok harmatpontját —70 C° alá csökkenteni.)

Vizsgáltuk a zeolitok adszorpciós tulajdonságait egyéb gázokkal szemben is. (Co_2, acetilén, etilén n-pentán stb.) A kapott izotermák mindegyik esetben a vízgőzéhez hasonlóan, nagyon meredeken emelkednek.

Ez azt jelenti, hogy a zeolit-típusú adszorbensek különösen alacsony koncentrációjú gázkomponensek kinyerésére alkalmasak, tehát elsősorban gázok, folyadékok finom tisztítására.

Egyszerűen regenerálható Sb—Be-neutronforrás

TÖRKŐ JÁNOS*

A neutronfluxus szempontjából ugyan legelőnyösebb neutronforrás az atomreaktor, a magkémiai, illetve magfizikai laboratóriumok mégsem nélkülözhetik teljesen az ún. laboratóriumi neutronforrásokat. Igaz, hogy ezek neutronfluxusa több nagyságrenddel kisebb az atomreaktorokénál, előnyük viszont, hogy kis helyigényűek, különösebb kezelést nem igényelnek, valamint az, hogy a neutront kiváltó részecske alkalmas megválasztása esetén közel monokromatikus neutronokat szolgáltatnak.

A neutront termelő magfolyamat típusa szerint a gyakorlatban elterjedt neutronforrások két csoportba sorolhatók :

a) Az (α, n) típusú források. Ezeknél a neutrontermelés a ^{9}Be (α, n) ^{12}C magreakció szerint történik. Alfa-sugárforrásként Ra, Rn vagy Po szolgál. Ezek közül legelterjedtebben a Po-t alkalmazzák, mivel gamma-sugárzástól mentes α-részecskét emittál, ennek következtében a forrás árnyékolásakor elegendő csak megfelelő neutronvédelemről gondoskodni, míg Ra és Rn alkalmazása esetén ólom árnyékolás is szükséges.

b) A (γ, n) típusú források.A legelterjedtebb ilyen típusú források a $^{9}Be(\gamma, n)^{8}Be$ magreakció szerint termelnek neutronokat. Ez a reakció olyan γ-fotonok hatására megy végbe, amelyek energiája a berilliummagban levő neutronok kötési energiájával (1,66 MeV) megegyező, illetve annál nagyobb.

Az 1. táblázatban a fotoneutron termelésre használatos néhány radioaktív izotóp jellemzőit foglaltuk össze [1, 2].

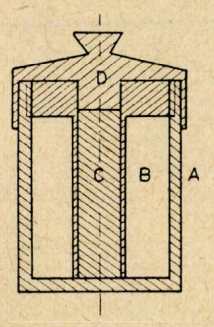
1. táblázat

Izotóp	$T_{1/2}$	Neutron/sec/ Curie	E_n átl. (MeV)
^{24}Na	15 óra	$3{,}5 \cdot 10^{6}$	0,80
^{140}La	1,7 nap	$0{,}08 \cdot 10^{6}$	0,62
^{226}Ra	1580 év	$0{,}80 \cdot 10^{6}$	0,30
^{56}Mn	2,6 óra	$0{,}03 \cdot 10^{6}$	0,26
^{72}Ga	14,0 óra	$0{,}64 \cdot 10^{6}$	0,16
^{124}Sb	60 nap	$3{,}2 \cdot 10^{6}$	0,24

A felsorolt izotópok közül fotoneutron termelésre az ^{124}Sb a legmegfelelőbb, mivel atomreaktorban könnyen előállítható és felezési ideje is aránylag nagy. A jó hatásfokú neutrontermelés céljából ezek a források rendszerint úgy készülnek, hogy a finoman porított berilliumot és antimont alaposan összekeverik és utána reaktorban a kívánt aktivitás elérésig aktiválják.

Probléma az ilyen szerkezetű Sb—Be-források regenerálásakor jelentkezik, amikor a bizonyos fokig lebomlott, de még tekintélyes aktivitással rendelkező forrást újra aktiválni kell. A felaktiválást előkészítő műveletek elvégzését (tokozás, reaktorba történő behelyezés, stb.) nagymértékben megnehezíti az a körülmény, hogy nemcsak a gamma-sugárzás, hanem ezzel egyidejűleg a meglehetősen intenzív neutronsugárzás elleni védelemről is gondoskodni kell. Ezt a problémát úgy egyszerűsítették, hogy a berillium és az antimon homogén elkeverése helyett az előzetesen aktivált antimonrudat belül üreges berilliumhengerbe helyezték. Regenerálás előtt az antimonrúd a berilliumhengerből kiemelhető (ennek következtében megszűnik a neutronsugárzás) és az antimonrúd újraaktiválásával járó valamennyi művelet egyszerű ólomvért mögött elvégezhető. Hátránya az ilyen szerkezetű forrásoknak az, hogy a forrás szét-, ill. összeszerelése manipulátorokkal meglehetősen nehézkes.

Mivel Intézetünk is foglalkozik ilyen források regenerálásával, az említett nehézségek kiküszöbölése céljából olyan forrást szerkesztettünk, amelynek felépítése a regenerálást nagymértékben leegyszerűsíti (1. ábra).



1. ábra. Sb—Be-neutronforrás szerkezete

Az A alumínium tartóba helyezett B berilliumhenger (⌀ 20×25) közepén foglal helyet a C antimonrúd (⌀ 5×25). A forrás kívülről egy D bajonettzáras fedéllel záródik. A kész forrás méretei: ⌀ 22×45. A forrás méreteinek megválasztásánál *Csikay és Schadek* által ismertetett neutronforrást vettük alapul [3].

Annak következtében, hogy a bajonettzáras megoldással a forrás összeszerelése tulajdonképpen egyetlen mozdulatra egyszerűsödik le, lehetőség nyílik a forrás aktív és inaktív részének külön kezelésére és szállítására, valamint a helyszínen történő összeszerelésére. Ez az előny különösen a forrás nagyobb távolságra történő szállításakor jelentős, mivel az aktív antimonrúd az izotópforgalomban szokásos ólomkonténerben szállítható és elhagyható a nagy helyigényű neutronvédelem.

* OAB Izotóp Intézete, Budapest.

IRODALOM

[1] *Friedlander—Kennedy:* Nuclear and Radiochemistry (J. Wiley and Sons 1955.).
[2] *Schmeiser K.:* Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung (Springer Verlag 1957.).
[3] *Csikay—Schadek:* ATOMKI Közlemények III. n0—1, 59—62 (1961).

Sugárzással regenerált gumi sajátságai és felhasználása

ZIELINSKI W.*

Jelen munka célja: nagyenergiájú sugárzás alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata kiselejtezett gépjárműabroncsköpenyekből származó gumi regenerálásához.

A gumiiparban használt különböző nyersanyagok közül, a kaucsuk és a korom mellett a regenerált gumi egyike a legfontosabbaknak. A regenerált gumi rugalmas anyag, amelyet használt gumiabroncsköpenyekből állítanak elő vagy mechanikai megmunkálással, vagy hő-, illetve vegyi kezeléssel. A gumihulladék újbóli felhasználásának gondolata — teljesértékű áruk előállításához — már a gumiipar fejlődésének kezdeti időszakában felvetődött. A világ regenerált gumitermelése növekedésével egyidejűleg mindinkább megerősödött az a vélemény, hogy ez az anyag nem egyszerűen kaucsukpótló, amelyet a késztermék árának csökkentése érdekében adnak a gumikeverékekhez. A regenerált gumi felhasználási területének bővülésével megállapították, hogy ez az anyag értékes technológiai tulajdonságokkal rendelkezik a keverékek feldolgozása során és hogy a keverékekbe való alkalmazása kedvezően befolyásolja a gumiáruk kopásállóságát. Ezenkívül a regenerált gumi olcsó nyersanyag is. A regenerált gumi népszerűségét bizonyítja többek között az a tény is, hogy a természetes kaucsuk áresési időszakaiban a regenerált gumi fogyasztás csak jelentéktelen ingadozásokat mutatott, még olyan esetben is, amikor ára a természetes kaucsuké fölé emelkedett.

A klasszikus eljárásban a regenerált gumi előállításának első művelete a kiindulási nyersanyag darabolása és a feldarabolt anyag finom morzsává való feldolgozása. Az őrölt morzsákból eltávolítják a szövetváz textilszálait, amely nemkívánatos komponense a regenerált guminak. Ezután a megfelelően osztályozott gumianyagot devulkanizálják (regenerálják).

A „devulkanizálás" fogalmának használata nem egészen helyesen fejezi ki az anyagban a regenerálás során végbemenő folyamatot. E megjelölést azért alkalmazzuk, mivel ez általánosan használt, mindazonáltal hangsúlyozzuk, hogy a regenerálás lényege nem a kaucsukhoz vegyileg kötődő kén leválasztásában, hanem a gumi olyan mértékű képlékenyítésében rejlik, hogy belőle szilárd lemezek hengerelhetők [1].

A regenerált gumi ipari előállításához nyersanyagként főleg a kiselejtezett gépjárműabroncsokat használják. Az Egyesült Államokban gyártott regenerált guminak hozzávetőlegesen 80%-át állítják elő ebből a nyersanyagból. A regenerált gumi önköltségének legnagyobb hányadát a regenerált gumi finomításához, homogenizálásához szükséges elektromos energia alkotja.

* Magkémiai Kutató Intézet, Varsó.

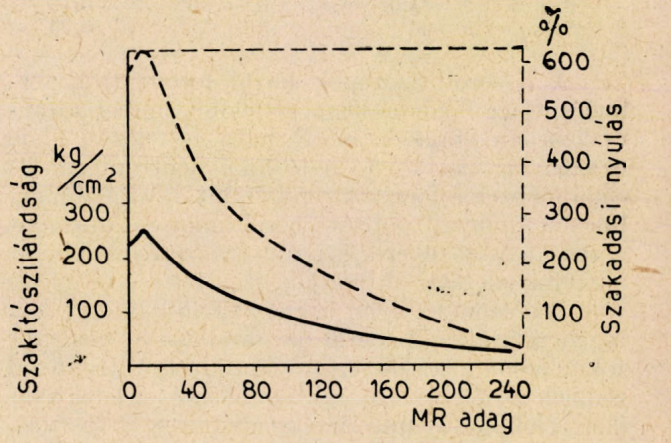
Munkánkban ionizáló sugárzás alkalmazásának lehetőségét vizsgáltuk kiselejtezett gépjárműgumiabroncsok gumijának regenerálásához.

A kordcérnák felpréseléséhez használt vulkanizáló keverékeken lefolytatott bevezető vizsgálatok alapján kiderítettük, hogy különböző gamma-sugárdózisnak kitett gumi fizikai tulajdonságai milyen változásokat szenvednek. A nyert adatok általában megegyeznek az irodalomban [2, 3, 4] közölt értékekkel.

A gumi-mintákat 6000 curie aktivitású kobalt sugárforrás igénybevételével kb. 110 r/s átlagos intenzitású gamma-sugarakkal sugároztuk be. A mintákat a sugárkamrából egy napot meg nem haladó időközökben vettük ki. A szakítószilárdság és a szakadási nyúlás értékeinek változását a sugárhatás tartamának függvényében az *1. ábra* szemlélteti. A szakítószilárdság és a szakadási nyúlás kezdeti növekedése annak tulajdonítható, hogy a gépjárműabroncsköpenyek gyártásánál alkalmazott keverékeket nem szokták az elméleti optimumig vulkanizálni, hanem kissé alávulkanizálják.

A kopásállóság a dózis növelésének mértékében csökken. A modulusz változása egyenesen arányos a dózissal *(2. ábra)*. Hasonló módon változik a besugárzott gumi keménysége is, ezt a *3. ábra* szemlélteti.

A mechanikai tulajdonságok romlása mellett az oxidáció, a térhálósodás növekedése és a bomlás hatására végbemenő számos más változás is megfigyelhető az anyagban. Így például megállapítottuk a besugárzott minta tömegének és fajsúlyának folyamatos növekedését *(4. ábra)*, ásványi olajokban és dibutilftalátban való duzzadási készségének csökkenését. Ugyancsak meghatároztuk, hogy kloroformban és metanolban nő az extraktum mennyisége, továbbá nő a vízfelvételi képesség.



1. ábra. Felpréselt keverék-vulkanizátum szakítószilárdságának és szakadási nyúlásának függése a besugárzás tartamától

A besugárzott minták felületén megjelenő kivirágzás azt bizonyítja, hogy a bomlási termékek vándorlása a minta belsejéből a felületre közvetlenül a térhálósodás után következik be.

Az abroncsgumi klasszikus regenerálási eljárásában sok nehézséget okoz a roncsolt szálas anyag eltávolítása a keverékből. A gumiabroncs erősítő elemét alkotó kordcérnák az esetek többségében hosszúszálú pamutból, vagy viszkóz műselyemből stb. készülnek.

A gumival együtt feldarabolt szálasanyag eltávolítása a keverékből igen nehéz. Ez vagy a cellulóz felroncsolását igényli, éspedig kénsavval, vagy nátronlúggal történő hidrolízis útján, vagy pedig mechanikai elválasztással történik olyan kis termelékenységű berendezéseken, mint a szita és a légszeparátor. Emellett a felpréselő gumi egy része mechanikailg kötődik a rostokon és ez a rész kinyerhetetlenül veszendőbe megy.

Mindezek a hiányosságok nem állnak fenn a használt gumiabroncsköpenyek sugárzásos regenerálása esetén. A gamma-sugárzás hatására a cellulóz rostok levegőn mélyreható bomlást szenvednek, éspedig jelentékenyen kisebb dózisok mellett, mint amilyenek a gumi hasznos tulajdonságainak megsemmisítéséhez szükségesek.

Kobalt sugárforrással 90 percig besugárzott gumi szakítószilárdsága (a besugárzás feltételeit lásd fentebb) az eredeti érték 70%-ára csökkent, ezzel szemben a viszkózkord szakítószilárdsága azonos feltételek mellett 30%-ra esett vissza *(5. ábra)*. A kord bomlási termékeiben jelentős mennyiségű, vízben oldódó anyagot találtunk; ezeknek az anyagoknak a mennyisége a dózissal növekszik *(1. táblázat)*

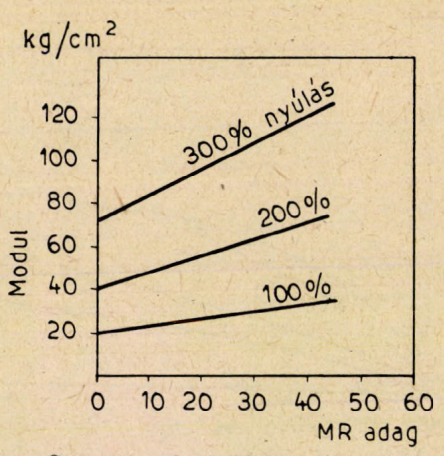
1. táblázat

Viszkózkord sugárzás hatására bekövetkező bomlása

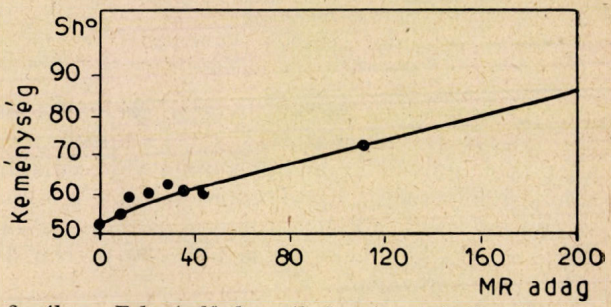
A besugárzás tartama, óra	Vízes extraktum, %
0	0,45
145	11,10
258	20,20

A gumiabroncsot a sugárkamra méreteitől függő nagyságú darabokra daraboljuk. Az ilyen módon előkészített anyagot annyi ideig sugározzuk be, hogy a dózis 100 mr nagyságot érjen el. Ilyen feltételek mellett a gumi mechanikai tulajdonságai oly mértékben lecsökkennek, hogy a minta finomításához szükséges energiamennyiség a besugárzatlan anyag feldolgozásához szükséges energiamennyiség 30—35%-ára csökken.

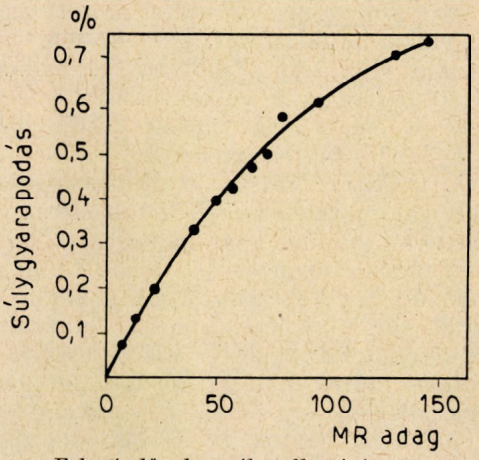
Finomításnál a besugárzott cellulóz kordcérna elmorzsolódik, és a finomított gumival homogén keveréket képez, mely 0,7—0,8 mm vastagságú lemezzé hengerelhető. Az ilymódon nyert keverék jól keverhető különféle, a gumiiparban a kaucsukkeverékekhez adalékként használt adalékanyagokkal.



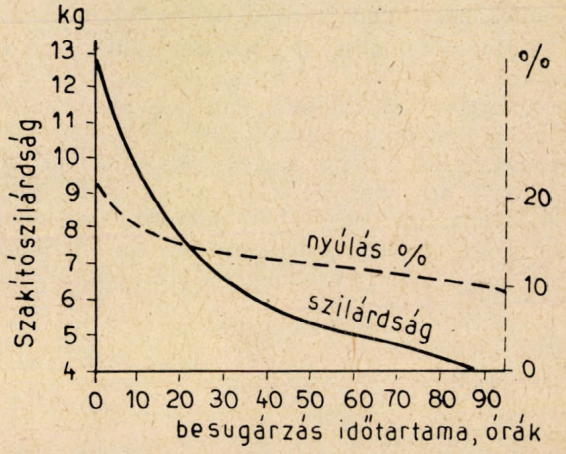
2. ábra. Szövetváz-felpréselő keverék moduluszának változása a besugárzási dózis függvényében



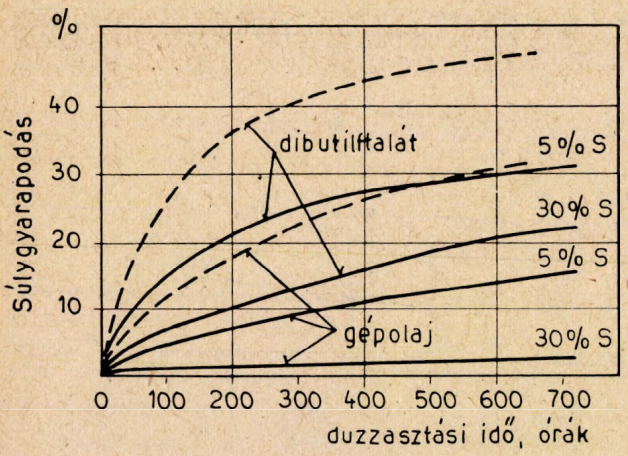
3. ábra. Felpréselő keverék keménységének változása a besugárzási dózis függvényében



4. ábra. Felpréselő keverék-vulkanizátum tömegének változása levegőben való besugárzás esetén



5. ábra. Kordcérna szakítószilárdságának és szakadási nyúlásának változása a besugárzás folyamán



6. ábra. Vulkanizátumok duzzadása gépolajban és dibutilftalátban
— — — — — — besugárzatlan abroncsgumi duzzadása
——————— regenerát alapú vulkanizátumok duzzadása

Az ismertetett módon nyert regenerált gumi első minőségi vizsgálataival azt kívántuk megállapítani, milyen az anyag kénnel való vulkanizálódási képessége. Ezzel kapcsolatosan a klasszikus módszert alkalmaztuk, — azaz a vizsgált anyagot 5% kén bekeverése után 30 percen keresztül vulkanizáltuk.

Az ilymódon kapott vulkanizátum szakítószilárdsága 38,7 kg/cm² volt. A létrejövő kikénezés arra utal, hogy a sugárzással előállított regenerált gumi vulkanizálódási készsége kisebb, mint a klasszikus eljárással előállítotté. A vulkanizálási időt 40 percre és a vulkanizálási hőmérsékletet 143 C°-ra emelve, sikerült a szakítószilárdságot 47,7 kg/cm² értékre növelnünk.

A szakítószilárdság további, 54,4 kg/cm² értékig való növelését úgy sikerült elérnünk, hogy a regenerált gumiból extraháltuk a cellulózrostok vízben oldódó sugárzásos bomlási termékeit. Az extrakciót úgy végeztük, hogy a finomított regenerált gumit vízben háromszor felforraltuk és a vizes kivonatot az egyes forralások után leszűrtük. Az utolsó szűrés után az anyagot levegőn szárítottuk állandó súly eléréséig és finomító hengerszéken lemezzé húztuk. Ilyen alakban a regenerált gumi könnyen keveredik a gumiiparban használatos adalékanyagokkal. Különösen jól keverhető kénnel, korommal, kaucsukkal és lágyítókkal.

Hazai előállítású „Ker-Sz" jelű butadién-sztirol műkaucsuk kis mennyiségben (15%) való hozzáadása azt eredményezi, hogy jelentős mértékben csökken a feldolgozáshoz szükséges energiamennyiség, nagy a keverékkészítéshez alkalmazható adalékanyagok száma és egyidejűleg jó képlékenységű keverékeket biztosít, ami lényegesen megkönnyíti a kalanderezést és az extrudálást.

Igen érdekes eredményeket kaptunk a nagy mennyiségű kénnel végzett vulkanizálási vizsgálatoknál. A 30% ként tartalmazó regenerált gumiból előállított vulkanizátumok ebonithoz hasonló tulajdonságúak. 35% „Ker" jelű műkaucsukot és nagy mennyiségű ként tartalmazó regenerát-keverék keménygumira emlékeztető vulkanizátumokat eredményez (Shore-keménység: 85°).

Ez az anyag nagymértékben olajálló *(6. ábra)*, minek következtében tömítésként jól alkalmazható.

A vizsgált keverékekből előállított vulkanizátumok szakítószilárdsági és nyúlási értékeit a *2. táblázat* mutatja be.

2. táblázat

Regenerált gumi alapú keverékek mechanikai jellemzői

Keverék			Vulkanizálási		Mechanikai tulajdonságok		Megjegyzés
regenerát, g	„Ker" kaucsuk, g	kén, g	idő, perc	hőmérséklet, C°	szakítószilárdság, kg/cm²	nyúlás, %	
100		5	30	143	38,7	177	
100		5	40	143	47,7	176	
100		5	40	143	54,4	205	vízzel extrahált regenerát
100	33	6	40	143	63,2	120	ua.
100	33	30	60	158	100,6	80	ua.

Összefoglalás

Az ismertetett vizsgálatok azt igazolták, hogy gamma-sugárzás hatására hulladék gumikészítményekben olyan változások idézhetők elő, amelyek lehetővé teszik egyszerűsített tecnológiával értékes regenerát előállítását.

Sor kerülhet a kérdés nagyméretekben való megoldására is, feltéve, ha sikerül olcsó gamma-sugárforrásokat alkalmaznunk — pl. a magreaktorok elhasznált hasadóelemeiből; ez nyilvánvalóan a nagyteljesítményű reaktorok fejlesztésével van kapcsolatban.

IRODALOM

[1] *Ball, J. M.*, Reclaimed Rubber, The Vanderbilt (1958), Rubber Handbook. p. 102.

[2] *Bopp, C. D., Susman, O.:* Radiation Stability of Plastics and Elastomers, Nucleonis *13*, 7, 28 (1955).

[3] *Sisman, O., Bopp C.* How Radiation changes polymer mechanical Properties, Nucleonics *13*, 51 (1955).

[4] *Kuzminszkij, A. Sz., Nikitina, T. Sz., Karpov, V. L.:* A kaucsuk sugárzásos vulkanizálásának néhány jellegzetessége, Atomnaja Energija I., 137 (1956) *03*.

MŰANYAGIPARI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MIKES JÁNOS

Újtípusú ioncserélő műgyanták és alkalmazási területeik*

MIKES JÁNOS**

Az ioncserélő műgyanták ismertetésével már több közlemény jelent meg a MKL. hasábjain [1]. *Ezúttal a kialakult helyzet rövid áttekintése után az újdonságokról szeretnénk képet alkotni, főleg azokról a műszaki ígéretekről, amelyek a mai gyakorlatban még nem terjedtek el. Az újabb ioncserélők egy része újfajta vázanyagra épül, vagy újfajta aktív csoportokat tartalmaz, más része újszerű szerkezeti felépítésű, vagy szokatlan megjelenési formát öltött. Az újabb alkalmazási módszerek új területeket kapcsolnak be az ioncserélésbe.*

A fejlődésben a múlt állandóan kísért. A szazadeleji szervetlen ioncserélők ma már a múlt emlékei; mégis katalizátor-célokra manapság is megmegjelennek, nagyobb hőállóságuk miatt. Molekulaszitáknak alkalmas termékek alakjában is szerepelnek — valóban határesetet alkotva ioncserélők és adszorbens között. Újabban nagy hőállóságú anioncserélők céljára is számításba vettek szervetlen vegyületeket. Mégis megállapíthatjuk, hogy a szervetlen ioncserélők — alumínium-hidroszilikátok — ideje lejárt. Ugyanígy elmúlt a szénzeolitok ideje is.

1. táblázat

Sztirol-divinilbenzol vázú ioncserélők adatai (37)

Ioncserélő gyanta neve:		Varion KS	Varion AD
Mátrix felépítése:		gyöngypolimer	
		tömörebb	lazább
Aktív csoportok:	R = aromás gyűrű	$R-So_3^-H^+$	$R-CH_2-N^+(CH_3)_2C_2H_4OH\,Cl^-$
Szín		világos barna	barnás sárga
Szemcseméret	mm Ø	0,3—1,2	0,3—0,9
Sóbontó kapacitás:	mval/l	1,8—1	1,0—1,3
Hasznos kapacitás:	mval/l	1,4—1,8	0,5—0,9
Hőfoktűrés	max. C°	115	40
pH tűrés		0—14	0—12

A kondenzációs felépítésű ioncserélő műgyantákról általában ugyancsak azt állapíthatjuk meg, hogy elavult típusok, használatuk hátrányos, a modernebb készítményekével szemben. Ioncserélő kapacitásuk kicsiny, működési körülményeik nem egyértelműek, mellékreakcióktól nem mentesek, ellenállóképességük a mai igényeket nem elégítik ki. Mégis itt-ott feltűnik egy-egy kondenzációs gyanta, méghozzá a legmodernebb technika eszközeként: hol egy kondenzációs felépítésű „scavenger"-gyanta, a nagyobb molekulájú szennyeződések eltávolítására, vízlágyítás vagy sómentesítés *előtti* művelethez, hol meg színtelenítést végző adszorbens, vagy redox-gyanta, esetleg komplexképző termék alakjában kerül napfényre újabb kondenzációs ioncserélő műgyanta.

Korszerű konvencionális ioncserélők

A kivételek a szervetlen csoportban éppúgy, mint a kondenzációs gyantáknál különleges alkalmazási területekhez kapcsolódnak. Az általános értékelés szerint korszerű ioncseréléshez gyöngypolimer alapanyagú ioncserélők alkalmasak, melyeken jól definiált, egyféle működésű és kémiai felépítésű aktív csoport kapcsolódik. Ezek alaptípusa a *D'Alelio*-féle sztirol-divinilbenzol kopolimer gyöngy, melyen szulfósav-csoportokat szubsztituálunk valamilyen szokásos szulfonáló reakcióban vagy anioncserélő csoportokat kapcsolunk a szénhidrogén vázra — de ezeket már nem az eredeti, *D'Alelio*-javasolta módokon [2]. A gyengén savanyú kationcserélő mai, korszerű típusa ugyancsak gyöngy alakú kopolimer, alapanyaga azonban többnyire divinilbenzollal térhálósított valamilyen akrilsavszármazék. Akrilsav, metakrilsav, akrilnitril vagy észterek a szokásos kiindulási anyagok. A típus első képviselője (Amberlite IRC—50) antibiotikumok előállításához készült, a pórusos szerkezetet ojtásos kopolimerizációval biztosították. A módszer első leírása egy magyar szabadalmi leírásban található, amelyet azóta számos hasonló követett [3,4,5].

A korszerű anioncserélők előállítása klórmetilcsoportot viselő gyöngypolimeren keresztül alakult ki. A klórmetil-csoportot egyik eljárás szerint metil-szubsztituált aromás magok klórozásával készítik [6], a szélesebb körben elterjedt megoldás szerint pedig formaldehid-metanol-sósav tartalmú közegben, esetleg ezekből külön előállított monoklór-metiléteres közegben Friedel-Crafts típusú katalizátorok jelenlétében kapcsolják az aromás magokra a $-CH_2Cl$ csoportokat [7]. Ezeken kapcsolódik a következő lépésben az amin, legyen az akár gyengén bázikus anioncserélőt szolgáltató primer- vagy szekunder amin, vagy pedig erősen bázikus anioncserélőt eredményező tercier amin. Ezek között leginkább elterjedt az I. típusnak nevezett trimetilaminos származék, a II. típusnak nevezett dimetil-etanolaminos származék, vagy az

* A M. K. E. 1963. május 27—29-én Balatonszéplakon megtartott Ioncserélő Szimpóziumon elhangzott előadás nyomán.

** Műanyagipari Kutató Intézet.

ennél is lényegesen kisebb bázikussággal működő piridines anioncserélő. Az 1. táblázat a ma leginkább elterjedt és korszerű térhálósított gyöngypolimer ioncserélők szokásos tulajdonságait foglalja össze.

A szokásos ioncserélő technika

A térhálós gyöngypolimer ioncserélőkkel — nevezzük ezeket standard vagy konvencionális típusoknak — nagyipari műveleteket végeznek éppenúgy, mint laboratóriumi folyamatokat. Felhasználják őket a vízkezelés, vegyipar, élelmiszeripar, fémipar stb. számos területén, továbbá katalizátornak és még számos célra, amint az az irodalomból ismeretes [1,8,9] A szokásos berendezések vertikális szűrőoszlopok, 0,6—2,5 m magassággal. Az átfolyási sebességek 20—40 m/h értékig terjednek.

A szokásos műveletek :

semleges ioncsere, pl. $Fe^{3+} \rightarrow Na^{+}$ vagy $MoO_4^{2-} \rightarrow OOC \cdot CH^{-}{}_3$,

savmegkötés $(Cl^{-} \rightarrow OH^{-})$,

lúgmegkötés $(Na^{+} \rightarrow H^{+})$

sómentesítés (savfelszabadítás $Na^{+} \rightarrow H^{+}$ és savmegkötés, m. f.),

mindezek a lépések egy-egy ioncserélő oszlopon átfolyó oldatban végezve. A sómentesítés egyik igen jó hatásfokú megoldása a kevert ágyas ioncsere, amikor is a savfelszabadítást és savmegkötést *egy* ágyban alaposan elkevert H^{+} alakú kationcserélő és OH^{-} alakú anioncserélő műgyantakeverékben hajtjuk végre.

Elterjedt módja az ioncserének a többlépéses műveletsor, amelyben egy kívánt terméket vagy több termék keverékét, köztük a kívánt anyagfajtát is, megkötünk egy ioncserélő oszlopon. A feleslegek kimosása után a kívánt anyagfajtát leoldjuk valamilyen reagenssel, majd egy további lépésben regeneráljuk a gyantát a megkötési folyamathoz. A leoldás többnyire semleges ioncserével történik, pl. a sztreptomicin előállítása során. Több komponens megkötése esetén szelektív módon, pl. szelektív oldószerrel eluálunk, hogy a kívánt terméket a kísérőanyagoktól mentesen kapjuk meg. A szelektív cserepartner sok esetben komplexet képez a leoldásra kerülő ionfajtával és így érjük el a specifikus elválasztását. Ez a munkamódszer már az ioncserélő kromatográfiának egyik válfaja. Természetesen megtaláljuk a *ma* ioncserélő gyakorlatában az *ioncserélő kromatográfia* más módszereit is :

a frontálkromatográfiát, amely egyszerűen a megkötési potenciál különbözőségén alapul, továbbá a szelektív felvitel módszereit és

a változtatott eluálószerrel vagy legalábbis az eluálószer változtatott koncentrációjával elért elválasztási megoldásokat is. Ilyen módszerek a biológiai kutatómunka mikromódszereitől a nagyipari méretű termelőmunkáig minden változatban szerepelnek : fehérjehidrolizátumok, biológiai anyagfajták szétválasztása, aminosav-elválasztások, fémelegyek elkülönítése, ritka földfémek elválasztása, izotópok elkülönítése és még számos más cél elérésére.

Ez tehát a mai értelemben vett „klasszikus" ioncsere területe. Némiképpen közbülső állapotnak kell nevezni néhány olyan műveletcsoportot és az ezekhez tartozó anyagfajtákat, amelyek ugyan megtalálhatók a mai gyakorlatban, de vagy nem terjedtek még el eléggé vagy még kialakulás stádiumban vannak — ipari alkalmazásuk ellenére. Esetleg a gyakorlat még empirikus tapogatódzás és nem alapul világos, feldolgozott elméleti anyagra.

Elsőként, hogy a klasszikus módszereknél maradjunk, a formailag ennek megfelelő adszorbens-, kelátképző- és redoxi-gyantákat és ezek alkalmazását említjük meg.

Különleges működésű műgyantafajták

Az *adszorbens gyanták* poláros csoportokat tartalmazó, általában nagy pórusú műgyanták, amelyeken nagyobb molekulájú szennyeződések, kolloid részecskék, színes agglomerátumok vagy színezékmolekulák, esetleg különleges polaritású oldott részecskék kötődnek meg. Az alkalmazott műgyantafajták különbözőek, vannak közöttük olyanok, amelyek az ionos karaktert épp hogy elérik, a rajtuk található aktív csoportok disszociációs állandója 10^{-9}—10^{-10} nagyságrendű, tehát határozot kvantitatív ionos működést csak extrém körülmények között teljesíthetnek. Gyakorlati működésük a szekunder erőkkel történő adszorbciós jelenségek sorába tartozik és mint ilyen, a felhasználók esetenként, többnyire empirikusan bírálják el egy-egy készítmény alkalmazhatóságát és alkalmazási körülményeit.

A *komplexképző műgyanták* aminosav-csoportokat, tehát ikerion jellegű molekularészeket tartalmaznak. Más típusokban könnyen polarizálódó karbonil-oxigén, hidrogénhíd képzésére alkalmas csoportok, oxi-oxo rendszert alkotó molekularészek működnek. Egy részük erre alkalmas fémionokkal, a kelátokkal azonos kötéstípust alakít ki. Működésük lényege a szigorú specifitás, ezt pedig csak szigorúan egyféle aktív csoportot tartalmazó műgyanta produkálhatja. Az ilyenek előállítása a forgalomban levő anyagok sorában még úgyszólván nem megoldott kérdés [10].

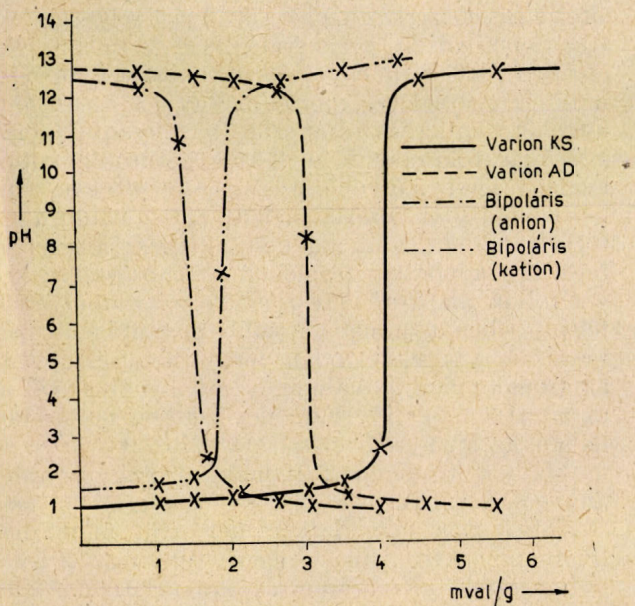
Az ismert komplexképző műgyanták általában még kiindulási csoportokat is tartalmaznak, természetesen a kívánt mértékben átalakult csoportokat is, de túlreagált csoportokat is. Így például az etanolamin-aktív-csoportot viselő anioncserélőből oxidációval előállított kelátképző gyanta [11] általában oxidáció után tartalmaz még nem reagált etanolamin anioncserélő csoportot, aminoxid csoportot, a dietanolamin és trietanolamin szennyeződések reakciós és közbülső termékeit, sőt, dekarboxilezett, dezaminált származékokat, — ez utóbbiak között esetleg a nitrogénatom lehasadása helyén karboxillá oxidálódott egyszerű gyenge kationcserélő csoportot is.

Redoxi gyantákkal már régebben sokat foglalkoztak, azonban az eddig elért eredmények nem kielégítőek. Az elérhető redoxi potenciálok kicsik, a működési tartomány korlátozott. A kondenzációs termékek — hidrokinon-formaldehid vagy más

polifenolok gyantái — nem ellenállók, nehezen reagálnak, oldhatók, a polimerizációs vinilhidrokinon-termékek előállításának körülményességét pedig eddig nem érte meg a használatukkal elérhető eredmény. Talán még az a típus vált be legjobban, amely egyesíti magában a kelátképző és redoxi tulajdonságokat: amino-csoportot tartalmazó anioncserélő, amelyre komplex-kötéssel rézatomokat kapcsoltak. A kötött réz kupro-kupri átmenettel működik (Duolite S—10).

Ezek a termékek megérdemlik az „új típusú" jelzőt, bár már régóta szerepelnek a kutatás, az irodalom, sőt még a gyakorlat napirendjén is, mert felépítésük és alkalmazásuk számos, eddig megoldatlan problémát rejt magában, amelyek valószínűleg megoldódnak a közeli jövőben és így a típusok — vagy másfajta felépítésű, de hasonló feladatok megoldására alkalmas társaik — új és az eddigi gyakorlatot bővítő termékekként és módszerekként fognak szerepelni.

E csoportba tartozó valóban új típusú termék *a bipoláris gyanta*, amelyet tulajdonképpen nem ioncserélőnek, hanem *elektrolitcserélő*nek kell nevezni. E bipoláris gyanta ötlete 1951-ben merült fel itthon és külföldön egyaránt [12, 13], megvalósítása azonban csak nyolc évvel később került sorra [14,15]. A típus lényege az, hogy a szokásos sztirol-divinilbenzol makromolekula-vázon egymás mellett tartalmaz erősen savanyú és erősen bázikus csoportokat. Az anionos és kationos csoportok molekuláris közelsége mindkét reagáló egység működési mechanizmusát befolyásolja, bár mindkét ioncserélő — az ion erősségének kisfokú csökkenése ellenére — külön-külön teljes értékű működést végez. Ezt világosan mutatja az 1. ábra, amely sztirol-divinilbenzol alapú szulfósav-gyanta, a tiszta II. típusú erős anioncserélő, majd a kettőt egyesítve tartalmazó bipoláris elektrolitcserélő műgyanta potenciometriás pH-görbéit hasonlítja össze. A bipoláris gyanták működésében jelentkezett néhány olyan anomália, amely sztöchiometrikusan nehezen értelmezhető, mindazonáltal e típus gyakorlati alkalmazásának kérdése még nyitott [16, 17, 18].



1. ábra. Néhány ioncserélő műgyanta potenciometriás pH-görbéje

Átmenetet jelent a valódi bipoláris gyanták és a kevertágyas sómentesítés között az „ion-visszatartás" (Ion Reterdation) módszer és ehhez alkalmas „kígyó a ketrecben" (snake in cage resin) műgyanta. Előállítása úgy történik, hogy igen pórusos, erősen bázikus anioncserélőt átitatnak metakrilsavval és ezt a gyantában polimerizálják. A metakrilsav láncpolimer az anioncserélő porozitását tölti ki. A kétféle töltésű ionos csoport laza kapcsolatban egymáshoz tartozik mindaddig, amíg elektrolitoldattal nem érintkezik a gyanta. Ekkor az anioncserélő csoportok a hozzájuk nagyobb közelségbe kerülő oldott anionokkal alkotnak sót, míg a felszabaduló oldott kationok a karboxil-csoportok párjaként kötődnek a gyantában. Így a gyanta a teljes elektrolittartalmat köti. Regenerálása roppant egyszerű: ionmentes vízzel kell kimosni, amikoris az aktív csoportok disszociációs egyensúlyának következtében az oldott ionok egymás párjaként az áramlás során az aktív csoportok környezetéből eltávolodnak és visszaalakul a gyanta bázis-csoportjainak a karboxilcsoportokkal eredetileg fennállott laza kapcsolata. Röviden: a megkötött elektrolittartalmat vízzel ki lehet mosni a gyantából, amely művelet után ismét alkalmas a termék elektrolitoldat elektrolit-mentesítésére.

Különleges szerkezetű ioncserélők

Következő csoport az új típusú ioncserélők áttekintésében az úgynevezett s a valóságos *pórusos ioncserélők* családja. Ez a csoport régóta foglalkoztatja a kutatást, hiszen az ioncserélők porozitása teszi lehetővé a szemcsén belüli diffúziót, ami pedig az anyag kvantitatív reagálásának előfeltétele. A legrégebbi típusokban csak a szemcsék felülete reagált. Ennek megfelelően igyekeztek minél apróbb anyaggal dolgozni, hogy a fajlagos felület minél nagyobb legyen. Már a kondenzációs műgyanták jórészében is behatolt az ioncsere a szemcsék belsejébe, a szemcsék vízben megduzzadtak és az ionok diffúzió útján vándoroltak a közegből a szemcse belsejében található aktív csoportokhoz, majd a csere lezajlása után, a reakciótermékek ugyancsak a duzzadt gélszerkezeten keresztül diffundáltak az aktív csoportoktól a szemcsén kívülre.

A D'Alelio-féle kopolimer-váz igen alkalmasnak bizonyult diffúziót biztosító gélszerkezet kialakulására [2]. Az aktív csoportok a gyantavázon olyan közelségbe kerültek egymáshoz, hogy hidrátburkaik érintkeztek. A diffúzió szabadon folyhatott, csupán az ioncserélő tömött szerkezete szabott határt a mozgásnak. A térhálósító komponens a kialakult keresztkötésekkel akadályozta a diffúziót. Az ioncserélő egyben ionszita szerepét is játszotta: a térszerkezet pakoltsági fokának mértékében engedte a nagyobb méretű, vagy csak a kisebb méretű ionok szabad vándorlását a gélben.

A porozitás kifejezés eleinte képletes volt, nem jelentett mást, mint a gyantának azt a képes-

ségét, hogy az ionok diffúzióját milyen mértékben engedi meg. Homogén liogélek sűrűbben, vagy ritkábban átszőtt szénhidrogén-molekulaváza jelentette a porozitás vagy tömöttség kritériumát. Sztirol-divinil-benzol modellt tekintve ez úgy értelmezhető, hogy ha a divinil-benzol-arány miatt statisztikusan minden 2—3 sztirol-lánctag után egy keresztkötést adó divinil-benzol tag következett (20% divinil-benzol), akkor a szerkezet tömör volt, a diffúzió akadályozott. Ha viszont két szomszédos divinil-benzol-keresztkötés között 10—15 sztirol-tag helyezkedett el (4% divinil-benzol), akkor a háló laza, a diffúzió könnyű, a duzzadt gyanta „pórusos".

Ezt a felfogást tükrözi *Pepper* és munkatársainak munkája [19] amelyben a pórusos ioncserélők előállítását azzal szabályozza, hogy a sztirol-divinil-benzol monomerelegyben milyen hányadot képvisel a térhálósító komponens. Pepperék „pórusos" gyantái lágyak, a mechanikai ellenállóképességük a használhatóság határán vagy az alatt van. Amint a bevezetőben láttuk, ettől eltérő pórusos terméket sikerült előállítanunk ojtásos módszerrel. A porozitást itt a monomerelegybe adagolt inert anyaggal, nevezetesen egy polimerrel [3], ill. inert oldószerrel [20] biztosítottuk. A porozitás elérendő mértéke ebben az esetben a sztreptomicin-molekula szabad diffúziójának a biztosítása volt. Az egy évvel későbbi külföldi szabadalom és az ezt követő irodalom ugyanezt a típust a „proliferous polymer" elnevezéssel jelöli, amivel azt akarták kifejezni, hogy a beadott polimer molekula egyes pontjain ojtódó növekvő ioncserélő láncok laza szerkezet kialakulásához vezetnek, amely azonban stabilabb, mintha egyszerűen csak kevéssé térhálósították volna a polimert [4]. Érdekes módon, az említett antibiotikum-gyanta (karboxil kationcserélő) esetében a poli-metil-metakriláton polimerizációs kapcsolódás volt megfigyelhető metakrilsav és divinil-benzol monomerek esetében, míg újabb irodalom szerint [21] sztirol-divinil-benzol kopolimerek polisztirol-tartalmú oldatának polimerjéből a bemért polisztirol teljes mennyiségében kioldható utólag, tehát a polimerizációban nem vett részt. És ezzel eljutottunk a pórusos ioncserélők harmadik csoportjához.

Ez az anyagfajta onnét kapja a porozitását, hogy a monomerelegy a polimerizációban részt nem vevő inert adalékot tartalmaz. Ilyen adalék lehet folyékony halmazállapotú, lehet a monomerben oldódó szilárd anyag, de lehet olyan szilárd anyag is, amely finom eloszlású állapotban oldatlanul marad a szemcsékben és esetleg utólag kioldható a kész polimerből. Az ilyen, hígított — monomerfázisból polimerizált — térhálós műgyanta a polimerizáció után részben megtartja azt a feszített állapotát, amely a monomermolekuláknak a hígítóanyag következtében megnövekedett egymástól mért távolságát tükrözi. A polimer a hígítóanyag eltávolítása után lazított szerkezetű, feszültség nélkül duzzasztható arra a mértékre, amelyet polimerizáció közben a benne eloszlatott hígítóanyag kölcsönzött neki. Ez már valóságos porozitás, noha határfelületekkel elkülönített valóságos pórusokat itt sem találunk. Az imént említett polisztirol-tartalmú kopolimer, amelyből a polisztirolt utólag kioldották, ennek a típusnak felel meg.

A hígított monomerfázisból készített pórusos ioncserélő-gyöngyök első leírását egy 1951 évi szabadalmi leírásban találhatjuk [20]. A módszernek kondenzációs és polimerizációs ioncserélőkre való alkalmazása után [22, 23, 5] az elérhető porozitásnak a térhálósító komponens mennyiségétől való — mondhatnók — független alakulása a hazai ioncserélő típusok kialakításának alapját képezte [24]. Az utóbbi években a külföldi kutatók is rátértek a módszer alkalmazására, részben a mi munkánk folytatásaképpen [21, 25], részben arra való hivatkozás nélkül [26, 27, 28].

A negyedik fajta pórusos termék a faneró-pórusokat tartalmazó változat, tehát valóságos belső felületekkel határolt csatornák rendszerével bíró heterogén szerkezet abban különbözik külsőre a fentiekben vázolt termékektől, hogy míg amazok optikailag többé-kevésbé homogének, átlátszók, vagy legalábbis áttetszőek, addig ez utóbbi típus képviselői matt, opak gyöngyökből állnak. Ezek előállítása ugyancsak inert hígítóanyaggal expandált monomerfázis gyöngypolimerizálása útján megy, azonban a térhálósító komponens és a hígítóanyag mennyiségi viszonyai, bizonyos mértékig a hígító kémiai természete is befolyásolja a végtermék megjelenési alakját. Azonos kiindulási anyagokból készíthetünk átlátszó és opak gyöngypolimert, csupán mennyiségi változtatásokkal, de változatlan mennyiségi viszonyok mellett, a hígítóanyag változtatásával is beállíthatjuk az optikai homogenitást, vagy a csatornarendszert [7, 20]. Opak, pórusos kationcserélő, amely valószínűleg ezzel a módszerrel készült, — bár előállítási leírás nem jelent meg az irodalomban, még szabadalmi leírás formájában sem — a Duolite C—25 sztirol-vázas szulfósav kationcserélő. Megjelenési formája és a mérhető tulajdonságok mutatnak az előállítás ilyenfajta módjára. [39]

A pórusos ioncserélők mindkét változata a jövő anyagának tekinthető. A gyors diffúziót biztosító pórusos szerkezet nagy átfolyási sebességeket tesz lehetővé, a regeneráló vegyszermennyiség csökkentését eredményezi és a kimosást gyorsítja, mosóvízszükségletet mérsékli. Így az egész ioncserélő technika javítását szolgálja a gyanták porozitásának fokozása. E mellett a pórusos gyanták keménysége is nagyobb, a szemcseméretet növelni lehet a hatásfok romlása nélkül, egyszóval az a kiterjedt munka, ami ma már az egész ioncserélő területen a pórusos termékek létrehozása érdekében folyik, alapvetővé teszi egy korszerű ioncserélő felépítésében a minél nagyobb porozitás biztosítását. Ez a törekvés odáig megy, hogy megjelent az irodalomban a valóságos műanyaghab-vázon készített ioncserélő [29], nevezetesen poliuretán habanyag ioncserélővel töltött változata.

Külön területet foglalnak el az ioncserélő anyagok sorában a fólia- vagy lemezalakú *ioncserélő membránok*. Ezeken keresztül mint diafragmán, elektrodialízist végezhetünk úgy, hogy a kationcserélő membránon át gyakorlatilag kationok, az anioncserélő membránon át anionok vándorolnak. Ezzel lehetőséget kaptunk irányított

elektrolízis lefolytatására, amely mellékfolyamatoktól úgyszólván mentes. A terület speciális és a MKL hasábjain már részletesen szerepelt, ezért itt nem tárgyaljuk sem a membránok előállítását [30], sem az elektrolízis kiviteli módozatait [31]. Mind az anyagok, mind a folyamatok újnak számítanak [32] a terület 10 éves múltja ellenére, mert csak a legutóbbi években került sor egy-két nagyipari működő berendezés felállítására, a világ különböző pontjain [33].

Hasonló a helyzet a *folyékony* halmazállapotú *ioncserélők* alkalmazásával. A folyékony „gyanták" valójában extrahálószerek, bár oldó hatásukat ioncserélő csoportokban végzett sóképző reakciók segítségével hozzák létre. Ebből a szempontból tehát ioncserélők. A működtetésük a folyadékextrakció módszerei szerint történik, ebben sem különböznek lényegesen a statikus ioncsere folyamataitól. Molekulaméretük a 10^2—10^3 mólsúlytartományban van, így nem tekintjük őket műgyantáknak. Alkalmazásuk igen hasznos olyan esetekben, amelyekben zavaros, szilárd anyagot tartalmazó közegből kell ioncserét végezni, vagy ha nagyon kis koncentrációban fordul elő a kinyerendő anyag valamely közegben. A folyékony ioncserélők családja és az alkalmazási területeik meglehetősen kezdeti állapotban vannak, ezért indokolt ezt a csoportot is a jövő lehetőségei között említeni.

A főbb típusok: kationcserélő folyadékok, többnyire foszforsavészterek, pl. mono-dodecil foszforsav (DDPA), mono-heptadecil foszforsav (HDPA), vagy di-(2-etilhexil)-foszforsav (D2EHPA), és más, hasonló szerkezetű vegyületek. Anioncserélők: tercier aminkeverék C_8 alklén csoportokkal, trialkil metilamin C_{18}—C_{24} tartaommal (pl. Primene JM), N-lauril-N-trialkil metildmin (Amberlite LA-2), vagy tercier amin dido-ecenil n-butilamin felépítéssel (Amberlite XE-1204), stb.

A folyékony ioncserélőket hígított állapotban alkalmazzák, az emulzióképződés megakadályozása, viszkozitás csökkentése, vagy térfogatnövelés céljából, a hígítás viszont természetesen csökkenti a szelektivitást, éppúgy, mint a szilárd ioncserélők esetében a kapacitáscsökkentés tenné. Az ioncserélő folyadékok reakciósebessége nagy, a hígítás ezt is valamelyest csökkenti, azonban még hígítva is lényegesen gyorsaban működnek, mint a szilárd műgyanták.

A berendezések három fő csoportra oszthatók: *a)* keverő-ülepítő rendszerek, (mixer-settler), *b)* kontaktkolonnák, és *c)* centrifugális extraktorok. Nagy lehetőségei vannak ennek a módszernek a hidrometallurgiában, a szennyvíztisztításban, kényes biológiai preparátumok kinyerésében, de számos szervetlen reakció nagyüzemi lefolytatásában is. A főbb előnyök: gyors csere, nagy szelektivitás, nagyobb töménységű oldatokban való használhatóság, egyszerű berendezés folytonos működtetéshez, zavaros közegre érzéketlenség, könnyű tisztíthatóság, mérgeződés veszélye nélkül, csekély vegyszerszükséglet és kis mosóvízmennyiségek. Hátrányok: emulzióképződés veszélye, a választék korlátozott volta, és a tökéletlen oldhatatlanság következtében fellépő veszteségek ioncserélő anyagban és termékben egyaránt [38].

Technológiai fejlődés

Az ioncserélő *módszerek* újabb fejlődési fokozatai között megemlítettük már eddig a kromatográfia egy-két változatát, az elektrodialízist, a folyékony ioncserélők extrakciós módszereit, és a pórusos gyantákkal elérhető nagy sebességű folyamatokat, ezek hatásfoknövekedésével együtt. Említésre méltó továbbá a folytonos ioncsere módszereinek fejlődése.

A gyakorlatban működik néhány *folytonos ioncserélő* berendezés, főleg vízlágyítási művelet lefolytatására. Alapelvük általában a gyanta mozgatása, az áramlás vagy külön szivattyúrendszer automatikusan továbbítja a gyantát kimerülésének mértékében a telítési, azaz munkavégzési zónából a regeneráló térbe, majd a mosó szakaszon át vissza ismét a telítéshez. A berendezések kényesek, bonyolultak, de a legfőbb akadály abban áll, hogy az ioncserélőt erősen igénybe veszik. Az ioncserélők fejlődésével várható a közeli jövőben, hogy a nagy ellenállóképességű, nagyporozitású, tehát gyorsan működő gyantafajtákkal lehetővé válik az üzembiztos folytonos ioncsere gyakorlati elterjedése is.

Igen érdekes fejlődést jelent a *por alakú ioncserélők* alkalmazása [34]. Az elv a gyors, szinte pillanatszerű telítődés, amit a porszemcsék belsejében levő minimális diffúziós út biztosít. Az ioncsere itt kizárólag film-diffúzióval megy végbe [35], ami lehetővé teszi a hatásos regenerálást és gyors működtetést. A működő réteg természetesen legfeljebb néhány cm vastag, ami igen gyakori ciklusváltást, esetleg folytonos működtetést hoz magával. A por alakú ioncserélők előállítása a szemcsés anyagok hulladékának értékesítéséből eredt, bár jóminőségű ioncserélő por előállítására a hulladék őrlése nem alkalmas módszer [36].

A teljesség kedvéért megemlítjük az ioncserélőkkel végzett *katalízises* folyamatokat. Bár itt többnyire szemcsés ioncserélőket alkalmazunk, mégsem részletezzük a kérdést, mert a folyamatok általában nem ioncsere-reakciókat tartalmaznak. E téren is a jövő időszaktól várhatjuk a nagymérvű fellendülést, mert — főleg a pórusos gyantákkal kapcsolatban említett előnyök miatt — a katalízis-folyamatokban a régebbi típusok alkalmazásakor nagy hátrányt jelentett a lassú diffúzió és a rossz hőállóság. E kettő kiküszöbölése pedig elengedhetetlen a legtöbb katalízises folyamathoz [8].

Összefoglalás

Gyakorlati szempontból összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az ioncserélők alkalmazási területei állandóan bővülnek. Az új felhasználók részben az újabb anyagokat igénylik, részben az újabb alkalmazási módszereket találják hozzáférhetőnek. Az ioncserélők termelésének korszerű színvonala szempontjából elsőrendűen fontos, hogy megfelelő pórusos szerkezetű termékeket gyártsunk, legalábbis a négy alaptípusban (erős és

gyenge kationcserélő, erős és gyenge anioncserélő). A speciális gyantafajták gyártása adott ipari vagy kereskedelmi igényhez idomul, legyen az akár komplexképző, akár bipoláris, akár redox, adszorbens, vagy folyékony gyanta. Az ioncserélő membránok és az ezekkel végzett elektrodialízis technikája a közeljövő szükségletei között nagy súllyal szereplő problémakör. Az ioncserélőkkel elérhető ipari előnyök minél szélesebbkörű hasznosíthatósága viszont attól függ, hogy milyen mértékben áll rendelkezésére a felhasználóknak az új típusú ioncserélők választéka és az alkalmazási módszerek tapasztalata.

IRODALOM

[1] *Mikes J.:* M. Kémikusok Lapja *16.* (1) 28—37 (1961) és az abban közölt irodalom 1—6. sz.
[2] *D'Alelio, G.:* USP 2,366.007/8 (1944).
[3] *Halmos I., Lukács A., Mikes J.:* Magyar Szab. 142.661 (1951).
[4] *Bodamer G. W.:* USP 2,597.437—8 (1952).
[5] *Mikes J.:* Magyar Szab. MI-161 (1955). MI-178 (1956), 149.973 (1961).
[6] *Bauman, W. C.:* USP 2,614.099, 2,616.877 (1952).
[7] *McBurney Ch., H.:* DBP 841.796, 848.256/7 (1952).
[8] *Mikes J.:* Ioncserélő műgyanták és alkalmazási technológiájuk. Műszaki Kiadó, Budapest, 1958.
[9] *Nachod F., Schubert J.:* Ion Exchange Technology, New York, 1958.
[10] *Szántó J., Mikes J.:* „Kelátképző ioncserélők előállítása", a Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkongresszusán elhangzott előadás, Szeged, 1963. Kolorisztikai Értesítő, sajtó alatt.
[11] *Trosztjanszkaja E. B., Nyefjadova G. Z.:* Vüszokomol. Szojegy. *5.* (1) 49—55 (1963).
[12] *Schön J.:* Magyar Kémikusok Lapja *6.* 51 (1951).
[13] *Stach H.:* Angew Chemie *63.* 263 (1951).
[14] *Mikes J., Kovács L.:* Magyar Szab. 147, 417 (1959).
[15] *Mikes J., Kovács L.:* IUPAC Symp. ü. Makromoleküle, Wiesbaden 1959. okt., Sekt. IV. No. 6.
[16] *Mikes J., Kovács L.:* J. Polymer Sci. *59.* 209—214 (1962).
[17] *Kovács L.:* BME, műsz. doktori dissz., 1961.
[18] *Mikes J., Feledy Zs.:* „Bipoláris elektrolitcserélők működési anomáliái" a Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkongresszusán elhangzott előadás, Debrecenben, 1961. szept.
[19] *Pepper K. W.:* J. Appl. Chem. *1.* 124 (1951)., ibid. 1952. 3129,
Pepper K. W.: Reichenberg D.; Z. Elektroch. *57.* 183 (1953).
[20] *Vándor J., Mikes J.:* Magyar Szab. VA-348 (1951).
[21] *Seidl J., Malinsky J.:* Zur Porosität von mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrol-Ionenaustauschern, VUSPL Pardubice (CSSR) 1963. évkönyv 153—170 old.
[22] *Mikes J.:* Magyar Szab. 144.814 (1955).
[23] *Mikes J.:* Magyar Szab. 145.775 (1956).
[24] *Mikes J.:* J. Polymer Sci. *30.* 615—623 (1958).
[25] *Millar J. R.* et al. J. Chem. Soc. London, *1963.* 218—225 (I. r.).
[26] *Millar J. R.:* ibid. *1960.* 1311. és Br. Pat. 849.122 (1958).
[27] *Kunin R., Meitzner E. A., Bortnik N.:* J. Am. Chem. Soc. *84.* 306 (1962).
[28] *Seidl J., Malinsky J., Dusek K.:* Plaszt. Masszü *1963.* (12), 7—11.
[29] *Hopkins R. P., Scudder W. Ch.:* DBP 1,121.326 (1960).
[30] *Dobó J., Mikes J., Somogyi Á., Szántó J.:* Magyar Szab. 147.164 (1958).
[31] *F. Sipos J., Czvikovszky T.:* Magyar Kémikusok Lapja *17.* (8) 368—370 (1962).
[32] *Kálmán I., F. Sipos J.:* „Ioncserélő membránok elméleti kérdései" a M. K. E. Ioncserélő Szimpóziumán elhangzott előadás, Balatonszéplak, 1963. máj. 27—29. és
F. Sipos J., Kálmán I., Mikes J.: „Ioncserélő membránok elektromos mérési módszerei", előadás m. f.
[33] *Wilson, J. R.:* Demineralization by Electrodialysis, London, 1961.
[34] *Anonim:* Chem. Eng. News. *1962.* jan. 15, 61—62.
[39] *Abrams, I. M.:* Ind. Eng. Chem. *48.* 1649 (1956).
[35] *Inczédy J.:* Ioncserélők analitikai alk. Műszaki Kiadó, 1962. 75—85. old.
[36] *Mikes J.:* Magyar Szab. MU-316 (1963).
[37] *Bognár J.:* Műszaki Élet *1962.* febr., 12. old.
[38] *Kunin R., Winger A. G.:* Chem. Ing. Techn. *34.* 461 (1962).

Az első Ipari Gyógyszertechnológiai Konferencia

Június 15-től 17-ig Budapesten, a Magyar Tudományos Akadémián rendezte meg egyesületünk és a Gyógyszerész Szakszervezet az első ipari gyógyszertechnológiai konferenciát. Nemcsak Magyarországon, hanem Európában is ez volt az első tanácskozás, amely önállóan foglalkozott az ipari gyógyszertechnológiai problémákkal. Jelentőségét mi sem mutatta jobban, mint az, hogy a konferenciára 200 hazai szakemberen kívül 12 országból, Ausztriából, Bulgáriából, Csehszlovákiából, Dániából, Jugoszláviából, Lengyelországból, Nagy-Britanniából, az NDK-ból, az NSZK-ból, Norvégiából, Romániából és a Szovjetunióból csaknem 100 külföldi szakember jött el. A plenáris ülésen Purman Jenőnek, a Gyógyszeripari Tröszt vezérigazgatójának megnyitója után Pungor Ernő professzor A reakciókinetika szerepe a gyógyszerstabilitási vizsgálatokban, majd Takács Géza docens, Dávid Ágoston és Hortobágyi Győző A gyógyszertechnológia jelenlegi helyzete és fejlesztésének szempontjai címmel tartottak előadást. Ezután két szekcióban 38 magyar és 24 külföldi előadás hangzott el gyógyszertechnológiai, stabilitási és egyéb témákról. A külföldi előadások közül kiemelkedett J. Cooperé, a CIBA Egyesült Államok-beli Summit-i gyárának világhírű gyógyszertechnológusáé, aki a drazsírozás fejlődéséről számolt be. Nagy érdeklődés kísérte az angol Manesty és Apex gyógyszeripari géppgyárak munkatársainak előadását. A magyar előadások közül élénk vitát váltott ki, különösen a külföldi szakemberek körében, Orbán Ernőnek, a Budapesti Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészeti Intézete tanársegédének merőben új elveket ismertető előadása a tabletták öregedése termodinamikai módszerű vizsgálatáról. Végh Antal, az egyetem gyógyszerészeti karának dékánja zárószavában megállapította, hogy a konferencia eredményes munkát végzett és ráirányította a figyelmet arra az új gyógyszertechnológiai szemléletre, amely a gyógyszergyártás régi leíró módszere helyett a rokon tudományágak, a kémia, a fizika, a fizikai kémia, a matematika stb. összehangolt alkalmazásán alapul, s amely új szemléletet a magyar kutatók ezen a konferencián hirdettek meg.

Fejlesztik a Zalai Kőolajipari Vállalatot

Tekintettel a magyar bitumen iránti növekvő külföldi érdeklődésre, a Nehézipari Minisztérium, illetve az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt fejleszti a Zalai Kőolajipari Vállalatot, amely nagyrészt exportra termeli a kitűnő útburkoló anyagot. A második ötéves terv hátralevő részében több olyan beruházásra kerül sor amelyek növelik a bitumentárolási kapacitást és gyorsítják a kiszállítást. Nyaranként az üzem vízhiánnyal küzd, ezért óránként 300 köbméter vizet megforgató Heller—Forgó-féle légkondenzációs berendezést építenek és így gondoskodnak a zavartalan hűtővízellátásról.

VEGYIPARI GÉPEK ÉS MŰVELETEK

Szerkeszti: LIENERTH ALADÁR

Eljárás áramoltatásos szemcseanalízisre

RÖHRICHT ANTAL*

Az iparban gyakran merül fel valamilyen diszperz rendszer [1] szelektálásának szükségessége. A szelektálás különböző fajta készülékekben, illetve gépekben történik, de legyen az centrifuga, ciklon, vagy akár elektrosztatikus leválasztó, csak akkor működik hatásosan, ha a betáplálandó anyag tulajdonságainak ismeretében annak szerkezete megfelelő.

Szelektálásra kerülő diszperzrendszer egyik fontos tulajdonsága a diszperzfázis szemcseméretének és szemcse-eloszlásának ismerete. Tehát ismerni kell a cél megkívánta méretintervallumokba tartozó szemcsék nagyságát, valamint súly, vagy térfogatszázalékos összetételét. Az említett feladatot különböző vizsgálati módszerekkel oldhatjuk meg. Egyik ilyen vizsgálati módszer az áramoltatásos szemcseanalízis. Ezen munka az áramoltatásos módszer egyik fajtáját kívánja bemutatni. Laboratóriumi gyakorlatban kevésbé ismert, noha — mint a tanszékünkön végzett különböző kísérletek igazolták —, megfelelő pontosságot ad és egyszerű felépítésű. A kísérletek azt mutatták, hogy ezzel az eljárással 1—500 μ-os szemcserendszereket lehet frakcionálni. Különösen sok minta esetén célszerű az eljárás.

Az áramoltató frakcionáló ülepítésnél [2] a vizsgálandó anyagot szuszpenzió formájába, alul kúpos ülepítő edénybe helyezzük és azon keresztül, alulról felfelé adott állandó sebességgel vizet áramoltatunk. Az áramló víz magával ragadja mindazon szemcséket, amelyeknek közegellenállása nagyobb az adott áramlás mellett, mint a lefelé ható ún. relatív súlyerő. Ezek a szemcsék a készülékből kikerülnek. Azok a részecskék pedig, amelyeknek mérete akkora közegellenállást képvisel, mint a relatív súlyuk, lebegnek, illetőleg még éppen a készülékben maradnak. Ez adja a határszemcse méretet [3], aminek nagysága Stokes törvénye alapján számolható jó megközelítéssel.

$$G = S \tag{1}$$

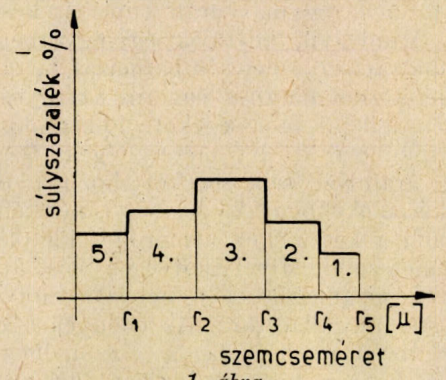
$$\frac{d^3\pi}{6} \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) = 3\pi\mu dv, \tag{2}$$

ebből:

$$d = \left(\frac{18\mu v}{\gamma_1 - \gamma_2}\right)^{1/2} \text{ [m]} \tag{3}$$

ahol: G a relatív súlyerő [kg], S a közegellenállás [kg], d a határszemcse mérete [m], γ_1 a szemcse fajsúlya [kgm^{-3}] γ_2 az áramló közeg fajsúlya [kg m^{-3}], μ az áramló közeg vizkozitása [kg sec m^{-2}].

Azok a szemcsék, amelyeknél a relatív súlyerő nagyobb, mint a közegellenállás, leülepednek a készülék aljára, vagy ott örvénylenek. Ha több ülepítőedényt kapcsolunk egymás után nagyobb-nagyobb átmérővel, az egyes edényekben más és más diszperzitásfokú frakciókat kapunk. Ha az egyes frakcióknak meghatározzuk a súlyszázalékát, megmérjük a frakciót jellemző szemcse „átmérőjét" és az értékeket diagramban rögzítjük, akkor az ún. gyakorisági görbét [4] kapjuk, melynek legnagyobb a gyakorlati jelentősége az összes szedimentációs görbék között *(1. ábra)*.



1. ábra

A készülékek üvegből vannak. Alakjukra jellemző, hogy alul kúpos kialakításúak, kb. k0°-os kúpszöggel. A középső rész hengeres, hossza kb. az átmérő 5—8-szorosa. Alul csappal ellátottak és a csap furata 2,5—4 mm. Az edények alul-felül 6—8 mm belső átmérőjű csonkokkal rendelkeznek. Az edényeket függőleges szerelőállványra célszerű felerősíteni *(2. ábra)* és kb. 100 mm hosszú gumicsövekkel összekötni. A legfelső készülék felül csiszolatos szájú, melybe gumidugó segítségével egy légtelenítő csap és egy túlfolyócső kerül. A túlfolyócső lehetőleg mindenütt üvegből készül, hogy az esetleges szemcselerakódásokat és légbuborékokat észre lehessen venni. A többi vezeték lehet gumicsőből is.

A berendezés fontos része még egy kb. 800 cm^3-es szívópalack a *2. ábra* szerinti kapcsolással. A palack felső nyílásába üvegből készült légzőcsonk, betáplálócsonk és elvezetőcson kkerül. A palack szívócsonkjára a többinél vastagabb, túlfolyásra szolgáló gumicső van felhúzva.

A palack rendeltetése a következő:

1. Biztosítja az ülepítés számára az állandó sebességet azáltal, hogy a palackban a túlfolyással

* Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszéke.

rögzített folyadékszint alakul ki. (Az ülepítő berendezés ti. nem kapcsolható közvetlenül a vízvezeték-hálózatra, mert abban a nyomás állandóan ingadozik.)

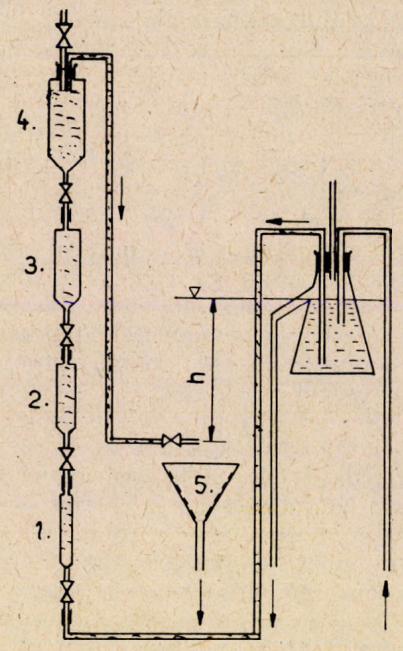
2. A vízvezetékben levő légbuborékok nem kerülnek a berendezésbe, mert azok a palackban kiválnak, hiszen az elvezető cső mélyebbre nyúlik be, mint a betáplálócső.

3. Valamilyen oknál fogva, ha a berendezésben dugulás áll be (pl. valamelyik üvegedény csapja elfordul), a nyomás nem tud a vízvezetéki nyomásra emelkedni, mely esetleg valamelyik edény szétvetését is eredményezhetné.

4. Segítségével az ülepítő-berendezésben tetszés szerinti sebesség állítható be, azáltal, hogy a palackot a kifolyási szinthez viszonyítva a megfelelő magasságba emeljük, illetve rögzítjük.

A berendezés kapcsolási vázlata a *2. ábrán* látható. Az ábrán négy frakcionáló edény szerepel, az ötödik frakciót a 4. készülék túlfolyása jelenti, amelyet szűrőpapíron felfogunk. Az edények számát különben tetszés szerint lehet változtatni aszerint, hogy a mérés milyen pontosságot igényel, mert mint az *1. ábrából* látható, a megoszlási görbében a lépcsős ugrások annál kisebbek, illetve annál inkább közelíti meg a folyamatos görbét, minél több az egymás után kapcsolt készülékek száma. Mindegyik készülék egy-egy méretintervallumba tartozó szemcsék halmazát tartalmazza.

Ülepítésnél hasznos ismerni az egyes készülékekben fellépő sebességeket. Pontosabban azt, hogy különböző átfolyó mennyiségek (Q cm³/sec) milyen áramlási sebességeket hoznak létre az egyes készülékekben. A sebesség ismeretéhez tudnunk kell a készülékek átmérőjét, illetőleg belső keresztmetszetét. Mivel az üvegek belső átmérőjét mérőcével megmérni elég nehéz, célravezetőbb köbözéssel megállapítani. Az edényeket hengeres részéig vízzel megtöltjük, a vízvonalhoz jelzést teszünk, ismert térfogatú vizet öntünk hozzá, megmérjük a vízszintemelkedést és az adatokból



2. ábra

a keresztmetszetet, illetve az átmérőt kiszámítjuk mindegyik edénynél. A kapott adatok ismeretében megszerkesztjük a berendezés $v = f(Q)$ diagramját az alábbi képletből:

$$v = \frac{Q}{F} \quad [\text{cm/sec}] \qquad (4)$$

ahol: v [cm/sec] az áramlási sebesség, Q [cm³/sec] az átfolyt vízmennyiség, F [cm²] a készülék keresztmetszet.

Mivel a fenti függvény (4) lineáris, elég ha az egyes készülékeknél egy értékpárt viszünk fel a diagramba — adott Q érték mellett — és a kapott pontokat az origóval összekötjük.

A *3. ábrából* leolvasható, hogy egy adott Q érték mellett — amit a túlfolyópalack egy adott magasságban való rögzítésével állítunk be — az egyes frakcionáló edényekben mekkora (egymáshoz tartozó) sebességek lépnek fel.

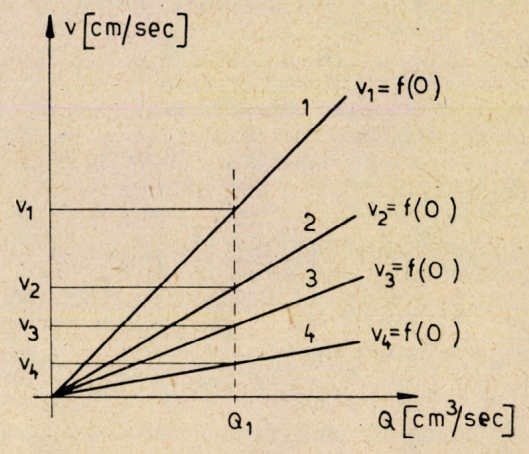
Mérés előtt a rendszert feltöltjük vízzel és gondosan légtelenítjük, a leszálló ágat is beleértve. Miután a légtelenítés megtörtént, a rendszeren keresztül megindítjuk az áramlást — kezdeti megszívással — a 2. ábrán feltüntetett irányba.

A szemcsevizsgálat megkezdése előtt, igen jó szolgálatot tesz, ha meghatározzuk a berendezés $Q = f(h)$ kalibrációs görbéjét. Ilyenkor a túlfolyópalackot egy kb. 2 m hosszú mérce mellett kb. *20* cm-enként rögzítjük. A kiindulási nulla állás természetszerűleg a kifolyócső szintje. Az egyes rögzítési helyeken mérjük, hogy V [cm³] víz hány τ [sec] alatt folyik ki.

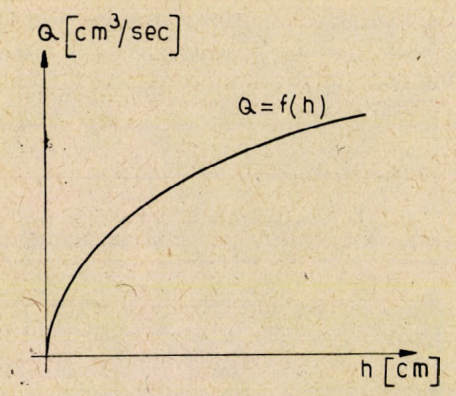
$$Q = \frac{V}{\tau} \quad [\text{cm}^3/\text{sec}] \qquad (5)$$

A különböző magasságokhoz tartozó Q [cm³/sec] értékeket az (5) összefüggésből számíthatjuk, majd az összetartozó értékpárokat grafikonba visszük fel. A görbe lefutását a *4. ábra* mutatja.

Az ábrából kiolvasható bármely magassághoz tartozó sec-enkénti átfolyó vízmennyiség (Q). Szükséges itt megemlíteni, hogy a kapott görbe csak addig érvényes, ameddig a berendezés hidraulikai ellenállása nem változik meg. Ha a készülék felépítésében valamilyen változás történt, a görbét újra ki kell mérni. Ügyelni kell arra, hogy a csapok mérésnél mindig teljes nyitásban legyenek.



3. ábra



4. ábra

Következő lépésként az 1. készülék űrtartalmának kb. 75%-át kitevő víz mennyiségből és a vizsgálandó anyag fajsúlyától függően 15—20 g (száraz) anyagból szuszpenziót készítünk. Amennyiben az anyag fajsúlya kb. 3-nál kisebb, kevesebbet, ha pedig az nagyobb, többet keverünk be. Ezután a két alsó készülék csapját elzárjuk. Az 1. készülék felső csonkját a rajta levő összekötő gumicsőtől szabaddá tesszük és a szuszpenziót az edénybe öntjük, majd azt vízzel túlfolyásig feltöltjük. A lehúzott gumicsövet visszahelyezzük, vigyázva arra, hogy a rendszerbe levegő ne kerüljön, mert a levegő valamelyik áramlási helyen megakadhat, ezzel a hidraulikai ellenállás megváltozik és így a kimért $Q = f(h)$ görbe érvénytelenné válik. A csapok megnyitásával az áramlást megindítjuk. A megfelelő vízsebesség beindítása a „túlfolyó palack" segítségével kétféle módon történhet:

1. Próbamérésekkel addig emeljük, vagy süllyesztjük a túlfolyó edényt, míg a szemcsék méret szerinti eloszlása a készülékekben a legegyenletesebb nem lesz. Ez azonban hosszadalmas és körülményes.

2. Grafikonból [$d = f(Q)$, *5. ábra*] olvassuk ki a legmegfelelőbb eloszlást biztosító mennyiséget, majd egy másik grafikonból [$Q = f(h)$, *4. ábra*] kiválasztjuk az ehhez tartozó magasságot és ott rögzítjük a túlfolyó edényt. E megoldás azonban megközelítő jelleggel bír, mert a grafikon, mint látni fogjuk, a Stokes-törvény érvényességére épül fel. A (3) összefüggést átalakítjuk a (6) alakra.

$$d = C \cdot v^{1/2} \tag{6}$$

ahol:

$$C = \left(18 \frac{\mu}{\gamma_1 - \gamma_2}\right)^{1/2} \tag{7}$$

a (4) képletből v-t helyettesítjük

$$d = C\left(\frac{Q}{F}\right)^{1/2} \tag{8}$$

A (8) összefüggésbe külön-külön mindegyik készülék keresztmetszetét behelyettesítjük és az így kapott függvényeket, egy diagramba visszük fel. Célszerű, ha a (8) összefüggést átalakítjuk (8/a)-ra és logaritmikus koordináta rendszerben ábrázoljuk, így egymással párhuzamos

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{2},$$

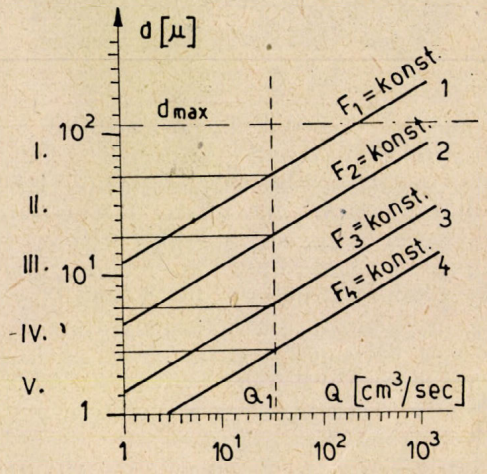
azaz $\alpha = 26{,}5°$-os hajlásszögű egyeneseket kapunk (9).

$$d = \frac{C}{F^{1/2}} \cdot Q^{1/2} = C_1 \cdot Q^{1/2} \tag{8a}$$

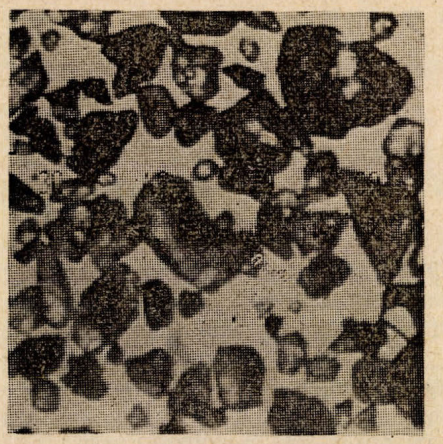
$$\lg d = \frac{1}{2} \lg Q + \lg C_1 \tag{9}$$

Az *5. ábra* tartalmazza az egyes készülékek $d = f(Q)$ görbéjét, illetve egyenesét (1 ; 2 ; 3 ; 4). Látható a Q_1 átfolyó vízmennyiség mellett az egyes frakciók mérettartománya (I ; II ; III ; IV ; V). A Q vonal jobbra, vagy balra tolódásával, mint megfigyelhető, a mérettartományok határai változnak. Azt a Q vonalat kell választani, illetve olyan átfolyást kell beállítani, ahol a frakciók méreteloszlása a legegyenletesebb. Könnyen belátható, hogy a Q vonal helyét végeredményben min. és max. szemcsenagyság dönti el, amit már előzőleg megállapítunk.

Áramoltatásnál megindul a szemcsék vándorlása és mindegyik szemcse abban a készülékben állapodik meg, amelyikben az áramlási sebesség egyenlő, vagy kisebb az ülepedési sebességénél. Az áramoltatás addig tart, míg minden szemcse el nem foglalta a méretének megfelelő sebességgel rendelkező készüléket, vagyis amikor a készülékek között megszűnik a szemcsevándorlás. Ez gyakorlatilag akkor teljesül, ha a 4. készülékben is — ahol legtovább tart az ülepedés — megszűnik a zavarosság az edény felső részében. Ilyenkor szemcse nem hagyja már el a készüléket. Ebben a stádiumban a szemcsék a méretüknek megfelelő készülék aljába leülepednek vagy ott az edény alján örvénylenek. Ennek megtörténtével a csapokat egyszerre elzárjuk. Az egyes frakciókat az edényekből lemért szűrőpapírra engedjük, kiszárítjuk, megmérjük súlyukat. Az össz súlyra vonatkoztatva az egyes frakciók százalékos súlyát kiszámítjuk. Összsúlynak a frakciók súlyának összegét vesszük, beleértve a szűrőtölcséren felfogott túlfolyást is, ha van ilyen. Mikroszkóppal megmérjük az egyes frakciókban a gyakori nagyobb és kisebb szemcsék méretét. A kapott adatok alapján megszerkeszthető a vizsgált diszperz rendszer gyakorisági görbéje *(1. ábra)* és ezzel a mérés befejeződik.



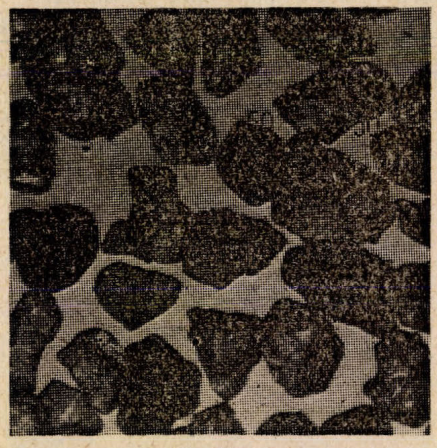
5. ábra



6. ábra



7. ábra



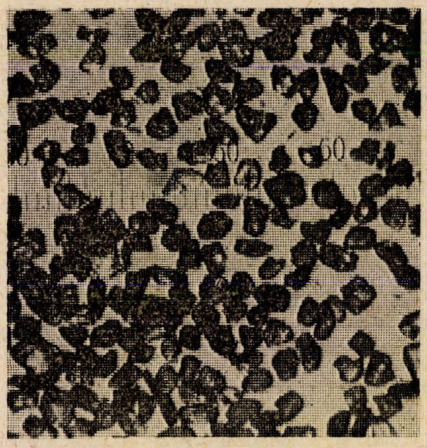
8. ábra



9. ábra



10. ábra



11. ábra

Gyakran előfordul, hogy kis fajsúlyú (a víz fajsúly-értékéhez hasonló) anyagnak szükséges a szemcsevizsgálata. Ebben az esetben a vízzel való áramoltatás pontatlanná teszi a szétválasztódást. A nehézségen úgy segíthetünk, hogy a fajsúly különbséget megnöveljük oly módon, hogy víz helyett kisebb fajsúlyú és kis viszkozitású folyadékot (pl. benzin, alkohol stb.) áramoltatunk. Ilyenkor a berendezést zárt rendszerré kell átaalakítani, hogy párolgás ne legyen és a folyadékot cirkuláltatni lehessen. A túlfolyást és az *(2. ábra) 5.* készülékből távozó folyadékot egy közös edénybe felfogjuk és innen egy kis szivattyúval újra a rendszerbe tápláljuk.

Tanszékünkön lefolytatott kísérletek egyikének frakcióit mutatják a mikroszkópi felvételek a *6—11. ábrákon.*

A felvételek homokszemcsék frakcióit mutatják, max. 25 μ és min. 50 μ méret között. Egy osztás 20 μ-t jelent. Az 1. felvétel a kiindulási polidiszperz rendszert mutatja, a többi felvétel pedig az egyes készülékekben kapott homodiszperz frakciókat, növekvő nagyság szerint.

IRODALOM

[1] *Buzágh A.:* Kolloidika. Budapest (1951).
[2] *Buzágh A.:* Kolloidika praktikum. Budapest (1954).
[3] *Beke B.:* Aprítás és fajtázás. Budapest (1954).
[4] *Berl, E.:* Chemische-Ingenieur-Technik. Berlin(1935).

MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

Eljárás aromások oxidálására

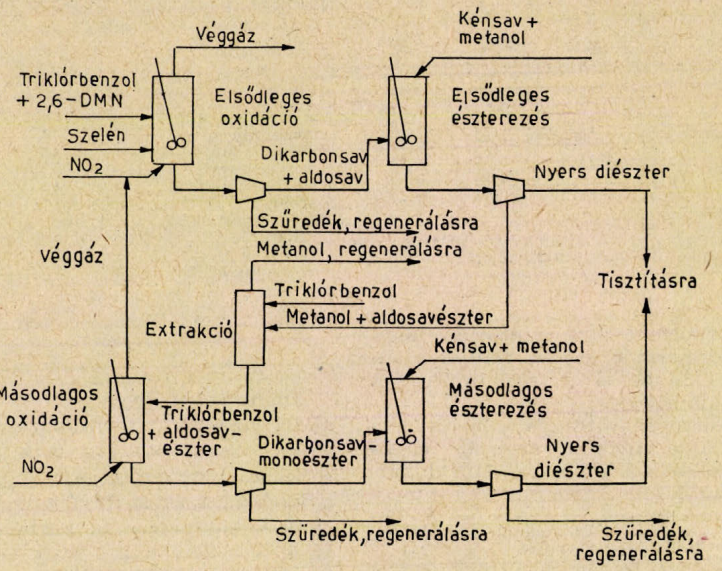
Az amerikai Carbogen Corp. és Sun Oil cégek által kidolgozott eljárás fontos tagja a 2,6-dimetil-naftalin dimetilészter előállítását szolgáló szintézis-sorozatnak. Az aromások oxidálására vonatkozó új eljárás részleteit a két cég a közelmúltban ismertette.

A Sun cég DM-2,6-N márkanevű 2,6-dimetilnaftalin dimetilésztere poliészterek monomerjeként használható iparilag. A dimetil-naftalin (DMN) alapvető forrása a kőolajfinomítás katalitikus gázolajterméke. A katalitikus gázolaj desztillálásával szűk párlathatárok között olyan termék nyerhető, melyből C_{12}-naftalinokban, főleg dimetilnaftalinokban gazdag koncentrátum állítható elő extrakcióval. Egy nagy finomító teljes katalitikus gázolaj termelése évente mindössze néhány tízezer tonna 2,6-izomért tartalmaz. Éppen ezért a szükséges mennyiségek biztosítása érdekében a különböző DMN-okat 2,6-termékké kell izomerizálni. A 2,6-DMN-t az izomerizálás után kristályosítják s az anyalúgban levő egyéb DMN izomereket visszakeringtetik az izomerizálási folyamatba. E ponton kapcsolható be a Carbogen-Sun oxidációs eljárás, amelynek segítségével a 2,6-DMN dimetilészterét nyerik, amelyet tisztítással tesznek polimerizációs célokra alkalmassá. Oxidálószerként nitrogéndioxidot használnak, egyes esetekben in situ előállított szén-dioxiddal együttesen.

A másodlagos oxidáló reaktor — ebbe adagolják be a 2,6-DMN-t — atmoszférikus nyomáson és az oldószer forrpontjához közelálló hőmérsékleten dolgozik. A reakció 50—50%-ban eredményez dikarbonsavat, illetve aldo-monokarbonsavat, amely elegyet az észterező reaktorba vezetnek, amelyben diészter és aldosavészter keletkezik. A másodlagos oxidáció, amely atmoszférikus nyomáson oxidálószer felesleggel történik, az aldosav észtert dikarbonsavmonoészterré alakítja át, melyet a másodlagos észterezőben diészterré alakítanak. Az oxidáció véggáza főleg nitrogénoxidot tartalmaz, továbbá dinitrogénoxidot, nitrogént és szén-dioxidot. A nitrogéndioxid regenerálása a gázelegy levegővel vagy oxigénnel történő kombinált katalitikus és nem katalitikus oxidációjával történik. Az oxidáció elvégzése után a nitrogénoxidot cseppfolyósítással nyerik ki. A Carbogen cég eljárása, melyet a Sun cég licencia alapján átvett és kísérleti üzemben továbbfejlesztett, az 599.413. sz. belga szabadalomban van ismertetve. Az eljárást az 1. ábra szemlélteti.

[Chemical and Engineering News *41*, No 12, 51 (1963)]

H. Hy.



1. ábra

A mezőgazdaság fokozott kemizálása

A washingtoni Mezőgazdasági Kutató Intézet éves tudományos ülésén számos érdekes előadás hangzott el a mezőgazdaság fokozott kemizálásáról.

A legújabb kutatások szerint az életfolyamatok egyre jobb megismerése és takarmányadalékokkal való befolyásolása nemsokára lehetővé fogja tenni azt, hogy a tojástermelés a tyúkok megfelelő kezelése és táplálása esetén előre szabályozott gyakorisággal, nagyságban és tápértékkel, tehát jóformán „automatizálva" folyjék.

A sertések és a szarvasmarhák takarmányozása az évszakoktól függetleníthető és pontosan szabályozható — a kereslet függvényében —, hogy húsuk sovány vagy zsíros legyen.

A legújabb rovarirtók teljesen új hatásmechanizmussal képesek a rovarok növekedési folyamatát a lárva állapotban megszakítani. Másféle újtípusú rovarirtószerek a rovarok táplálkozását gátolják, akkor is, ha a táplálék bőségesen rendelkezésre állna. Ez utóbbi rovarirtószereket ezideig sikeresen próbálták ki szövetek molyellenes kikészítésére, növekedési fázisban levő növényeken történő alkalmazási lehetőségük azonban egyelőre korlátozott.

Megállapítást nyert, hogy az élelmiszerek termelésében és konzerválásában a vegyszeres kezelés nem mentes ugyan bizonyos veszélyektől, de e veszélyekhez képest előnyük mérhetetlen a rosszultápláltság, betegség és éhség leküzdése terén.

[Chemical Age *91*, 152 (1964)].

H. Gy.

A műtrágyák hatékonyabb felhasználása

Angol kutatók számításai szerint, figyelembe véve az emberiség évi 60 millió fővel (2%) történő szaporodását, a jelenlegi átlagos táplálkozási színvonal fenntartása érdekében évente 180 millió font értékben kellene műtrágyagyárakat építeni. A föld jelenlegi népessége táplálkozásának elfogadható szintre való emelése 5700 millió font értékben igényelné műtrágyagyárak beruházását, melyeknek a fele nitrogénműtrágyát gyártana.

A nitrogénműtrágyák óriási mértékű felhasználása különösen időszerűvé teszi a felhasználás hatékonyságának növelését. A világ mezőgazdasága jelenleg évente mintegy 1 milliárd font értékű nitrogénműtrágyát használ fel. A világ műtrágya felhasználása 1906 és 1962 között a következők szerint alakult (1000 tonnában):

Év	N	P_2O_5	K_2O	Összesen
1906	366	1 047	515	1 928
1911	623	1 513	914	3 050
1916	770	1 549	809	3 128
1921	779	1 941	1141	3 861
1926	1 183	2 951	1843	5 977
1931	1 499	2 986	1959	6 444
1936	1 969	3 104	2432	7 505
1939	2 670	3 637	2904	9 211
1946	2 025	3 375	2100	7 500
1951	4 191	6 208	4514	14 913
1956	6 630	7 840	6850	21 300
1960	9 220	9 530	8380	27 130
1962	10 790	10 020	8530	29 340

A táblázatból jól látható, hogy míg 56 év alatt a világ összes műtrágya fogyasztása tizenötszörösére, addig a nitrogénműtrágya fogyasztás harmincszorosára emelkedett.

A nitrogénműtrágya fogyasztás gazdaságosságát a termény és a

műtrágya árának aránya szabja meg. Nagy-Britanniában az árak és arányuk búzatermesztés esetén a következők szerint alakultak :

Év	N ára penny/1b	Búza ára peny/1b	Arány búza/N
1876	11,3	1,07	0,09
1913	6,5	0,75	0,115
1920	11,3	1,82	0,16
1932	3,7	1,07	0,29
1957+	11,3	3,11	0,28
1957++	6,5	3,11	0,48
1963/64+	10,2	2,83	0,28
1963/64++ ...	6,5	2,83	0,43

Megjegyzés : + = ártámogatás nélküli műtrágya ára.
++ = ártámogatásos műtrágya ára.

A táblázat azt mutatja, hogy búzatermesztés esetén napjainkban igen előnyös a nitrogénműtrágya használata.

A nitrogénműtrágya jelenlegi ártámogatás nélküli ára az egyes országokban a következő (US dollár-cent/kg N) :

Ország	Ammónium-szulfát	Ammónium-nitrát
NSZK	27,5	26,8
Franciaország ..	—	22,6
Japán	27,0	—
USA	16,8	21,9
Nagy-Britannia .	26,6	30,9

A nitrogénműtrágyák fogyasztói árai (dollár/100 kg nitrogén) az egyes országokban jelenleg a következők :

Ország	Ammónium-szulfát	Ammónium-nitrát	Karbamid	Kalcium-nitrát
Ausztrália	33,5	—	—	—
Újzéland	33,9	—	27,9	—
Pakisztán	14,0	—	11,1	—
Japán	27,8	23,9	24,2	—
India	38,2	—	34,0	—
USA	30,3	26,9	—	—
Nagy-Britannia ...	14,1	18,8	—	—
Hollandia	26,2	24,9	—	32,3
NSZK	26,5	26,0	—	31,2
Franciaország	30,9	30,0	—	39,6

Mint látható jelenleg a fogyasztói árak Nagy-Britanniában és Pakisztánban a legalacsonyabbak.

A világ összes nitrogénműtrágya fogyasztásában az egyes műtrágyafélségek aránya a következő volt :

Megnevezés	1956/57	1961/62
Ammónium-szulfát	31 %	24 %
Ammónium-nitrát	27 %	28 %
Nátrium-nitrát	4 %	3 %
Kalcium-nitrát	5 %	4 %
Kalcium-ciánamid	4 %	2 %
Karbamid	4 %	9 %
Egyéb féleségek :		
szilárd+	9 %	12 %
folyékony.....	15 %	17 %
Szerves anyagok	1 %	1 %

Megjegyzés : + = ammónium-foszfátot is beleértve.

Angol vélemények szerint a 25% alatti nitrogént tartalmazó műtrágyák fokozatosan elvesztik jelentőségüket. Igen erőteljesen növekszik a karbamid és a folyékony műtrágyák felhasználása. A karbamid pillanatnyi hátránya, hogy gyorsan bomlik és a felszabaduló ammónia eltávozása nemcsak a hatékonyságot rontja, hanem a növényt is károsíthatja. Emiatt bizonyos felhasználási területeken csak az ammónium-szulfát vagy -nitrát hatékonyságának egynegyedét—egyötödét mutatja. A karbamid hatékonysága olyan adalékanyag felfedezése esetén volna jelentősen növelhető, amely lelassítja az ammónium-karbonáttá történő enzimatikus átalakulást. Ilyen anyag vagy módszer ezideig nem ismeretes.

A növekvő nitrogénműtrágyafelhasználás mellett egyre nagyobb kutatási erőfeszítéseket kell fordítani a felhasználás hatékonyságának fokozására.

[Chemical Age *91*, 155 (1964)]

H. Gy.

Az amerikai vegyészek szakma szerinti megoszlása

Hivatalos becslések szerint 1962-ben az USA-ban 120 000 vegyész és 45 000 vegyészmérnök (pontosabban : műveleti mérnök) működött.

A 120 000 vegyész a szakma különböző területei között a következők szerint oszlott meg :

Szerves kémikusok	44,6%
Analitikusok	16,0%
Fiziko-kémikusok	13,2%
Biokémikusok	10,1%
Szervetlen kémikusok	7,1%
Mezőgazdasági- és élelmiszerkémikusok	6,5%
Egyéb szakmák	2,6%

A szerves vegyészek népes gárdájából legtöbben (9000 fő) a műanyag- és műszáliparban működtek. A második helyen a gyógyszeripar állt (beszámítva a külön csoportként vett szteroidipart) 4600 fővel. Ezt követte a kőolajipar (4000 fő),az elasztomereket előállító ipar (3900 fő) és a védőbevonatokat előállító ipar (3200 fő). A szerves vegyészek csoportja összesen 53 400 főt számlált.

A 19 500 főnyi analitikus 16,8%-a abszorpciós spektroszkópiával, 14,8%-a a volumetriás analízissel, 14,3%-a gravimetriás analízissel és 11,2%-a kromatográfiával foglalkozik.

A 16 100 főnyi fiziko-kémikus 14,7%-a polimérkémiával, 10,0%-a kémiai kinetikával, 8,7%-a elektrokémiával és 7,3%-a pigmensekkel és ipari ásványokkal foglalkozik.

A 12 200 fő biokémikus 13,7%-a klinikai kémiával, 12%-a enzimkémiával és 11,2%-a peptidkémiával foglalkozik.

Az amerikai vegyészek között 8600 szervetlen kémikus és 7700 mezőgazdasági- és élelmiszerkémikus van.

[Chemical and Engineering News *42*, No 3,56 (1964)] *H. Gy.*

AUTOMATIZÁLÁS A VEGYIPARBAN

Szerkeszti: NAGY IVÁN

Beavatkozó szervek

HALÁSZ AURÉL*

Az előző közleményekből láttuk, hogy a szabályozott folyamat és a szabályozó két ponton kapcsolódik, mégpedig az érzékelő, vagy a folyamat jellemzőiről információt szerző és a beavatkozó, vagy az információt hasznosító szerveknél. Az érzékelő szervek jelét a szabályozó összehasonlítja az alapjellel, a különbséget erősíti és a beavatkozó szervhez továbbítja. A beavatkozó szerv feladata a folyamat valamely jellemzőjének olyan irányú megváltoztatása, hogy az ellenőrzött jellemző előírt értékű (pl. állandó) legyen.

A vegyipari technológiai folyamatok jellemzői többnyire az áramló közeg mennyiségének változtatásával szabályozhatók és így a beavatkozó szervek a szabályozó kör többi eleméhez illeszkedő pneumatikus, hidraulikus, vagy villamos működtetésű szelepek, csappantyúk, tolattyúk, zsaluk stb.

A vegyiparban alkalmazott beavatkozó szervek közül leggyakoribbak a szelepek. Ezért közleményünkben elsősorban a szabályozó szelepek jellemzőit, a technológiai folyamatban betöltött szerepüket és „méretezésüket", kiválasztásuk problémáját tárgyaljuk.

Szabályozó szelepek jellemzői

A szabályozó szelepek jellemzőit a jelleggörbék határozzák meg. A szakirodalomban sokszor helytelenül megfogalmazott jelleggörbéket e közleményben az egyértelműség miatt alábbi módon csoportosítjuk :

1. Nyitási, vagy szerkezeti jelleggörbe ; a szelep záróeleme emelkedésének függvényében ábrázolt szabad átömlési keresztmetszetváltozás. A nyitási jelleggörbe a szelep záróelemének alakjától függ. Pl. a tányér alakú záróelem lineáris nyitási jelleggörbét eredményez. Ez a záróelem szabályozási célra azonban csak korlátozottan használható (kétállású működéssel), mert a szelepemelkedés függvényében az átömlési keresztmetszet hirtelen növekszik és az ülékátmérő 25%-ának megfelelő emelkedéskor eléri a maximális nyitási értéket.

Szabályozási célra a tányér alakú záróelem helyett a kúp, vagy más forgástest alakú és szoknyás kiképzésű záró-, illetve fojtóelemek használatosak (1. ábra). Ezeknek a záróelemeknek lökete elvileg nem korlátozott és megfelelő profilalakítással tetszőleges nyitási jelleggörbét nyerhetünk.

2. Alap-, vagy jellemző átfolyási jelleggörbe a szelepen átfolyó közegmennyiségnek a változása a szelep záróeleme emelkedésének függvényében, ha a szelepen a nyomásesés állandó.

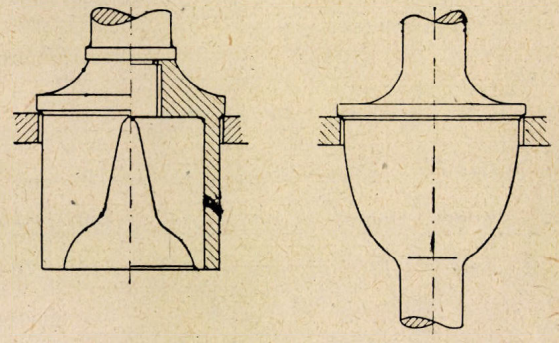
A szelepen való átfolyást is a nyitási keresztmetszet határozza meg, azonban a hidraulikus veszteségek ezt befolyásolják. Ezért a szelep alapátfolyási jelleggörbéje sokkal inkább jellemzője a szelep várható működésének, mint a nyitási jelleggörbe, mert az a tényleges áramlási viszonyokat tükrözi.

Szabályozási célra leginkább megfelel a *lineáris* és az ún. *egyenlőszázalékos*, vagy *logaritmikus* alapátfolyási jelleggörbéjű szelep.

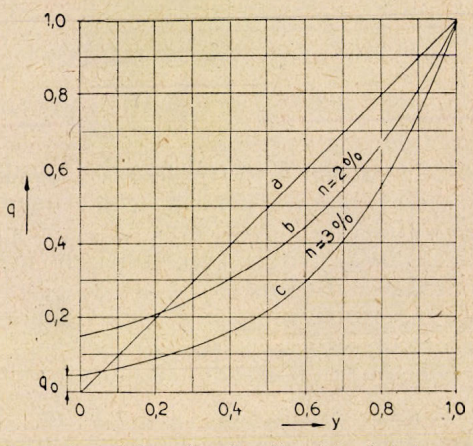
A lineáris alapátfolyási jelleggörbéjű szelepet az átfolyás lineáris változása, az egyenlőszázalékos jelleggörbéjű szelepen az átfolyásváltozást a

$$q = q_0 e^{ny}$$

exponenciális egyenlet jellemzi. Az egyenletben q a változó átfolyás, q_0 az átfolyás a szelep zárt állapotában, n a százalékos változást meghatározó állandó (a jelleggörbe „hajlása" féllogaritmikus koordinátarendszerben), y a szelepemelkedés (2. ábra).



1. ábra. A szabályozó szelepek záróelemei



2. ábra. A szabályozó szelep lineáris (a) és egyenlő százalékos (b, c) jelleggörbéje

* Veszprémi Vegyipari Egyetem.

A gyártó vállalatok a szelep záróelemének profilját és a szelepházat úgy alakítják ki, hogy a méréssel ellenőrzött alapátfolyási jelleggörbék előírt lineáris, vagy egyenlőszázalékos jellegűek legyenek, a sorozatgyártásban megengedhető eltérés legfeljebb $\pm 5\%$ lehet.

3. *Az üzemi átfolyási jelleggörbe* a technológiai folyamatba beépített szelepen átfolyó közeg mennyiségének változása az üzemi tényezők tetszőleges változása mellett. Az üzemi átfolyási jelleggörbe a szelep üzemi működésének jellemzője, változását a berendezésen közvetlenül méréssel, tervezéskor pedig, a szabályozandó rendszer ismeretében, az alapátfolyási jelleggörbéből kiindulva határozhatjuk meg.

A szabályozó szelep k_v jellemzője

A k_v jellemző érték a szabályozó szelepen $\Delta p = 1$ at nyomásesés mellett átfolyó, 1 kp/dm³ fajsúlyú, m³/h egységben kifejezett vízmennyiség. A nyomásesés az átfolyáskor állandó, ezért a k_v értékének változása a különböző szelepállásoknál egyben a szelep alapátfolyási jelleggörbéje is.

A legnagyobb nyitáskor átfolyó mennnyiség (k_{v1}) a szelep áteresztőképességére, kapacitására jellemző érték.

A k_v legnagyobb értékét (k_{v1}) és változását a szelepemelkedés függvényében a szelepgyártó vállalatok katalógusaikban közlik.

Az 1. táblázat a Mechanikai Mérőműszerek Gyára kétülékes lineáris alapátfolyási jelleggörbéjű, pneumatikus, a 2. táblázat pedig az Anód Áramirányító Gyár kétülékes, pneumatikus és villamos működtetésű szabályozó szelepeinek k_{v1} értékét tartalmazza.

1. táblázat

NÁ	25	65/32	40/32	40	65/40	65/50
k_{v1}	15,2	25	29	31,5	37	75
NÁ	65	100/80	100	150	200	250
k_{v1}	90	139	160	422	612	1025

2. táblázat

NÁ	32	50	80	32	50	80
	lineáris			egyenlőszázalékú		
k_{v1}	11,7	43,7	90	11,7	35,8	90

A táblázatban a törttel jelzett értékek számlálója a szabályozó szelepház beömlő csonkjának névleges átmérője, nevezője pedig a szelepházban levő szelepülék nyitási keresztmetszetének megfelelő névleges átmérő.

Az angolszász irodalom a k_v tényezőhöz hasonló, de az angolszász mértékegységekben (gallon/perc) kifejezett C_v tényezőt használ. Az átszámítás

$$k_v = 0{,}86\ C_v, \text{ ill. } C_v = 1{,}17\ k_v$$

A szovjet szakirodalom C szeleptényezője megegyezik a k_v tényezővel.

Szabályozó szelep kiválasztása

A technológiai folyamathoz illeszkedő szeleptípus és méret kiválasztása a folyamatszabályozás tervezésének alapvető követelménye. Ezt bizonyítja az a tény, hogy a szabályozó körök nem megfelelő működésének forrása legtöbbször a rosszul kiválasztott szelep.

A szelepkiválasztás alapja a szelep k_v jellemzője, illetőleg k_v jelleggörbéje, amelyet a tervező a technológiai folyamat paraméterei alapján a 3. táblázatban közölt átfolyási egyenletek segítségével számít ki. A kiszámított k_v értékhez gyártmánykatalógusokból kiválasztható a szabályozott folyamathoz és a szabályozási körhöz legjobban illeszkedő szelep. A k_v tényező számított értéke csak nagyságrendi jellemző a szelep kiválasztásához. A képletekben szereplő paraméterek kritikai mérlegelése és az üzemelési feltételek vizsgálata a helyes szelepkiválasztás további feltétele.

A k_v tényezőt meghatározó jellemzők

1. A maximális és minimális átfolyás értéke.
2. A szelepen fellépő maximális és minimális nyomásesés.
3. Az áramló közeg fajsúlya és hőmérséklete.
4. Az áramló közeg viszkozitása.
5. A szelepben fellépő elgőzölgés.
6. A szelep jelleggörbéjének alakja.

A szabályozandó *maximális átfolyás* értékét a technológiai folyamat adja. A maximális átfolyás értékét mindig gondosan ellenőrizni kell, mert azt tervezéskor többször is megnövelik.

A szabályozandó rendszert tápláló szivattyú jelleggörbéje legtöbbször egyértelműen meghatározza a maximális átfolyást. A tüzelőanyagok, fűtő-, vagy hűtőközegek átfolyását a berendezés folyamatdinamikájának vizsgálata alapján lehet meghatározni.

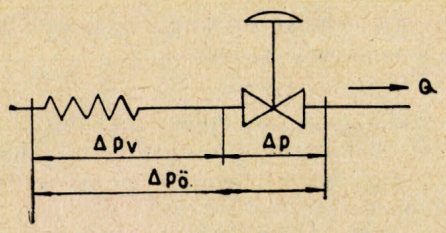
A szabályozandó minimális átfolyás megállapítása legtöbb esetben nehezebb, mint a maximumé.

A szabályozandó minimális átfolyás megállapítása legtöbb esetben nehezebb, mint a maximumé. Gyakran a megkívánt minimális átfolyás zérus. Ezt a feltételt is ki lehet elégíteni olyan szeleppel, amely biztosan zár. Ilyen pl. az együlékes szelep, amely azonban a nagy egyoldali terhelő nyomás miatt — amely a működtető szervet terheli — csak korlátozott mértékig használható. A kétülékes, ún. kiegyenlített szelepen pedig zárt állásban is a maximális átfolyásnak kb. 3%-a átfolyhat. A nehézség akkor a legnagyobb, ha a szelepnek pontosan kellene szabályoznia nullától egy nagy értékű maximumig.

A szabályozó *szelepen fellépő nyomásesés* értékének vizsgálatakor abból kell kiindulni, hogy a szelep a csővezetékrendszer része. Ezért a szelepen fellépő nyomásesést az egész rendszer vizsgálatával kell megállapítani.

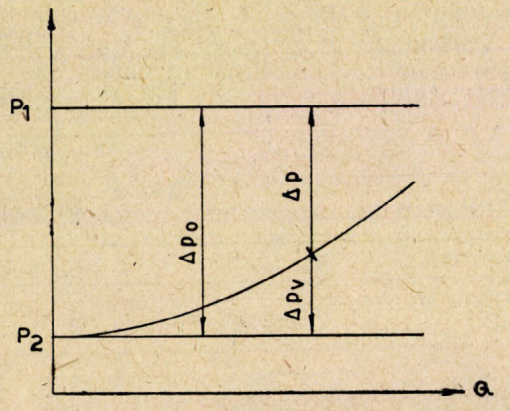
A szelepen várható nyomásesés (Δp) a folyamat teljes nyomásesésének ($\Delta p_ö$) a rendszer (csővezeték, armatúrák, készülékek stb.) nyomásesésével (Δp_v) csökkentett értéke (3. ábra).

A nyomásesés meghatározása nem nehéz, ha állandó nyomású, vagy állandó szintű tartály szol-



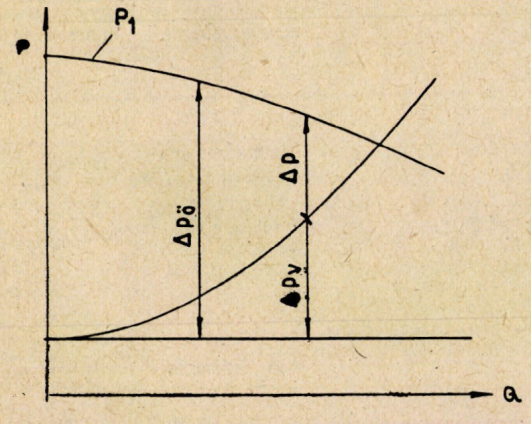
3. ábra. Nyomásesés megoszlása a szabályzott szakaszon

gáltatja viszonylag kis veszteségű rendszer számára a p_1 nyomást. Általános esetben a p_1 nyomást a rendszer nyomásveszteségével kell csökkenteni, amely az átfolyás növekedésével négyzetesen változik (4. ábra).



4. ábra. A nyomásveszteség megoszlása a csővezeték-rendszer és a szabályozó szelep között

Nehezebb a Δp nyomásesés meghatározása, ha a p_1 nyomás is változik, pl. centrifugálszivattyúval táplált rendszer p_1 bemenő nyomása a növekvő átfolyással csökken (5. ábra).



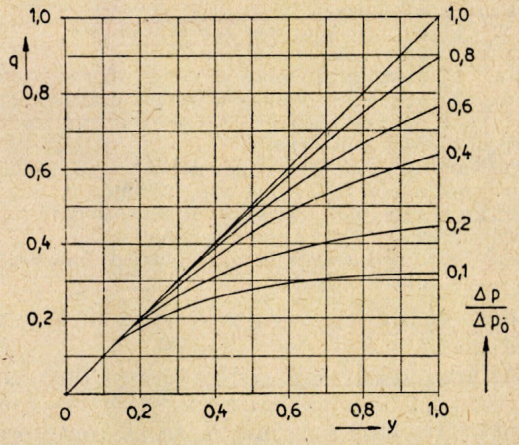
5. ábra. A szabályozó szelep nyomásvesztesége centrifugális szivattyúval táplált rendszerben

A szabályozó szelep működése mindenképpen bizonytalanná válik, ha a szelepre eső nyomásesés kisebb, mint a redszer teljes nyomásveszteségének 30%-a, Ilyen esetekben a rendszer nyomásveszteségét a berendezés átépítésével csökkenteni, vagy pedig a bemenő nyomást növelni kell.

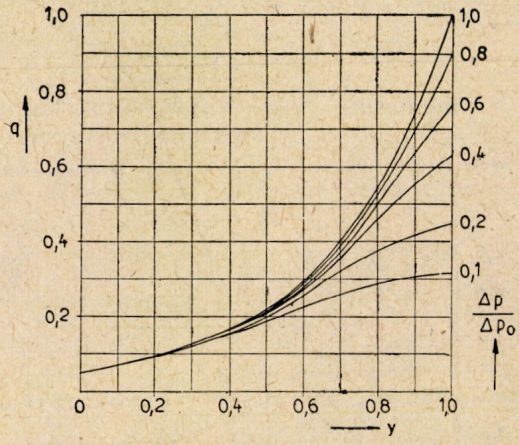
A szabályozó szelepek alapátfolyási jelleggörbéi a $\frac{\Delta p}{\Delta p_{ö}}$ nyomásviszony függvényében jelentősen változnak. A változás mértékét a lineáris és az egyenlőszázalékos jelleggörbéjű szelepekre a 6. és 7. ábrákon mutatjuk be. Az ábrákból látható, hogy a $\frac{\Delta p}{\Delta p_{ö}}$ kis értékeinél különösen a lineáris jelleggörbék annyira ellaposodnak hogy, a szelepemelkedés nagy százalékában az átfolyás már nem változik, tehát a szelep nem szabályozhat. A torzulás mértéke az egyenlőszázalékú szelepeknél kisebb. Az üzemi átfolyási jelleggörbék meghatározásánál a $\frac{\Delta p}{\Delta p_{ö}}$ nyomásviszony változását is figyelembe kell venni.

A változó nyomásesés esetén a nyomáskülönbség maximális átfolyásnál fellépő minimális értékét használjuk a k_v érték kiszámításához. Ugyanakkor azonban meg kell vizsgálnunk, hogy a maximális nyomásesésnél a minimális átfolyás lehetősége is megvan-e, azaz a választott szelepnek megvan-e a szükséges működési tartománya.

A gőzök és gázok áramlásánál a k_v érték kiszámításánál figyelembe kell venni a kritikus sebesség feltételét, ha a Δp nyomásesés nagyobb, mint a bemenő nyomás fele, akkor a 3. táblázat megfelelő képleteit használjuk. A szelepen átáramló közeg



6. ábra. A lineáris alapátfolyási jelleggörbe változása a $\frac{\Delta p}{\Delta p_{ö}}$ függvényében



7. ábra. Az egyenlőszázalékos alapátfolyási jelleggörbe változása a $\frac{\Delta p}{\Delta p_{ö}}$ függvényében

3. táblázat

Nyomásesés	$\Delta p < \frac{p_1}{2}$	$\Delta p > \frac{p_1}{2}$
Folyadék	$k_v = Q\sqrt{\frac{\gamma}{\Delta p}}$	
Gáz .	$= \frac{Q_N}{31{,}1}\sqrt{\frac{\gamma_N}{\Delta p \cdot p_2}}$	$= \frac{2Q_N\sqrt{\gamma_N}}{31{,}1 p_1}$
Gáz (hőm. korr.)	$= \frac{Q_N}{514}\sqrt{\frac{\gamma_N \cdot T}{\Delta p \cdot p_2}}$	$= \frac{2Q_N\sqrt{\gamma_N T}}{514 \cdot p_1}$
Gőz .	$= \frac{G}{31{,}6}\sqrt{\frac{v_2}{\Delta p}}$	$= \frac{G}{31{,}6}\sqrt{\frac{2v_2}{p_1}}$
Nedves gőz	$= \frac{G}{31{,}6}\sqrt{\frac{v''x}{\Delta p}}$	$= \frac{G}{31{,}6}\sqrt{\frac{2v''x}{p_1}}$

Jelölések és egységek:

k_v	m³/h	átfolyási tényező ($\Delta p = 1$ at és $\gamma = 1$ kp/dm³-nél)
Q	m³/h	átfolyás
Q_N	Nm³/h	normál állapotú gáz átáramlása
G	kp/h	gőzmennyiség átáramlása
p_1	ata	abszolút nyomás a szelep előtt
p_2	ata	abszolút nyomás a szelep után
Δp	at	nyomásveszteség a szelepen
γ	kp/dm³	folyadék fajsúlya
γ_N	kp/Nm³	normálállapotú gáz fajsúlya
v_2	m³/kp	a gőz fajtérfogata p_2 nyomáson
v''	m³/kp	a nedves gőz gőzének fajtérfogata
T	K°	273+t C° abszolút hőmérséklet
x		a nedves gőz fajlagos gőztartalma (telített gőzre $x = 1$)

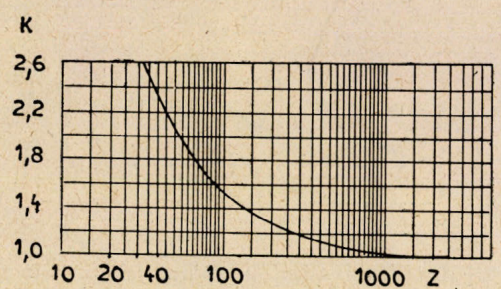
fajsúlyát és *hőmérsékletét* átlagos értékekkel vesszük figyelembe.

Az áramló folyadék *viszkozitását* is figyelembe kell venni ha az a víz viszkozitásánál lényegesen nagyobb, ilyenkor a k_v meghatározásánál korrekciós tényezővel számolunk. A korrekciós tényező kiszámítására kísérletek alapján nyert diagramot használunk (8. ábra). A diagram használatához meghatározzuk először az ún. viszkozitási számot

$$Z = \frac{2100 \cdot Q}{\nu \cdot \sqrt{k_v}}$$

(a ν a kinematikus viszkozitás centistokesban).

A Z ismeretében a diagramból leolvassuk a K viszkozitási korrekciós tényező értéket, amellyel



8. ábra. A K korrekciós tényező és a Z viszkozitási szám összefüggése

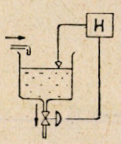
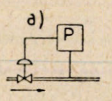
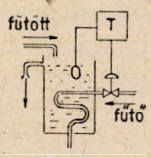
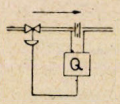
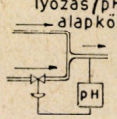
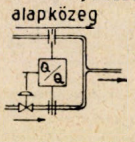
szorozzuk a k_v értéket, a kapott k_{vZ} értékhez választjuk a megfelelő szelepet.

$$k_{vZ} = K \cdot k_v$$

A szabályozó szelepben áramló folyadék *elgőzölgése* befolyásolja annak működését, ez akkor következhet be, ha a belépő közeg nyomása a közeg hőmérsékletéhez tartozó elgőzölgési nyomás közelében van. Ilyenkor már kis nyomáscsökkenés is elégséges ahhoz, hogy a szelepben elgőzölgés révén kétfázisú folyadék-gőzrendszer áramoljon.

A hirtelen elgőzölgés hatásának számítására a szelep megválasztásánál több különböző megoldás ismeretes. Ha a szelepen fellépő és az elgőzölgést előidéző nyomásesés nagyobb, mint a rendszer teljes nyomásveszteségének 90%-a, akkor a k_v egyenletébe a $\Delta p = 0{,}9\ (p_1 - p_g)$ értéket kell helyettesíteni. Az egyenletben p_g az adott hőmérséklethez tartozó elgőzölgési nyomás. Más meggondolás alapján a k_v értéket külön számítjuk a

4. táblázat

Szabályozás	Zavarás	Szelep jelleggörbe
1. Szintszabályozás 	Átfolyásváltozás	lineáris
2. Nyomásszabályozás a) 	Nyomásváltozás a szelepen	egyenlőszázalékú
b) 	Átfolyásváltozás	lineáris
3. Hőmérsékletszabályozás 	Fűtött közeg átfolyásváltozása	lineáris
	Fűtőközeg átfolyásváltozása	egyenlőszázalékú
4. Mennyiségszabályozás 	Nyomásváltozás a szelepen	egyenlőszázalékú
	Programszabályozás	lineáris
5. Anyagjellemző szabályozás (pH, fajsúly stb.) alapközeg 	Alapközeg átfolyásváltozás	egyenlőszázalékú
	Programszabályozás	lineáris
6. Arányszabályozás alapközeg 	Alapközeg átfolyásváltozás	egyenlőszázalékú
	Programszabályozás	lineáris

gőz-és külön a folyadékfázisra, majd a két értéket összeadjuk.

A gyakorlatban, mivel rendszerint nem találunk a kiszámított k_v értékhez éppen megfelelő szelepet, használatos az a módszer is, hogy elgőzölgés lehetősége esetén önkényesen egy mérettel nagyobb szelepet választunk. Ez azonban a probléma megoldásának csupán durva közelítése.

A szabályozó szelep tervezésekor a konstrukciós és szerelési szempontok miatt találkozunk olyan gyakorlattal is, hogy a szabályozó szelep névleges átmérője a csatlakozó csővezeték névleges átmérőjével egyenlő. Ez a gyakorlat azonban a szelep működését korlátozza. A csővezetékkel azonos átmérőjű szelepen a maximális mennyiség sokszor már a szeleplöket 10%-ánál is átáramolhat. Így a löketszázalékonkénti átfolyás megnövekedik és minél nagyobb a növekedés, annál nagyobb a túlméretezés és a túlszabályozás veszélye, a szabályozás minősége a nagy erősítési tényező miatt romlik.

A szabályozó szelepek szükséges elméleti névleges átmérői rendszerint kisebbek, mint a csatlakozó csővezeték névleges átmérői, (általában a csővezeték átmérőjének 25—75%-a). Ezt a feltételt a szelepházba épített kisebb szelepülék beépítésével is ki lehet elégíteni. (Lásd az 1. táblázatot.)

A technológiai berendezés várható túlterhelése és a nyomásviszonyok megváltozása miatt a számított k_v értékhez a szelepet úgy kell megválasztani, hogy a maximális átfolyás a teljes szelepemelkedésnek legfeljebb 75—80%-át igényelje.

A szelepjelleggörbe kiválasztása

A k_v érték kiszámítása s az ehhez tartozó szelepméret kiválasztása mellett a szelepjelleggörbe alakját (lineáris, vagy egyenlőszázalékos) is a szabályozott szakasz tulajdonságai határozzák meg.

A kérdés részletesebb elemzése helyett táblázatosan összefoglaljuk a vegyiparban gyakrabban előforduló szabályozási feladatokhoz szükséges jelleggörbealakokat.

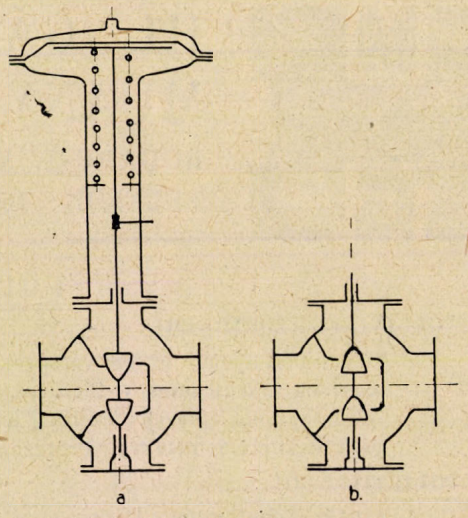
A szelepjelleggörbe kiválasztásánál előfordul, hogy egyidőben olyan jelenségek lépnek fel, amelyek mindkét jelleggörbefajtát indokolttá tennék. Ilyenkor természetesen a nagyobb hatást kell figyelembe venni, vagy az egyik hatást, pl. a nyomásingadozást külön szabályozóval kell megszüntetni. Bizonytalan esetekben az egyenlőszázalékos jelleggörbéjű szelep alakalmazása előnyösebb.

A beavatkozó szervek működtetése

A beavatkozó szervek működtetése a szabályozó kimenő jelétől függ. A működtető szerkezet a jeltől függően pneumatikus, hidraulikus vagy villamos lehet.

A működtető szerkezet feladata, hogy a folyamatba épített beavatkozó szerv zárószerkezetét mozgassa.

A pneumatikus segédenergiával működő szerkezetek (membrán motorok) lényege rugóval előfeszített membrán, amelyhez a zárószerkezet mozgató rúdja (pl. a szeleporsó) csatlakozik. A membránra ható levegőnyomás (0,2—1,0 at) a szeleporsót a működtető jel nagyságától függően elmozdítja.



9. ábra. Megfordítható szelepházú szabályozó szelep levegőnyomásra záró (a), illetve levegőnyomásra nyitó (b) kivitelben

A működtető szerkezet a levegőnyomás növekedésével zár vagy nyit. A működési irányt a technológiai feladattól függően választjuk meg, szerkezetileg pedig például a szabályozó szelepeknél a szelepház megfordításával oldjuk meg (9. ábra).

A hidraulikus működtető szerkezet dugattyús mechanizmus, amelynél a dugattyú és a vele összekötött pl. szeleporsó helyzetét a dugattyú két oldalára ható nyomás határozza meg.

Villamos működtetésnél a beavatkozó szerv mozgatását villamos hajtás végzi, csavarorsó vagy forgattyús mechanizmus segítségével.

Legújabban egyes feladatoknál, pl. az olajtávvezetékeknél, elterjedten alkalmazzák az elektrohidraulikus működtetést. Ez a villamos és a hidraulikus működtetés előnyeit egyesíti.

IRODALOM

[1] *Schröder, A.—Hengst, K.:* Regelungstechnik, *2*, 181—186. (1954).
[2] *Eifert, G.:* Regelungstechnik, *6*, 97—102 (1958).
[3] *Früh, K. F.:* Regelungstechnische Praxis, 1959. 2.
[4] *Kluge, K.:* Regelungstechnische Praxis, 1959. 2.
[5] VDI/VDE-Richtlinien 2173. Regelungstechnik *8*, 448—451 (1960).
[6] *Kuzmin, P. I.:* Vübor i raszcsot drosszelnüh regulirujuscsih organov, Goszenyergoizdat, Moszkva—Leningrad, 1960.
[7] *Verbényi E.:* Mérés és Automatika *8*, 89—95 (1960).
[8] *Fáy L.—Halász A.:* Adott jelleggörbéjű szelep profiljának meghatározása analitikus módszerrel. A Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei *5*, 131—137 (1961).
[9] *Halász A.:* Szabályozó szelep-zárótest profiljának szerkesztése. A Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei *5*, 125—129 (1961).
[10] *Halász A.:* Mérés és Automatika *10*, 187—192 (1962).
[11] *Halász A.:* Mérés és Automatika *10*, 220—223 (1962).
[12] *Halász A.:* Mérés és Automatika *10*, 260—263 (1962).

HUNGÁRIA MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

EGYT

TÁPSZEREK

NOVOMALT

ZAMAKO KÉK

ZAMAKO SÁRGA

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR, BUDAPEST X.

ANALITIKAI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: dr. MÁZOR LÁSZLÓ

Az ásványi nyersfoszfátok és a szuperfoszfát műtrágyák kalcium-, foszfát- és szulfát-tartalmának térfogatos, gyors meghatározásáról

SZEKERES LÁSZLÓ*

Az ásványi nyersfoszfátok és a szuperfoszfátok értékét a mezőgazdaság szempontjából, a termékek P_2O_5-tartalma, illetőleg a vízben és citromsavban oldható P_2O_5-tartalma határozza meg. A szuperfoszfát P_2O_5-tartalmának meghatározására a hazai MSz 6068—57 szabvány lényegében a *Winkler*-féle [1] súlyszerinti eljárást írja elő.

A mezőgazdaságot — főleg műtrágyahatás vizsgálatok esetében — a foszfor-műtrágyák kalcium- és szulfát-tartalma is érdekli. A P_2O_5-tartalom közelítő pontosságú, gyors meghatározására, már hosszú idő óta a közismert kolorimetriás mérések terjedtek el [2], viszont a kalcium- és szulfát-tartalom meghatározása a közelmúltig a klasszikus súlyszerinti módszerekkel történt.

A fémindikátorok jelenlétében végzett csapadékos titrálási eljárások, valamint a komplexometriás mérőmódszerek elterjedése óta kidolgoztak olyan eljárásokat is, amelyek segítségével a foszfor-műtrágyák alkotóinak meghatározása egyszerű, gyors és a gyakorlat követelményeinek megfelelő pontosságú. Továbbmenvén, még azt is állíthatjuk, hogy az újabban ismertté vált komplexometriás-csapadékos titrálási eljárások némelyike — pontosság dolgában — a súlyszerinti eljárásokkal vetekszik.

Csapadékos titrálási módszerek

P_2O_5-tartalom meghatározása

A foszfor-műtrágyák P_2O_5-tartalmának meghatározására alkalmas komplexometriás-csapadékos titrálási eljárások egyik alapját *Hahn* és *Meyer* közleménye [3] képezi, mely szerint $MgSO_4$ mérőoldattal —NH_4Cl—NH_4OH puffer és kinalizarin indikátor jelenlétében — a foszfátionok titrálhatók, miközben $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ csapadék keletkezik.

A kinalizarin indikátor helyett, később a bróm-pirogallolvörös, a metiltimol-kék, a pirokatechin-ibolya [4], a timolftalexon [36] és az Eriokrómfekete T indikátorok [5] használatát ajánlották.

A foszfátionok fémindikátorok jelenlétében végzett, térfogatos mérésére ólom-nitrát [6, 7, 8, 9, 10], bizmutsó [11, 12, 13, 14] és cer (III) [6, 10, 15, 16] mérőoldatokat is ajánlottak, ez utóbbiak azonban a foszfát műtrágyák vizsgálatánál általában *közvetlenül* nem alkalmazhatók.

A szulfát-tartalom meghatározása

A szulfátionok fémindikátorok jelenlétében végzett csapadékos titrálására igen nagyszámú eljárás ismert. Ezek közül néhány (némi módosítással) alkalmazható a szuperfoszfát műtrágyák szulfát-tartalmának meghatározására.

Báriumsó mérőoldatokkal titráltak szulfátionokat Na-rodizonát [20], tetra-hidroxi-kinon [21], alizarin S [22], torin [23, 24], Eriokrómfekete T-Mg-komplexonát rendszer [4, 17, 18, 25], bróm-pirogallol-vörös, metiltimol-kék [4] és más fémindikátorok jelenlétében.

A foszfor-műtrágyák *szulfát-tartalmának* meghatározására — többek között — alkalmas a következő egyszerű komplexometriás-csapadékos titrálási eljárás [31].

A foszfor-műtrágya gyengén savas oldatához addig adnak cseppenkénti nátrium-hidroxid oldatot, míg maradandóan kevés zavarosodás keletkezik ($FePO_4$, $AlPO_4$). Ezután $Ca(NO_3)_2$ oldatot adnak a vizsgálandó elegyhez, annyit, hogy a foszfátionok kalcium-foszfát alakjában lecsapódhassanak, majd az oldat kémhatását NH_3 oldattal kb. pH 10-re állítják be. Ezután a csapadékos oldatot vízzel ismert térfogatúra egészítik ki, szűrik és a szűrlet egy arányos részében, (amely csak kalcium- és szulfátionokat tartalmaz), pH 10-es puffer, néhány csepp 0,1 *m* $MgCl_2$ oldat és Eriokrómfekete T indikátor jelenlétében megtitrálják EDTA oldattal a kalciumionok feleslegét. A kék színűre titrált oldathoz etilalkoholt adnak, s $BaCl_2$ oldattal titrálják a szulfátionokat a piros szín megjelenéséig. Bár a titrálás folyamán, $BaSO_4$ csapadék képződik, a végpont mégis kitűnően észlelhető [31].

Az ólomsó mérőoldatok használata a szulfátionok a fémindikátorok jelenlétében végzett csapadékos titrálására szintén jól ismert [26, 27, 28], de a szuperfoszfátok szulfát-tartalmának meghatározására ezek a módszerek *közvetelenül* általában nem alkalmasak.

A foszfát- és a szulfát-tartalom meghatározása egymás mellett

A foszfát- és a szulfátionokat egymás melletti mérésére is ismert fémindikátor jelenlétében végzett csapadékos titrálási eljárás [17], amely alap-

* Állatorvostudományi Egyetem, Kémiai Intézet, Budapest.

ját képezte a szuperfoszfát műtrágyák P_2O_5- és szulfát-tartalmának meghatározására szolgáló eljárás [18, 19] kidolgozásának.

Kelatometriás módszerek

A foszfát-tartalom meghatározása

A foszfát-műtrágyák *P_2O_5-tartalmának* meghatározására jól beváltak az indirekt komplexometriás eljárások. Ilyen pl. *Huditz* és *Flaschka* módszere [29], amelynek az elve a következő :

A foszfor-műtrágya gyengén savas oldatából — ammónium-citrát vagy tiron jelenlétében — magnézia mixturával lecsapják a $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ csapadékot. A csapadékot leszűrik, vízzel mossák, majd sósavban feloldják, és az oldathoz ismert titerű és térfogatú EDTA oldatot adnak, utána az EDTA oldat feleslegét — pH 10-nél — $MgSO_4$ oldattal visszatitrálják.

Kiválóan alkalmas a foszfát-tartalom komplexometriás meghatározásra a következő elven alapuló eljárás [30, 31] is.

A foszfor-műtrágya gyengén salétromsavas oldatához az esetleg jelenlevő kloridionok álcázása végett ezüst-nitrátot, a szulfátionok álcázása végett bárium-nitrátot adnak, majd a foszfátot bizmutsó mérőoldattal lecsapják. Az elegyet ismert térfogatúra egészítik ki, megszűrik, s a szűrlet arányos részében a bizmut felesleget EDTA oldattal meghatározzák. Pl. bróm-pirogallol vörös indikátor használata esetén [31] a szuperfoszfátokban (nyersfoszfátokban) előforduló ionok közül csak a F^-- és az Fe^{3+}-ion zavar. Az F^--ionok zavaró hatását azonban csaknem mindig kompenzálja a műtrágyák alumínium-tartalma, illetve a zavaró hatás $Al(NO_3)_3$ oldattal megszüntethető. A vas(III) zavaró hatását a Bi titrálása előtt adagolt aszkorbinsavval lehet megszüntetni. A Ca, Mg, Al, Fe(II), Ag, Ba stb. ionok a bizmut mérését pH 2 körüli értéknél egyáltalában nem zavarják.

A szulfát-tartalom meghatározása

A szulfátionok indirekt komplexometriás meghatározására is van lehetőség [32, 33], de e módszerek használata a szuperfoszfát vizsgálatánál nem célszerű, mert direkt, — fémindikátorok jelenlétében végzett — csapadékos titrálási eljárások hasonló pontos eredményeket szolgáltatnak, és a direkt mérések is egyszerűek.

A kalcium-tartalom meghatározása

A foszfor-műtrágyák *kalcium-tartalmának* meghatározására alkalmas a következő elven alapuló komplexometriás módszer :

A foszfor-műtrágya gyengén savas oldatához ismert titerű és térfogatú EDTA oldatot adnak majd az oldat kémhatását pH 12-re állítják be, s az EDTA feleslegét — calcein indikátor jelenlétében — kalciumklorid mérőoldattal visszatitrálják [34]. Ennél az eljárásnál kis mennyiségű magnézium és kevés (KCN-dal álcázott) Fe(III), valamint a foszfát nem zavar.

Kombinált eljárások

A foszfor-műtrágyák kalcium-, magnézium- és P_2O_5-tartalmának meghatározása

A nyersfoszfátok és a foszfor-műtrágyák kalcium- és foszfát-tartalmának meghatározására, ismeretes nagy vas(III)-, alumínium- és fluoridtartalom esetén is alkalmazható eljárás [36]. Lényegében ugyanezt az eljárást alkalmazzuk némi módosítással akkor, ha a vizsgálandó termékek magnéziumot is tartalmaznak, s a magnéziumtartalom meghatározása is kívánatos. Az eljárás elve a következő :

A vizsgálandó foszfor-műtrágya gyengén savas, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-, Fe^{3+}-, Al^{3+}-, SO_4^{2-}-, F^- -és PO_4^{3-}-ionokat tartalmazó oldatához trietanolamint, majd ismert titerű és térfogatú EDTA oldatot adunk, ezután az oldatot NH_3 oldattal alkalizáljuk. Ekkor az Fe^{3+}- és az Al^{3+}-ionokat a trietanolamin, a Ca^{2+}- és az Mg^{2+}-ionokat az EDTA álcázza. Ezután timolftalexon indikátor [35] jelenlétében az EDTA feleslege $MgCl_2$ oldattal visszamérhető. A szulfát-, a foszfát- és a fluoridionok a mérést nem zavarják. Általában más fémindikátorok trietanolamin-vas(III)-komplex jelenlétében nem jól működnek. A titrálás eredményéből a Ca^{2+} + Mg^{2+}-ionok mennyisége kiszámítható.

A magnézium-kloridos titrálás után az oldathoz kristályos ammónium-kloridot és etanolt adunk. Ekkor a titrálási végpontban kékre színeződött oldat elszíntelenedik. Ezután magnézium-klorid oldattal folytatjuk a titrálást. A titrálás folyamán $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ csapadék keletkezik. A titrálás végpontjában a kristályokat tartalmazó elegy jól láthatóan kékre színeződik. A második titrálás eredményéből a foszfátionok mennyisége kiszámítható.

A kalciumionok mennyiségét egy második arányos rész vizsgálatával kaphatjuk meg. A második mérés elve a következő :

A foszfor-műtrágya gyengén savas oldatához a kezdődő zavarosodásig NH_3 oldatot adunk, majd kevés szalicilsavat is tartalmazó citromsav oldattal a zavarosodást megszüntetjük [37]. Az oldatot felhígítjuk és nátrium-oxaláttal 80—90 fokon a kalcium-oxalátot lecsapjuk. A kálcium-oxalát csapadék kristályosodásának befejeződése után a kristályokat leszűrjük, vízzel mossuk, majd 0,02 *m* EDTA oldatban oldjuk. Ezután NH_3 jelenlétében — timolftalexon indikátor [35] mellett — az EDTA feleslegét $MgCl_2$ oldattal visszamérjük.

A timolftalexon indikátor működését az oxalátionok nem zavarják.

A szerző ezúton is köszönetet mond a *Chemapol* cégnek (Prága) a rendelkezésére bocsátott timolftalexon indikátor mintáért.

Kísérleti rész

Szükséges kémszerek : 20%-os trietanolamin oldat, timolftalexon indikátor 1 : 100 arányban KNO_3-tal összedörzsölve, 0,1 *m* $MgCl_2$ oldat, 0,1 *m* EDTA oldat, cc. NH_4OH oldat, etanol, kristályos NH_4Cl. Szalicilsavas citromsav oldat; 20 g citromsavat és 1 g szalicilsavat oldunk 1000 ml forró vízben.

Első mérés: 15—30 ml (50—80 mg P_2O_5-t tartalmazó) gyengén savas szuperfoszfát oldathoz 5 ml 20%-os trietanolamin oldatot adunk. Ilyenkor rendszerint kevés csapadék keletkezik, amit néhány csepp cc HCl-val feloldunk. A tiszta oldathoz 10—15 ml 0,1 *m* EDTA oldatot és 15 ml cc NH_4OH oldatot adunk, majd 10—15 perc állás után 1—2 cg timolftalexon indikátor jelenlétében 0,1 *m* $MgCl_2$ oldattal titráljuk az EDTA oldat feleslegét. A végpontot a színtelen, vagy esetleg a halványszürke oldat intenzív kék színűre változása jelzi. Az is előfordulhat, hogy az oldat csak átmenetileg vesz fel kék színt, s visszaszíntelenedik. Ekkor lassan a maradandó kék szín megjelenéséig titrálunk. A végpontban az oldat a kék szín megjelenésével egyidejűleg esetleg csekély mértékben megzavarosodik, mert az első csepp felesleges $MgCl_2$ oldat hatására a $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ kristályosodása is megindul.

A titrálás eredményéből a kalcium + magnézium mennyisége kiszámítható.

Ezután a megtitrált oldathoz 1 g ammóniumkloridot és 10 ml etanolt adunk, ilyenkor az oldat a kék színét elveszti. Utána 0,1 *m* $MgCl_2$ oldattal tovább titráljuk a vizsgálandó elegyet az alábbiak szerint.

Először a várható fogyás kb. fele mennyiségét kitevő $MgCl_2$ mérőoldatot a vizsgálandó oldathoz folyatjuk, s 1—2 perces rázogatással a $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ kristályosodását teljessé tesszük. A $MgCl_2$ oldat hatására a vizsgálandó oldat intenzív kék színűvé válik, de a kristályosodás befejeződésekor (1—2 perc alatt) teljesen elszíntelenedik, s a fehér kristályos csapadék jól láthatóvá válik. Ezután a titrálás a szokásos ütemben folytatható. A végpontban a fehér kristályos elegy jól láthatóan kékre színeződik. Ilyenkor a titrálást befejezzük, s egy perc alatt, a kristályok gyors ülepedése után az is láthatóvá válik, hogy az oldat kékre színeződött. A végpont kitűnően észlelhető.

Második mérés: 50 ml (kb. 20—40 mg kalciumot tartalmazó) gyengén savas foszforműtrágya oldathoz cseppenként addig adunk 1 : 1 higított ammónia oldatot, míg éppen megzavarosodik. Ezután 25 ml szalicilsavas citromsav oldattal rázogatjuk, míg a zavarosodás eltűnik. Utána a tiszta oldathoz további 12 ml szalicilsavas citromsav oldatot adunk, majd 60 ml vízzel higítva az elegyet 90°-ra melegítjük. Ezután 1 g nátriumoxalát 50 ml forró vízes oldatával lecsapjuk a kalcium-oxalátot. A csapadékos elegyet néhány óráig (esetleg másnapig) állni hagyjuk, majd üvegszűrőn szűrjük, s ötször 10 ml hűtött vízzel mossuk. Ezután az üvegszűrőt lombikba helyezzük, 100 ml forró vízzel fedjük, s 20—30 ml 0,1 *m* EDTA oldatot adunk hozzá. A csapadék igen gyorsan oldódik. Az oldatot hűtjük, 15 cc. ml NH_4OH-dal alkalizáljuk és timolftalexon indikátor jelenlétében az EDTA oldat feleslegét 0,1 *m* $MgCl_2$ oldattal visszatitráljuk.

Mint az 1. táblázatban látható a vizsgálataink során megnyugtató eredményeket kaptunk.

IRODALOM

[1] *Winkler, L. W.:* Z. angew. Chem. *31.* I. 211 (1918). Z. anal. Chem. *96.* 241 (1934).
Schmitz, B.: Z. anal. Chem. *65.* 49 (1925).
Hahn, F. L., Vieweg, K., Mayer, H.: Ber. *60.* 972 (1927).

Vizsgálati eredmények* *1. táblázat*

Vizsgálat száma	Bemért mg							Talált mg		
	P_2O_5	Ca	Mg	$FeCl_3$	$Al(NO_3)_3$	NaF	K_2SO_4	P_2O_5	Ca	Mg
I.	75,94	20,76	12,16	16,22	10,65	4,2	—	76,65	21,12	12,04
II.	75,94	31,14	6,08	16,22	10,65	4,2	—	76,79	29,90	6,45
III.	75,94	10,38	18,24	16,22	10,65	4,2	—	76,93	10,26	18,26
IV.	75,94	20,76	12,16	16,22	10,65	4,2	17,40	76,50	21,40	11,87
V.	75,94	20,76	6,08	16,22	5,32	2,1	43,50	77,07	21,00	6,88
VI.	75,94	10,38	12,16	8,11	10,65	4,2	43,50	76,08	10,78	12,57
VII.	75,94	20,76	12,16	8,11	5,32	2,1	17,40	76,08	21,68	11,67
VIII.	75,94	20,76	12,16	16,22	10,65	—	17,40	76,01	20,88	12,13
IX.	75,94	31,14	3,04	16,22	10,65	4,2	17,40	76,08	31,14	3,43
X.	75,94	31,14	1,21	16,22	10,65	4,2	43,50	76,20	30,74	1,31
XI.	37,61	20,76	12,16	16,22	10,65	4,2	43,50	36,69	21,00	12,16
XII.	37,61	31,14	6,08	8,11	5,32	2,1	43,50	36,90	31,30	5,81
XIII.	37,61	31,14	6,08	8,11	5,32	2,1	87,00	37,26	32,14	6,34
XIV.	75,94	20,76	12,16	—	—	—	—	76,03	21,24	11,62

* Ismert térfogatú és titerű Na_2HPO_4, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$, $Al(NO_3)_3$, NaF és K_2SO_4 oldatokat kevés sósav jelenlétében elegyítettünk, s a térfogatot 500 ml-re egészítettük ki. A Ca + Mg és a foszfát meghatározásához 25 ml, a Ca meghatározásához 50 ml törzsoldatot használtunk fel.

[2] *A. K. Babko—A. T. Pilipenko:* Kolorimetriás analízis. Akadémiai Kiadó, Budapest 1953. 225 oldal.
[3] *Hahn, F. L., Meyer, H.:* Ber. *60* B. 975 (1927).
[4] *Szekeres, L., Kardos, E.:* Annali di Chimica *52.* 844 (1962).
[5] *Bakács-Polgár, E.:* Z. anal. Chem. *167.* 353 (1959).
[6] *Lassner, E., Püschel, R., Scharf, R.:* Z. anal. Chem. *170.* 412 (1959).
[7] *Evans, B. S.:* Analyst *64.* 2 (1939).
[8] *Vancea, M., Volusniuc, M.:* Acad. rep. populare Romine, Studii cercetari chim. *8.* 85 (1957).
[9] *Vancea, M., Volusniuc, M.:* Ugyanott *8.* 261 (1957).
[10] *Püschel, R.:* Mikrochim. Acta (Wien) *1960.* 352.
[11] *Vancea, M., Volusniuc, M.:* Acad. rep. populare Romine, Studii cercetari chim. *8.* 89 (1957).
[12] *Subbaraman, P. R.:* J. Sci. Ind. Research (India) *12B* 300 (1953).
[13] *Genge, J. A. R., Salmon, J. E.:* Lab. Practice *6.* 325 (1957).
[14] *Vancea, M., Volusniuc, M.:* Acad. rep. populare Romine, Studii cercetari chim. *8.* 265 (1957).
[15] *Püschel, R., Wittmann, H.:* Mikrochim. Acta (Wien) *1960.* 670.
[16] *Püschel, R., Lassner, E.:* Z. anal. Chem. *174.* 1 (1960).
[17] *Bakács-Polgár, E., Szekeres, L.:* Z. anal. Chem. *166.* 406 (1959).
[18] *Szekeres, L., Bakács-Polgár, E.:* J. Agricultural and Food Chemistry *8.* 417 (1960).
[19] *Bakács-Polgár, E., Szekeres, L.:* Magyar Kémikusok Lapja XV. 460 (1960).
[20] *Strebinger, R., Zombory, L.:* Z. anal. Chem. *79.* 1 (1930).
[21] *Schroeder, W. C.:* Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *5.* 403 (1933).
[22] *Fritz, J., Freeland, M. Q.:* Anal. Chem. *26.* 1953 (1954).
[23] *Alcino, J. F.:* Microchem. J. *2.* 83 (1958).
[24] *Fritz, J. S., Yamamura, S. S.:* Anal. Chem. *27.* 1461 (1955).
[25] *Bakácsné Polgár Erzsébet:* Magyar Kémiai Folyóirat *61.* 48 (1955).
[26] *Bovalini, E., Casini, A.:* Ann. Chim. (Roma) *42.* 610 (1952).
Ripan-Tilici, R.: Z. anal. Chem. *118.* 305 (1940).
Ripan-Tilici, R.: Z. anal Chem. *123.* 244 (1942).
[27] *Ampt, G. A.:* Australian Chem. Inst. J. & Proc. *2.* 10 (1935).
[28] *Tschepelevetszki, M. L., Posdniakov, S. J.:* J. Chem. Ind. (U. S. S. R.) *8.* 42 (1935).
[29] *Huditz, F., Flaschka, H.:* Z. anal. Chem. *135.* 333 (1952).
[30] *Riedel, K.:* Z. anal. Chem. *168.* 106 (1959).
[31] *Szekeres, L., Kardos, E., Szekeres, G. L.:* Annali di Chimica *53.* 1704—1716 (1963).
[32] *West, T. S.:* Chemistry and Industry *1954.* 608.
[33] *Sijderus, R.:* Anal. Chim. Acta *11.* 28 (1954).
Belcher, R., Gibbons, D., West, T. S.: Chemistry and Industry *1954.* 80.
[34] *Yalman, R. G., Bruegemann, W., Baker, P. T., Garn, S. M.:* Analyt. Chemistry *31.* 1230 (1959).
[35] *Körbl, J., Pribil, R.:* Chem. Listy *51.* 1804 (1957).
Pribil, R., Körbl, J., Kysil, B., Vobora, J.: Chem. Listy *52.* 243 (1958).
[36] *Szekeres, L., Kardos, E., Szekeres, G. L.:* Z. anal. Chem. sajtó alatt.
[37] *Passon, M.:* Z. angew. Chem. *14* 285 (1901).

SZABADALMI SZEMLE

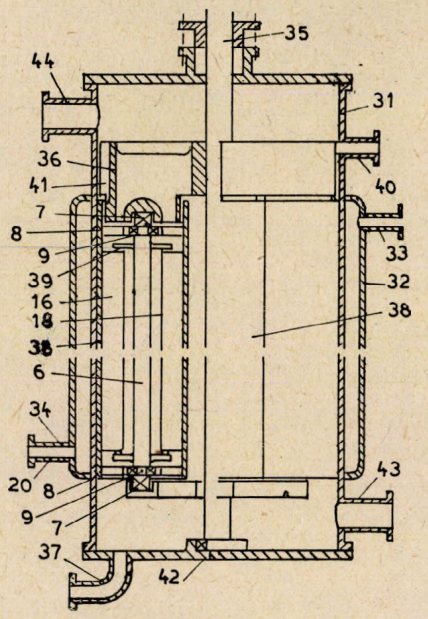
151 061 magyar 12, g

Nagy felületű, többhengeres rotációs filmreaktor

NEVIKI, *Király György* gépészmérnök, *Harmathy László* vegyész, *dr. Korányi György, dr. Nádasy Miklós* és *dr. Takács Pál* vegyészmérnök.

Bej. napja: 1962. ápr. 21.

A folyadékfázisú, diffúziós vegyipari folyamatok berendezéseinek egyik főfeladata, hogy a résztvevő anyagok felületét minél jobban megnöveljék abból a célból, hogy javuljon az anyagok érintkezése. A diffúziós folyamatok berendezései két főcsoportra oszthatók: cseppképzéses és filmképzéses csoportra. A filmképzésen alapuló reaktortípusok közös hátránya a viszonylag nagy térfogat, mert a filmképző felületet alkotó álló henger által határolt tér lényegében kihasználatlan. A találmány tárgya nagy felületű, többhengeres rotációs filmreaktor. A találmány alapja az a felismerés, hogy a rotációs filmreaktor hatásos felülete megsokszorozható, ha az álló henger felületén gördülő további



1. ábra

hengereket alkalmaznak, amelyeknek mind a belső mind a külső felülete nedvesíthető. Három gördülő henger alkalmazása esetén 3,8-szoros, négynél 4,3-szoros, hat hengernél 5-szörös a hatásos nedvesíthető felület. A rektor henger alakú test és ezzel párhuzamos tengelyű az álló henger belső fal felületével érintkező gördülő hengerekből áll. A filmképző folyadékot a tengelyeket támasztó fészkek agyába vezetik és ott csatornán át jut az álló henger és a gördülő hengerek belső felületére. A gördülő hengerek külső felületei a folyadékfilmet az álló henger belső felületéről veszik át. Mivel a kerületi sebességek gyakorlatilag azonosak, elérhető, hogy a filmek vastagsága azonos legyen. Az ábra a fűtőköpenyes filmreaktor metszetét mutatja. A *31* álló hengert a *32* fűtő köpeny veszi körül, aminek *33* és *34* a csonkjai. A folyadék a *38* gördülő hengerek belső felületére a *41* csatornákon át érkezik. A folyadékfázis a *42* csonkon át távozik, míg a gázfázis a *43* csonkon át lép be és a *44* cső-csonkon át távozik a reaktorból (1. ábra).

A kőzet- és ásványelemzés néhány újabb módszere*

ERDEYNÉ SCHNEER ANNA**

Ásványok és kőzetek alkotórészeinek, biológiai anyagok elemnyomainak kimutatására, általában a szervetlen kvalitatív kémiai analízis céljaira az utóbbi években egyre szélesebb körben használják fel a neutronaktivációs és röntgenfluoreszcenciás módszereket. A neutronaktivációs analízisről az 1959. évi Analitikai Ankéton *Kőrös Endre* már beszámolt. Összefoglaló tájékoztatás magyar nyelven a Magyar Kémikusok Lapjában kettő is megjelent [1] erről a témáról. Az 1961. évi Analitikai Kongresszuson magyar szerzők ezen a területen elért önálló kutatási eredményeikről számoltak be [2]. Röntgenfluoreszcenciás mérések elvégzésére alkalmas készülékek is működnek az az országban [12]. Az ilyen költséges berendezéseket igénylő módszerek mellett továbbfejlesztik az egyszerűbb eszközökkel megoldható ioncserés és papírkormatográfiás eljárásokat, ezen belül a Weisz-féle körkályhás technikát is.

Ez alkalommal néhány új elven alapuló és ismert elveket felhasználó újszerű megoldást kívánok ismertetni, melyek egyszerűségüknél fogva érdeklődésre tarthatnak számot.

Ilyen a szilárd fázisban végbemenő ún. *mechanokémiai* reakció [3]. Ez az eljárás terepen is alkalmas kőzetek és ércek főalkatrészeinek, vagy a választott reakció szempontjából inert anyagban kisebb koncentrációban előforduló elemek gyors kimutatására. Hátránya a nagy reagensfogyasztás. Az eljárás lényege, hogy az elporított vizsgálandó anyagot porcelánmozsárban eldörzsölik a reagenssel. A porkeverék elszíneződéséből következtetnek a jelenlevő alkatrész minőségére. Szerzők már régebben észrevették, hogy ha egy vegyület valamely érzékeny reagensével érintkezik, a reakció szilárd fázisban is végbemegy. Így pl. $NiCO_3$ és dimetilglioxim egyszerűen mozsárban porítva a porkeverék pirosra színeződik. A levegő nedvessége és a porításkor alkalmazott nyomás növelése elősegíti a reakciót. Ilyen módon ismeretlen vegyületek porát egy-egy reagens porával bensőségesen elkeverve az alkalmazott reagens minőségétől függően a vizsgálandó anyag egy-egy alkotórésze kimutatható. A keletkezett színes terméket extrahálva a reakció érzékenyebbé tehető. Szerzők a kimutatási határt 0,01—1 μg-nak mondják. Mechanokémiai reakcióba lép egymással pl. ólomsó (oxid v. szulfát) és alkáli-jodid, vastartalmú kőzetek kálium-hexacianoferrát(II) v. (III)-mal eldörzsölve. Előbbi esetben piros, utóbbi esetben kék színeződést észlelünk. Monazit homok pora szilárd nátrium-peroxiddal eldörzsölve intenzív sárga színű lesz. A cérium-peroxid keletkezését jobban ki tudjuk mutatni, ha nátrium-karbonát hozzákeverésével elősegítjük az intenzívebb sárga színű vegyület kialakulását. Ebből a jelenségből a cériumot rendszerint kísérő ritkaföldfémek jelenlétére is lehet következtetni. Ezzel a reakcióval a cérium kimutatható urán, cirkónium és titán mellett is. Az uránt kálium-hexacianoferrát(II)-tal, a háromvegyértékű krómot nátrium-peroxiddal és ezüst- vagy ólomsóval, a kétvegyértékű vasat orto-fenantrolinnal lehet kimutatni. A vas(III)- és kobalt-tartalmú anyag ammónium vagy kálium-rodaniddal eldörzsölve pozitív reakciót ad. Gyakorlatilag az ilyen szilárd fázisban végbemenő reakciók igen különböző érzékenységűek, érzékenységük erősen függ az egymással reagáló porok szerkezetétől, felületi tulajdonságától, szemcseméretétől. Különösen nehezen reagálnak a nagyhőmérsékleten kiizzított anyagok, ezekre nagyobb erővel kell hatni a dörzsöléskor. Érdekes eredményre jutnak, ha a vizsgálandó mintát kálium-hidrogén-szulfáttal, ammónium-fluoriddal, nátrium-hidroxiddal vagy nátrium-peroxiddal dörzsölik el. A közölt módszer rendkívül változatosan használható, főleg kőzetek vizsgálatában lehet jelentősége. Az új mikroanalitikai módszer új kimutatásokat és új szilárd fázisban végbemenő reakciók kidolgozását teszi lehetővé közönséges hőmérsékleten.

Jól hangzó a *Steimetz* által javasolt „bioelektronika" elnevezésű módszer [4]. Kvalitatív analitikai sémájával 320 vízben oldódó fémsót mutat ki. A vizsgálandó anyagot nyolc kolorimetriás cseppreakció alapján csoportosítja, és 0,1%-os oldatának pH-ja, redoxpotenciálja és ellenállása alapján azonosítja. A bioelektronimétemek nevezett készüléket és a sémát gyógyszerészi készítmények azonosítására javasolja.

Elektrokémiai alapon dolgozta ki *B. J. Tufts* az általa differenciál lecsapásos ionográfiának nevezett eljárást [5] kationok kimutatására. Az oldáskor keletkező kationokat nátrium-klorid és sósavval nedvesített membránszűrőn át vándoroltatja. A membránszűrő platina elektródpárral érintkezik. Az elektrolízis nátrium-hidroxid felszabadításával pH gradienst létesít a katód körül. Amikor a kationok elérik hidroxidjuk leválási pH-ját, a kation megszűnik vándorolni és így elválasztás jön létre. A fémhidroxid által okozott csíkot szelektív színreagensekkel kezeli és mikroszkóp alatt nézi. Szerző szerint 10^{-9} g fém így kimutatható.

Több közlemény foglalkozik a legutóbbi években a Weisz-féle körkályhás technika alkalmazásával. Ezt az eljárást nemcsak egyes ionok kimutatására, hanem egyéb módszerekkel kombinálva teljes kvalitatív analízismenet kidolgozására használják fel. Pl. *J. B. Mooney* egyetlen csepp oldatból teljes analízist végez a körkályhás technika, ioncserélő papír és a spektrográfiás

* A MKE Analitikai Ankétján 1963. XII. 13-án tartott előadás.

** MTA Szervetlen Kémiai Kutatócsoport.

analízis kombinálásával [6]. *Ph. W. West* extrakcióval kezdett és a körkályhában elválasztott alkotók specifikus cseppreakcióival végzett módszere és ennek változata [13] is alkalmas ismeretlen elegyek összetételének megállapítására [7].

Papírkromatográfiás vizsgálatok

Előbbieknél egyszerűbb *A. F. Ritchie* módszere [8]. *A. F. Ritchie* az ionok papírkromatográfiás analízisére a szerves vegyületek kromatográfiájánál cseh szerzők által bevezetett, és jól bevált Rf-spektrumot, helyesebben Rf-profilt használja föl. Az ionokat négy különböző oldószerben futtatja — közülük kettő hidrogén-fluoridot tartalmaz — és 6 különböző reagenst használ előhívásra. A négy oldószerben mutatkozó Rf-eket grafikusan ábrázolva kapja az Rf-profilt. Az ionok azonosítására az Rf-profil azonos vagy legalábbis hasonló lefutása mellett a 6 reagens közül kettőnek kiemelésével dönt. Ezek a reagensek az ammónium-szulfid és 8-hidroxikinolin. Kritérium, hogy az ismeretlen ion szulfidja színes vagy színtelen, illetve oxinátja ammóniás gőzölés után ultraibolya fényben fluoreszkáló vagy nem fluoreszkáló foltot ad. 55 fémion Rf adatait közli. Néhány példán mutatja be módszere használatát. Ha a vizsgálandó oldat csak egyetlen kationt tartalmaz, annak azonosítása valóban elég könnyű, bár kissé hosszadalmas eljárást (2×4 kromatografálás, 8 előhívás) igényel. Több komponens jelenlétében tovább bonyolódik a kiértékelés.

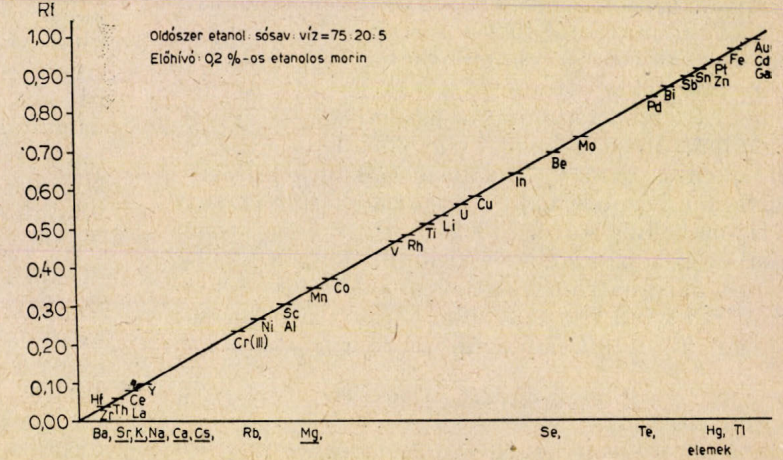
Ritchie papírkromatográfiás analízismeneténél lényegesen egyszerűbb és legalább olyan teljesítőképességű a nálunk kidolgozott kőzetek, ásványok vagy egyéb vegyületek összetételének megállapítására alkalmas tájékoztató minőségi analízis céljára javasolt módszerünk [9]. Ez a papírkromatográfiás eljárás egyetlen oldószert és egyetlen előhívóreagenst használ. Ebben a rendszerben a nyolc esetben vagy/és formában jelentkező bizonytalanság — az elsőre merőleges irányban második oldószerrel futtatva a már kifejlesztett, de még elő nem hívott papírt — feloldható [10]. A módszerrel a sósav-csoport elemei és a földsavak, valamint a volfram nem vizsgálható. A cirkónium és hafnium, valamint a lantán sor tagjai nem különíthetők el egymástól. Az elkülönített ionok ismert módon meg is határozhatók. Ez a papírkromatográfiás eljárás a neutronaktivációs analízis során besugárzott és a papírra felcseppentett mintához adott 20—20 μg inaktív hordozóval együtt futtatva, lehetővé teszi az egyszerű és automatikus kiértékelést a hosszadalmas és fárasztó mikropreparatív munka és a befejező súly szerinti mérés helyett.

Kromatografálás sósavas etanol oldószerben

Eljárásunkban etanol:sósav : víz = 75 : 20 : 5 arányú elegyét használtuk oldószernek. Ezt a savas, poláros közeget találtuk a legalkalmasabbnak az ionok különböző mértékű hidratációja és kialakuló különböző fokú és stabilitású komplexeinek eredményeként jelentkező, egymástól jelentős mértékben eltérő Rf-jük miatt. Az *1. ábrán* láthatjuk ötvenhat ion Rf-jét az említett etanol-sósavas oldószerben. Az ionok tényleges Rf-jének megfelelő magasságban azt a 31 kationt tüntettük fel, melyek általában 1 μg-nál kisebb mennyiségben kimutathatók morinnal. Előző közleményünkben [9] részletesen foglalkoztunk az egyes ionok morinnal adott reakciójával, Rf-értékűket és előhívásuk módját az *1. táblázatban* tüntettük fel. A lantanidákat az *1. ábrán* egyedül a cérium reprezentálja. Az abszcissza mellé, de szintén Rf-jének megfelelő helyre írtuk azt a hat elemet, — Sr, K, Na, Ca, Cs, Mg —, melyek csak nagyobb mennyiség esetén vagy olyankor láthatók teljes biztonsággal, ha nincs a környezetükben nagyobb mennyiségben az adott kísérleti körülmények között élénkebben reagáló fémion. Igen előnyös tulajdonsága az említett elemek közül pl. a nátriumnak, hogy nagyobb koncentrációja sem zavarja a többi élénken fluoreszkáló, vagy sötét foltként jelentkező elem kimutatását. Az említetteken kívül vizsgált az *1. ábrán* ugyancsak feltüntetett hat elem [Ba, Rb, Se, Te, Hg(II), Tl(III)] nem mutathatók ki etanolos morinnal, de egyéb reagensükkel természetesen igen.

Eljárás

A vizsgálandó anyag sósavas oldatát néhány csepp hidrogénperoxiddal kis térfogatra bepároljuk. Ha a minta sósavban nem oldódik, nátrium-peroxiddal fel kell tárni. A vízzel kilúgozott ömledéket szűrjük. A csapadékot sósavban oldjuk, a szűredéket sósavval savanyítjuk és forralással betöményítjük. A két oldatot



1. ábra. Kationok Rf értéke

1. táblázat

Sósavas etanol oldószerrel végzett kromatografálással kimutatható elemek legkisebb mennyisége Rf-jük növekvő sorrendjében. Reakciójuk morinnal

Rf	Elem	Kimutatható legkisebb mennyiség, μg	0,2%-os etanolos morin oldattal bepermetezve			
			Napfényen	U. v. fényben	NH_3 gőzölés után	
					napfényen	u. v. fényben
0,00	Ba		—	—	—	—
	Zr	1,5	S	Z fl	S e	Z fl h
	Sr	10	—	v F	—	v Z fl
	Th	0,3	S Z	Z fl	S	Z fl h
	K	2	—	v	—	v
	Ce	0,2	—	—	B S	s
	La	0,4	—	h Z fl	S Sz	h fl
	Na		—	—	—	v Sz
0,10	Y		S	Z fl	S Sz	Z fl
	Ca	1	—	v	—	v
	Cs		—	v	S	v
0,20						
	Cr(III)	2	sok : S	h s	S	s
	Rb		—	?	—	v fl ?
	Ni	0,07	—	—	—	s
0,30	Sc		S	Z fl	S	Z fl
	Al	0,02	S	Z fl	S	Z fl e
	Mg	0,4	—	Z	—	Z fl
	Mn	0,2	—	—	sok : S	e s
	Co	0,1	K	s	K	s
0,40						
	V	0,4	S	L	B	L e idővel F
	Rh		—	—	—	s
	Ti	0,04	V	B s	V	B s
0,50						
	Li	0,7	—	v	—	v
	U	3	sok : h B	kevés : —	h B	B s
	Cu	0,2	S	B s	B	s
0,60						
	In	0,3	sok : S	sok : h Z fl	sok : S	Z fl
	Be	0,2	—	Z fl	—	Z fl e
	Se		—	—	—	—
0,70						
	Mo	0,15	B	s B	B	B s h
0,80						
	Te	—	—	—	—	—
	Pd		B	s	S	s h
	Bi		sok S	—	S	Sz
0,90						
	Sb	0,5	S	Z fl	S	Z fl h
	Sn	4	S	Z fl	S	Z fl
	Pt		—	h s	—	s
	Zn	1	—	—	—	h Z fl
	Fe(III)	1	Sz Z	s	B	s
	Hg(II)		—	—	—	—
	Cd	2	—	—	—	v fl
1,00	Au		F	v	F	s
	Ga	0,06	v	Z fl	v	Z fl
	Tl(III)		—	—	—	—

s = sötét, v = világos, e = erősödik, erős, h = halvány, halványodik, fl = fluoreszkál, fluoreszcencia, S = sárga, sárgás, Z = zöld, zöldes, B = barna, barnás, V = vörös, vöröses, Sz = szürke, szükés, K = kék, kékes, F = fehér, fehéres, L = lila, lilás.

külön-külön felcseppentve papírkromatografáljuk. A kromatografálást szobahőmérsékleten felszálló technikával végezzük, 29 × 30 cm-es Schleicher és Schüll 2043/A jelű papíron. Oldószer 96 %-os etanol, tömény sósav és víz, etanol : HCl : H_2O = 75 : 20 : 5 arányú elegye (I. oldószer).

A kész, még nedves kromatogramot napfényen az előhívás előtt megszemléljük. Előhívás céljára egyetlen reagenst használunk, 0,2 %-os etanolos morint. A kész papírt megszárítjuk, morinnal bepermetezzük. Száraz állapotban előbb napfényen majd áteső és ráeső ibolyántúli fényben megnézzük. Az észlelt zöld és sárgás fluoreszkáló, különböző árnyalatú világosabb vagy sötétebb foltokat berajzoljuk. Ezután a papírt ammóniagőz fölé tartjuk, és ismét megnézzük szabad szemmel és ibolyántúli fényben. Az észlelt foltokat a papiros másik oldalán jelöljük be. A vizsgált anyag mennyiségétől függően ui. előfordulhat, hogy pl. Cd, Zn, Cu, U vagy Mn csak ammóniás gőzölés után válik láthatóvá. Egyes fémek foltjának fluoreszcenciája vagy színe ammónia gáz hatására gyengül, másoké erősödik. Pl. a berillium fluoreszcenciája erősödik, a molibdén barna színe gyengül. Ez a körülmény is segít a katinok felismerésében. A négy alkalommal észlelt jelenségből, a foltok fellépéséből, színárnyalatából, fluoreszcencia fényéből és helyéből következtethetünk a vizsgált minta összetételére.

Látható az *1. táblázatban*, hogy pl. Zr, ritkaföldfémek, Ni, Mn, Al, Ti, Cu, In, Be, Mo, Sb, Sn, Fe, Ga és sok Cd együttes jelenléte könnyen megállapítható. Az is kitűnik, hogy csak akkor állíthatjuk határozottan, hogy tórium van jelen, ha cirkónium nincs az elegyben, zöldes fluoreszcenciájuk ui. mindkét elem jelenlétében összefolyik. A ritkaföldfémek nem választhatók el sem egymástól, sem a mindössze Rf = 0,01—0,02 értékkel messzebbre vándorló fluoreszkáló ittriumtól. Nem választhatók így el Sc-Al, Ni-Cr(III), Cu-U, Bi-Pd, Sn-Zn, Pd és Pt mellett kevés Zn, sok titán mellett kobalt és vanádium nem ismerhető fel.

Ezen a bizonytalanságon úgy kívántunk segíteni, hogy olyan oldószert kerestünk, melyben az azonos, vagy egymáshoz olyan közeli Rf értéket adó fémionok, melyek morinnal adott reakciójuk esetleges különbözősége alapján sem mutathatók ki teljes biztonsággal egymás mellett, az új oldószerben eltérően viselkednek.

Az alkanolok dielektromos állandója közepes érték, a hozzáadott sav elősegíti a fémek anionkomplexeinek kialakulását. Várható, hogy igen kis dielektromos állandójú donálható elektronpárral rendelkező szerves vegyület olyan savval elegyítve, mely részt vehet az illető szerves oldószerben jól oldódó ionasszociációs komplex kialakulásában, egyes ionok Rf-értékét lényegesen megnövelheti, míg másokét nem. Ilyen oldószerrel az előbbire merőleges irányban kromatografálva várható, hogy sósavas etanolban azonos, vagy közeli Rf-t adó fémionok ebben a második oldószerben különbözőképpen fognak viselkedni. Elsősorban ketonokra és éterekre gondoltunk. Vizsgálataink szerint erre a célra valóban kitűnően megfelelő gyűrűs éter a tetrahidrofurán kevés vizes salétromsavval alkotott elegye. A *2. táblázatban* feltüntettük az etanol-sósavval egymástól biztosan el nem különíthető fémionok Rf-jét tetrahidro-furán-salétromsavban (II. oldószer THF : HNO_3 : H_2O = 85 : 5 : 10).

2. táblázat

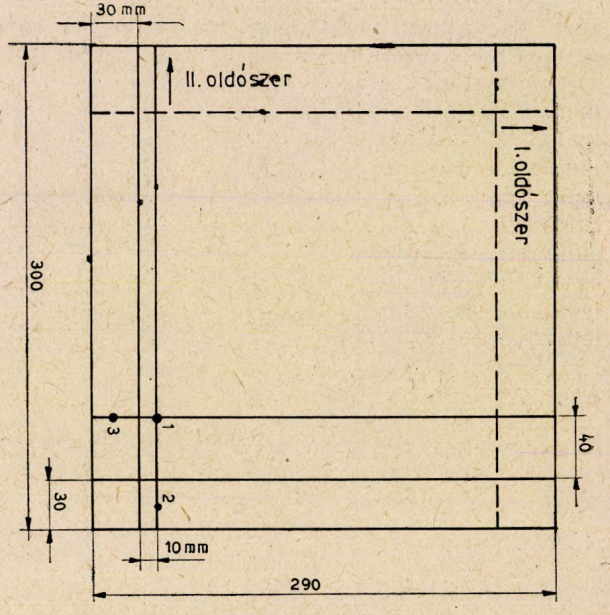
THF : HNO_3 : H_2O = 85 : 5 : 10 oldószerben talált Rf értékek

Elem	Rf
Zr	starttól kb. 0,5-ig húzódó sárga csík, a startban Z fl
Th	a 2. frontban ; 1. fronthoz viszonyítva 0,9 Z fl
Al	0,14 Z fl
Sc	0,65 Z fl
Co	0,14 s
V	0,65 F
Ti	0,23 B
U	a 2. frontban ; az 1. fronthoz viszonyítva 0,9 B
Cu	0,25 s
Bi	0,88 S
Pd	0,72 B
Zn	0,20 h fl
Sn	0,94 S
Pt	0,98 s

Kromatografálás kétdimenióban

Eljárás

Az 58 × 60 cm-es ívekre vágott formában beszerezhető Schleicher és Schüll 2043/A jelű papirost négy 29 × 30 cm-es darabra vágjuk. Ezek száliránya általában a hosszabb oldallal párhuzamos. A *2. ábrán* feltüntetett módon puha grafitceruzával a papír géppel vágott két szélétől 30—30 mm távolságban vonalat húzunk. Ezeken belül a 30 cm hosszú oldallal párhuzamosan 10, illetve a gépirányra merőlegesen 40 mm-re húzzuk meg a startvonalakat. E két utóbbi vonal kereszteződése a tulajdonképpeni startpont: *1.* A vizsgálandó oldatot nemcsak erre a pontra visszük föl, hanem a 30 cm-es ép oldaltól 15 mm távolságra *2.* pontban is. A száraz papírt ezután a száliránya merőlegesen az I. oldószerbe helyezzük és felszálló technikával egy éjszakán át a startponttól kb. 20 cm távolságra futtatjuk. Az infravörös lámpánál megszárított papírból a sósavat meleg levegőárammal is lehetőleg teljesen eltávolítjuk. A rövidebb (29 cm) oldallal párhuzamos 30 mm széles csíkot levágjuk (I. oldószer próbacsíkja). A vizsgálandó oldat újabb cseppjét a 29 cm hosszú oldallal párhuzamosan a frissen levágott próbacsíktól 40 mm távolságban húzott startvonalra



2. ábra Kétdimenziós kromatogram készítéséhez alkalmas papír

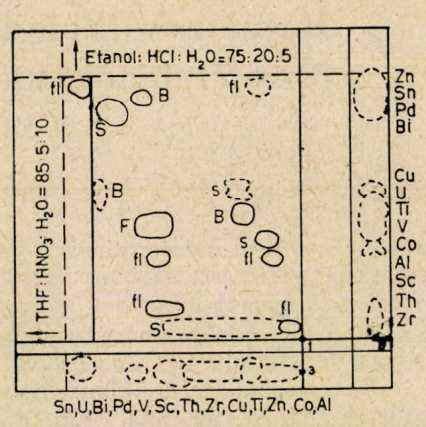
3. pontban felcseppentjük a papír ép szélétől kb. 15 mm távolságra (II. oldószer próbacsíkja). A papírt ezután a frissen keletkezett vágási felületnél II. oldószerbe mártjuk és az előbbi futási irányra merőlegesen 4—5 óra alatt kifejlesztjük. A front vonala a starttól kb. 20 cm-re legyen. Ezt a távolságot a papírra előre be is jelölhetjük. A gondosan megszárított, levegőárammal a salétromsav gőzöktől megszabadított papírt az I. próbacsíkkal együtt 0,2%-os etanolos morin-oldattal bepermetezzük. A kromatogram kiértékelése az előbbiekben leírt módon történik. Ilyen módon pontosan tájékozódunk, hogy az I. oldószerrel egymástól el nem választható ionoknak megfelelő folt egy vagy több komponensből áll-e. A kromatogram rajza a 3. ábrán látható.

Az etanol-sósavas futtatás után szárítással és ventillálással igen gondosan kell a sósavat a papírból eltávolítani. Ellenkező esetben ugyanis a tetrahidro-furánban jól oldódó tóriumnitrát komplex kialakulása gátolt és a tórium kisebb, néha Rf = 0,5 — 0,6 értékkel vándorol. Kimutatása a cirkonium mellett ekkor is határozott. A papirosra felcseppentett tórium csak tetrahidro-furánnal kifejlesztve, minden esetben a 2. oldószerfronttal [11] halad. A többi számbajövő fémion Rf értékét az előzetes sósavtartalmú oldószerrel történt kezelés lényegesen nem befolyásolja.

Ami a módszerrel kimutatható legkisebb anyagmennyiséget illeti, az 1. táblázatban feltüntetett értékeknél 1—2 nagyságrenddel nagyobb azoknak a fémionoknak a mennyisége, melyek nagyon sok komponensből összetett vegyület alkotórészeiként a két dimenzióban végzett futtatás után morinnal, ezzel a legtöbb fémionra korántsem legérzékenyebb reagenssel bepermetezve, még kimutathatók. Segít a problémák megoldásában, ha I.-el kapott, fentiekben ismertetett ionpároknak megfelelő helyen jelentkező foltot a II. dimenzió kifejlesztése és morinos bepermetezése után, amennyiben indokolt, a kérdéses ionoknak megfelelő helyen valamilyen specifikus érzékeny reagenssel is előhívjuk.

Az eljárás, mely könnyen hozzáférhető oldószert és egyetlen előhívó reagenst alkalmaz, igen egyszerű, teljesítőképessége mégis meglepően nagy. További előnye a módszernek, hogy az első dimenzióban a kromatogram kifejlesztésére az éjszakát használhatjuk fel (16 óra alatt szobahőmérsékleten kb. 23 cm-t halad a front). Amennyiben szükséges, a második dimenzióban történő futtatáshoz 4—5 óra elégséges, így az analízis előkészítéssel, oldással, futtatással, kiértékeléssel együtt egy személy két munkanapját igényli és igen nagy számú alkotórész kimutatását teszi lehetővé.

Külön előnye az eljárásnak, hogy nem igényel költséges berendezést, hanem egészen közönséges, minden laboratóriumban előforduló anyagokkal és eszközökkel kis gyakorlattal megoldható. Ezt az eljárást eredményesen használtuk ásványok, kőzetek, üvegek, katalizátorok és egyéb ismeretlen összetételű anyagok szervetlen alkotórészeinek kimutatására. Rendkívül előnyös a módszer abban az esetben, ha kevesebb, mint egy milligramm mennyiségű mintából kívánjuk az elemzést elvégezni, pl. egy elem eltűnését vagy dúsulását kell nyomon követnünk. A módszerrel — főleg egy dimenzióban végzett kromatografálásnál — az elkülönített ionok foltjaiban tömörült fémmennyiség ismert módon meg is határozható.



3. ábra. Kétdimenziós kromatogram

Az ismertetett munkák kivitelében *Lehőcz Lajosné*, *Palló Gábor*, *Fekete Gábor* és *Tóth Tibor* voltak segítségemre, kiknek ezúton is köszönetet mondok.

IRODALOM

[1] *Keömley Gábor:* MKL *11.* 82 (1956).
Bányai Éva, Hegedűs Dezső: MKL *17.* 80 (1962). Anal. Közl. [2].
[2] *M. Ördögh, V. Upor-Juvancz:* Acta Chim. Acad. Sci. Hung. *26.* 253 (1961).
Z. Ferenczy: u. ott 229. old.
[3] *I. M. Iszakov:* Kacseztveenij analiz rud i mineralov metodon rasztivvanijee poroskov, Moszkva 1953.
H. Ballczo, K. Peters: Microchim. Acta *1960.* 291.
K. Peters, S. Pajakoff: Mikrochim. Acta *1962.* 314.
[4] *E. P. Steimetz:* Chim. Anal. *42.* 321 (1959).
[5] *B. J. Tufts:* Anal. Chim. Acta *25.* 322 (1961).
[6] *J. B. Mooney:* Analyt. Chem. *34.* 1506 (1962).
[7] *Ph. W. West, A. K. Mukherji:* Analyt. Chem. *31.* 947 (1959).
[8] *A. F. Ritchie;* J. Chem. Educ. *38.* 400 (1961).
[9] *A. Schneer-Erdey:* Talanta *10.* 591 (1963).
[10] *A. Schneer-Erdey, T. Tóth:* Talanta, közles alatt.
[11] *R. Munier, M. Macheboeuf:* Bull. Soc. Chim. Biol. *32.* 192 (1950).
[12] *Hegedűs Z.:* Kohászati Lapok *96.* 319 (1963).
[13] *J. Mahon, A. A. Benedetti Pichler:* Mikrochimica Acta. *1960.* 831.

Hazai zsíralkoholgyártmányok összetételének megállapítása gáz-kromatográffal

PERÉDI JÓZSEF*—L. HÁGONY PIROSKA*

Az utóbbi években széles körben elterjedt gázkromatográfiás elemzést ma már a zsíralkoholok összetételének megállapításánál is hasznosítják [1, 2, 3, 4, 5, 6]. A hazai nagynyomású zsíralkoholgyártás megindulása [7] termékeik frakcionálása és felhasználása újabban nálunk is fontossá tették ennek az analitikai iránynak alkalmazását. Szükségessé vált olyan eljárás kidolgozása, melyre a gyártásellenőrzést és a késztermék vizsgálatot alapozni lehet. A gyártásnál természetes zsírsavészterekből indulnak ki; melyek a redukció során egyidejűleg telítődnek is és így végeredményben páros szénatomszámú, telített zsíralkoholokat kell elemezni.

Az eljárás leírása

Az elemzéshez Griffin V. P. C. Mark II. gázkromatografáló készülék állt rendelkezésünkre (detektora katherometer). Több kísérlet után vizsgálatra az alábbi módszert találtuk alkalmasnak:

Szilárd hordozó: Celite 542 (44—60 mesh szemcsenagyság). Stacioner fázis: 20% Apiezon L. A termosztát hőmérséklete 220 C°. Vívőgáz 4,4 l/h hidrogén. Oszlophossz 2 méter. A katherometer fűtése 100 mA. Bemért mintamennyiség 0,02—0,05 ml. Az oszloptöltet készítése: a szilárd hordozót tömény sósavval leöntjük, 1,5 órai állás után vízzel semlegesre mossuk, majd n nátriumhidroxiddal keverjük össze, ismét semlegesre mossuk, és 12 órán át 145 C°-on szárítjuk. A száraz-anyaghoz hidegen hozzákeverjük az Apiezon L petroléteres oldatát, majd a pépet kiterítve, szobahőmérsékleten szárítjuk.

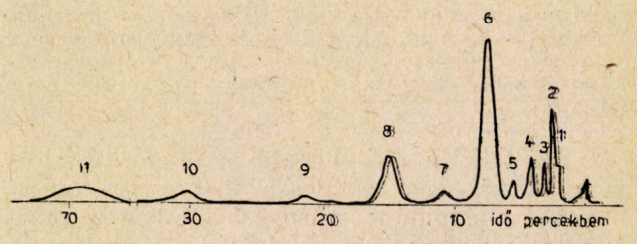
Zsíralkoholok szétválasztása

A vizsgálatokat zsíralkoholok, illetőleg keverékeik elemzésével kezdtük. Ezek frakcionált desztillációval tisztított zsíralkoholok, valamint tiszta zsírsavészterekből fémnátriummal redukált és desztillált termékek voltak [8]. Kromatogramjukat az *1. ábra* szemlélteti. Kitűnik ebből, hogy a szétválasztás sikeres volt, az alkoholok között eléggé nagy retenciós — térfogatkülönbségeket sikerült elérni.

Ha a retenciós térfogatok logaritmusát a szénatomszám függvényeként ábrázoljuk, egyeneshez jutunk *(2. ábra)*

Zsíralkoholok mennyiségi elemzése

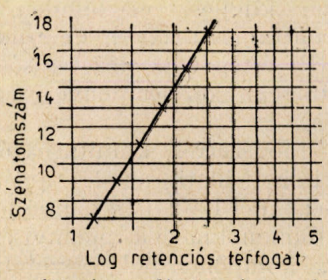
A mennyiségi elemzéshez szükséges volt a modellanyagok tisztaságának vizsgálata. Ezeket tehát egyenként kromatografáltuk. Összetételüket



1. ábra. Modell zsíralkohol keverék kromatogramja

Megnevezés:

1. Kaprilalkohol	C8	4. Mirisztilalkohol	C14
2. Kaprinalkohol	C10	5. Palmitilalkohol	C16
3. Laurilalkohol	C12	6. Sztearilalkohol	C18



2. ábra. Összefüggés a telített, páros szénatomszámú zsíralkoholok retenciós térfogata és szénatomszáma között

a kromatogramokból planimetrálással állapítottuk meg (valamennyi 94%-nál tisztább volt) és azok ismeretében kiszámítottuk néhány, általunk készített keverék pontos összetételét. Az ismert összetételű keverékeket ezután kromatografáltuk. A kromatogramokból a komponensek mennyiségét aránylag pontosan visszanyertük *1. táblázat)*

Néhány zsíralkoholtermék vizsgálata

Az eljárással megállapítottuk néhány kísérleti gyártmány összetételét. Tájékozásul egy-egy fagygyú-, illetve pálmamagzsíralkohol kromatogramját a *3—6. ábrákon* közöljük.

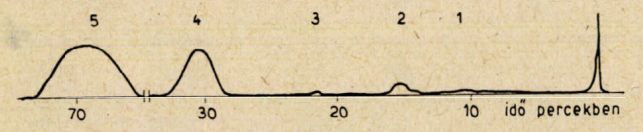
Az elemzések során kitűnt, hogy egyes zsíralkoholok összetétele a szénlánc hosszúsága

1. táblázat

Ismert összetételű zsíralkohol keverékek mennyiségi elemzése

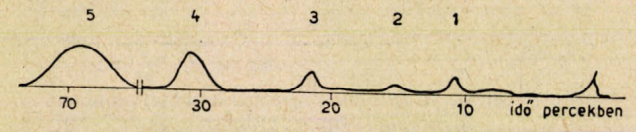
	Zsíralkohol szénatomszám	Bemért %	Talált %
1.	C_{12}	54,0	53,5
	C_{14}	46,0	46,5
2.	C_{12}	24,9	23,3
	$C_{10} + C_{14} + C_{16} + C_{18}$	75,1	76,7
3.	C_{12}	42,2	44,0
	C_{14}	12,3	11,6
	C_{16}	24,9	25,2
	C_{18}	20,6	19,2

* Növényolaj és Háztartási Vegyipari Kutató Intézet, Budapest.



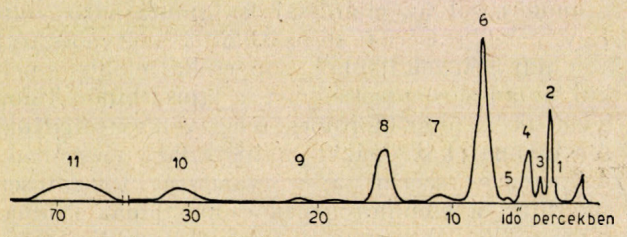
3. ábra. Faggyúalkohol kromatogramja, 15. sz. gyártmány

Megnevezés:		%			%
1. Ismeretlen		0,5	4. Palmitilalkohol	C16	29,0
2. Mirisztilalkohol	C14	4,0	5. Sztearilalkohol	C18	65·0
3. Ismeretlen		1,5			



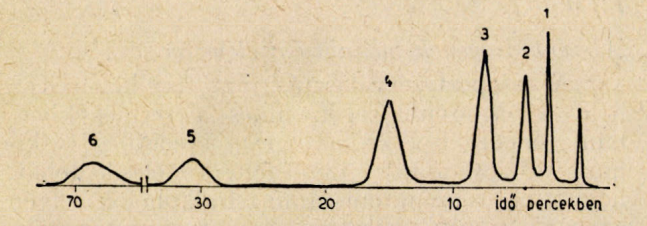
4. ábra. Faggyúalkohol kromatogramja. 8. sz. gyártmány

Megnevezés:		%			%
1. Ismeretlen		5,0	4. Palmitilalkohol	C16	25,0
2. Mirisztilalkohol	C14	4,0	5. Sztearilalkohol	C18	57,0
3. Ismeretlen		9,0			



5. ábra. Pálmamagalkohol kromatogramja. 12. sz. gyártmány

Megnevezés		%			%
1. Kapronalkohol	C6	0,5	7. Ismeretlen		0,3
2. Kaprilalkohol	C8	7,0	8. Mirisztilalkohol	C14	14,0
3. Ismeretlen		1,0	9. Ismeretlen		0,6
4. Kaprilnalkohol	C10	6,0	10. Palmitilalkohol	C16	7,0
5. Ismeretlen		0,6	11. Sztearilalkohol	C18	15,0
6. Laurilalkohol	C12	48,0			



6. ábra. Pálmamagalkohol kromatogramja. 6. sz. gyártmány

Megnevezés:		%			%
1. Kapronalkohol	C6	nyomok	7. Ismeretlen		2,0
2. Kaprilalkohol	C8	6,0	8. Mirisztilalkohol	C14	12,0
3. Ismeretlen		3,0	9. Ismeretlen		3,0
4. Kaprinalkohol	C10	5,0	10. Palmitilalkohol	C16	5,0
5. Ismeretlen		2,0	11. Sztearilalkohol	C18	15,0
6. Laurilalkohol	C12	47,0			

tekintetében megközelíti a zsíralkoholgyártás kiindulási nyersanyagának, a pálmamag olajnak, illetve a faggyúnak zsírsavösszetételét. (Ezeket metilészter formájában poliészter stacioner fázison elemeztük [9].) Más kísérleti gyártások végeredménye [4., 6. ábra] viszont többé-kevésbé eltér azoktól: a kromatogramokon új, ismeretlen vegyületek jelei láthatók.

Az ismeretlen vegyületek azonosítása

Modellek gázkromatografálása

Az ismeretlen vegyületek az alacsony és közepes lánchosszúságú zsíralkoholok forrpont intervallumában a páratlan szénatomszámú zsíralkoholok helyén jelentkeznek. Mennyiségük különösen az alacsony elszappanosításszámú és alacsony hidroxilszámú nyerstermékeknél volt nagy, a gyártási körülményeket tekintve pedig főleg a magasabb hőmérsékleten gyártott kísérleti termékekben voltak kimutathatók. Ugyanakkor a minták karbonil száma — aldehid- és ketontartalma — jelentéktelen volt. Ezek alapján feltételeztük, hogy a vegyületek az észterek túlzott redukálásakor keletkezett páros szénatomszámú, telített szénhidrogének.

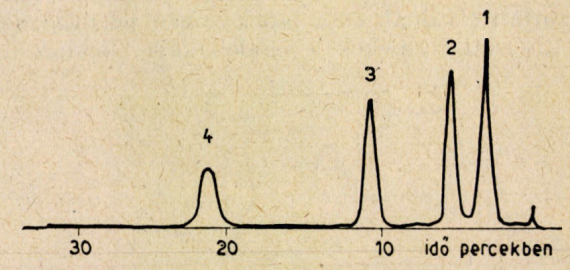
Alátámasztotta ezt a gondolatot, hogy az ilyen szénhidrogének forráspontja a megfigyelt tartományba esik, valamint az, hogy a kismennyiségben jelenlevő és a zsíralkohol elemzés körülményeihez képest alacsony forráspontú C_6—C_8 komponensektől eltekintve az ismeretlen vegyületek száma a zsíralkoholösszetevők számával megegyezik.

Azonosítási kísérleteinket a zsíralkohol-komponensekkel megegyező szénatomszámú C_{12}—C_{18} modell szénhidrogének vizsgálatával kezdtük. A zsíralkoholvizsgálat körülményei között megállapítottuk retenciós térfogataikat *(7., 8. ábra)*.

Kitűnt, hogy ezek a térfogatok, valamint a megfelelő szénatomszámok összefüggését egy olyan egyenes ábrázolja, melynek egyes pontjai pontosan egybeesnek az ismeretlen vegyületek retenciós térfogatainak értékeivel. A retenciós térfogatok alapján tehát a 3., és 4. ábrán alig jelentkező, az 5. és 6. ábrán viszont már jelentősnek tűnő vegyületek: dodekánnak (C_{12}, a 6. ábrán 3), tetradekánnak (C_{14}, a 6. ábrán 5.), hexadekánnak (C_{16}, a 6. ábrán 7.), valamint oktadekánnak (C_{18}, a 6. ábrán 9.), bizonyultak. Feltevésünket azonban még más oldalról is bizonyítani kívántuk.

Lapkromatográfiás csoportszétválasztás

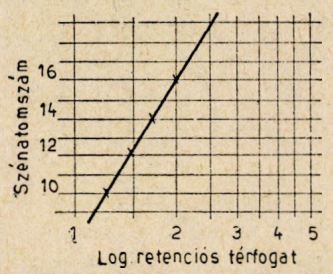
Mint már említettük a vegyületek megközelítőleg a páratlan zsíralkoholok helyén jelennek meg. Retenciós térfogatuk három szénatomszám



7. ábra. C_{12}—C_{18} telített szénhidrogének kromatogramja

Megnevezés:

1. Dodekán	C12	3. Hexadekán	C16
2. Tetradekán	C14	4. Oktadekán	C18



8. ábra. Összefüggés a telített, páros szénatomszámú szénhidrogének retenciós térfogata és szénatomszáma között

eltéréssel csaknem fedi egymást: pl. a C_{18} szénhidrogén a C_{15} zsíralkohol helyén, a C_{16} szénhidrogén a C_{13} zsíralkohol helyén jelentkezik.

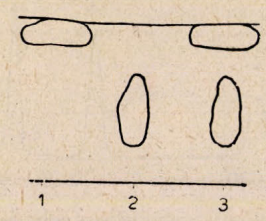
Lehetséges azonban, hogy pl. ketonok vagy aldehidek — bár a kémiai elemzés ezek ilyen mennyiségű jelenlétét kizárja — is ugyanott jelentkeznének.

Tudomásunk szerint ugyan a normál gyártási körülmények között redukció közben lánctörés, vagy láncrövidülés nem következik be (páratlan szénatomszámú alkoholok nem keletkeznek), de ettől eltekintve a szénhidrogéneknek vélt vegyületeket ún. lapkromatográfiás csoportszétválasztással is megvizsgáltuk. A lapkromatográfiás módszert zsíradékvizsgálatoknál már néhány éve jó eredménnyel hasznosítják [10, 11, 12]. Segítségükkel, ha megfelelő oldószerpárt használunk, a lipoidcsoportokat, glicerideket, szabad zsírsavakat, foszfatidokat szterineket, szterinésztereket, zsíralkoholokat stb. polaritásuk szerint egymástól szét lehet választani.

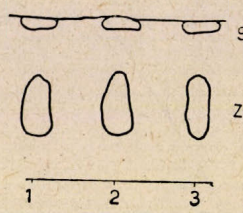
A zsíralkohol-szénhidrogén csoportok szétválasztására az alábbi munkamódszert választottuk.

Adszorbens réteg: 0,06 mm átmérőjű szilikagél + 20% kalcium-szulfát Stahl módszere szerint vízes-pép alakjában üveglapokra szétterítve és 105 C°-on szárítva (30 perc). Oldószerrendszer: petroléter, etiléter, 96%-os ecetsav = 95 : 5 : 1 térfogatarányban elegyítve. Futtatási idő: 18—20 C°-on 40—45 perc. Előhívóelegy: 10%-os foszformolibdénsav (etilalkoholos oldat). Előhívási hőmérséklet: 40—60 C°. Az eljárással modell szénhidrogéneket, modell zsíralkoholokat, ezek keverékeit, valamint több kísérleti terméket vizsgáltunk. Az előhívott lapok képét a *9—10. ábra* szemlélteti.

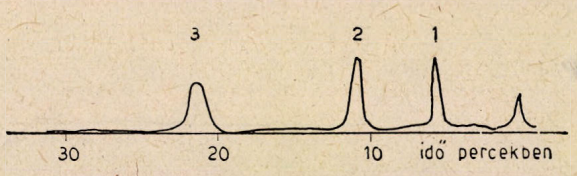
Az ábrából kitűnik, hogy a szénhidrogének csaknem a fronttal együtt haladnak, míg a zsíralkoholok polaritásuk következtében azoktól határozottan elválnak és a lap közepén jelentkeznek. A kísérleti termékek a modell keverékekhez ha-



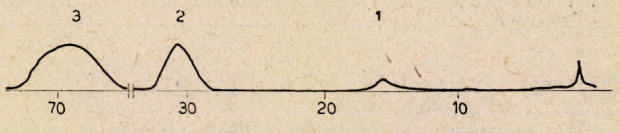
9. ábra. Szénhidrogén — zsíralkohol szétválasztás lapkromatográfiával
Megnevezés: 1. Modell szénhidrogén. 2. Modell zsíralkohol. 3. Modell szénhidrogén + zsíralkohol



10. ábra. Szénhidrogén — zsíralkohol szétválasztás lapkromatográfiával
Megnevezés: 1. Pálmamagalkohol (6. sz. gyártmány). 2. Faggyúalkohol (8. sz. gyártmány). 3. Modell szénhidrogén + zsíralkohol



11. ábra. Lapkromatográfiával elválasztott szénhidrogéncsoport kromatogramja
Megnevezés: 1. Tetradekán C14. 2. Hexadekán C16. 3. Oktadekán C18



12. ábra. Lapkromatográfiával elválasztott zsíralkoholcsoport kromatogramja
Megnevezés: 1. Mirisztilalkohol C14. 2. Palmitilalkohol C16. 3. Szteárilalkohol C18

sonló képet mutatnak: ugyanolyan Rf értékű két csoportra váltak szét, így szénhidrogén tartalmuk ezzel az eljárással is kimutatható volt. Egy másik kísérlet sorozatban a szétválasztott szénhidrogén-zsíralkohol csoportokat előhívás nélkül, az adszorbenssel együtt, a lapról külön-külön levettük és éter-kloroform eleggyel extraháltuk. A kivonatokat gázkromatográffal vizsgáltuk. Az elemzés szerint a szétválasztás tökéletesen sikerült: a szénhidrogének csoportjának kromatogramjában ugyanolyan csúcsszámmal és retenciós térfogattal megjelentek a szénhidrogének, mint ahány ismeretlen vegyület az eredeti zsíralkohol keverékben volt (4. ábra). A zsíralkoholok kromatogramjain pedig a zsiradék alapanyag zsírsavjainak megfelelő zsíralkohol összetétel látszik minden egyéb kísérőanyagtól mentesen *(11., 12. ábra)*.

A szénhidrogének mennyiségi elemzése

A csoportszétválasztás azt is bizonyítja, hogy több szénhidrogén nincs a termékekben, mint amennyit a kromatogram eredetileg is kimutatott (3. ábra). Az a feltevés elesik tehát, hogy a páros szénatomszámú zsíralkoholok helyén azokkal együtt páratlan szénatomszámú zsíralkoholok is jelen lennének. Ez a tény viszont lehetőséget nyújt arra, hogy egy kromatogramból a zsíralkoholokon túlmenően a szénhidrogének összetételét és mennyiségét is megállapítsuk.

Ebből a célból modell zsíralkohol-szénhidrogén keverékeket készítettünk és összetételüket kromatogramjaikból planimetrálással megállapítottuk.

Erre vonatkozólag a *2. táblázatban* néhány eredményt közlünk.

A szénhidrogén keverékek komponenseit az üzemellenőrzéshez megfelelő pontossággal minden esetben visszanyertük.

Gázkromatográfiás elemzési eljárásunk tehát alkalmas arra, hogy zsiradékokból gyártott, telített zsíralkohol termékekben igen rövid idő alatt megállapítsuk a főtermékeket kísérő szénhidrogének szénatomszámát, illetve mennyiségeit is.

A szénhidrogének összetétele

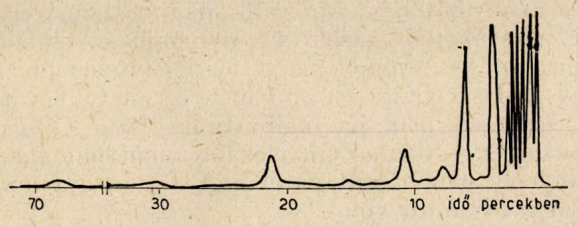
Eljárásunkkal számos kísérleti gyártás termékeit elemeztük. Ezek szénhidrogén tartalma

2. táblázat

Modell zsíralkohol-szénhidrogén keverékek bemért és gázkromatogramokból számított összetételei

Anyag	Bemért % mennyiség		Talált % mennyiség	
1. Szénhidrogén C_{10}	17,4		15,6	
Szénhidrogén C_{12}	16,2	61,7	13,9	59,3
Szénhidrogén C_{14}	14,4		15,5	
Szénhidrogén C_{16}	13,7		14,3	
Alkohol C_{12}	38,3		40,7	
2. Szénhidrogén C_{12}	9,9		8,4	
Szénhidrogén C_{14}	9,7	31,9	9,3	31,0
Szénhidrogén C_{16}	12,3		13,3	
Alkohol C_{16} C_{14} C_{18}	68,1		69,0	
3. Szénhidrogén keverék	10,6		12,0	
Alkohol C_{12}	44,5	89,4	44,6	88,0
Alkohol C_{14}	44,9		43,4	

1,5—18,0% között változott. Az elemzések során mindig csak annyiféle szénhidrogént találtunk, amennyi zsíralkohol komponense volt a keveréknek. Megjegyezzük, hogy a kísérleti gyártások az optimálist megközelítő körülmények között történtek. Amennyiben túlzott nyomáson, vagy hőmérsékleten dolgoztak, illetve a reakció idő hosszú volt, lánctörés is bekövetkezett. Pl. egy 2 elszappanosítási számú és 20 hidroxilszámú pálmamagolajból készült túlredukált terméknél az anyag zömét a legnagyobbrészt könnyebben illó, rövidebb láncú új vegyületek teszik ki *(13. ábra)*



13. ábra. Túlzottan redukált zsíralkohol kromatogramja

Megvizsgáltuk azt a kérdést is, hogy az optimálishoz közel álló gyártás során a szénhidrogén összetétel mennyire közelíti meg a zsíralkohol komponensek összetételét. Néhány adatot erre vonatkozólag a *3. táblázat* tartalmaz.

A táblázat szerint a zsíralkoholokhoz viszonyítva a szénhidrogének nagy szénatomszámú komponenseinek mennyisége nagyobb. A gyártás

3. táblázat

A nagynyomású gyártás során keletkező zsíralkoholok és szénhidrogének összetétele

Szénatom szám	Faggyúalkohol				Pálmamagalkohol			
	15. gyártmány		8. gyártmány		12. gyártmány		6. gyártmány	
	alk.*	szénh.**	alk.*	szénh.**	alk.*	szénh.**	alk.*	szénh.**
	Összetétel, %							
C_6	—	—	—	—	0,5	—	—	—
C_8	—	—	—	—	7,2	—	6,7	—
C_{10}	—	—	—	—	6,1	—	5,6	—
C_{12}	—	—	—	—	49,2	40	52,2	30
C_{14}	4,1	—	4,6	—	14,4	20	13,2	20
C_{16}	29,5	25	29,0	35,7	7,2	16	5,6	20
C_{18}	66,4	75	66,4	64,3	15,4	24	16,7	30

* alkohol
** szénhidrogén

során tehát vagy a nagyobb szénatomszámú zsíralkoholok redukálódnak nagyobb mértékben, vagy ami valószínűbb, azok a zsíralkohol összetétel arányában keletkeznek, a gyártási párlatokkal (az ún. hideg és meleg elválasztás során) azonban a könnyen illó, kisebb molekulasúlyú szénhidrogének nagyobb mértékben távoznak el.

Munkatársainknak, *Szabó Erzsébetnek* és *Ballagi P. Konrádnénak* értékes segítségükért e helyről is köszönetet mondunk.

IRODALOM

[1] *Dijkstron, G.; Kepler, J. G.:* Rec. Trav. Chim. *74* 805 (1955).
[2] *Kepler, J. G.:* Chem. Weekblad *51*, 911 (1955).
[3] *Link, W. E.; Hickman, H. M.; Morrisette, R. A.:* J. Am. Oil. Chem. Soc. *36*, 20 (1959).
[4] *Vasilescu, V.:* Fette Seifen Anstrichmittel *63*, 132 (1961).
[5] *Link, W. E.; Hickman H. M.; Morrisette R. A.:* J. Am. Oil. Chem. Soc. *36*, 300 (1959).
[6] *Meyer W. Z.:* Anal. Chem. *175*, 350 (1960).
[7] *Haidegger Ernő, Hódossy Lajos, Károlyi József, Metzing József:* Magyar Kémikusok Lapja, *17*, 247 (1962).
[8] *Perédi J.:* Növényolaj és Háztartási Vegyipari Kutató Intézet Közleményei 1960. 10.
[9] *Jáky M.; L. Hágony P.:* Növényolaj és Háztartási Vegyipari Kutató Intézet Közleményei. 1962.
[10] *Kaufmann, H. P.; Makus, Z.:* Fette Seifen Anstrichmittel *11*, 1014 (1960).
[11] *Mangold H. K.:* J. Am. Oil. Chem. Soc. *38*, 708 (1961).
[12] *Stahl E.:* Pharmazie *11*. 633 (1956).

Géppróbák a TVK épülő nitrogénműtrágya-gyárában

A Tiszai Vegyikombinát épülő nitrogénműtrágyagyárában a gépek, csőrendszerek és műszerek mintegy 80—85 százalékát már felszerelték, s felkészültek a komplex üzemi próbákra. Májusban és júniusban néhány üzemrészben már több fontos berendezés egyedi forgatására, terhelési próbájára került sor. A 200 000 légköbméteres ammóniagyártó csarnokban befejezték az első metánbontó konverter kiszárítását. Jól működik a három óriáskompresszor, átadásukat megkezdték. A gépi berendezések komplex kipróbálásához előreláthatólag augusztus elején fognak hozzá. Az új gyárban valószínűleg az év végi határidő előtt, már októberben megkezdhetik a termelési próbákat.

Gumiipari munkabizottságok a műszinttervért

Alig két éve működnek az Országos Gumiipari Vállalat vezető szakembereiből a műszintterv kidolgozására és végrehajtására alakított munkabizottságok, és máris számos új gyártástechnológia bevezetéséhez járultak hozzá. Konkrét eredménye van annak a munkának, amely többek között az ékszíjborító kérdésének megoldására, a háromrészes futógyártás bevezetésére, a koromtartalom ellenőrzési módszerének kidolgozására, a nyersanyagok átvételi módszerének módosítására irányult. A munkacsoportok havonta üléseznek és a vállalat fejlesztési terve alapján jelölik ki soron következő feladataikat.

A klasszikus gázelemzés CO-abszorbenseinek összehasonlító vizsgálata

JOBAHÁZI JENŐ*

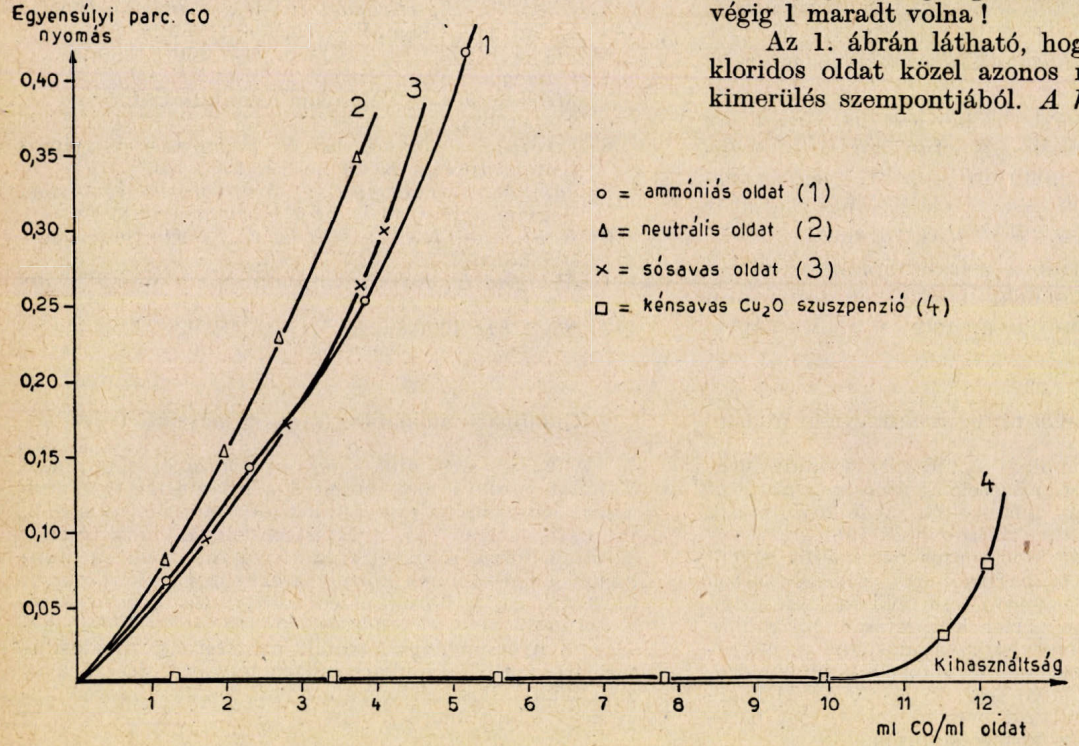
Általános jellemzője és egyben jelentős analitikai hátránya valamennyi réz (I) sótartalmú elnyeletőoldatnak, hogy a CO-t csak többé-kevésbé labilis addiciós molekulavegyület formájában köti meg. A lezajló reakciók itt általában analitikai szempontból alig kielégítő egyensúlyi állapot eléréséig mennek végbe, sőt kirívó esetekben reverzibilitásuk is kifejezésre jut. Az egyensúly helyzete az oldat kimerülésének függvényében az egyre magasabb CO-tartalmak irányába tolódik el. A kénsavas szuszpenzió kivételével valamennyi elnyeletőoldat már aránylag kis telítődésnél elhagyja a kvantitatív értékűnek minősíthető, azaz gyakorlatilag zérusnak tekinthető parciális egyensúlyi CO-nyomás állapotát. Így ahhoz, hogy az elnyeletett CO mennyiségek ne éreztessék hamarosan káros hatásukat az elnyeletés végértékére, nem lehet elegendő egyetlen abszorpciós edény alkalmazása az elemzésnél. Az újabb típusú nagy teljesítőképességű Orsat-rendszerű gázelemzők (főként a frissgázelemzők) például három abszorpciós edényt tartalmaznak e célra. Az első elnyeletőpipetta veszi fel a CO zömét, míg az utolsó már csak a végső nyomok eltávolítására hivatott, a pontos analízis érdekében.

Az elnyelőképesség jelzőszámai, kapacitásmérések

A gázanalízisek számára ajánlott elnyeletőoldatok kapacitását a szerzők általában kétféle módon juttatják kifejezésre. *F. Bayer* [1] például az abszorbens vegyület 1 móljára vonatkoztatva ismerteti az általa abszorbeálható CO móljainak számát, míg *G. Wagner* [2] és *Kessel* [3] az 1 ml oldatban elnyelethető gáz ml-jeinek számát adják meg. Az abszorbens elnyelőképességének abszolút értéke azonban nem azonosítható az analitika igényeinek megfelelő kihasználhatóság mértékével. E felismerés alapján olyan irányú kapacitásmérés megvalósítását láttuk gyakorlati szempontból is célravezetőnek, mely az oldat növekvő CO felvételének függvényében mutatja az abszorpcióképesség csökkenését. A teljesítőképesség romlása a legközismertebb elnyeletőoldatokkal végzett mérések során felvett görbéken *(1. ábra)* jól érzékelhető. Az ábrán az abszcisszán felvett folyamatos telítődés függvényében látjuk a vizsgált oldatokkal egyensúlyba kerülő gázok parciális CO-nyomásait. Az így megadott értékek újszerű és jelentős előnye, hogy *az analízisre kerülő gáz összetételétől függetlenül, általános érvénnyel jellemzik oldataink abszorpciós potenciálját* a kihasználtság különböző szakaszaiban. Így tehát meghatározható, hogy az illető elnyeletőoldat milyen mértékű telítődés után válik alkalmatlanná előbb a vizsgálandó gázok CO-nyomainak tökéletes elnyeletésére, majd pedig az igénytelenebb felhasználás céljaira is. A fenti vizsgálatokhoz természetesen nem használhattunk tiszta CO-gázt, hiszen ez esetben az elnyelés folyamán fennmaradó bármely gáztérfogat parciális CO-nyomása mindvégig 1 maradt volna!

Az 1. ábrán látható, hogy a három réz (I)-kloridos oldat közel azonos módon viselkedik a kimerülés szempontjából. *A kép rendkívül kedve-*

* Autóalkatrészgyár



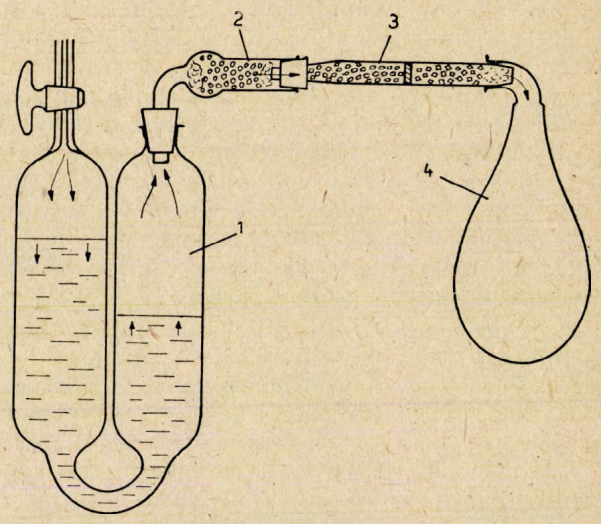
1. ábra. Az abszorbens oldatok teljesítőképessége a CO-val történő telítődés függvényében

zőtlen: csaknem rögtön az oldatok használatba vétele után erőteljesen romlani kezd a felvevőképesség. Itt azonban fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy a gázanalitikai gyakorlatban a helyzet némileg kedvezőbben alakul az elemzési szünetek révén, melyek bizonyos fokú regenerálódást eredményezhetnek. Jelen méréseinknél ugyanis oldatainkat folyamatos és gyorsított kimerítésnek vetettük alá. A vizsgálatainkra használt 30% CO, 70% N_2 tartalmú gázeleggyel történt elemzések között oldatainkban tiszta CO-ot nyelettünk el ismert térfogatban. Az elnyeletési szakaszokat követő analízisek egyre fokozódó hiányosságainak mértékéből kaptuk meg azokat az egyensúlyi parciális CO-nyomásokat, melyek az adott telítettségű abszorbensekre jellemzők.

Messze előnyösebb CO-felvevőképességével a kénsav Cu_2O szuszpenzió teljesen elkülönül az előbbiektől. A stabilabb megkötés révén 10 ml CO/ml felvételéig kifogástalanul működik. Elnyelési sebessége azonban 4—5 ml CO/ml telítődés után egyre erősebb csökkenést szenved. Az itt említett sebességcsökkenésre jellemző, hogy a kezdeti öt öblítés helyett, 8 ml CO/ml-es telítődésnél már 15—18 öblítésre, 10 ml CO/ml-es telítődésnél pedig már 30-nál több öblítésre van szükség a végeredmény eléréséhez. Jelentőséget tulajdonítunk ennek a kvantitatív analízis szempontjából azért, mert így az elnyelési sebesség nagymérvű lassulásán az oldat kimerülésének előjele idejekorán észlelhető, mielőtt még elemzési hibát követnénk el. Ezek figyelembevételével az üzemi analízisek céljára *egyetlen* kénsavas szuszpenzióval töltött pipetta is kellő biztonságot nyújthat. Alkalmazásával a CO-meghatározás ideje csaknem olyan rövid időre szűkíthető, mint a kálilúgban történő CO_2-elnyeletés. Így lényegesen növelhető az Orsat-készülékek elemzési kapacitása, hiszen eddig a legidőigényesebb és a legtöbb manuális munkát jelentő művelet a CO-meghatározás volt. A gyorsaság ezen felül a hőfokingadozások fellépését is csökkenti, miáltal elemzési bizonytalanságok, illetve átszámítások válnak kiküszöbölhetővé. Nagy kapacitása révén az abszorbensfolyadék lecserélése is sokkal ritkábban válik szükségessé, mint a réz (I)-kloridos oldatoké.

Az elnyeletőoldatok CO-megkötésének stabilitása

Az abszorpció során keletkező addíciós vegyületek stabilitását azok deszorpcióra való hajlandóságának kimutatásával vizsgáltuk. Abszorpciós pipettáink léggömbbel* elzárt hátsó légterébe CO kimutatásra alkalmas Dräger csövecskét iktattunk be a 2. ábra szerinti elrendezésben. A vázolt összeállítás értelmében az eredetileg CO mentes nitrogén gáznak a pipetta működtetése folyamán ezen a csövecskén kellett áthaladnia. A Dräger-cső már 0,001%-os CO-tartalmat is élénk színváltozással indikál. Így a CO megjelenését kísértük figyelemmel a hátsó edényrész légterében, annak megállapítása érdekében, hogy melyik oldat mennyi CO elnyelése után kezd észlelhető mértékben CO-t leadni.



2. ábra. A deszorpció kimutatása Dräger-csővel.
1. = Az elnyelető pipetta hátsó indifferens légtere. 2. = Szárító-cső. 3. = A CO-t észlelő Dräger-cső. 4. = Léggömböcske

Meglepő, kogy az ammóniás, a neutrális, valamint a sósavas oldatoknál Dräger-csövecskénk már az első elemzés végén határozottan mutatta a CO megjelenését, pedig oldataink ekkor még milliliterenként alig nyeltek el többet 0,1 ml CO-nál! Ez is egyik bizonyítéka annak, hogy a CO megkötése ezekben az oldatokban igen labilis és a folyamatok egyúttal tipikus egyensúlyi reakciók, melyek a CO mentes gázzal azonnal megosztják a felvett szénmonoxidot. A kénsavas Cu_2O-szuszpenzióból viszont ezzel az érzékeny módszerrel is csak 3 ml CO/ml oldat elnyelése után észleltük a CO leadás enyhe kezdetét. A továbbiakban pedig kb. 5—6 ml CO/ml oldat elnyelése után láttunk olyan erős színváltozást a Dräger csövecskében, mint amilyent az előbbi oldatoknál0, 5—0,7 ml CO felvétel okozott. Ebből is kiviláglik a kénsavas szuszpenzió CO megkötésének lényegesen nagyobb stabilitása.

Ezekből jelenségekből úgy látszik, mintha a kénsavas Cu_2O által történő szénmonoxid megkötés közelebb állna a sztöchiometrikusan lefolyó reakciók jellegéhez (pl. a CO_2 elnyelődése lúgban), mint a réz (I)-kloridos abszorbensek egyensúlyi viszonyoktól függő labilis CO megkötéséhez.

Gőztenziók által okozott hibalehetőségek

A deszorpcióhoz hasonló jellegű hibák okozói lehetnek az egyes oldatok többé-kevésbé illékony komponensei is. Itt elsősorban az ammóniás és a sósavas réz (I)-klorid oldatok NH_3-, illetve HCl-gőzeinek zavaró hatásáról kell említést tennünk. Több közlemény, illetve tankönyv szerzője, így *Brückner* és *Gröbner* [4], *Berl-Lunge* [5], *F. Schuster* [6] továbbá *Wagner* [2] jelentős hibaforrásként tünteti fel ezen oldatok magas gőznyomását. *Bindernagel* [7] viszont *Mertens* [8] méréseire hivatkozva a Hempel- és méginkább

* A léggömböcske a régi Hempel-féle kettős pipetták működésének megfelelően az állandó levegőcserélődés megszüntetésére hivatott. Ezek az oldatok ugyanis a levegő oxigénjével is reagálnak és annak elnyelése folytán hatóértékük romlik.

az Ott-féle oldatoknál 25 C° hőmérséklet alatt nem tulajdonít jelentőséget az NH_3 gőzöknek, mert azok azonnal elnyelődnek a savanyú zárófolyadékban. Így az ebből eredő hiba nagyságrendileg alatta marad az Orsat-készülékek teljesítőképességének. Egybehangzó mérési eredményeink alapján az utóbbi álláspontot tekintjük helyesnek. Az útólagos NH_3 elnyeletés ugyanis egyetlen mérésünknél sem okozott további térfogatváltozást. Ugyanezt bizonyítja a Nessler reagenssel végzett próbák negatív indikációja.

A *Moser* és *Hanika* [9], valamint újabban a *Büchner* [10] által módosított ammóniás CuCl oldatok viszont már jelentős NH_3-gőznyomást mutatnak. Ezért itt már szükséges az NH_3-nak savas pipettában történő elnyeletése. A nagyobb gőznyomás oka, hogy ezek az oldatok fokozott mennyiségben tartalmaznak NH_4Cl adalékot, részben a tartósság növelése érdekében, részben pedig a CuCl vízben történő oldódásának elősegítése céljából.

A közismert sósavas oldat (20%-os HCl-ban oldott 6%-nyi CuCl) megítélésében az egyes szerzők véleménye szintén eltérő. Bár a sósavgőzök jelenlétét AgCl-oldaton történő átbuborékoltatással csak enyhe zavarosodás alakjában sikerült kimutatnunk, gázelemzéseink vizsgálata során ez mégis jól mérhető hibaforrásnak bizonyult. A sósavas oldaton történő átbuborékoltatásokat követő lúgos elnyeletés ugyanis átlag 0,5—0,8 térf.-százaléknak megfelelő HCl-gőzt mutatott ki. A gőzök elnyelésének mellőzése így a CO meghatározás eredményét csökkentené. A savanyú zárófolyadék érthetően nem képes a HCl-gőzök olyan gyors és kvantitatív megkötésére, mint a híg ammóniás oldat gőzeinek elnyelésére. Természetesen felesleges a HCl-gőzök kálilúgos elnyeletése is az olyan rendszerű elemzés folyamán, melynél a sósavas pipettát egy második, a CO maradványainak megkötésére hivatott ammóniás töltetű pipetta követ.

A kénsavas Cu_2O szuszpenziónál viszont egy kisebb mértékben fellépő, más eredetű hibaforrásra figyeltünk fel. Több esetben ugyanis a valódi CO-tartalmat néhány tized %-kal túlhaladó eredményt észleltünk. Gyanunk a tömény kénsavas közeg *vízgőzmegkötő* hajlamára esett, ami a cc. H_2SO_4-val végzett vakpróbáink tanulsága szerint helyesnek bizonyult. Vízes zárófolyadékokkal dolgozva tehát ki vagyunk téve annak, hogy közvetlenül a szuszpenzión történő átbuborékoltatás után végzett leolvasáskor hiányozni fog gázterünk telített vízgőztartalma is. Ezért kívánatos tehát egy második (pl. Ott-féle ammóniás töltetű) pipetta alkalmazása, mely a végső térfogat leolvasása előtt helyreállítja az eredeti állapotot, és emellett biztosítja az esetleg még megmaradt CO nyomok elnyelését.

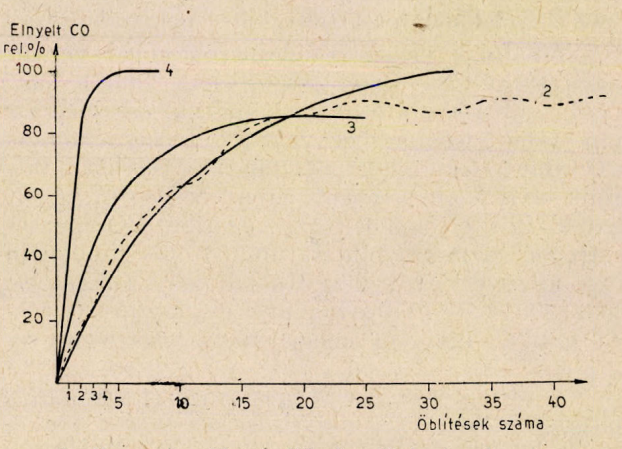
Oxigénérzékenység

Az eredmények itt is a kénsavas szuszpenzió előnyét bizonyítják. Ez a szuszpenzió ugyanis a levegő oxigénjére oly kis mértékben érzékeny, hogy — mint *Schuster* [6] laboratóriumkönyve is megállapítja — alkalmazásánál nem szükséges az O_2 előzetes elnyeletése. A levegővel történő tartós érintkezés azonban nem engedhető meg a lassan meginduló oxigénfelvétel miatt. Többi oldatunk viszont a levegő oxigénjét hamar felveszi, miáltal a CO meghatározásra fokozatosan alkalmatlanná válik. A réz (I)-kloridos oldatok levegőtől való gondos óvása tehát feltétlenül indokolt. Leggyorsabban az ammóniás oldat vesz fel oxigént, de analitikai szempontból a neutrális oldat talán még erősebben károsodik. Egy frissen készült neutrális CuCl oldatunkról megfeledkezve, azt kb. fél óráig hagytuk állni levegővel nagy felületen érintkezve. Ezzel az oldattal vizsgálva 30% CO-ot tartalmazó gázelegyünket, abban csak 28,2%-ot sikerült kimutatnunk. Nitrogén gáz 1 órás átbuborékoltatásával azonban sikerült oldatunkat a felvett O_2-től megszabadítanunk, minek eredményeként a következő analízis már 30,0% CO-ot adott! Azonos módszerrel a CO-felvétel folytán kimerült neutrális réz (I)-klorid oldatokat is sikerült regenerálnunk. Feltehető tehát, hogy ezek az oldatok az O_2-t is a CO-hoz hasonló labilis kötésben veszik fel, nem pedig irreverzibilis oxidáció útján.

A CO-abszorpció sebessége

Kapacitásméréseink során már utaltunk a kénsavas szuszpenzió igen gyors elnyelőképességére és az így elérhető előnyökre.

3. ábránk egymás mellett szemlélteti a négyféle oldattípus elnyelési sebességét szénmonoxidra nézve hígabb (4,5% CO) hőbontási gáz elemzési példáján. Az oldatok által előzőleg felvett CO mennyisége csak ≅0,2 ml CO/ml volt. Az elnyelt CO térfogatokat relatív %-okban tüntetjük fel. A sebességek alakulása mellett az ábrán jól látható az is, hogy pl. a sósavas oldat abszorpciója már nem kvantitatív értékű az adott gáz esetében. Nagyobb CO-tartalmú gáznál ez a hiba sokkal enyhébb mértékben jelentkezik, (mert a jelen esetben már induláskor kicsi a parciális CO-nyomás). Az ammóniás oldat elnyelése lassú. A végső CO-nyomás eltávolítására azonban ajánlható, mert ennél az oldatnál tapasztaltuk friss állapotban a legegyenletesebb abszorpciót és a legprecízebb végértékeket. Itt nem fordulnak elő



3. ábra. Az oldatok CO-elnyelésének sebessége.
1. = ammóniás CuCl oldat, 2. = neutrális CuCl oldat, 3. = sósavas CuCl oldat, 4. = kénsavas Cu_2O oldat

olyan ingadozások az egyes leolvasások között mint pl. a neutrális oldatnál, mely utóbbit ezért jellemeztük kissé hullámzó görbével. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a vizsgált Ott-féle összetételű oldatot — több nagyüzemi gázanalitikai laboratóriumunk módszere szerint — tömény ammónium-hidroxidoldattal jelentős mértékben (1 : 3) higítva, lényegesen gyorsabb működésűvé tehetjük. Ebben az esetben azonban elengedhetetlen az erős NH_3 gőzöknek külön savas pipettában történő elnyeletése, a végső térfogatleolvasás előtt.

A réz(I)-oxid laboratóriumi előállítása

A réz(I)oxidot a jobb elnyelőképességet eredményező felületi struktúra érdekében lecsapással, nedves úton célszerű előállítani. Szűkös irodalma mellett valószínűleg ennek a reagenskomponensnek „házilag" végzendő előállítása miatt igedenkednek alkalmazásától a gázanalitikai laboratóriumok. Az itt befektetett fáradságért azonban bőven kárpótolnak az elnyeletőoldat előnyei.

A célnak leginkább megfelelő szemcseeloszlású Cu_2O előállítási módszerére vonatkozóan több kísérletet végeztünk. A CuCl sósavas oldatából történő egyszerű átronlúgos lecsapás nem adott megfelelő eredményt. Ugyancsak nem voltak kielégítőek a Fehling reakcióval. azaz a lúgos K—Na tartarátos $CuSO_4$ oldat redukciójával nyert termékeink sem. Jól bevált viszont a következő módszerünk : a CuCl enyhén sósavas oldatába az állandó redukáló közeg biztosítása érdekében kevés formaldehidoldatot elegyítettünk. Ezután NaOH-dal melegen történik a CuOH, ill. Cu_2O lecsapása.

Ugyanilyen jó eredményt kapunk akkor is, ha a 40%-os formaledhidoldatból csak a csapadékleválasztására szolgáló lúgoldathoz elegyítünk 2—3 térf.%-nyi mennyiséget. A szívótölcséren végzendő szűrést alapos mosás követi a formaldehid teljes eltávolítása érdekében. A szárítás 105—110 C°-on végeztük, védőatmoszféra biztosítása nélkül. Egy-egy többszöri felhasználáshoz elegendő adagot hosszabb ideig szoktunk tárolni anélkül, hogy ennek káros hatását tapasztaltuk volna a CO elnyeletésénél.

Az így előállított Cu_2O 20 g-ját *Bayer* kézikönyve [1] szerint porcellán mozsárban történő gyors és alapos eldörzsöléssel, kénsavoldatban szuszpendáljuk. A kénsavoldatot, — melyet 200 ml 1,84 fajsúlyú kénsavnak 25 ml deszt. vízzel történő elegyítésével nyerünk — előzőleg lehűtjük. Végül a Cu_2O-hoz hasonlóan, eldörzsöléssel 25 g β-naftolt keverünk a szuszpenzióba.

Tapasztalataink szerint az így elkészített szuszpenziót száraz elnyelető pipettába kell tölteni, mert víz hatására a β-naftolból voluminózus fehér csapadék válhat ki, mely hajlamos az elnyelető pipetta felső elszűkülő hajlatában lerakodni. Ez az elnyeletés után bizonytalan méretű gázbuborékokat tart vissza, lerontva a mérés pontosságát.

Következtetés

Vizsgálataink eredményei alapján az Orsat-készülékes szénmonoxid-meghatározáshoz egy olyan kétpipettás módszer látszik legmegfelelőbbnek, ahol az első elnyelető a kénsavas Cu_2O-szuszpenziót tartalmazza, mig a második pipetta töltete az ammóniás oldat lenne. Az előbbinek előnyei között kell megemlítenünk az igen gyors és kvantitatív elnyelőképességet, a tartós jó kihasználhatóságot és az abszorbens kismérvű oxigénérzékenységét is. Az ammóniás réz(I)-klorid oldatot azonban a CO zömét felvevő első abszorpciós pipettába nem ajánlhatjuk, részint az abszorpció hosszú időszükséglete miatt, részint pedig az oldatnak ilyen körülmények között tapasztalt gyors kimerülésére való tekintettel. A folyamat azonban méréseink szerint ebben az oldatban zajlik le a legegyenletesebben és a legjobban reprodukálható végértékekkel. Levegőtől óvott állapotban az ammóniás oldat a kénsavas szuszpenzióval említett kombinációban hosszú ideig kifogástalan marad.

Tájékozódó jellegű CO-meghatározások céljára, ($\pm$0,5% hibahatáron belül) egyetlen kénsavas réz(I)-oxid szuszpenzióval töltött abszorpciós pipetta is kiválóan alkalmas. Gyorsan és megbízhatóan működik. Az elnyelés lassúbbodása pedig idejekorán figyelmeztet a lecserélés szükségességére, megelőzve az abszorpció kvantitatív értékében bekövetkező hiányosságot.

IRODALOM

[1] *F. Bayer :* Gasanalyse (Lautawerk) 1941.

[2] *G. Wagner :* Gasanalytisches Praktikum (Wien) 1942.

[3] *Karl Kessel :* Chemische Gasanalyse, Düsseldorf 1960. (Verlag Stahleisen).

[4] *H. Brückner* und *W. Gröbner :* Gas- und Wasserfach *78*. 269. (1935).

[5] *Berl—Lunge :* Chem. techn. Untersuchungsmethoden 8. Auflage (1931) Bd. I. S. 657.

[6] *F. Schuster :* Laboratoriumsbuch für Gaswerk und Gasbetriebe II. Teil : Untersuchung von Gasen ; Halle (1949) S. 50.

[7] *H. Bindernagel :* Die Technik *16*, 28. (1961)

[8] *H. Mertens :* Gas- und Wasserfach *95*, 79. (1954).

[9] *Moser* és *Hanika :* Zs. anal. Ch. *67*, 448. (1926).

[10] *K. Büchner :* Brennstoffchemie *34*, 186. (1953)

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:

Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

•EVEGAL
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

•SOLOVET N
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

•SZULFAKTOL 25
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LAGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

•EPIMOL 3,2
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

•MAVEBIT AZP
fémfelület zsírtalanításához.

•MAVEBIT VAP
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

•-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.

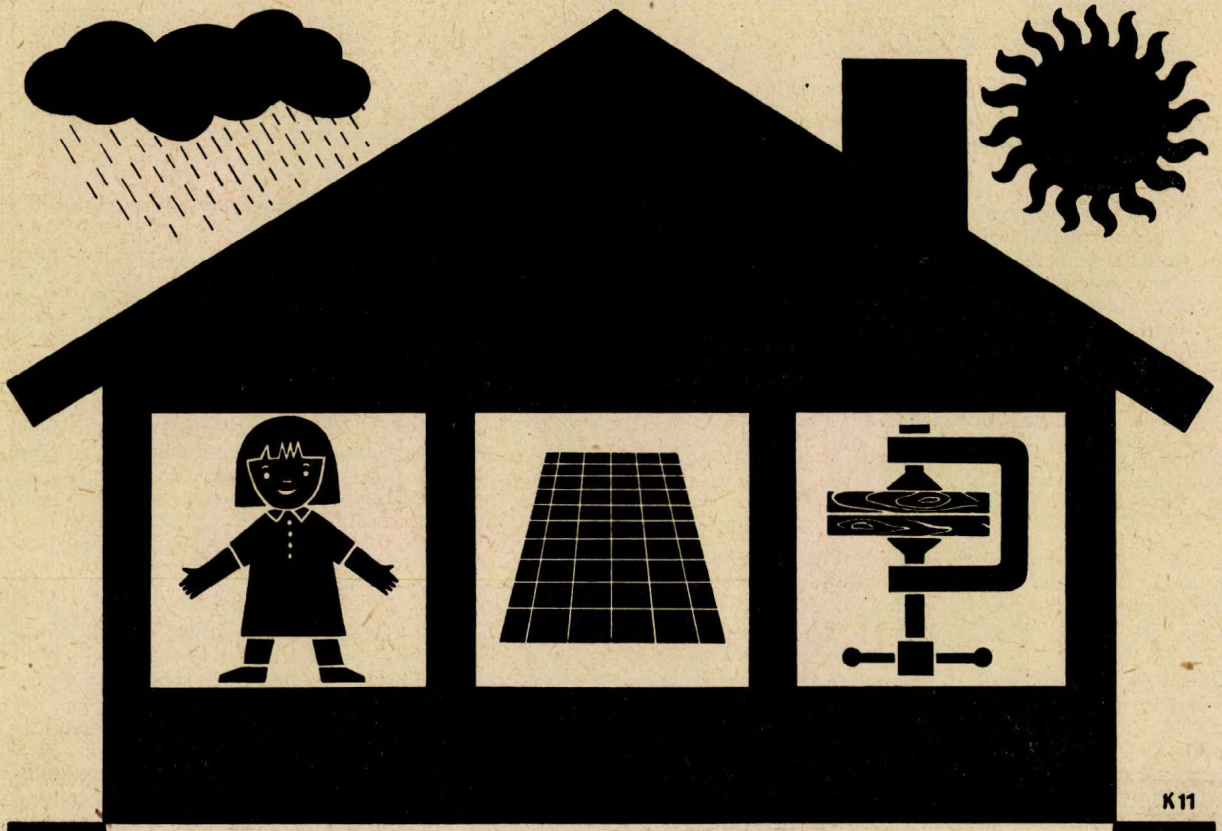
A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok





K11

A modern kémia

új utakat nyit, hogy a műanyagok területén nagy értékű nyersanyagokat juttasson a gazdaságnak. Semmi kétség, hogy ezen a területen rendkívüli méretű fejlődés ment és megy továbbra is végbe. Ékesszóló bizonyíték erre a mi műanyag választékunk is

A Schkopauban gyártott poli-(vinilacetát) diszperziók

sokféle feldolgozási és alkalmazási lehetőségre adnak módot a legkülönfélébb iparágakban és egész sor előnyös tulajdonsággal rendelkeznek.

Az említett műanyagokat többek között a következő célokra szállítjuk: kötőanyagként, időjárásálló fa- és vakolatbevonatokhoz, spatulamasszákhoz, papír kenéséhez szolgáló kenőpépekhez, üreges öntvény-formatestekhez, nyersanyagként faenyv gyártására, kikészítő anyagként a textilipar számára.

Részletes adatokat tartalmazó nyomtatványok rendelkezésre állnak.

Az exportra vonatkozó tájékoztatást megadja:

Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie /Német Vegyitermék Kül- és Belkereskedelem/—Berlin C 2—Georgenkirchplatz 6-12—Telefon: 51-05-41—Távirati cím: Diachem

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

SCHKOPAU über MERSEBURG

NÉMET DEMOKRATIKUS KÖZTÁRSASÁG

Hírek

Vegyipari anyagmozgatási ankét

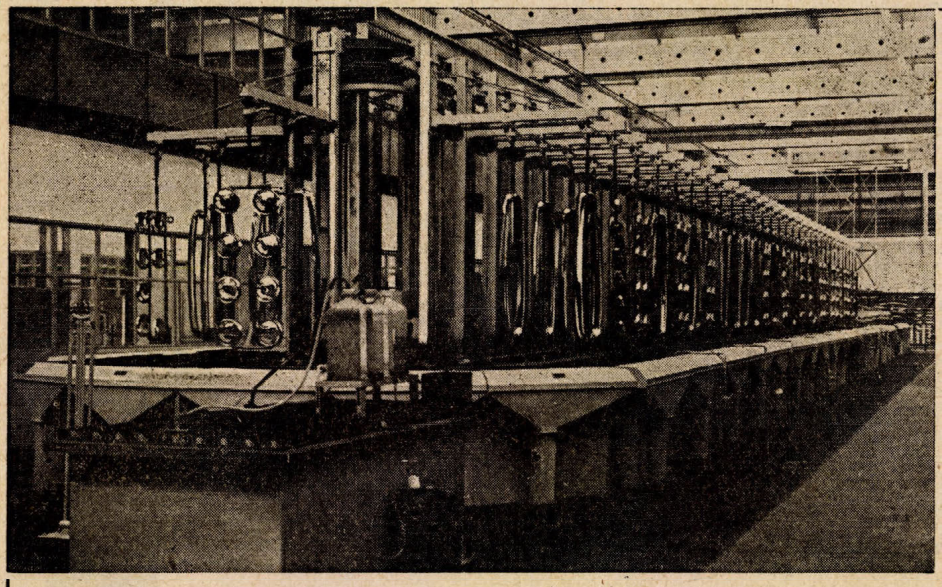
Május 29-én Budapesten, a Technika Házában egyesületünk 200 szakember részvételével vegyipari anyagmozgatási ankétot rendezett. *Dr. Lőrinc Imre* nehézipari miniszterhelyettes megnyitójában hangoztatta: a vegyipar fejlesztésének egyik alapfeltétele a gyári anyagmozgatás korszerűsítése, amiben eléggé elmaradtunk. Bejelentette, hogy a kormány a közeljövőben átfogó intézkedések egész sorát bocsátja ki az anyagmozgatás és a csomagolás fejlesztésével kapcsolatos feladatok megoldására. Dr. Csákvári György, a Nehézipari Minisztérium kereskedelmi főosztályának vezetője vitaindító előadásában rámutatott: a gyári anyagmozgatás jelenlegi korszerűtlenségére vall, hogy a dolgozók munkaidejének 20—23 százalékát veszi igénybe. Az utóbbi időben már próbálkoztak korszerűsítéssel, a kísérleteket folytatni kell. A vitában számos életrevaló javaslat hangzott el az anyagmozgatás modernizálására.

Próbaüzem a Kőbányai Gyógyszerárugyár új szintétikus csarnokában

A Kőbányai Gyógyszerárugyár rekonstrukciója során a három éve üzembehelyezett korszerű növénykémiai üzem, a tavaly átadott modern biokémiai csarnok után nemrég elkészült a harmadik nagy fontosságú gyárrészleg, a III-as csarnok, amely szintétikus gyógyszerkészítményeket állít majd elő. Az új üzem június végén megkezdte az üzempróbát. A második félévben már itt gyártják a gyár világhírű szintétikus készítményeit.

A vegyipar gépbeszerzése a BNV-n

A Nehézipari Minisztérium 1,3 millió devizaforint értékű árut vásárolt meg a Budapesti Nemzetközi Vásáron kiállító nyugati cégektől. A megvásárolt gépekből, műszerekből a vegyiparnak is jutott. A kőolajipar nyugatnémet búvárszivattyút és lángvágót, az alumíniumipar két NSZK búvárszivattyút és egy svéd iszapszivattyút kapott. A Nitrokémia Ipartelepek részére modern gázkromatográfot, konduktométert, regisztráló műszerekt, titrálót, mikroanalitikai mérleget vettek. A három budapesti gyógyszergyár, a Chinoin, a Kőbányai, valamint az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár, továbbá a Gyógyszeripari Kutató Intézet hasznos laboratóriumi műszerekkel gazdagodott. Az Egyesült Vegyiművek, valamint az Oxigén- és Dissousgázgyár részesült még a BNV vegyipari beszerzéseiből. A vásár vegyipari eladási oldala is igen jó. Egy svájci cég 20 000 Pálma gumimatracot rendelt az Országos Gumiipari Vállalattól 260 000 svájci frank értékben, egy holland cég pedig 17 000 dollárért vett campingcikkeket főleg gumimatracot. A vásáron perfektuáltak egy 15 0[illegible] dolláros campingcikk-rendelést is.



A BLASBERG gyárt és szállít:

Nagyteljesítményü automata berendezéseket felület-nemesítő eljárások céljára
Speciális szennyvízsemlegesítő berendezéseket
Nagy teljesítményt biztosító vegyszereket és készítményeket fémek mindennemű galvanikus és kémiai felületi kezeléséhez

Különleges gyártmányai többek között:

— Programvezérlésü teljes automaták;
— Nagy teljesítményt biztosító fénynikkelfürdők, 16 A/dm² áramsűrűségig;
— Edzőfürdők;

Önszabályozó krómfürdő;
— "Chropromtekt" meggátolja az egészségre ártalmas krómfürdőgőzök keletkezését;

Nemesfémfürdők:
— "Helios" ZF—TR horganyfürdő;
— "Helios" ZF horganyfürdő;
— Savas és lugos rézfürdők;
Fénykadmium fürdők;
"Stannostar" fényónfürdő
— Fényeloxáló;
— Folyékony, csiszoló és polirozópaszták.

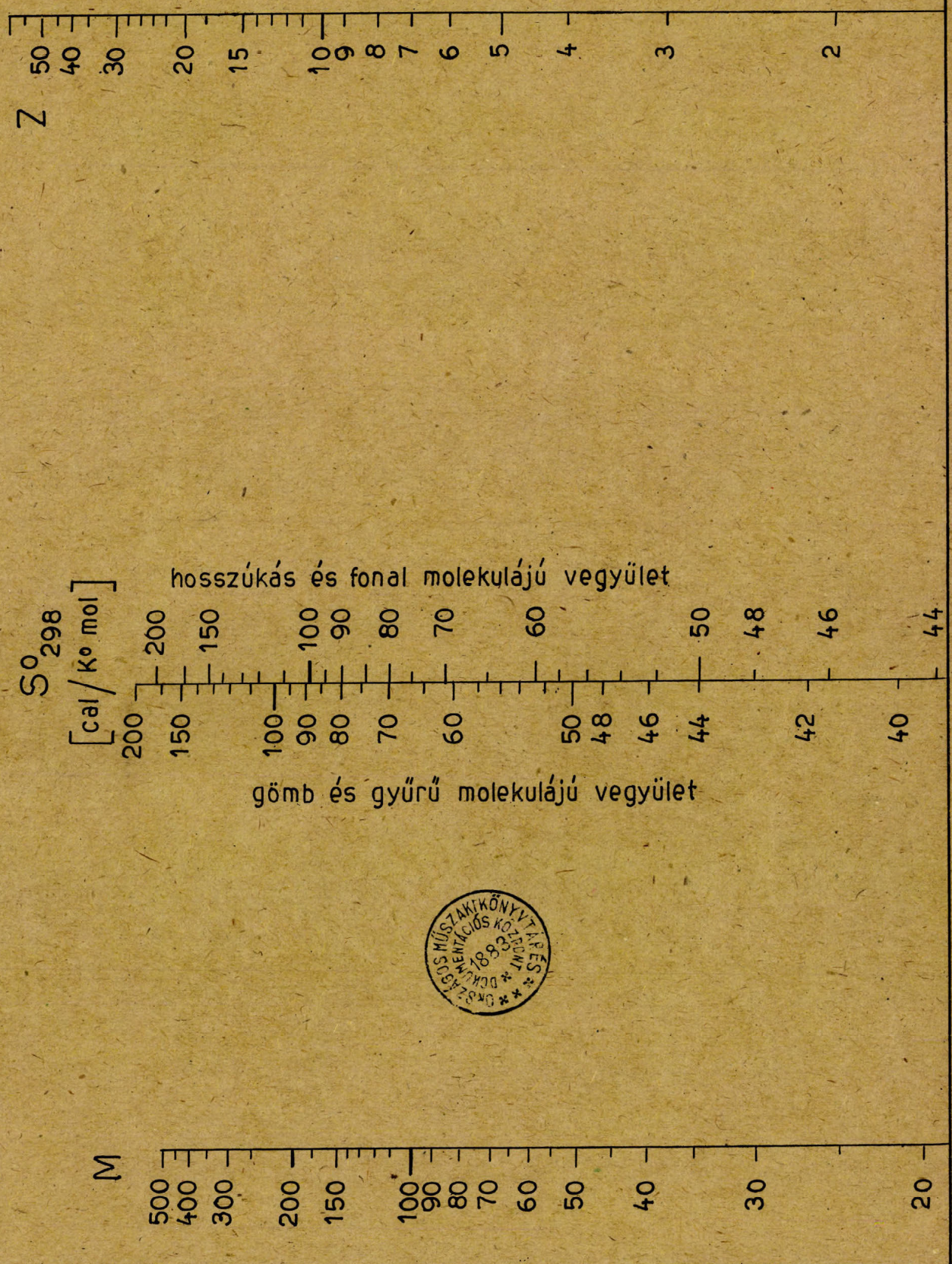
Díjtalan szaktanácsadás!

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G.m.b.H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

E 674

M.K.E. vegyipari gépészeti szakoszt.	Szerves és szervetlen vegyületek standard entropiájának meghatározása nomogrammal.	F-028.



OMKDK MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

1964.	Szerkesztette: Jakabos Áron	

Szerves és szervetlen vegyületek standard entrópiájának meghatározása

Mind a szerves, mind a szervetlen vegyületek standard entrópiája tökéletes gázállapotban kiszámítható *Geiseler* egyenleteivel:

Hosszúkás és fonal alakú molekulájú vegyületek esetében (beleértve a kétatomos lineáris molekulákat is):

$$\lg \frac{S^\circ_{298}}{40} = \lg \frac{M}{10} (0{,}243 \lg z + 0{,}075),$$

ahol M a molekulasúly, z pedig az atomok száma a molekulában.

Gömb és gyűrű alakú molekulájú vegyületek esetében:

$$\lg \frac{S^\circ_{298}}{35{,}1} = \lg \frac{M}{10} (0{,}243 \lg z + 0{,}075).$$

Lineáris molekulák esetében az átlagos hiba 46 szerves és 51 szervetlen vegyületen vizsgálva $\pm 1{,}54$ cal/K° mól, a maximális hiba ± 5 cal/K° mól; gömb és gyűrű alakú molekulák esetében az átlagos hiba 24 szerves és 15 szervetlen vegyületen vizsgálva $\pm 3{,}25$ cal/K° mól, a maximális hiba ± 8 cal/K° mól.

A fenti egyenleteket a túloldali, F-028 számú nomogram ábrázolja.

Példa:

Kiszámítandó az aceton standard entrópiája tökéletes gázállapotban.

$$M = 58{,}08, \qquad z = 10.$$

E két értéket egyenessel összekötve metsszük a hosszúkás molekulájú vegyületek skáláját s a metszéspont adja a S°_{298} keresett értékét:

$$S^\circ_{98} = 70{,}0 \text{ cal/K° mól}$$

Forrás: Z. phys. Chem. *202*, 424—439 (1954).

KŐBÁNYAI GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)



BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 478-705. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 479-389

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfürdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmény

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk .·. Telefon: 200—384

Példányonkénti eladási ára: 7,— Ft

reanal

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

Indikátorok

„Selekton"-ok

Biokémiai készítmények:

Amino-savak 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

Kígyómérgek

Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-el, ^{32}P-vel, ^{131}I-el jelzett preparátumok

„REANAL"

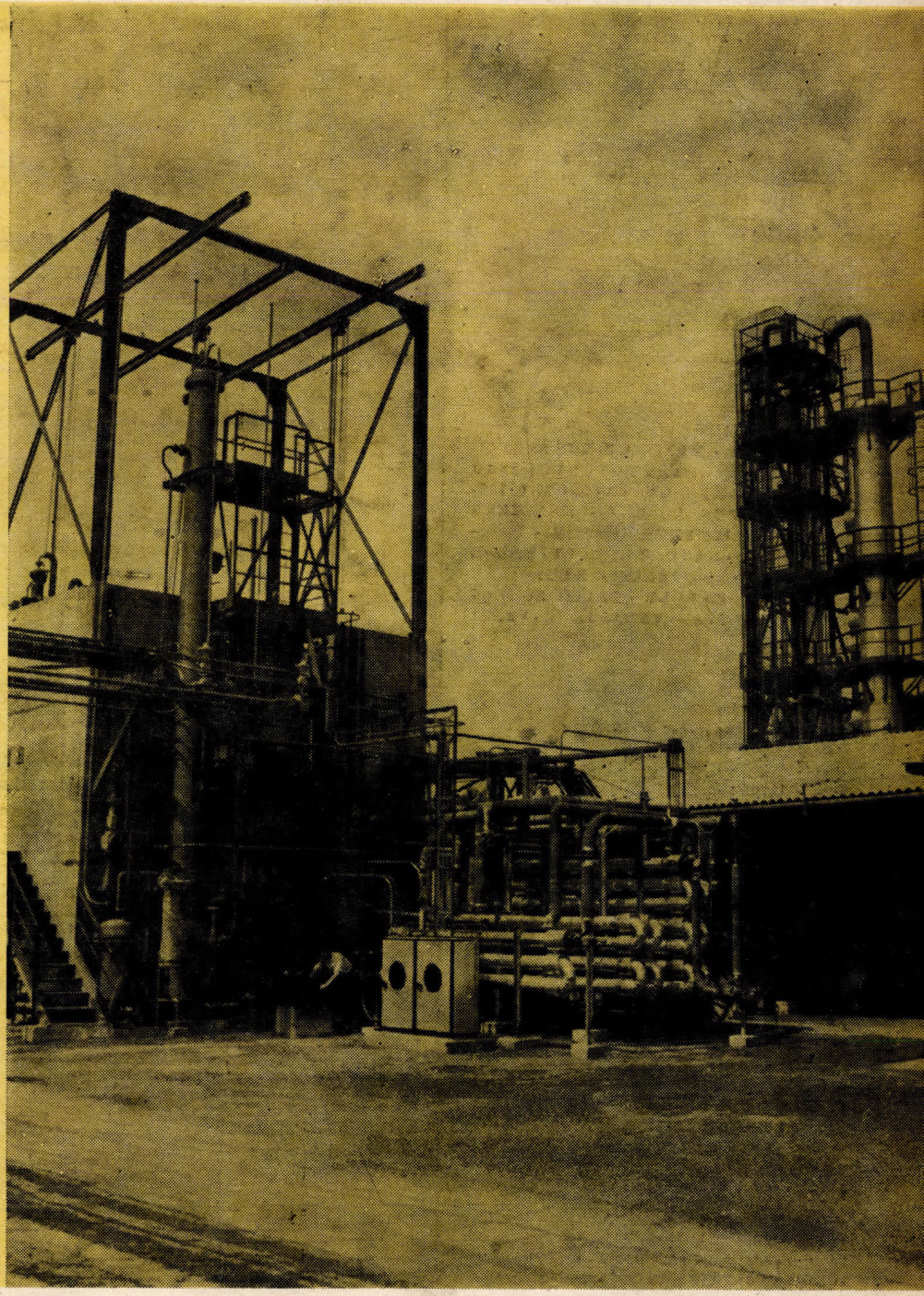
FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A MAGYAR ÁSVÁNYOLAJ ÉS FÖLDGÁZKÍSÉRLETI INTÉZET OXO-KÍSÉRLETI ÜZEME PÉTEN

7

XIX. ÉVFOLYAM 7. SZÁM. 341—396 OLDAL BUDAPEST, 1964. JÚLIUS

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS . HARDY GYULA . HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • LIENERTH ALADÁR • 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:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:

Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.8-19410 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 7. SZÁM 1964. JÚLIUS

KÖNYVTÁR 08 KÖZPONTI 1683

CÍMKÉPÜNKHÖZ:

Magasabb alkoholok előállítására az egyik legelterjedtebb petrolkémiai eljárás az oxo szintézis. Eredeti megoldásban az alkoholok előállítása két különálló műveletben történik: először homogénkatalitikus szintézissel olefinekből, szénmonoxidból és hidrogénből aldehideket állítanak elő:

$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \begin{matrix} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \\ \text{és} \\ R{-}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \end{matrix}$$

majd az aldehideket heterogénkatalitikusan hidrogénnel alkoholokká redukálják:

$$R'{-}CHO + H_2 \rightarrow R'{-}CH_2OH$$

A Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézetben az oxo szintézis módosításával kidolgozták az ún. „közvetlen alkoholszintézist", mellyel olefinekből, szén-monoxidból és hidrogénből homogénkatalitikus műveletben közvetlenül primér alkoholokat lehet előállítani:

$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + 2\,H_2 \rightarrow \begin{matrix} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \\ \text{és} \\ R{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \end{matrix}$$

A közvetlen alkoholszintézis nagyüzemi technológiájának kidolgozása céljából a Péti Nitrogénműveknél létesült a címképünkön látható nagynyomású kísérleti üzem, melynek névleges kapacitása 500 tonna oktilalkohol évente. A technológia világviszonylatban is új, a kísérleti üzem az első olyan ipari méretű berendezés, melyben homogén katalizátorral valósítanak meg hidrogénezést.

A kísérleti üzem termikus krakkbenzinek C_7 frakcióját használja nyersanyagként és a termelt oktilalkoholt dioktilftalát előállítására fogják felhasználni. A dioktilftalát jelenleg a legelterjedtebben alkalmazott PVC lágyító és ezért fontos szerepet játszik a hazai műanyagipar fejlesztésében.

Az új technológia egyik legfontosabb előnye az eredeti eljárással szemben az, hogy a nyersanyagok szennyezéseire kevésbé érzékeny és így olcsóbb és könnyebben hozzáférhető nyersanyagok feldolgozását is lehetővé teszi.

A kísérleti üzem szerelése a közeljövőben fejeződik be.

E 674

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1833

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Szabó Zoltán: **Új tematikájú szervetlen kémiai előadás a József Attila Tudományegyetemen** 341
A szervetlen kémiai kutatások fellendülése az utóbbi 2—3 évtizedben rendkívüli mértékben megnövelte az elméleti és gyakorlati szempontból jelentős vegyületek számát. A szervetlen kémia oktatása a megfelelő anyagismeret közlése ezáltal fordulóponthoz érkezett. Az eddigi lexikális előadási mód nem folytatható tovább. A probléma megoldását az elméleti szervetlen kémia, szerkezeti szervetlen kémia, egyidejű kialakulása teszi lehetővé. Ennek általános törvényszerűségei a vegyértékelektronok számán és kvantumállapotain alapulnak. Más szóval a fejlődés eljutott odáig, hogy ma már beszélhetünk elektronelméleti alapon felépülő szervetlen kémiáról. Az atomok méretviszonyai és elektronegativitása, a polarizáció jelensége, a kötéserősségek pontosabb ismerete azok a legfontosabb pillérek, amelyeken a nem lexikális szervetlen kémia új tematikája felépülhet.

Németh András: **A petrolkémiai alapú acetilén és acetilén—etilén együttes előállításának fejlődése** 349
Az acetilén és acetilén-etilén együttes előállítása a meglevő eljárásoknál a lánghűtés, korom-kezelés, energiaelőállítás és hasznosítás vonatkozásában fejlődött. Az újabb eljárások nagyrészt az égési alapkutatás eredményeihez kapcsolódnak. Ezt jelzik a merülő-égős, plazmaégős és a diffúziós égésen alapuló eljárások. Üzemet létesítenek a vákuumban végzett eljárásra is. Az eljárások értékelése azt mutatja, hogy a fejlődés egyik esetben sem lezárt és a kutatás széles területen folyik a műszaki-gazdasági jellemzők javítására.

Taraszova Z. N.,— Kozlov V. G.—Dogadkin B. A.: **Kaucsuk egyidejű vulkanizálása kénnel és ionizáló sugárzással** 354
A kaucsuk vulkanizálása ionizáló sugárzás hatására sajátos szerkezet kialakulását eredményezi, mely kedvező fizikó-mechanikai jellemzőkkel rendelkezik. A sugárzással előállított vulkanizátumok jellemzői kén alkalmazásával jelentős mértékben javíthatók. Ennek megvalósítására együttes termikus-sugárzásos vulkanizálási módszert dolgoztak ki. A szerzők megállapították, hogy sugárzás hatására már 20 C°-on vegyül a kén a kaucsukkal, s a kötő ő kén mennyisége lineárisan függ a besugárzás dózisától. A besugárzott elegy hőmérsékletétől is függ a kén reakciójának sebessége.
A kéntartalmú sugárzásos vulkanizátumok szakítószilárdsága és szakadási nyúlása nagyobb, mint a kén nélkülieké. A szerzők ismertetik a keresztkötések képződésének kinetikáját és mechanizmusát.

Lásztity Radomir—Nedelkovits János: **Ujabb eredmények a búzafehérjék kémiájának területén** 360
A búzafehérjével kapcsolatos újabb kutatások fő területe a fehérjék szétválasztása, másrészt a végcsoport vizsgálatok.
A különböző oldószeres, savas, szedimentációs, elektroforézises elválasztási módszerek kimutatták, hogy a klasszikus Osborne eljárással kapott fehérjék nem egységesek, hanem további nagyszámú frakcióra bonthatók. A különböző búzafajták között kicsiny, de szignifikáns eltéréseket sikerült kimutatni.
A végcsoport meghatározások sok érdekes adatot szolgáltattak, melyek sok esetben erősen eltérőek. Az eltérések okát további vizsgálatok fogják kideríteni.

Loczka Alajos: **Néhány érdekes hazai petrolkémiai próbálkozás** 366
A földgáznak vegyipari célokra való hasznosítása és ipari nyersanyagként való felhasználása tekintetében *Szarvasy* Imre úttörő munkát végzett már 1910-ben. Első szabadalmát még az első világháború megindulása előtt nyújtja be *Pfeifer* Ignáccal együtt a német szabadalmi hivatalnak. A szabadalom a metán klórozására vonatkozott. *Pfeifer* és *Mauthner* Nándor 1918-ban ugyancsak a metán klórozására angol szabadalmat nyertek. *Szarvasy* eljárást dolgozott ki hidrogén és nitrogén elegyének, mint az ammónia-szintézis kiindulási anyagának előállítására. Az eljárásban hőforrásul széntölteten, mint fúróellenálláson keresztül vezetett villamos áramot használ. Megfigyelte az eljárás melléktermékeként ciánhidrogén keletkezését is. A földgáz parciális oxidációját retortaszén előállítására alkalmazta. Erre vonatkozólag 1917 és 1930 között öt szabadalmat nyert. Az eljárást hidrogénnek szénhidrogénektől való megtisztítására is alkalmazta. Lángkorom előállítására a metánnak légelzárása mellett végzett hőbontásával *Herman* Ödön nyert szabadalmat 1919-ben. *Kárpáti* Jenő 1930-ban acetaldehidnek acetilénből való előállítására vonatkozó eljárását szabadalmaztatta. Az eljárásban katalizatorként higanysókat használt.

Keresztes János: **A műanyagok gépészeti alkalmazásának egyes kérdései** 370
Szerkezeti anyagként alkalmas műanyagot választhatunk viszonylag kisebb szilárdsági és hőigénybevétel esetén korrózionak különösen kitett alkatrészeknél, drága fém helyettesítésére, megfelelő gazdasági és műszaki megfontolások alapján.
Általában a következő gépek jöhetnek számításba (teljesen műanyagból készítve): szivattyúk, ventillátorok (szerelvényekkel és vezetékekkel), egyes vegyipari gépek, demonstrációs gépek, kisminták.

Nagy Iván: **Szakaszos folyamatok szabályozásának elemei** 374
A szakaszos folyamatok automatizálása újabban előtérbe került. A problémák részben eltérőek a folytonos üzemeknél megismerteknél, ezért szükséges részletes elemzésük. A köpenyes reaktor a jellemző készülék, melynél az előkészítés, beadagolás, felfűtés, reakció (hőntartás) és a leürítés szakaszai vizsgálhatók. Pél-

daképpen a mérleges adgolás megoldásaival egy polimerizáló és egy vulkanizáló készülék automatizásával foglalkozik a közlemény. Végül a logikai elemek felhasználását mutatja be ütemvezérlő berendezés kialakítására egy autoklávval kapcsolatban.

Tokai György: **Nyomáspróbák kivitelezése a vegyiparban** .....
A cikk a vegyiparban használatos nyomástartó edények, készülékek, és az őket összekötő csővezetékek nyomáspróbájának végrehajtásával foglalkozik. Elsősorban a víznyomáspróbát ismerteti. Közli a próbanyomás nagyságát és időtartamát előíró szabályokat, valamint azt, hogy mely készülékek tartoznak hatósági felügyelet alá.
A cikk második felében a nyomáspróba előkészületeivel, a feszmérők, biztonsági szelepek felszerelésével, a légtelenítés fontosságával, a próbaszivattyúkkal, a nyomáspróba alkalmával észlelt hibákkal, azok kijavításával, valamint a nyomáspróba értékelésével, végül a szivárgásmentességi vizsgálattal foglalkozik.
Nyilasi János: **Wartha Vince emlékezete** 387
Grétsy László: **Szóképek és képzavarok** 389

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

З. *Сабо:* **Преподавание неорганической химии в университете Йожеф Аттила, Сегед:** 341
Подъем исследований в области неорганической химии в последние десятилетия значительно повысил число соединений важных с точки зрения теории и практики. Таким образом преподавание неорганической химии, сообщение материала дошли до поворотного пункта. Лексический метод обучения не может быть продолжен. Решение вопроса дается одновременным развитием теоретической неорганической химии, структурной неорганической химии. Ее общие закономерности основаны на числе и квантовом состоянии валентных электронов. Иначе говоря теперь уже можем говорить об электронной неорганической химии. Размеры атомов, их электроотрицательность, поляризация, точное знание связывающих сил являются важнейшими опорами новой тематики нелексической неорганической химии.

А. Немет: **Развитие получения ацетилена и совместного получения ацетилена-этилена на нефтехимической основе** 349
Получение ацетилена и совместное получение ацетилена-этилена показало развитие при существующих методах в отношении охлаждения пламени, обработки сажи, получения и использования энергии. Новые методы в большинстве случаев связаны с результатами основного исследования горения. Это относится к методам с погружающейся горелкой, с плазменной горелкой, и к методам, основывающихся на диффузионном горении. создается завод также и на процесс, проводимый в вакууме. Оценка методов показывает, что развитие не прекращено ни в том, ни в другом случае, а исследование производится в широком поле для улучшения технико-экономических показателей.

З. Н. Тарасова—В. Г. Козлов—В. А. Догаткин: **Вулканизация каучуков одновременно с серой и при ионизирующем облучении** 354
В результате вулканизации каучуков под действием ионизирующего облучения образуется особенная структура, обладающая преимущественными физико-механическими показателями. Показатели полученных с помощью облучения вулканизатов можно в значительной мере улучшить с применением серы. Для осуществления последнего авторами был разработан метод одновременной термически-облучительной вулканизации. При этом было установлено, что под действием облучения сера ступает во взаимодействие с каучуком уже при температуре 20° С, и количество связывающейся серы находится в линейной зависимости от дозы облучения. Скорость реакции серы зависит также и от температуры облучаемой смеси.
Сопротивление разрыву серосодержащих облученных вулканизатов, а также их удлинение при разрыве оказываются большими, чем в случае вулканизатов без содержания серы. Авторами описывается кинетика и механизм образования поперечных связей.

Р. Ластиты—Й. Неделкович: **Новые результаты в области исследования белков пшеницы** .. 360
Главной областью современных исследований белков пшеницы являются фракционирование и определение концевых групп белков.
С помощью разных методов разделения (органические растворители, кислоты, седиментация, электрофорез) было установлено, что белковые фракции, полученные классическим методом Осборна, не являются гомогенными веществами, а разделяемы на многочисленные фракции. По соотношению белковых фракций были установлены малые, но сигнификантные разницы между разными сортами пшеницы. Исследование концевых групп белков дало много интересных данных, показывающих часто большие расхождения. Выяснение этих расхождений является задачей дальнейших исследований.

А. Лоцка: **Несколько интересных попыток венгерских исследователей в области нефтехимии** 366
Пионерская работа была выполнена *И. Сарваши*, Тогдашним профессором Химической Технологии в Техническои Университете Будапешта, в связи с применением природного газа в качестве сырья для химической промышленности в 1910. г. на много раньше до развития современний нефтепромышленных процессов. Первый его патент, разработанный им в сотрудничестве с И. ПФейъер, относится к хлорированию метана. Пфейфер и Н. Маутнер заявили в 1918. г. английский патент подобного процесса. Сарваши разработал методполучения смеси водорода с озотом, слушащей в качестве исходного материала для синтеза аммиака путем крекирования метана с помощью электрического тока. Кроме того, он обнаружал еще образование синильной кислоты в качестве побочного продикта этого же процесса. Он применил парциальное окисление природного газа для получения пламенной сажи, в связи с чем он зачвил пять патентов с 1917 по 1930 гг. Этот же метод был применен также и для удаления водорода из углеводородов. Другой метод для получения пламенной сажи из метана путем крекирования был разработан *Э. Херманом.* 1927. г. заявил *Й. Карпаты* новый метод для получения ащетальдегида из ацетилена, применя-

ющий соли фтути в виде катализаторов. Относящийся к последнему процессу патент был сообщен в 1930. г.

Я. Керестеш: **Некоторые вопросы применения пластмасс в машиностроении** 370
В качестве конструкционного материала можно выбрать подходящие пластмассы в случае относительно небольшой нагрузки на прочность и тепловой напряженности, при деталях, особо подданных коррозии, для замещения дорогостоящего металла, на основе соответствующих экономических и технических рассуждений. Вообще можно принимать в расчет следующие машины (изготовление полностью из пластмасс):
насосы,
вентиляторы (с оборудованиями и проводами),
некоторые химикопромышленные машины,
демонстрационные машины,
небольшие модели.

И. Надь: **Элементы регулировки периодических процессов** 374
В последнее время ставился на первый план вопрос автоматизации периодических процессов. Возникающие при этом проблемы являются частично отклоняющимся от вопросов, обсужденных при непрерывных режимах, поэтому необходим подробный их анализ. Реактор с рубашкой представляет собой характерный аппарат, который пригоден для изучения периодов подготовки, подачи, нагрева, реакции (выдерживания) и спуска. В качестве примера автор занимается в работе разными решениями дозировки по весам, и автоматизацией полимеризационного и вулканизационного аппаратов. Наконец описано применение логических элементов для создания управляющего аппарата пульсов, связанного с автоклавом.

Д. Токаи: **Выполнение испытаний на давление в химической промыш ленносфи** 379
Автор в работе занимается вопросом выполнения испытаний на давление применяемых в химической промышленности напорных сосудов, аппаратов, и служащих для их присоединения трубопроводов. Описывается в первую очередь водонапорная проба. Сообщаются правила, предписывающие величину и продолжительность пробного давления, а также перечисляются типы аппаратов, подлежащие ведомственному контролю.
Во второй части работы описаны подготовительные мероприятия напорной пробы, монтировка манометров и предохранительных клапанов, важность удаления пузырьков воздуха, типы пробных насосов, обнаруженные при выполнении напорной пробы ошибки и их исправление, а также и оценка напорной пробы, и под конец испытание на непросачиваемость.

Й. Нилаши: **На память Винце Варта** 387
Л. Гречи: **Метафоры и смешение метафор** .. 389

SUMMARY

Z. G. Szabó: **Teaching of Inorganic Chemistry at the József Attila University, Szeged**..... P 341
The development of researches in inorganic chemistry during the last few decades has tremendously increased the number of compounds important both from theoretical and practical points of view. Accordingly, the teaching of inorganic chemistry, the suitable mastery of the subject-matter came to a crucial point. The lexical manner of lecturing followed so far cannot be carried on further. The solution of the problem is rendered possible by the simultaneous development of the theoretical inorganic chemistry, the structural inorganic chemistry. Its general rules are now based on the number and the quantum states of valency electrons. In other words, the development reached the point where it is possible to speak of electronic inorganic chemistry. Atomic dimensions, their electronegativity, polarization, a better knowledge of bond strengths are the pillars which the new not lexical inorganic chemistry can be built upon.

A. Németh: **Development of acetylene and acetylene-ethylene productions on the basis of petrochemistry** 349
The acetylene and the acetylene-ethylene productions have developed with the existing processes in relation with flamecooling, carbon black production, power generation and utilization. The newer processes attach to the results in basic research of burning. This fact is showon by processes based on immersion burners, plasma burners and diffusion burning. A plant is established also for a process working in vacuum. By evaluation of the processes it is demonstrated that the development is not accomplished in any of the cases and research is going on in extensive ranges to improve the technical-economic characteristics.

Z. N. Taraszova, V. G. Kozlov, B. A. Dogadkin: **Simultaneous vulcanization of rubber by sulphur and ionising radiation** 354
Vulcanization of rubbers under the influence of ionising radiation results in rise of a peculiar structure with favourable physical-mechanical properties wich can be considerably improved by application of sulphur. In order to realize this fact a joint thermal-radiation vulcanizing procedure was elaborated. It was found, that the sulphur reacts with rubber already at 20 °C under the influence of radiation; the amount of sulphur entering into reaction depends linearly on radiation-dose; reaction rate of sulphur depends also on the temperature of the irradiated mixture; tensile strenght and elongation at rupture of vulcanized rubbers containing sulphur are higher then of those without it. Kinetics and mechanism of cross-link formation are acquainted with.

R. Lásztity—J. Nedelkovits: **New developments in wheat protein chemistry** 360
The principal scope of research in wheat proteins are the separation of proteins and the end-group investigations. The various separating methods of solvent, sedimentation, and electrophoresis basis have pointed out, that the proteins resulting in the classical Osborn method are not homogeneous, but can be decomposed in many subsequent fractions. Small, but significant differences have been demonstrated between the various wheat types. End-group determinations have given many interesting data which differ strongly in many cases. The cause of the differencs will be traced down by further investigations.

A. Loczka: **Some interesting Hungarian early attempts in petrolchemistry** 366
Pioneering work in the field of utilization of natural gas as a raw material for chemical industry was done by Imre *Szarvasy* then professor of chemical engineering at the Technical University Budapest back in 1910 long before modern petrochemical processing of natural gas was developed. His first patent specification worked iut in collaboration with Ignác *Pfeifer*

concerned chlorination of methane. In 1918 Pfeifer and Nándor *Mauthner* an English patent was granted on the same subject. Szarvasy worked out a method for preparation of a mixture of hydrogen and nitrogen by electrocracking as a raw material for the ammonia synthesis. The respective patent was granted in 1914. He also observed the formation of prussic acid as a byproduct. Partial oxydation of matural gas was utilized or production of retort carbon. He was granted five patents on this topic between 1917 and 1930. The process was also applied to the purification of hydrogen from hydrocarbons. Another method was elaborated by Ödön *Herman* for the procuction of carbonblack by cracking methane. In 1927 Jenő *Kárpáti* submitted a procedure for preparation of acetaldehyde from acetylen using mercury salts as catylasts. The respective patent was granted in 1930.

J. Keresztes : **Some problems of employing plastics in mechanics** 370

A plastic suitable as a material of construction can be chosen in the case of relatively smaller mechanical and heat demands with parts exposed especially to corrosion to subtitute for expensive metals on the basis of proper economical and technical deliberations. Generally the following machnines made entrirely of plastics can be taken into consideration : pumps. ventilators with appliances and ducts), some apparatuses for the chemical industry, machines for demonstration and miniature models.

I. Nagy : **Elements of batch process control** 374

Automation of batch processes is recently coming into prominence. Problems are partly different from those got acquainted with continuous processes, so their detailed examination is necessary. The jacketed reactor is the typical apparatus ; the sections of preparation, feeding, heating up, reaction (keeping at reaction temperatures) and draining off can be investigated. By way of illustration solutions of feeding by measuring Weight further the automation of a polymerizing and that of a vulcanizing apparatus are delat with. Finally utilization of logical elements for development of a time sequence control installation in the case of an autoclave are pressented.

G. Tokai : **Execution of pressure tests in the chemical industry** 379

Execution of pressure tests of pressure vessels, apparatus and the pipings connecting them are dealt with. Chiefly the hydraulic test is deceribed. The norms prescribing the magnitude of the pressure and the period of its application are reported, futher the apparatus felling under inspection of the authorities are listed. In the second half of the article the preparatory measures of the hydraulictest ; adjusting of ganges and safety valves ; importence of air expulsion ; high pressure pumps ; defects observed during the test and their repair, further evolution of the pressure test, finalby the leak prooftest are dealt with.

J. Nyilasi: **Memory of Wartha Vince** 387

L. Grétsy: **Metaphors and mixed metaphors** 389

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 7. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Új tematikájú szervetlen kémiai előadás a József Attila Tudományegyetemen

SZABÓ ZOLTÁN egyetemi tanár*

A szervetlen kémia tárgya és lexikális jellegének kialakulása

A szervetlen kémia jól körülhatárolt tárgyköre az elemek és a belőlük képzett vegyületek tulajdonságainak, reakcióinak, előállítási módjainak összefoglalása és ezen adatok között érvényesülő, fennálló összefüggések lehetőleg részletes felderítése, elméleti alapokon nyugvó értelmezése. Kivételt képeznek természetesen a szén vegyületei, amelyek a szerves kémiába tartoznak.

A szervetlen kémia a kémia legrégibb ága, amelynek területén legelőször gyűjtöttek ismereteket, viszont ezeknek az ismereteknek elméleti megalapozása meglehetősen hátramaradt mind a szerves kémia, mind a fizikai-kémia rendszerezett és logikus fejlődésével összehasonlítva. Így alakult ki a szervetlen kémia lexikális jellege, az egymástól többé-kevésbé független adatok és receptek gyűjteményét magában foglaló tudományág. Ennek a mélyebb elméleti megalapozottság hiányának tulajdonítható, hogy mintegy 3—4 évtizeddel ezelőtt a szervetlen kémiát sokan befejezett tudománynak tartották, amelynek területén már nem sok kutatni való található, legfeljebb kisebb jelentőségű részletek várnak tisztázásra, vagy még pontosabb meghatározásra. Az egyetemi hallgatók egyértelműen a legunalmasabb tantárgynak tartották, amely iránt a tárgy alapozó jellegének hangsúlyozásával is alig lehetett valami érdeklődést kelteni. A szervetlen kémia művelésében az addig alkalmazott klasszikus módszerek (levegőn vagy mérsékelten magasabb hőmérsékleten, ill. vizes oldatokban végzett preparatív vagy analitikai reakciók stb.) eljutottak a teljesítőképesség határáig, és ezektől nem lehetett várni új, mélyebb elméleti összefüggések megállapításának a lehetőségét. Ez a hátrányos helyzet bizonyos fokig érthető volt, mert a szerves kémia jellegzetes négy eleméből (C, H, O, N) képződött, túlnyomórészt hasonló, nem elektrolit vegyületek helyett a többi mintegy 80, egymástól nagymértékben különböző tulajdonságú elem jóval nagyobb változatosságot mutató, sokféle típusú vegyületeit kellett volna egységes elvek szerint összefognia. Hiányzott a szervetlen kémia tárgyalásából az atomok kapcsolódását értelmező vegyértékerő, valamint ezek működését szabályozó törvények ismerete, ami ha formálisan is, a szerves kémiában már régebben határozott elképzelésekhez vezetett.

A szervetlen kémia írásmódja a századforduló idején még mindig nem lépett ki a papír síkjából a harmadik dimenzióba, holott a szerves kémiában a le Bel—van't Hoff-féle tetraéderes szénatommodell alapján ez már 1874-ben megtörtént és a modern szerves kémiának — igaz előbb csak spekulatív, de igen használható — fejlődési alapot nyújtott. A szervetlen kémiában csak a Werner-féle koordinációs elmélet kiépítésével kezdődött el a térben való gondolkodás, mindazonáltal ezek a spekulációk elvezettek a klasszikus sztereokémiához, de csak a komplex vegyületeknél és az a paradox helyzet állt elő, hogy négy évtizeddel ezelőtt többet tudunk a kobalt(III)-hexamminkloridban $[Co(H_3N)_6Cl_3]$ az atomok elrendeződéséről, mint a víz- vagy szén-dioxid-molekula felépítéséről.

Közben persze állandóan szaporodtak a szervetlen kémiai ismeretek és ez rendkívül nehéz feladat elé állította ennek a tudományágnak az előadóját. A munka valóban nem volt irigylésre méltó: válogatni egy népszerűtlen anyagban. Tekintettel az egyetemi tanulmányok többé-kevésbé kötött, de mindenesetre korlátozott menetére és idejére, a szervetlen kémia oktatására fordítható idő sem volt növelhető. Az előadandó anyagot tehát időnként szelektálni kellett. Úgy vélem, hogy most eljött az ideje annak, hogy a szervetlen kémiai előadás összeállításában minden eddiginél radikálisabb kiválogatási elvet érvényesítsünk

*József Attila Tudományegyetem, Szeged

Végigtekintve a szervetlen kémi egyetemi előadásának tematikáját, a múltban két korszakot különböztethetünk meg: az első körülbelül a századfordulóig tartott és legtalálóbban talán elbeszélő vagy „pletyka" szervetlen kémiának lenne minősíthető. Ekkor még nem lényeges részletek és szempontok sokszor bőbeszédű tárgyalásával lehetett és kellett a kereteket kitölteni. A második korszakban, amelyet a kvantitatív adatgyűjtés korszakának nevezhetnénk, alakult ki a szervetlen kémia lexikális jellege. Nem lehetett irigyelni bennünket, akik 3—4 évtizeddel ezelőtt vizsgáztak a szervetlen kémiából, az adatok memorizálásáért. A fejlődés ezen útjának illusztrálására érdemes bemutatni néhány fakszimilét: az első kép a nátrium-kloridról szóló részt mutatja *Hollemann* szervetlen kémiájából (1904). A könyv részletesen tárgyalja a só előállítását a különböző országokban kialakult eljárások szerint, különös gondot fordítva pl. a szükséges energiák fedezési lehetőségeire (1. ábra).

A második korszak legjellemzőbb dokumentuma a *Hollemann—Wiberg*-féle Szervetlen kémia egy oldala, ahol a mondanivalók már lényegesen össze vannak vonva, hogy a hallgatónak koncentráltabb alakban, mennél több adatot lehessen nyújtani (2. ábra).

Rá kell mutatnunk azonban arra is, hogy a szervetlen kémiának elriasztóan lexikális jellege már régebben is arra indított egyes előadókat, szerzőket, hogy ezen a helyzeten valamiképpen javítsanak. Ezúttal csak két nevet szeretnék említeni, az egyik a Nobel-díjas *Werner*, aki a kémiai vegyületek szisztematikájában már egy fejezetbe vonta össze az egyszerű halogenidek fizikai és kémiai sajátságainak tárgyalását. Ezt a gondolatot folytatta és építette tovább *Ephraim* a szervetlen kémiájában, amelynek átdolgozott és modernizált újabb kiadásai ma is példaképül szolgálnak a nagyobb összefüggések tárgyalására törekvő szervetlen kémiák számára.

A szerkezeti szervetlen kémia kialakulása

Jelenleg a fejlődés harmadik szakaszában vagyunk, mert kialakult a szervetlen kémiai kutatásokban az az elméleti vezérfonal, mely egységes nézőpontból kiindulva képes értelmezni az eredményeket. Ez a vezérfonal a szerkezeti szervetlen kémia. Ez a szervetlen kémiának az az ága, amely *az atomok térbeli elrendeződésével és az atomok között ható vegyértékerők természetével foglalkozik*. A szerkezeti szervetlen kémia tehát több, mint a klasszikus kristálykémia, vagy sztereokémia, mert nemcsak a geometriai szempontokra van tekintettel. A szerkezeti szervetlen kémia új és gyorsütemű kifejlődésében az a két körülmény játszott fontos szerepet, hogy a kvantummechanikából kialakult a kvantumkémia, továbbá, hogy olyan fizikai kísérleteket végeztek, amelyek mélyebb és közvetlen bepillantást engedtek a molekulák világába. Azok közül az új technikák közül, amelyek elősegítették a szerkezeti kémia kiépítését, elsősorban a röntgensugár-analízist kell megemlítenünk. Ez a módszer nemcsak igazolta az előző spekulációk közül a helyeseket

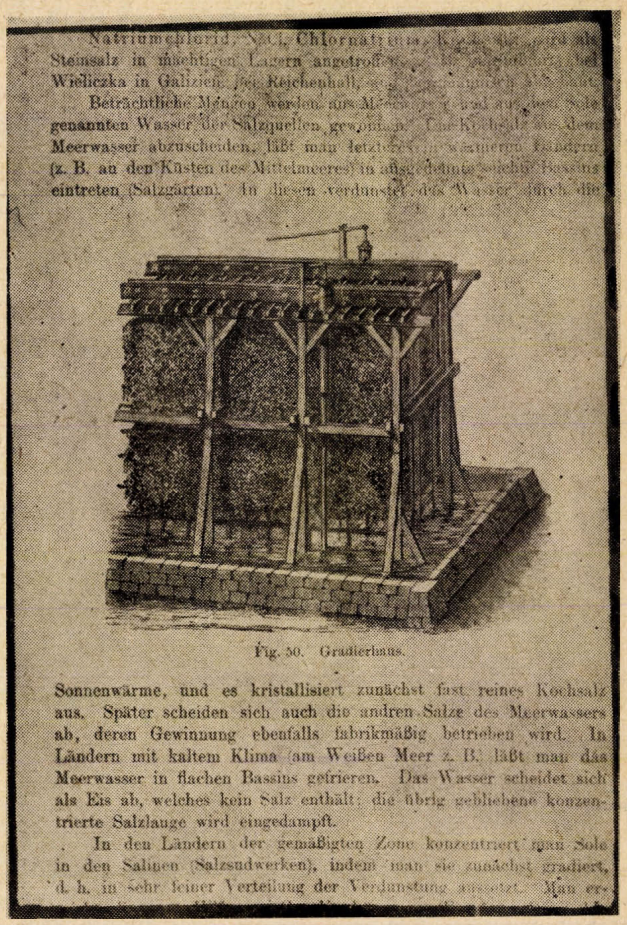


Fig. 50. Gradierhaus.

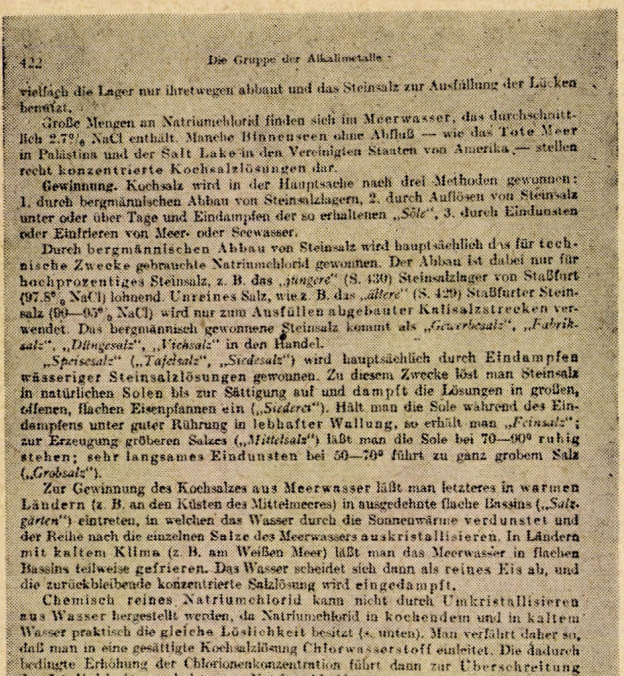
Sonnenwärme, und es kristallisiert zunächst fast reines Kochsalz aus. Später scheiden sich auch die andren Salze des Meerwassers ab, deren Gewinnung ebenfalls fabrikmäßig betrieben wird. In Ländern mit kaltem Klima (am Weißen Meer z. B.) läßt man das Meerwasser in flachen Bassins gefrieren. Das Wasser scheidet sich als Eis ab, welches kein Salz enthält; die übrig gebliebene konzentrierte Salzlauge wird eingedampft.

In den Ländern der gemäßigten Zone konzentriert man Sole in den Salinen (Salzsudwerken), indem man sie zunächst gradiert, d. h. in sehr feiner Verteilung der Verdunstung aussetzt. Man er-

1. ábra. Hollemann; Anorganische Chemie (1904) a konyhasóról szóló rész egy oldala

(tetraéderes szénatom, Werner-féle koordinációs szférák stb.), hanem lényegesen hozzájárult az atomméretek megállapításán keresztül a kötésszögek és kötéstávolságok meghatározásához, amiből pedig a kémiai kötésben működő erők minőségének felderítése következett. Új értelmet nyertek a klasszikus fizika mérései is a dielektromos állandókra és a mágneses szuszceptibilitásra vonatkozóan. A spektroszkópia mellett ma már lényeges következtetések vonhatók le belőlük a molekulák alakjára és a kötőszférában jelenlevő elektronokra vonatkozóan. Ugyanígy új jelentőséget nyertek a termokémia területén összegyűjtött adatok is.

Ezek az új kísérleti módszerek hozták magukkal azt, hogy a szerkezeti kémiai kutatás kilépett a régi szűk köréből és már nemcsak a koordinációs vegyületekkel, hanem a folyadék és gázmolekulák szerkezetével is foglalkozik, a szilárd testekről vallott felfogásunkat pedig egészen átalakította. Döntő fontosságú eredmény volt a molekula fogalmának átalakulása. Kiderült, hogy a szervetlen anyagok körében számos esetben nem beszélhetünk zárt molekulákról. A tapasztalati képlet, de még a klasszikus szerkezeti képlet is az esetek túlnyomó többségében nem tükrözi híven az atomok egymással való tényleges kapcsolódását. A zárt molekula fogalma az anyagoknak csak viszonylag kisebb hányadánál tartható fenn, a



422 Die Gruppe der Alkalimetalle.

vielfach die Lager nur ihretwegen abbaut und das Steinsalz zur Ausfüllung der Lücken benützt.

Große Mengen an Natriumchlorid finden sich im Meerwasser, das durchschnittlich 2.7% NaCl enthält. Manche Binnenseen ohne Abfluß — wie das Tote Meer in Palästina und der Salt Lake in den Vereinigten Staaten von Amerika — stellen recht konzentrierte Kochsalzlösungen dar.

Gewinnung. Kochsalz wird in der Hauptsache nach drei Methoden gewonnen: 1. durch bergmännischen Abbau von Steinsalzlagern, 2. durch Auflösen von Steinsalz unter oder über Tage und Eindampfen der so erhaltenen „*Sole*", 3. durch Eindunsten oder Einfrieren von Meer- oder Seewasser.

Durch bergmännischen Abbau von Steinsalz wird hauptsächlich das für technische Zwecke gebrauchte Natriumchlorid gewonnen. Der Abbau ist dabei nur für hochprozentiges Steinsalz, z. B. das „*jüngere*" (S. 430) Steinsalzlager von Staßfurt (97.8% NaCl) lohnend. Unreines Salz, wie z. B. das „*ältere*" (S. 429) Staßfurter Steinsalz (90—95% NaCl) wird nur zum Ausfüllen abgebauter Kalisalzstrecken verwendet. Das bergmännisch gewonnene Steinsalz kommt als „*Gewerbesalz*", „*Fabriksalz*", „*Düngesalz*", „*Viehsalz*" in den Handel.

„*Speisesalz*" („*Tafelsalz*", „*Siedesalz*") wird hauptsächlich durch Eindampfen wässeriger Steinsalzlösungen gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man Steinsalz in natürlichen Solen bis zur Sättigung auf und dampft die Lösungen in großen, tiefen, flachen Eisenpfannen ein („*Siedera*"). Hält man die Sole während des Eindampfens unter guter Rührung in lebhafter Wallung, so erhält man „*Feinsalz*"; zur Erzeugung gröberen Salzes („*Mittelsalz*") läßt man die Sole bei 70—90° ruhig stehen; sehr langsames Eindunsten bei 50—70° führt zu ganz grobem Salz („*Grobsalz*").

Zur Gewinnung des Kochsalzes aus Meerwasser läßt man letzteres in warmen Ländern (z. B. an den Küsten des Mittelmeeres) in ausgedehnte flache Bassins („*Salzgärten*") eintreten, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet und der Reihe nach die einzelnen Salze des Meerwassers auskristallisieren. In Ländern mit kaltem Klima (z. B. am Weißen Meer) läßt man das Meerwasser in flachen Bassins teilweise gefrieren. Das Wasser scheidet sich dann als reines Eis ab, und die zurückbleibende konzentrierte Salzlösung wird eingedampft.

Chemisch reines Natriumchlorid kann nicht durch Umkristallisieren aus Wasser hergestellt werden, da Natriumchlorid in kochendem und in kaltem Wasser praktisch die gleiche Löslichkeit besitzt (s. unten). Man verfährt daher so, daß man in eine gesättigte Kochsalzlösung Chlorwasserstoff einleitet. Die dadurch bedingte Erhöhung der Chlorionenkonzentration führt dann zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Natriumchlorid ($c_{Na^+} \times c_{Cl^-} = L_{NaCl}$), so daß letzteres ausfällt.

Eigenschaften. Natriumchlorid kristallisiert in farblosen, durchsichtigen Würfeln vom spezifischen Gewicht 2.164, welche bei 801° schmelzen und bei 1440° unter Bildung eines aus NaCl-Molekülen bestehenden Dampfes sieden. Die Kristalle enthalten häufig Mutterlauge eingeschlossen, welche beim Erhitzen mit knisterndem Geräusch dampfförmig entweicht, wobei die Kristalle zerspringen („*dekrepitieren*"). Das beim Auflösen des Steinsalzes von Wieliczka in Wasser zu beobachtende Knistern („*Knistersalz von Wieliczka*") ist auf eingeschlossene komprimierte Gase (Stickstoff, Sauerstoff) zurückzuführen, welche die Kristallrinde zersprengen, sobald diese infolge der Auflösung dünn genug geworden ist.

Chemisch reines Natriumchlorid zieht an der Luft kein Wasser an, ist also nicht „*hygroskopisch*" (vgl. S. 426). Das Feuchtwerden und Zerfließen von Kochsalz an feuchter Luft beruht auf Beimengungen von Magnesiumsalzen (S. 400). Die Lö-

2. ábra. Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie (1954) egyik oldala

szilárd testek nagyobb részénél nem. Itt inkább óriásmolekulákról lehet beszélni. Ismerve az atomok elrendeződését, a kötéshosszakat és irányokat meg tudjuk mondani, hogy egy-egy atom, vagy atomcsoport eltávolítása, vagy kicserélése milyen energetikai problémát vet fel. Meglehetősen világos kép áll előttünk a gyökök és csoportok önálló létezéséről is, és ma már egyetlen modern szervetlen kémikus sem tekinti a $CaCO_3$-t, $CaSiO_3$-t és $CaTiO_3$-t analóg vegyületeknek.

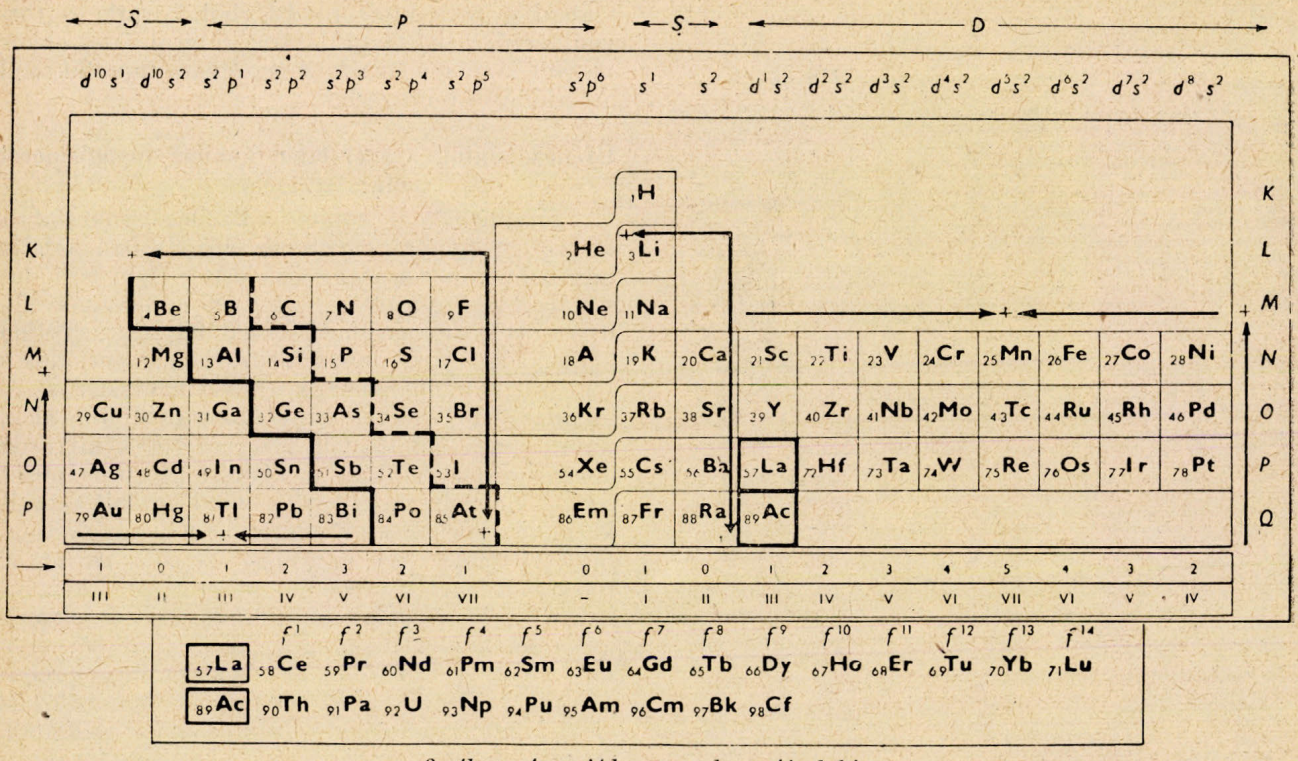
Mindezeket az eredményeket a szerkezeti kémia ma már az atomi állandók ismeretére építi fel, ill. az atomi sajátságokból vezeti le. A kötőerők természetének és minőségének tisztázása már kvantitatív megállapításokat is sok esetben lehetővé tesz. És éppen ebben van a szerkezeti szervetlen kémia nagy didaktikai haszonnal járó útmutatása a szervetlen kémia előadásához és tanulásának megkönnyítéséhez. Régebben a szervetlen kémia legfelejebb a periódusos rendszert ismertette, aztán egyik adatot a másikra halmozta. Ha a szervetlen kémia előadását a szerkezeti kémia törvényeire alapozzuk, ahhoz bizonyos fizikai-kémiai ismeretek elengedhetetlenek. Ezért a szervetlen kémia oktatását feltétlenül meg kell előznie a kristálytan, a sztereokémia és a vegyértékelmélet elemi ismeretének, továbbá bizonyos termodinamikai előképzettségnek. Csak ezek birtokában szabad a periódusos rendszerből következő törvényszerűségek tárgyalására rátérni, de ekkor viszont az előadásnak úgyszólván tapadni kell a periódusos rendszerhez.

Új nézőpontok a szervetlen kémiai anyagismeret megszerzésében

Majdnem két és fél évtizedes gyakorlat a szervetlen kémiai egyetemi előadásában érlelte meg bennem azt a meggyőződést, hogy a periódusos rendszer nyújtotta segítséget eddig csak elenyésző töredékben használtuk fel a szervetlen kémia előadásának korszerűsítésében. A periódusos rendszer tudományos és didaktikai haszna és mondanivalói sokkal nagyobbak és többrétűek, mint arra zseniális felfedezői óta a kémikusok általában gondoltak volna. Persze az atomelmélet fényében, mely jó fél évszázaddal később alakult ki, mint a periódusos rendszer, nem a tulajdonságfaktor a rendező elv, minthogy az atomsúly is már régen elveszítette az elemek besorolásánál kezdetben játszott szerepét. Az új rendező elv az elemek atomjainak elektronelrendeződése. Más szóval a modern szervetlen kémiának is a periódusos rendszerből kell kiindulnia, de annak korszerű, az elektronkonfigurációkat számbavevő alakjából. Annál inkább szükségszerű és természetes ez a követelmény, mert a modern szerkezeti alapokon a szervetlen kémia is eljutott abba az állapotba, hogy ma már elektronos szervetlen kémiáról beszélhetünk, más szóval a fizikai sajátságokat mint az elektronok minőségének és számának függvényeit tekinthetjük, a kémiai reakciókban pedig a vegyérték-elektronok vándorlását követhetjük.

Ma már senki számára sem vitás, hogy az ún. rövid periódusos rendszer didaktikailag sem hasznos, mert nem választja szét úgy az egyes elemi csoportokat egymástól, hogy a tulajdonságok változása egyértelmű lefutást mutasson. Nem képes visszaadni a rövid periódusos rendszer az elektronok eloszlását sem a szabad atomban és ebben rejlik legfőbb hátránya. A század elején megjelent hosszú periódusos rendszer változatok didaktikailag már sokkal előnyösebbek, mert az elektronos gondolat érvényesülését is inkább lehetővé teszik. Szegedi intézetemben a szervetlen kémia előadása már több mint egy évtizede az ott kialakított új periódusos tábla alapján történik, a hallgatók munkájának kétségtelen könnyebbítésével (3. ábra).

A periódusos rendszer ezen új alakja segítette elő a fizikai és kémiai sajátságokra vonatkozó periódikus függvények megállapítását, sőt matematikai approximációját is. Ezen periódikus függvények alkalmazásának didaktikai előnyeit illetően talán elég lesz csak egy példára hivatkoznom, a halmazállapotoknak a kémikus számára annyira fontos problémájára. Az o. p.-oknak csak megközelítő ismerete is a kezdő kémikust rendkívüli memorizálási feladatok elé állítaná. Úgy vélem, hogy a hallgatóknak legfeljebb 10%-ától kapnánk helyes feleletet arra a kérdésre, hogy a két alkálifém közül a káliumnak, vagy a nátriumnak magasabb-e az o. p.-ja. Hasonló memorizálásra van



3. ábra. A periódusos rendszer új alakja

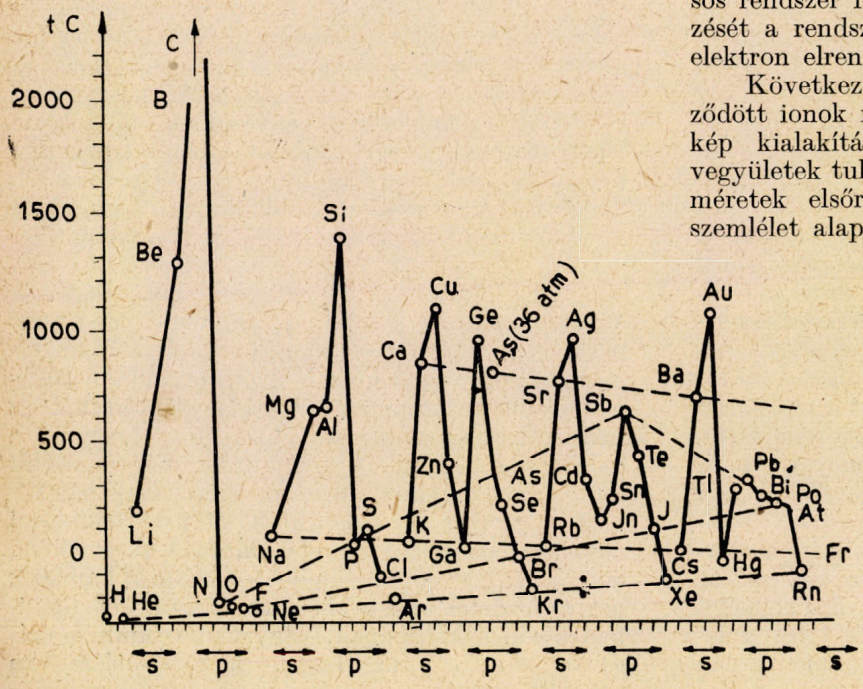
szükség a technikailag oly fontos átmeneti fémek ugyanezen fizikai adatára vonatkozóan. A periódikus függvények általános szabályszerűségeinek ismeretében mindezekre a kérdésekre vonatkozóan tisztább kép áll a hallgatók előtt (4. ábra).

A szervetlen kémiai oktatás alappillérei

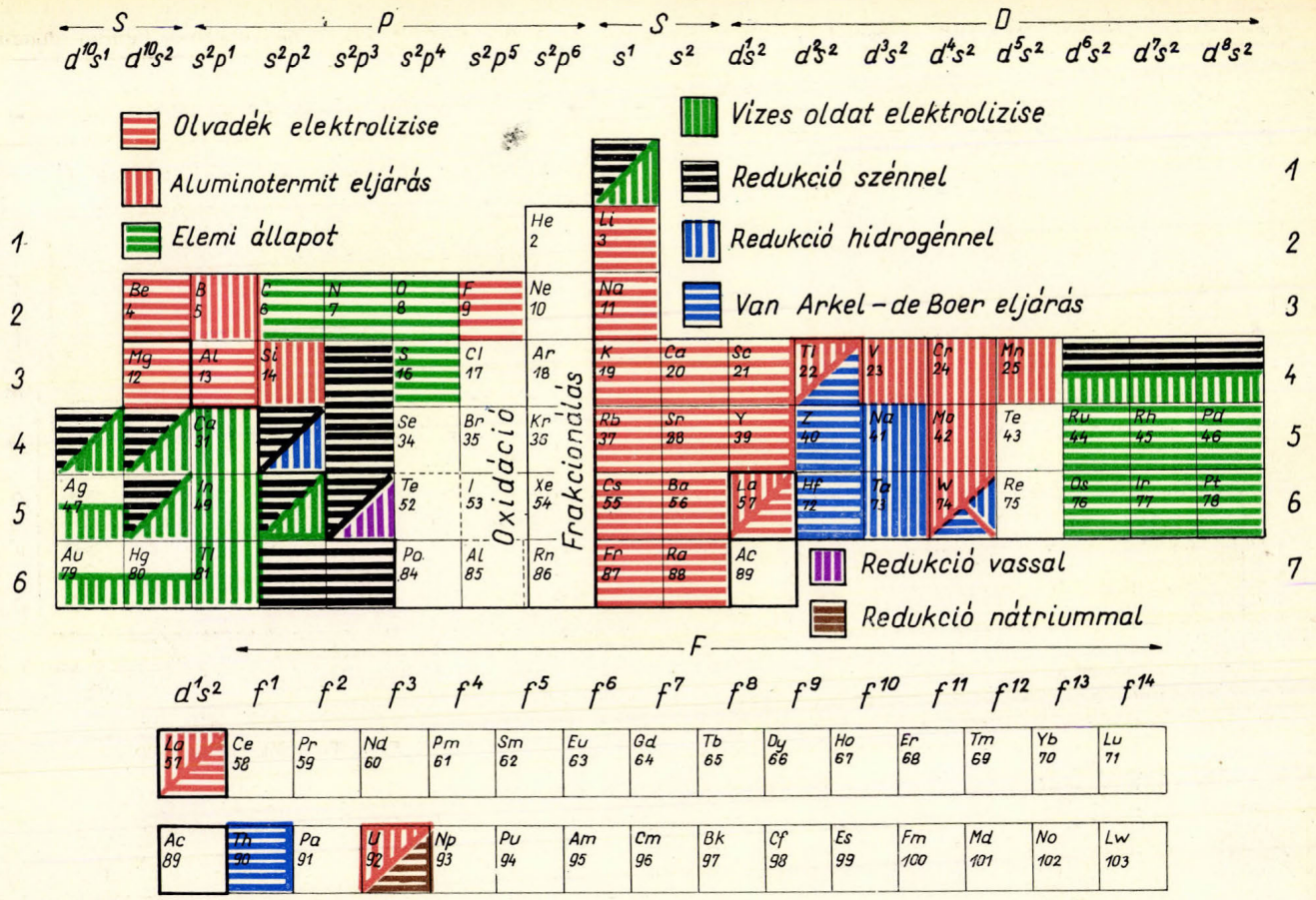
A kémia tanítása és így a szervetlen kémia tanítása is anyagismeret megszerzését irányozza elő. Más szóval bizonyos adatokat a hallgatónak szükségszerűen memorizálni kell. A kérdés csak az, hogy mik ezek az adatok ? Olyanok-e, amelyek egyediek, tehát csak egy bizonyos anyagra vonatkoznak, vagy pedig olyan alapmennyiségek, amelyekből dedukcióval az ismeretek egész sorozata vezethető le ? A szervetlen kémia korszerű előadásának célja csak az lehet, hogy kiválogatja és összegyűjti azokat az alapvető adatokat, amelyekből ilyen dedukciós lehetőségek nyílnak.

Ezek közül legelső, mert legfontosabb, a periódusos rendszer tökéletes ismerete. Más szóval a szervetlen kémia tanulásának azzal kell kezdődnie, hogy a hallgató vésse emlékezetébe a periódusos rendszer felépítését, az egyes elemek elhelyezését a rendszerben, az egyes helyekhez tartozó elektron elrendeződéseket.

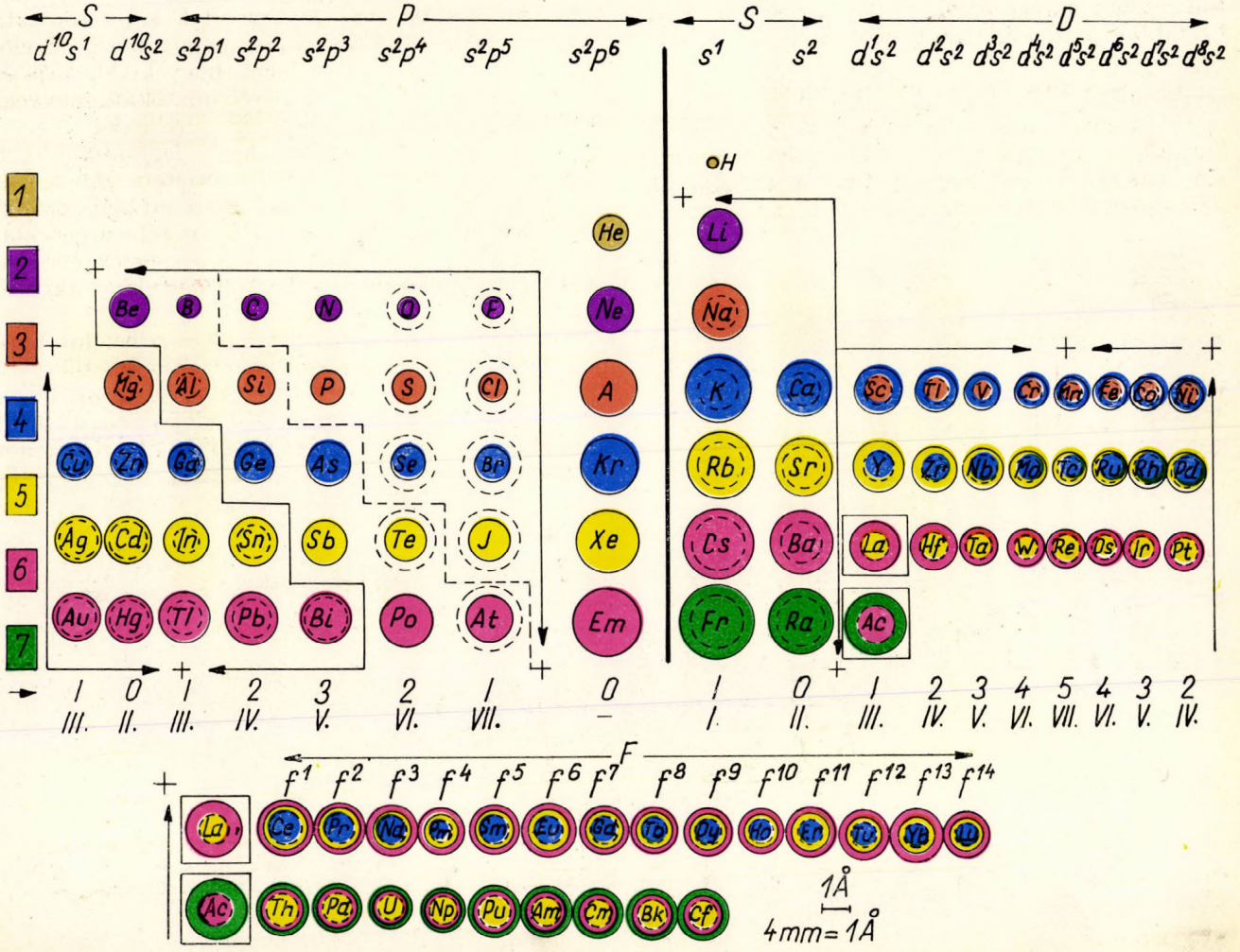
Következő lépés az atomok és a belőlük képződött ionok méretviszonyairól való lehetőleg hű kép kialakítása. Az elemek, de méginkább a vegyületek tulajdonságainak kialakulásánál atomi méretek elsőrendű fontosságúak. Az elektronos szemlélet alapján felépített előadás során a hall-



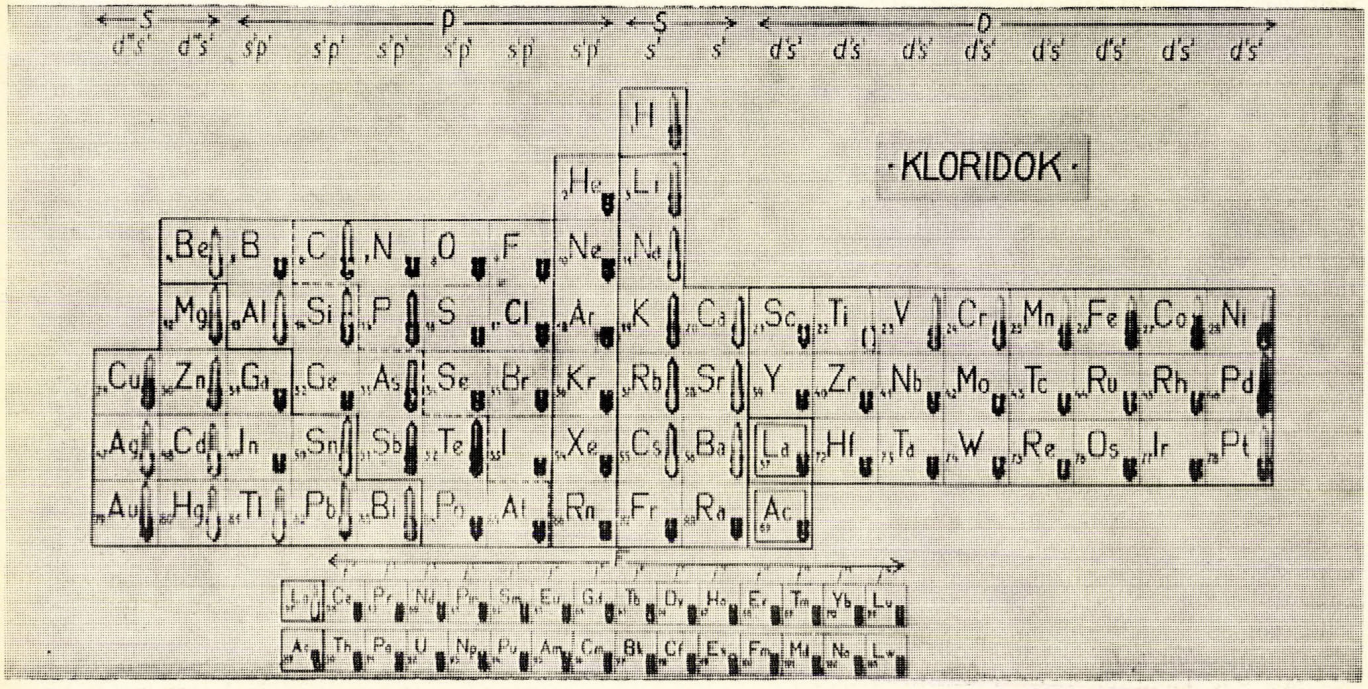
4. ábra. A periódusos függvények új ábrázolási módja : az S és P mezők elemeinek olvadáspontjai



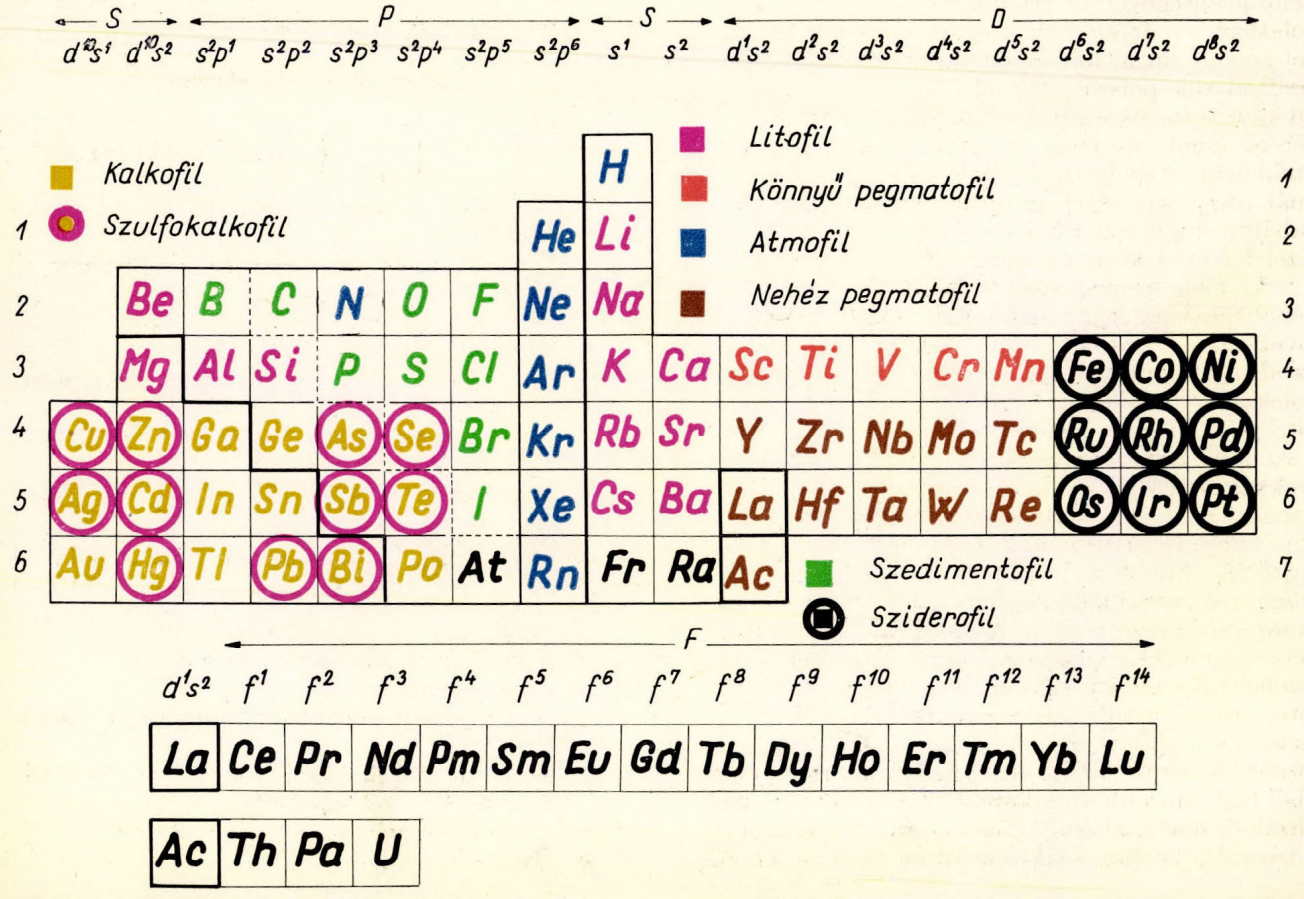
5. ábra. Az elemek előállítási módjainak szkématikus összefoglalása



6. ábra. Az atomok és legfontosabb ionok méreteit feltüntető tábla



7. ábra. Periódusos rendszer egy-egy vegyületcsoportot feltüntető mintákkal



9. ábra. Az elemek geokémiai eloszlásának összefoglalása

gatóságban hamarosan bekövetkezik ezen körülmény mélyen gyökerező tudatosítása. A szerkezeti kémiának számos fogalma, törvénye, mint pl. az iontérerő, az elektronegativitások stb. az atom méreteinek és elektronelrendeződésének függvényei.

Az elektronegativitás fogalmának kialakítása, mint ismeretes, Pauling érdeme. Ez az érték az elemeknek nemcsak formális adata, hanem a kémiának egyik legmélyebben gyökerező függvénye, amely máris számos más paraméternek képezi alapját és valószínű, hogy az elektronegativitás (EN) koncepciójának teljesítőképessége ma még távolról sincs teljesen kiaknázva. A harmadik lépés a szervetlen kémia megalapozásánál tehát az elektronegativitások beható ismerete, éspedig hangsúlyozva azt, hogy az EN az oxidációs állapottól is függ, mert minél magasabb oxidációs állapotban van egy elem, annál nagyobb az EN-a. Persze a szervetlen kémia bonyolultabb vegyületeinek tárgyalásánál nem elégedhetünk meg csak az elemek EN-ainak ismeretével, szükségünk van az atomcsoportok, a gyökök EN-ának közelítő értékeire is. Ezeknek birtokában következtetni lehet a kapcsolódó atomok kötésének jellegére és a jellegből a képződött vegyület számos tulajdonságára.

Az EN lehetővé teszi a kötésátmenetek leírását kovalens oldalról kiindulva. Ugyanez a probléma azonban az ionos határesetből is megközelíthető. Ezzel kapcsolatban szem előtt kell tartani azt a tényt, hogy az elektronburok nem merev képződmény, hanem deformálódni képes és így a sajátságok fokozatos átmenetét a polarizáció jelenségével is értelmezhetjük. Ezzel kapcsolatban — az előzőek alapján — szinte természetesen adódik az ionok kompaktságának fogalma, amellyel sok polarizációs jelenséget tudunk megkülönböztetni és ezáltal — ugyanazon töltésű és méretű ionok esetében — eltérő tulajdonságokat értelmezni. A polarizációs jelenségek diszkussziójánál nagy segítséget nyújthat az a tapasztalati szabály, hogy az EN-ok és a polarizálhatóság közel fordítva arányos mennyiségek.

Az elem periódusos rendszerben elfoglalt helyéből tehát az elektronelrendeződésből egyenesen következik a szabad atom elektronrendszerének stabilizációs lehetősége, a véges vagy végtelen molekulák kialakulása, más szóval a halmazállapot, mint egyik legfontosabb fizikai sajátság. A számszerű összefüggésekre a periódusos függvényekkel kapcsolatban már fentebb utaltam. Ha a szabad atomok elektronrendszerének stabilizációja különnemű atomok között jön létre, vegyület képződik. Ennek a folyamatnak lehetősége és a keletkezett vegyület tulajdonságai a stabilizálódás minőségéből vezethető le. A stabilizálódás értelemszerűen mélyebb energiaállapotot képvisel a kiindulásival szemben és a közben leadott energia a kötés erősségét tükrözi. Negyedik lépcső a szervetlen kémia megalapozásában tehát a kötés erősségek közelítő ismerete legalábbis a gyakorlat szempontjából legfontosabb atomkapcsolatok között. A stabilizálódásnál kialakult kötés erőssége összevetve a további kémiai reakciók során számba jöhető kötéserősségekkel, döntően határozza meg a reakcióképességet, más szóval a kémiai viselkedést. Tekintettel arra, hogy azonos elrendeződések azonos tulajdonságokat hordoznak, amelyeket csak másodlagos tényezők, mint pl. az atom mérete, ma már általában ismert szabályszerűségek szerint változtatnak meg, a modern szervetlen kémiában nem szükséges minden elemnél és minden vegyületnél külön-külön leírni a fizikai és kémiai sajátságokat és előállítási módokat stb. Ezek alkalmasan kiválasztott nagyobb csoportoknál egységesen összefoglalhatók, persze mindig figyelembe véve az előbb említett másodlagos módosulásokat. Ilyen összefüggések birtokában a szervetlen kémia tanulása, az anyagismeret emlékezetbe vésése lényegesen egyszerűbb és könnyebb. A nagyobb egységek esetén a változások párhuzamosak és egyirányúak.

Eltér az újabb szervetlen kémia a régebbitől abban is, hogy egységesebb módon tudja tárgyalni mind az elemek, mind a vegyületek előállítási eljárásait is, nem is szólva arról, hogy manapság a régebbi laboratóriumi előállítási eljárások helyébe a nagyipari technológiák léptek és a kémikus számára szükséges anyagok túlnyomó többsége kereskedelmi cikk.

A szervetlen kémiai előadás felépítése

Ezen általános törvényszerűségek ismertetése után térhetünk rá előbb az elemek, aztán a vegyületek sajátságainak tárgyalására mindig és hangsúlyozottan rámutatva a már ismertetett alapokból adódó következményekre. Így tehát az egy félévben heti 5 órában előadásra kerülő anyag a következő nagyobb fejezetekre oszlik :

A szervetlen kémia alapjai

Bevezetés

I. Általános kémiai fogalmak és törvényszerűségek összefoglalása.
II. A szervetlen kémia általános törvényszerűségei.
III. Az egyes elemi csoportok jellemző tulajdonságai.
IV. A vegyületek tulajdonságai.
V. Szervetlen redoxi folyamatok.
VI. Az elemek és vegyületek biológiai jelentősége.
VII. Az elemek geokémiai előfordulása.
VIII. Az elemek és szervetlen vegyületek előállításának általános módszerei.

Közleményem keretei nem engedik meg, hogy az egyes fejezetek anyagát részleteiben taglaljam. Ezért csak két fejezetnek mutatom be a részletesebb felosztását.

II. fejezet.

1. §. Elemi testek szerkezete.
2. §. Polimorfia.
3. §. Az elemek fizikai tulajdonságainak összefoglalása.
4. §. Az elemek kémiai tulajdonságainak, reakcióképességének összefoglalása.
5. §. A kémiai reakciók energetikai vonásai.
6. §. Hidrogén.

7. §. *Nemesgázok.*
8. §. *A nemfémes elemek.*
9. §. *Félfémek.*
10. §. *Alkálifémek.*
11. §. *Másodfajú fémek.*
12. §. *Átmeneti fémek.*
13. §. *Ritkaföldfémek.*

III. fejezet.

1. §. *A vegyületek szerkezeti felépítésének törvényei.*
2. §. *A vegyületek fizikai sajátságai. I. Halmazállapot.*
3. §. *A vegyületek fizikai sajátságai. II. Oldhatóság.*
4. §. *A szervetlen vegyületek stabilitása és reakcióinak válfajai.*
5. §. *Hidridek.*
6. §. *Haloidok.*
7. §. *Oxidok.*
8. §. *Hidroxidok.*
9. §. *A szulfidok és egyéb biner vegyületek.*
10. §. *Az oxisavak sói.*
11. §. *Peroxi-vegyületek.*
12. §. *Komplex vegyületek.*

Ezek a paragrafusok természetesen tovább bontódnak, így pl. a nem fémes elemek fizikai sajátságai még egységesen tárgyalhatók, de a kémiai tulajdonságokat célszerűbb az egyes oszlopok szerint ismertetni. Az oxidok paragrafusa is három részre tagolódik, bázisos, savas és semleges oxidokéra. Ezzel együtt jár természetesen a hidroxidok további felosztása, a hidrobázisok és hidrosavak csoportjaira.

Meglepő előnyöket nyújtott az összefoglaló tárgyalás az előállítási módszerek ismertetésében is. Az elemek előállítási lehetőségei a kémiai sajátságok függvénye lévén, a periódusos rendszer egy-egy mezőjében meglehetősen egységesen alakulnak. Jól mutatja ezt az 5. ábra. (l. a Mellékleten)

Az ábrából világosan kitűnik, hogy egy-egy módszer csak ritkán érvényes elszigetelten csak egy elemre. A kémiai sajátságok fokozatos átmenete a szomszédos elemek nagyobb számánál teszi lehetővé ugyanazon eljárás alkalmazását. Sőt a táblázat azt is mutatja, hogy ha kétféle eljárás is használható, azok egymással ölelkezve érvényesülnek.

A vegyületek előállítása, bár a sokféle típusnak megfelelően igen változatos, mégis a következő hét típusmódszer valamelyikébe tartozik.

I. Szintézis.
   1. önként lefolyó exoterm reakcióban,
   2. katalizátorral,
   3. atomos állapoton át,
   4. magas hőmérsékleten, befagyasztással.
II. Részleges lebontás.
III. Cserebomlás.
   1. egy reakciótermék illékony.
   2. sav-bázis cserebomlás (sóképződés).
   3. egy reakciótermék oldhatatlan.
IV. Hidrolízis.
V. Oxidáció.
VI. Redukció.
VII. Egyidejű redukció és oxidáció.

Az előadás segédletei

A szervetlen kémiai előadás technikai lebonyolításához a következő segédletek állnak rendelkezésre :

1. Falitáblák, (a periódusos rendszer új alakja; az atomok és ionok méretét feltüntető periódusos tábla (6. ábra); az atomi állandók — elektronegativitások, polarizálhatóság, stb., stb. — táblázatai), valamint ábrák (az atomi pályák közelítő energiaszintjei ; a pályák elektronfelhőinek alakjai, az elektronfelhők átfedése, deformálódása ; a százalékos ionos karakter függvénye ; periodikus függvények (4. ábra), térbeli elrendeződések, stb.)

2. Fehér alapon fekete vonalakkal megrajzolt periódusos rendszer, amelyben az egyes elemek helyein fém kapcsok vannak felerősítve, amelyek a mintákat tartalmazó üvegcsövek tartására szolgálnak. Ez a tábla lehetővé teszi, hogy egy-egy vegyületcsoport — pl. a kloridok — összes fontosabb tagjai egyidőben tároljanak a hallgatóság elé (7. ábra) (Melléklet)

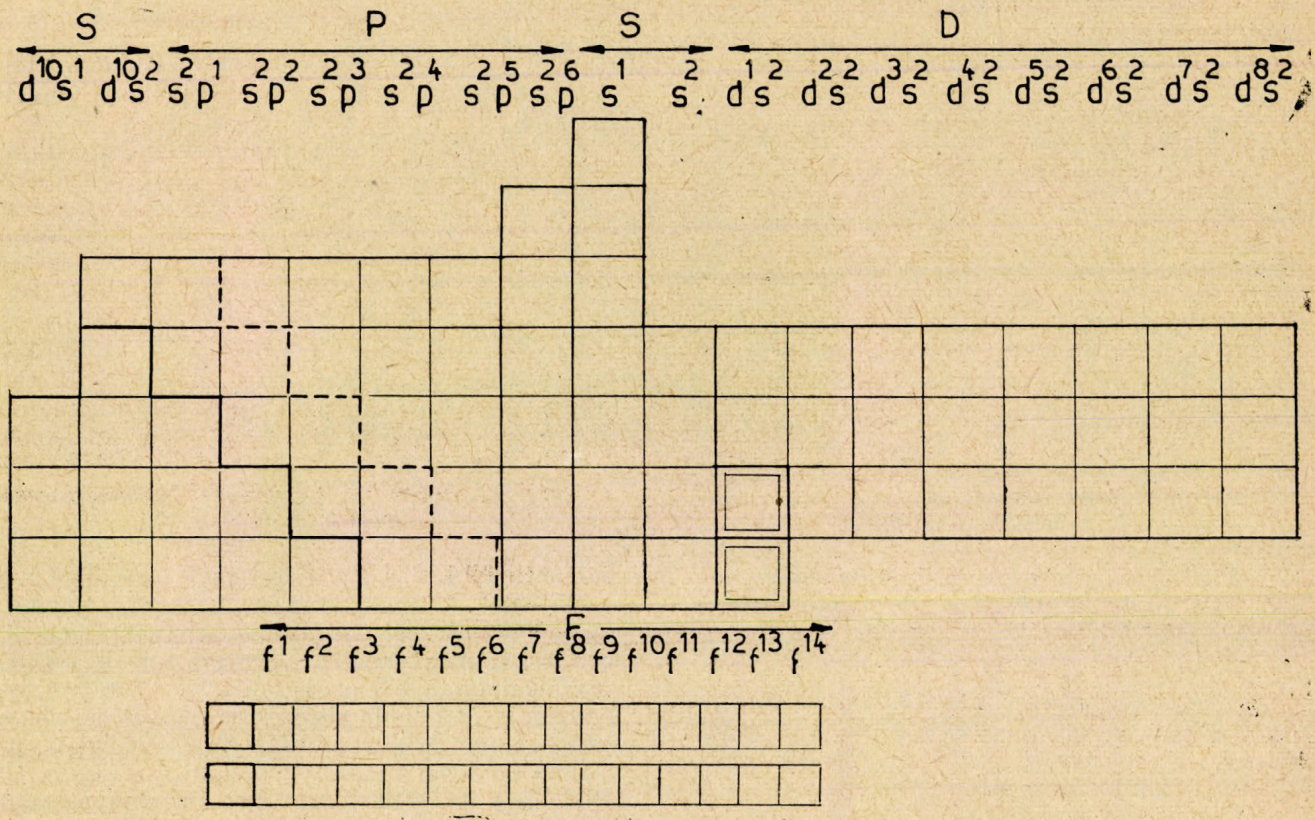
3. Fekete alapon fehér vonalakkal kihúzott periódusos tábla (8. ábra), mely nem tartalmazza az elemek szimbólumait és arra szolgál, hogy demonstrációkor, vizsgánál a hallgatók az elemek helyét a periódusos rendszerben megmutassák, továbbá, hogy az egész rendszerre vonatkozó és egységesen tárgyalt ismeretanyagot táblázatosan összefoglalja, mint pl., kötéstípusok a periódusos rendszerben, geokémiai eloszlás, elemek előállítási módjai stb. Az egyes mezők színes krétával való ábrázolása könnyű szemléltethetőséget tesz lehetővé.

4. A hallgatók az első órán összefűzött füzet alakjában megkapják a színes periódusos táblát (az atomi méretekkel) és 10—11 példányban az intézet által készített periódusos táblát, amelybe az előadásban szereplő és az egész periódusos rendszerre kiterjedő összefüggéseket a fehér, vagy fekete periódusos táblákról átvezethetik.

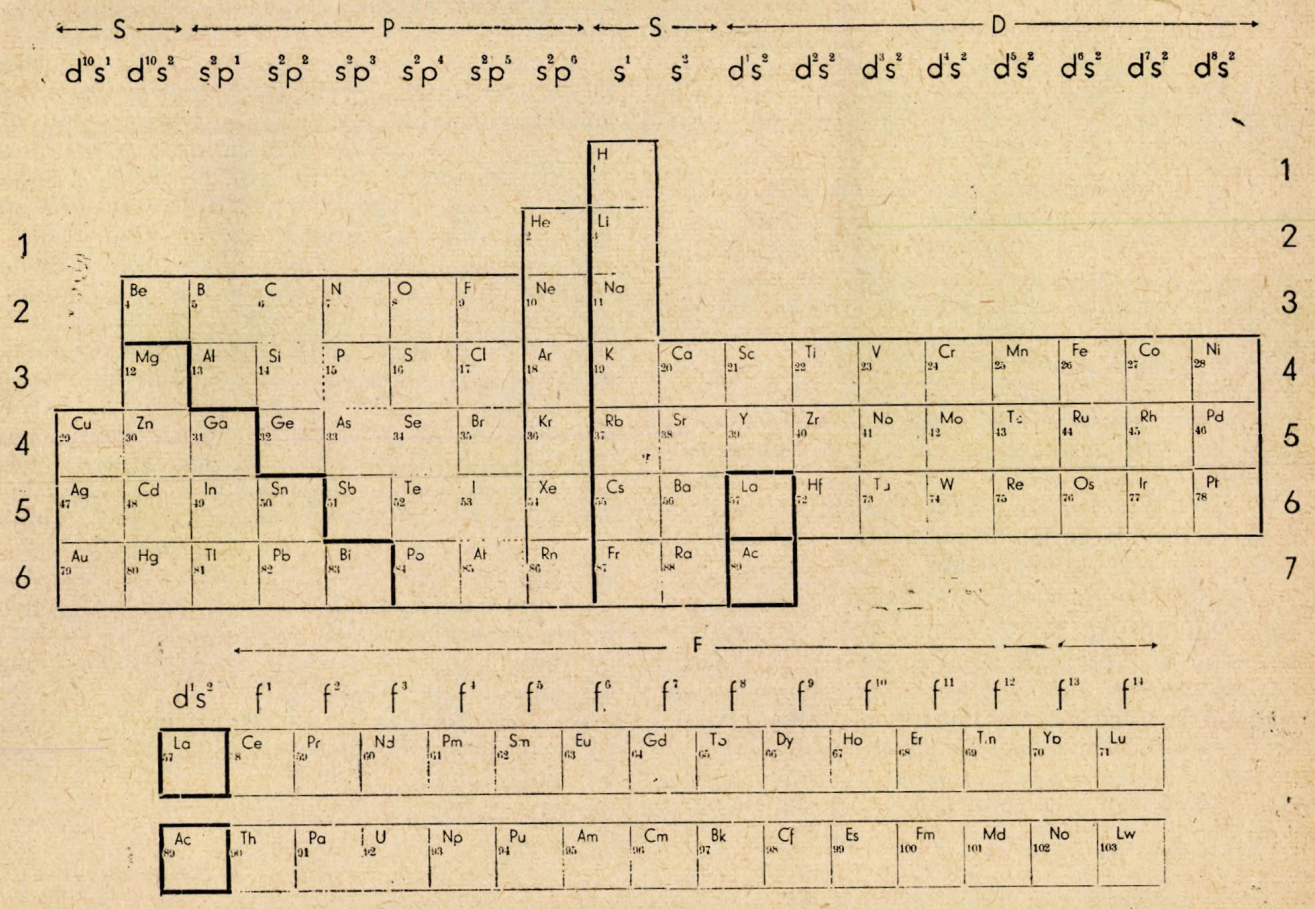
A szervetlen kémia fentebbi tagolású előadására mintegy 70 óra áll rendelkezésre. A tényleges előadás azonban csak mintegy 50 órát vesz igénybe, szóval hetenként kb. 4 órát, az 5. órát hetenként szemináriumszerű megbeszélésre fordítjuk, majd a teljes anyag leadása után hátramaradó 10—12 órán néhány tipikus elem és vegyület tárgyalásán keresztül bemutatjuk, hogy hogyan lehet az általános törvényszerűségekből az egyes elemi, ill. vegyület tulajdonságokat levezetni. Az efajta illusztráció céljaira szolgáló elemek és vegyületek kiválasztásánál az a szempont is fontos szerepet játszik, hogy kitérjünk olyan ismeretanyag közlésére is, amely individualitása folytán az általános tárgyalásba semmiképpen nem volt beilleszthető, mint pl. a hidrogén-peroxid reakciói és előállítása, vagy gyakorlati alkalmazások. A szervetlen kémia ezen deduktív részének tárgyalása a következő szkémák szerint folyik le :

A) *Elemek*

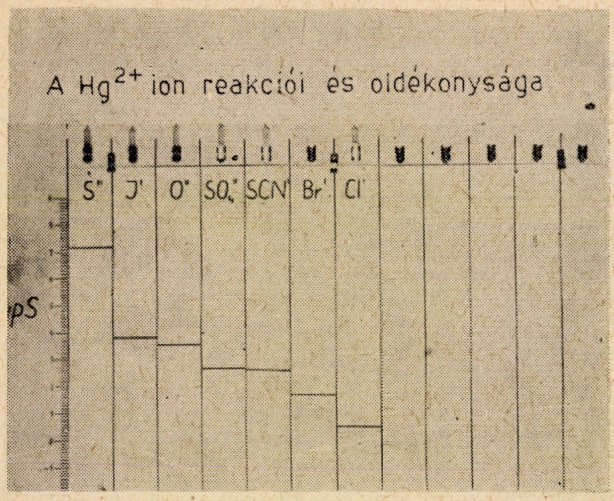
Az atommag stabilitása. Az elektronburok felépítése és stabilizálódása a molekula képződésekor. Zárt és végtelen molekulák.



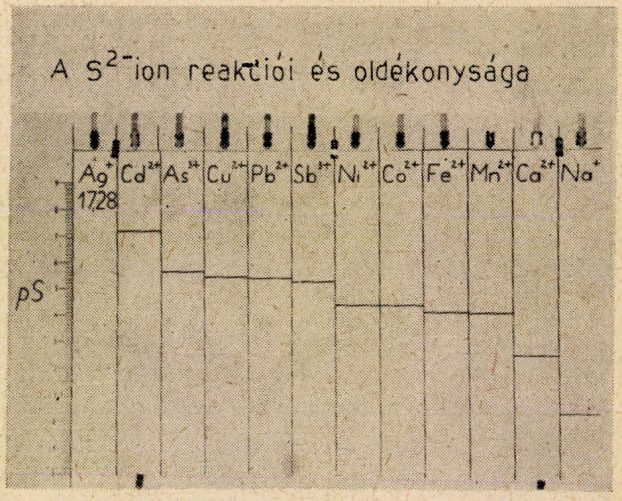
8. ábra. Üres periódusos rendszer a csoport-tulajdonságok összefoglalására és mint vizsga-segédlet



10. ábra. Periódusos rendszer űrlap



11. ábra. Az analitikai csapadékokat és az oldhatóságokat szemléltető tábla



12. ábra. Az analitikai csapadékokat és az oldhatóságokat szemléltető tábla

Fizikai sajátságok : szín, íz, szag, halmazállapot, illékonyság, olvadáspont, forráspont, fajsúly, kritikus adatok.

Oldhatóság.

Kémiai sajátságok : a molekula disszociációja, reakcióképessége más elemekkel vagy vegyületekkel szemben. Az atomos állapot reakcióképessége.

Fiziológiai sajátságok.

Előfordulás, képződés.

Előállítás.

Alkalmazás.

B) *Vegyületek*

A vegyület tapasztalati képlete. Az egyes összetevők között kialakult kötések jellege az oxidációs fok és az elektronegativitások függvényében. A molekula felépítése : véges, vagy végtelen molekulák, kristályrácsok.

Fizikai sajátságok : szín (íz, szag), halmazállapot, illékonyság, olvadáspont, forráspont, keménység. Oldhatóság vízben és apoláros oldószerekben.

Kémiai sajátságok : a molekula disszociációja, gyökök helyettesítésének lehetősége. Reakciók elemekkel és vegyületekkel szemben.

Fiziológiai sajátságok.

Előfordulás, képződés.

Előállítás, összetevőiből, más vegyületekből, cserebomlással, bontással vagy redoxi folyamatokkal.

Alkalmazás.

A szervetlen és az analitikai kémia oktatásának kapcsolata

A szervetlen kémia előadása legszorosabb kapcsolatban van az egyidejűleg folyó kvalitatív kémiai analízis oktatásával. A kvalitatív analitikai kémiai reakciók végrehajtása a hallgatók számára nemcsak manuális gyakorlatot és analitikai elvek elsajátítását jelenti, hanem ugyanolyan mértékben járul hozzá az anyagismeret gyarapításához is. A kémcsőben a hallgató nemcsak a vegyületek halmazállapotát és színét figyelheti meg, hanem a másodlagos reakciók során azok számos tulajdonságaira is fényt deríthet. A kémcsöveket, amelyekben a kvalitatív analitikai reakciót lefolytattuk, egy alkalmasan kiképzett tábla felső sorában helyezzük el és a tábla alsó részén meghúzott vonalakkal, mint nem folytonos függvényekkel, az oldhatóság logaritmusát, az oldhatósági exponenst ábrázoljuk (11. és 12. ábra). Ez a módszer tapasztalat szerint előnyösen hozzájárult annak a képnek a kiteljesítéséhez, amelyet a hallgatóktól az anyagismeret megszerzése vonalán elvárhatunk.

A József Attila Tudományegyetemen első ízben 1962—63. tanévben került előadásra ez az új tematikájú szervetlen kémia. A kísérlet egész fél éven át izgalmas volt, mert évközben nehezen lehetett lemérni, hogy a hallgatók mennyire lesznek képesek az egész anyag elsajátítása után a várt dedukció véghezvitelére. Bár a félév folyamán írásbeli demonstrációkkal háromízben is meggyőződtünk a részletekben való előrehaladásról, a szemináriumokon pedig az anyag értelmes elsajátításáról, a kísérlet sikere csak az utolsó illusztratív órákon és a vizsgákon derült ki, éspedig teljes megelégedésre. Már a félév közben is megállapítható volt ugyan, hogy a hallgatóság a szokásosnál nagyobb figyelemmel követi az előadásokat, mégis a vizsgai feleletek alapján az volt megállapítható, hogy a hallgatóság előtt sokkal egységesebb és mélyebben gyökerező ismeretanyag alakult ki a szervetlen kémiáról, mint a régi lexikális előadási mód és tanulás alapján. A hallgatók szeme előtt állandóan ott lebegett a periódusos tábla, alkalmazták a szerkezeti kémia fogalmait, szabályait és viszonylag kevés konkrét adatból kiindulva hámozták ki a szervetlen kémia legfontosabb megállapításait. Már ezen egyéves tapasztalat alapján is remélhető, hogy az ilyen új szemléletű szervetlen kémiától várható, hogy fel tudja venni a versenyt a szerves kémia érdekességével vagy a fizikai kémia logikai szépségeivel.

A petrolkémiai alapú acetilén és acetilén—etilén együttes előállításának fejlődése

NÉMETH ANDRÁS*

A témakörről e folyóiratban megjelent ismertetés óta [1] újabb jelentős fejlődés ment végbe elsősorban az iparilag bevált eljárások további fejlesztése és elterjesztése vonatkozásában. Emellett azonban néhány újszerű kutatásról is jelent meg közlemény, és ezek az égési alapkutatás további vegyipari hasznosításának irányába mutatnak.

Az ipari eljárások továbbfejlesztése

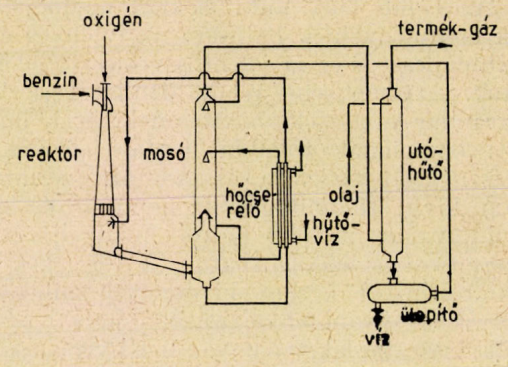
Az újabb adatok a BASF-, SBA-, Hoechst- és Hülls-eljárások további részleteit és azok továbbfejlesztését tárgyalják. Mint ismeretes, az első három lángreakción, az utolsó pedig elektromos ívfénnyel végzett hőközlésen alapuló eljárás.

BASF-eljárás

A BASF részéről a reaktor méretnövelésére és a láng hűtésére vonatkozó kutatásokat értékesítették [2]. E szerint egyrészt részletes áramlástani és égéstani vizsgálatok alapján egy reaktor terhelhetőségét az eredeti 8 t C_2H_2/nap értékről fokozatosan 25 t C_2H_2/nap értékre növelték. Másrészt az utolsó két évben olyan megoldást dolgoztak ki, amelynél a láng hűtésére termostabil, célszerűen magas aromás tartalmú kőolajpárlatot használnak. Az olajhűtés hőmérsékletszintje 200 C°, ez lehetővé teszi a felvett hő hőcserélőben gőzfejlesztésre történő hasznosítását. Ily módon a termék-gázok 1500—200 C° közötti hőtartalma hasznosítható.

A hűtőolajrendszer felépítését vázlatosan az 1. ábra szemlélteti. A reaktorba betáplált hűtőolaj a hűtéssel egyidejűleg a termékgáz korom-tartalmának 95%-át is kimossa. A maradék korom-tartalom eltávolítása ugyancsak olajos mosással egy következő toronyban történik oly módon, hogy annak közepén a hőcserélőből kilépő hűtőolaj egy részét, tetején pedig aromás tartalmú olajat táplálnak be. A mosóban a koromeltávolítással egyidejűleg a nehezebben forró olajgőzök is cseppfolyósodnak. A kilépő gázok koromtartalma 1 mg/Nm³ alatti érték. Ez meghaladja az eddig használt mozgóágyas kokszszűrőben elérhető koromleválasztás értékét és kb. megfelel az elektrosztatikus szűrőben elért eredménynek. A termékgáz ezt követően egy további hűtőbe kerül, ennek tetején táplálják be a rendszerbe az előbbi aromás tartalmú könnyűolaj-párlatot. A torony aljáról távozó olaj és víz elegyét elválasztó edényben egymástól elkülönítik és innét vezetik az olajat a mosótorony tetejére.

A korom az előbbiek szerint a mosóolajban dusul fel. Tapasztalatok szerint az olaj keringetése



1. ábra. Az olajhűtés rendszere a BASF-eljárásnál

25—30% koromtartalomig még nem okoz nehézséget. Folytonos üzemben tehát ezt az értéket tartják oly módon, hogy a korom egy részét az olajjal elvezetik és a hiányt állandóan friss olajjal pótolják. Az elvezetett koromtartalmú olaj fűtési célokra általában drága, ezért 500 C°-on végzett elgőzölögtéssel regenerálják. A korom e művelet közben kemény, kopásálló petrolkoksszá alakul. Az eljárás folyamán tehát a korom végig a zárt rendszeren belül marad, és nem szennyezi az üzemet. A képződött petrolkoksz értékes, főleg azért, mert gyakorlatilag hamumentes. A BASF ez eljárás alapján könnyűbenzin nyersanyagra Oppauban 50 000 t C_2H_2/év kapacitású üzemet épít. Üzembehelyezését 1964-re tervezi.

Közvetlen hőközléses eljárások

Az SBA újabb közleményben erősítette meg a cseppfolyós nyersanyagra kidolgozott reaktorra és eljárásra vonatkozó adatokat [3]. Az eljárásra 1962-re két újabb üzem építését jelezték a Tenneco (Houston, Taxas) és a Suminoto Chemical (Nuhama, Japán) cégeknél 45 000, illetve 7500 t/év kapacitással. Érdekes, hogy a közölt elemzés szerint gazdaságos a termékgáz acetilén-etilén tartalmának dúsítás nélkül közvetlenül vinilkloriddá való átalakítása.

Három éve működik a HTP eljárásra Hoechstben épített üzem 50 000 t C_2H_2—C_2H_4/év kapacitással. Ez időszak üzemi adataira alapozva elvégezték az eljárás energimérlegének értékelését [4]. Az égőben előállított hőmérséklet 3000 C°, amelyet gőzadagolással 2500 C°-ra hűtenek le a bontandó nyersanyag beadagolásának helyéig. A tulajdonképpeni reakciótérben a hőmérséklet az endoterm reakció következtében fokozatosan 1200 C°-ra csökken. A tartózkodási idő a rakciótérben 2—3×10^{-3} sec. A hőmérleg szerint a bevitt hő 87,1%-át az égési reakcióval, 8,3%-át a gőzadagolással és 4,6%-át az elgőzölögtetett, túlhevített, bontandó nyersanyaggal biztosítják. A hőmérleg

* Vegyiműveket Tervező Vállalat.

kilépő oldala a következő : a bontási termékek és a hőhordozó gázok hőtartalma 51,1%, illetve 41,6%, az égő és a reaktor hűtésével elvitt hő 5,7%, illetve 1,3%, a reaktor sugárzási hővesztesége 0,3%.

Ívfényes eljárások

Az előbb leírt kutatásokkal egyidejűleg és azok eredményeinek hatására az ívfényes eljárás továbbfejlesztésére is jelentős erőfeszítéseket végeztek. A Chemische Werke Hülls elsősorban a nyersanyag-választék bővítésének és a hűtéssel elvitt energiának további bontási célokra való felhasználását vizsgálta [5]. Adataik szerint földgázon kívül finomítógázok, könnyű- és nehézbenzin, valamint több petrolkémiai eljárás melléktermékei is feldolgozhatók. A termékek közül a hidrogén és korom kivételével mindazokat, amelyek a továbbfeldolgozásban nem hasznosíthatók, visszatáplálással ugyancsak nyersanyagként hasznosítják.

Miután az ívfényes eljárásnál is jelentős a termékgázok hűtésével elvitt hő, itt is kidolgozták a másodlagos szénhidrogén beadagolás változatát. Az adatok szerint az ív anód felőli szélső áthúzási pontja alatt kb. 20 cm-re a reaktor 1750 K° hőmérsékletű zónájába végzett beadagolással max. 120 kg két szénatomnál magasabb szénhidrogén gőzölögtethető és bontható el 1000 kWh primér energiára vonatkoztatva. Propán betáplálás esetén az etilénre vonatkoztatott hozam 35 súly%. Ilyen feltételek mellett 100 kg acetilén előállítás anyag és energia fajlagosai : 290 kg szénhidrogén, 1030 kWh energia az ív létesítésére, 280 kWh egyéb célokra és 150 kg gőz. Melléktermékként 49,5 kg etilént, 29,0 kg kormot, 15 kg maradék olajat és 280 m³ hidrogént nyernek. A tápgáz és hozzá tartozó termékgáz összetételt az 1. táblázat tartalmazza arra az esetre, amikor 1000 kWh-ra vonatkoztatva 25 kg propán, 60 kg *n*-bután és 35 kg *i*-bután cseppfolyósított elegyét táplálták be a termékgázok hűtésének első fokozataként.

1. táblázat

A Hüls-i ívfényes eljárás nyersanyag- és termékösszetétele

A vegyület megnevezése	Összetétel tf%-ban	
	nyersanyag	termékgáz
Acetilén	1,2	15,9
Metil-acetilén és propadién	1,0	1,0
Diacetilén	0,8	0,5
Vinil-acetilén	0,7	0,5
Etilén	1,7	7,1
Propilén	2,3	0,9
Butilén	1,0	0,4
Butadién	0,4	0,3
Metán	53,4	17,0
Etán	10,2	1,2
Propán	7,9	0,8
Bután	12,5	2,1
Ciklopentadién	0,2	0,2
Benzol	0,4	0,4
Toluol		0,1
Hidrogén	2,8	50,1
Szén-monoxid	0,8	0,7
Nitrogén	2,7	0,8

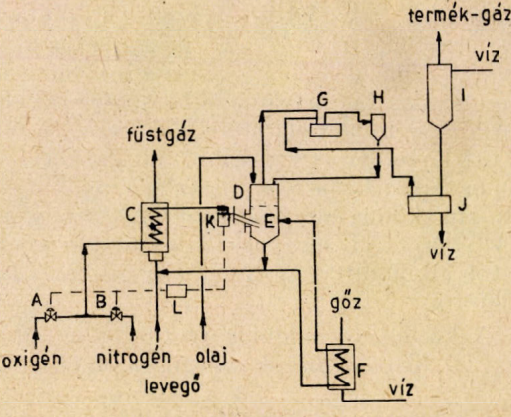
Az ívfény előállításához szükséges berendezés beruházásigényes és ennek csökkentése az eljárás továbbfejlesztésének egyik lehetősége. Cseh kutatók eredményesen vizsgálták a fejlesztésnek ezt az irányát [6, 7, 8]. Kísérleti üzemben az eddigi egyenáram helyett váltóáramú ívfényben is az előbbivel azonos anyag- és energia-fajlagos értékkel állítottak elő acetilént. Az ívfény stabilizálására nagyfeszültségű, nagyfrekvenciás oszcillációs gyújtóberendezést alkalmaztak. Az energiaelőállító berendezés beruházási költsége az eddigi érték 66%-ára csökkent, ami az összberuházási költség 15%-os mérséklését jelenti.

Újabb eljárások

Az ide sorolható eljárások egy jelentős része az égési alapkutatás eredményeihez kapcsolódik. Abban az esetben ugyanis, ha a hőtermelő és bontási reakciót egymástól elválasztjuk, kézenfekvő az égés újszerű kiviteleinek alkalmazása az acetilén-etilén előállítás vonatkozásában is.

Merülő-égős eljárás

Az égés kivitelének egyik különleges módja az, amikor az égő az éghető cseppfolyós nyersanyagba merül és az égés tulajdonképpen a folyadék felszíne alatt megy végbe. Ezt az eljárást acetilén előállításra is kipróbálták [9]. Az eljárás folyamatát a 2. ábra szemlélteti. Az oxigént szabályozó szelepen (A) keresztül az előmelegítőbe (C) vezetik. Az előmelegítőt a reaktorból (D) elvezetett koromtartalmú olaj egy részével fűtik. Az oxigént így 600 C°-ra melegítik fel, majd az égőbe (E) vezetik. Itt keverik a reaktorból visszakeringetett olaj egy részével és kialakul a láng közvetlenül a folyadékszint alatt. Az olajszintet állandó magasságban tartják úgy, hogy friss olajat is adagolnak a reaktorba. Az olaj egyúttal a bontási reakcióban fejlődött hőt is elvonja, a hőmérsékletét hőcserélőn (F) keresztüli keringetéssel kb. 200 C°-on tartják. A hőcserélő gőz fejlesztésére szolgál. A reaktorból távozó termékgázok alacsony forrpontú szénhidrogénekkel, korommal, aszfaltszerű vegyületekkel szennyezettek. A gázt ezért benzinnel mossák mechanikus mosóban (G), a keletkezett szuszpenziót ciklonban (H) választják le, majd visszavezetik a reaktorba. A ciklonból



2. ábra. Acetilén előállítása merülő égővel

kilépő gáz még tartalmaz benzingőzöket, ezeket vízzel közvetlen hűtéssel (I) távolítják el. Az így nyert benzin-víz elegyét ülepítőben (J) különítik el és a benzint a körfolyamatba visszavezetik. Ha a láng kialszik, az égő oxigénadagolását meg kell szüntetni, és nitrogént kell a reaktorba vezetni. Ezt szolgálja a lángőr (K), szabályozó (L), az oxigén és nitrogén szabályozó szelepek (A, B) rendszere.

Az eljárás előnye, hogy nincs szükség a cseppfolyós nyersanyag előzetes elgőzölögtetésére, ezért pl. kőolaj is használható nyersanyagként. A korom és a cseppfolyós melléktermék nem hagyja el a rendszert, hanem teljes egészében visszakeringetik a reaktorba, ahol elég. Végül a hőhasznosítás közel 90%, miután a termékgázok hűtése közvetlenül a bontandó nyersanyaggal történik. Az eljárást célszerű nyomás alatt végezni, mert komprimálni csupán az oxigént kell és 1000 Nm^3 oxigénnel 2700 Nm^3 termékgáz állítható elő. Ugyanehhez a szénhidrogén szükséglet 1,3—1,6 tonna. A termékgáz összetételét kuwaiti kőolaj esetén két különböző nyomáson a 2. táblázat mutatja be. Az eljárást először 2,4 t, majd 36 t olaj/nap kapacitású kísérleti üzemben próbálták ki. Utóbbi teljesítménye 6 t C_2H_2/nap.

2. táblázat

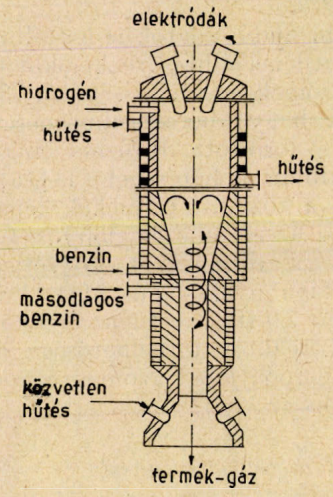
Termékgáz-összetétel merülő-égős eljárásnál

A vegyület megnevezése	Termékgázösszetétel tf %-ban	
	0,5 att	7,5 att
	reaktornyomás esetén	
Acetilén	8,0	7,0
Etilén	6,5	6,5
Propilén	1,2	1,2
Szén-monoxid	42	45,0
Hidrogén	23	27,0
Metán	4,0	4,0
Szén-dioxid	9,0	6,0
C_4-szénhidrogének	2,0	1,0
Nitrogén, kén-hidrogén és magasabb szénhidrogének	3,2	1,3
Metil-acetilén	0,4	0,4
Propadién	0,3	0,3
Vinil-acetilén	0,2	0,2
Diacetilén	0,2	0,1

Plazma-égős eljárás

Igen magas hőmérsékletű és energiatartalmú gáz állítható elő plazmaégőben, amikor az ívfényen keresztülvezetve a gáz részben atomos állapotba jut. Az eljárást acetilén előállításra laboratóriumi méretekben először argon plazmával próbálták ki [10]. Részletesebb és az ipari megvalósítás szempontjait is figyelembe vevő kísérleteket a Knapsack—Griesheim AG végzett.[11]. Noha az addigi ismereteik alapján az eljárás gazdaságossága az ívfényes és hőhordozós kivitel összekapcsolása miatt nem látszott kedvezőnek, mégis részletesen megvizsgálták a lehetséges energiaviszonyokat. Azt találták, hogy 3700 K°-ra felmelegített hidrogén alkalmazása esetén a bontási reakció alsó hőmérsékleti értékéig 1300 K°-ig a közölt hő 90%-a visszanyerhető. A hidrogén hőtartalma ugyanis 3000 K° felett meredeken emelkedik a disszociáció következtében. Az ívfényes eljáráshoz képest előnyként várható, hogy a korom és egyéb melléktermékek képződése kisebb mértékű, miután a nyersanyag nem közvetlenül az ívvel érintkezik, míg az eddigi hőhordozós eljárásokhoz viszonyítva a nagyobb hőmérsékletkülönbség látszik előnyösnek.

Ezen előzetes vizsgálatok után kidolgozott reaktort a 3. ábrában szemléltetjük. Az ívfényt vízzel hűtött grafithengerben alakítják ki. Az



3. ábra. Hidrogén hőhordozóval üzemelő reaktor

ívfény forgóáramú és az elektród ugyancsak vízzel hűtött grafit. Az ívtér felső részébe vezetik be a hidrogént. Az ívtér lehetőleg minimális térfogatú, hogy egyrészt a hőveszteségeket csökkentsék, másrészt a keveredést a bontandó szénhidrogénnel minél hatékonyabbá tegyék. A szénhidrogéneket gőz állapotban vezetik az ívtérhez csatlakozó reakciótérbe, amelynek átmérője az ívtér felé fokozatosan bővül. Ez az elrendezés a bontandó szénhidrogéneket mintegy az ív felé vezeti. A reakciótér alsó részébe a hőhasznosítás hatásfokának növelésére másodlagosan ugyancsak gőzhalmazállapotú szénhidrogént adagolnak. Ez főleg etilénre bomlik. A 3. táblázatban a kísérleti beren-

3. táblázat

A hidrogén hőhordozó megoldással üzemelő eljárás műszaki-gazdasági jellemzői

Műszaki-gazdasági jellemzők	A kísérlet sorszáma			
	1	2	3	4
Az ívfény teljesítménye (kW)	310	257	1863	1930
Betáplált hidrogén (Nm^3/h)	104	95	646	484
Betáplált benzin (kg/h)	122	75	857	765
Acetilén-, etilénné átalakult benzin (%)	51,1	63,5	45,6	54,3
Acetilén/etilén	62/38	67/33	56/44	55/45
Acetilén + etilén hozam (súly%)	78,2	75,0	75,0	75,0
Áramszükséglet kWh/1 kg C_2H_2 + + C_2H_4	5,02	5,40	4,76	4,57

dezésben alkalmazott, illetve nyert anyagfelhasználás jellemzőit foglaltuk össze. Az ívtér energiaterhelés 2 000 000 kWh/m³.h. A kísérleti berendezés méreteit 4000 kW teljesítményig növelték. Az iparilag alkalmazható üzemméret ennek kb. kétszerese. A kísérleti adatok alapján optimális körülmények között 0,55 t acetilén + 0,45 t etilén előállításához 1,35 t benzin és 6 kWh villamos energia kell. Egyidejűleg 0,64 Nm³ hidrogén, 0,31 Nm³ metán és 0,010—0,012 kg korom keletkezik.

Diffúziós égős eljárás

További újabb adatok is igazolták a lángban végzett acetilénelőállítás reakciókinetikájának és égési jellemzőinek összefüggését [12, 13, 14]. Ehhez kapcsolódik, hogy laboratóriumi méretekben megvizsgálták a fordított diffúziós lángban végzett acetilénelőállítás lehetőségét is [15]. Igazolást nyert, hogy a közbülső termékek képződése szempontjából ez az elrendezés előnyös, továbbá kedvező, hogy a termékeket közvetlenül a nem oxidáló hatású nyersanyag hűti. Propán nyersanyag esetén 7,0 tf% acetilént és 14,5 tf% etilént nyertek. A reaktor terhelhetősége és a gázfeldolgozás szempontjából azonban gázalakú nyersanyag esetén az eljárás nem látszik kedvezőnek.

Vákuumban végzett előállítások

A lángban végzett acetilén előállításának vákuumban való kivitele két rokoneljárás kidolgozására vezetett [16]. Az egyiknél parciális oxidációban állítják elő a hőhordozó gázt és ebbe vezetik a bontandó benzint. Tartós üzemmenet esetén azonban a bevezetés helye gyakran eldugul. Ezért előnyösebbnek látszik a másik megoldás, amelynél közvetlenül a bontandó nyersanyagot keverik oxigénnel és vezetik egy üres vagy szilikagéllel töltött reaktorba. A nyomás mindkét esetben kisebb a légkörinél. A vákuum alkalmazásának fő előnye, hogy szükségtelenné teszi a gőzadagolást, mert korom nem képződik, továbbá nem kell a termékeket vízzel hűteni, mert azok vákuumban nem bomlanak. A reaktor úgy képezhető ki, hogy a reakcióhő hőcserével jól hasznosítható. Ezzel szemben viszont a vákuum létrehozása energiát igényel és üzemeltetésnél is fokozott gondosságot kíván. Az acetilén-etilén hozam max. 42%. Az eljárás alapján 24 t acetilén + etilén/nap teljesítményű üzemet építenek.

Ugyancsak a gőzadagolás kiküszöbölésére vizsgálatokat végeztek hidrogén hígítógáz alkalmazásával [17]. Előnyös, hogy ebben az esetben a termékgáz CO- és CO_2-tartalma igen alacsony és így az kedvezően használható az acetilén-kinyerése után hidrogénforrásként. Az alkalmazott regeneratív fűtésű reaktor azonban nem látszik megfelelő megoldásnak.

Műszaki-gazdasági adatok

Az utóbbi évek fejlődésére a nyersanyagbázisnak a nehezebb szénhidrogének felé való eltolódása volt jellemző. Ennek hatását az eljárás gazdaságosságára 4 tényező függvényében elemezték [18]. Az acetilénre számított hozam és bontáshoz szükséges hő csökken növekvő C-számmal. Utóbbi azonban csak a külső fűtéssel és közvetlen hőközléssel működő eljárásoknál számottevő, mert a parciális oxidációnál a tulajdonképpeni reakcióhő is csökken egyidejűleg. Mindkettőnél jelentősebb hatás azonban az oxigénszükséglet és a reakciótermékek térfogatában bekövetkező változás. Előbbi metán—etán—propán-sorrendben 70%-ra, majd 60%-ra csökken. A termékgáz-térfogat ugyanekkor metán esetére vonatkoztatva 75%, illetve 70%. Ebből következik, hogy alacsonyabb C-atomszámú szénhidrogének alkalmazása a magasabbak helyett csak akkor gazdaságos, ha áruk ezt a különbséget kiegyenlíti. Ugyancsak a bontandó nyersanyagnak, mint az eljárás gazdaságosságát befolyásoló tényezőnek fontosságára utalnak *Bogart* elemzései [19].

11 különböző eljárásra az üzemnagyság függvényében közöl számított önköltségeket *Lobo* [20]. Adatai szerint minden vizsgált, szénhidrogénből kiinduló eljárás kedvezőbb, mint a karbid alapú gyártás. Az első csoporton belül az egyes eljárások között jelentős eltérés azonban nincs. Legkisebb önköltségű a Wulff-eljárás etán nyersanyaggal, valamint a Du Pont Co. tervezett ívfényes gyártása. Egyiknél sem tekinthető azonban az adatszolgáltatás teljesen megbízhatónak, tekintettel a műszaki nehézségekre. Hasonló okok kisebb mértékben ugyan, de a többi eljárás esetében is határt szabnak további következtetések levonásának. Ehhez figyelembe kell venni még azt is, hogy szerző az eljárásokat nem közös nyersanyagalapon hasonlítja össze, a szintézisgázt fűtőérték alapon írja jóvá, a beruházási adatokat némely esetben extrapolálással határozza meg, továbbá, hogy a költségeket az USA keleti partvidékén érvényes árakkal számolja el.

A műszaki-gazdasági értékelésnél azt is figyelembe kell venni, hogy az égési folyamatok tervezése, méretnövelése számos különleges nehézséget vethet fel. Utalunk itt a Montecatini nyomás alatti eljárására a Diamond Alkali Co.-nál létesített üzemre [21]. A nehézségek elsősorban a 4,2 atm nyomásra és 65 t C_2H_2/nap kapacitásra tervezett reaktornál jelentkeztek, amellyel a tervezett üzembehelyezés után egy évvel is csak 10 napos folyamatos működést és max. 20 t C_2H_2/nap teljesítményt értek el.

Mindez ismételten arra a következtetésre vezet, hogy a szénhidrogénekből kiinduló eljárás megválasztása a meglévő üzemi tapasztalatok és kiindulási adatok gondos vizsgálatát és a tényleges helyi adottságokra alapozott műszaki-gazdasági elemzését igényli.

IRODALOM

[1] *László A., Németh A.:* Magyar Kémikusok Lapja *16*, 241 (1961).
[2] Der Beitrag der BASF zur Petrochemie (A 6. Kőolaj Világkongresszus alkalmából készült ismertetés) 1963.
[3] *Braconier, F.:* Fabrication de chlorure de vynile au depart de naphta. IV. 2. VI. Kőolaj Világkongresszus 1963.

[4] *Kamptner H.:* Recent Experiences on cracking liquid Hydrocarbons at high temperatures. IV. 12. Petroleum Világkongresszus. 1963.
[5] *Gladish, H.:* Hydrocarbon Processing and Kőolaj Ref. *41*/6. 159 (1962).
[6] *Cagas, F., Staud, M., Lasarev, A.:* Erdöl u. Kohle *12*, 818 (1959).
[7] —: Chemical Engineering 126 (1960 nov. 14.)
[8] *Cagas, F., Staud, M., Lasarev, A.:* Hydrocarbon Processing Petr. Refiner *41*/3, 161 (1962).
[9] *Kröper, H., Plotz, R.:* Submerged-flame cracking of crude oil for acetylene production IV/9. Petroleum Világkongresszus 1963.
[10] *Leutner, H., Stokes, C.:* Ind. Engng. Chem. *53*, 341 (1961).
[11] *Sennewald, K., Schallus, E., Pohl, F.:* Chem. Ing. Techn. *35*, 1 (1963).
[12] *Howard, V., Wood, B., Kaltensacher, E.:* Chemical Engng. Progress *57*/11, 50 (1961).
[13] *Leroux, P., Mathieu, P.:* Chemical Engng. Progress *57*/11, 50 (1961).
[14] *Sevcsuk, V.:* Gazovaja Promüsl. *7*, 36 (1962).
[15] *Arthur, I., Napier, D.:* Combustion a. Flame *4*, 19 (1960).
[16] *Tsutsumi, S.:* Vacuum process for the production of acetylene by partial combustion of light naphta with oxigen, IV. 26. VI. Kőolaj Világkongresszus 1963.
[17] *Kunugi T., Tamura, T.:* Chemical Engng. Progress *57*/11, 43 (1961).
[18] *Lockwood, D.:* Petroleum Refiner *39*/11, 223 (1960).
[19] *Bogart, M.:* The Oil a. Gas. J. *58*/1, 88 (1960).
[20] *Lobo, W.:* Chemical Engng. Progress *57*/11, 35 (1961).
[21] —: Chemical Engng. *70*/10, 83 (1963).

KÖNYVISMERTETÉS

A földgáz feldolgozása. Országos Műszaki Könyvtár és Dokumentációs Központ. Témadokumentációs kiadványok 46. sz. 1963. 276. old. 105 ábra. Ára 83,— Ft.

A műszaki szakirodalom dokumentációjának hagyományos formái, mint a referáló folyóiratok, a kartonszolgálat, közvetve hasznosítható anyagot nyújtanak az érdeklődőknek, mert céljuk egyedül a figyelem felhívása. Ha az olvasó elolvasásuk után az eredeti közleményt részletesebben kívánja megismerni, vissza kell ehhez nyúlnia. A műszaki dokumentáció újabb és fejlettebb gyakorlata meghaladja a közvetítő feltárás szerepét és közvetlenül hasznosítható anyagot nyújt az olvasónak. Ilyen szolgáltatást képviselnek az Országos Műszaki Könyvtár és Dokumentációs Központ témadokumentációs kiadványai, amelyek egy-egy szűkebb tárgykör legfrissebb eredményeit magukban foglaló irodalmi közleményeinek, folyóiratcikkeknek, kutatási jelentéseknek, szabadalmaknak minden lényeges adatát és eredményét tárják az olvasó elé és ezzel fölöslegessé teszik az eredeti munkák sokszor nyelvi nehézségekkel is járó áttanulmányozását.

Ilyen kiadvány jelent meg a közelmúltban „A földgáz feldolgozása" címmel. A kiadvány 28 folyóiratcikk és 26 különféle országbeli szabadalmi leírás tartalmát foglalja magában a megértéshez szükséges folyamatábrák és a gépberendezések vázlatainak közlésével. A kiadvány bevezetésként hosszabb tanulmány ismerteti a magyar kutatóknak, főleg Szarvasynak, Pfeifernek és Mauthnernek a század első negyedében a földgáz vegyipari hasznosítására irányuló és úttörőnek mondható törekvéseit, amelyek* azonban időközben — sajnos — feledésbe merültek. A tárgykör anyaga három fejezetben kerül tárgyalásra. Az első a szintézisgáz előállítását tárgyalja 22 tartalmi kivonat alapján. Ebben a fejezetben a hidrogénből és szénmonoxidból, valamint a hidrogénből és nitrogénből álló szintézisgázok gyártására vezető földgázbontó eljárások legújabb kiviteli módjai sorakoznak fel. A metán parciális oxidációja több változatban kerül bemutatásra. A cikksorozat felületi a megfelelő hatásfokkal üzemelő katalizátorok előállítását és kiterjed a szintézisgáz tisztításának, valamint korróziós hatásának ismertetésére is.

A második fejezet 14 tartalmi kivonat alapján az acetilénnek földgázból való előállítására szolgáló mdszereket tárja fel. A részleges oxidáció mellett a nagyfeszültségű elektromos ívfénnyel, a lökéshullámmal és plazmasugárral végzett metánbontás is sorra kerül. Külön tanulmány érinti az acetilén földgázból való előállítását célzó eljárások gazdaságossági vonatkozásait. A harmadik fejezet a földgázból előállítható egyéb termékeket mutatja be. Mintegy bevezetésül terjedelmes cikk foglalja össze az acetilén további feldolgozásával nyerhető vegyipari kiindulási anyagok egész családját. Ezt követően 17 tanulmány kivonata során az olvasó megismeri a formaldehid, a cianhidrogén, a metán különféle klórszármazékainak és a szén-diszulfidnak földgázból való előállítását célzó legújabb eljárásokat. A kivonatokban közölt anyagot 300 adatot felölelő irodalmi összeállítás egészíti ki, ami lehetővé teszi a kutatónak további részletek megtalálását.

Az országos Műszaki Könyvtár és Dokumentációs Központ jó szolgálatot tett az iparnak, amikor a Nehézipari Minisztérium útmutatása alapján összefoglalta a vegyipar fejlesztésének előterében álló nyersanyag, a földgáz hasznosításának lehetőségeit és a műszaki részletekre kiterjedő pontossággal igyekezett hozzáférhetővé tenni a soknyelvű szakirodalmi anyag legújabb eredményeit. *L. A.*

*A témát részletesen lapunk jelen száma ismerteti: Magyar Kémikusok Lapja *17*. 366. (1964)

Kaucsuk egyidejű vulkanizálása kénnel és ionizáló sugárzással*

TARASZOVA Z. N.**, KOZLOV V. G.**, DOGADKIN B. A.**

A kaucsuk ionizáló sugárzások hatására történő vulkanizálása sajátos szerkezetű vulkanizátum képződését eredményezi, mely folyamat eredményeként a gumi több fiziko-mechanikai jellemzője javul. Nő az öregedéssel, fáradással szembeni ellenállóképessége, a kopásállóság, csökken a hiszterézisveszteség [1]. Általános rendeltetésű kaucsuk besugárzása azonban egyidejűleg azt eredményezi, hogy a sziládsági tulajdonságok bizonyos mértékben csökkennek a kénnel készült vulkanizátumhoz képest. Korábban közöltük [2], hogy alifás polihaloid vegyületek alkalmazása lehetővé teszi az optimális vulkanizálási állapothoz szükséges dózis csökkentését, továbbá a szilárdsági tulajdonságok javítását. Jelen munkánkban azokat a vizsgálati eredményeket ismertetjük, amelyek a kén alkalmazásának kedvező hatását bizonyítják a sugárzással előállított vulkanizátumok jellemzőire. Ezeknek az adatoknak alapján dolgoztuk ki az együttes termikus — sugárzásos vulkanizálás módszerét.

A kéntartalmú kaucsuk-keverékek besugárzása már szobahőfokon a kén kémiai kötődéséhez vezet (1. ábra) és a dózis növelésével a kötött kén mennyisége nő, egészen a bekevert kén teljes elfogyásáig. Szobahőfokon a kén kötődésének sebessége a vizsgált tartományban nem függ a bekevert szabad kén kezdeti mennyiségétől (1—10 súly% között).

Függetlenül a kettőskötés-tartalomtól, a polimer típusa a sugárkémiai hozammal párhuzamosan hat a kén kötődési sebességére, ha a besugárzás olyan hőfokon történik, melyen a kén nem lép termikus reakcióba a polimerrel. A kén kötődési sebessége szobahőfokon a természetes kaucsukhoz és a polietilénhez azonos.

Különböző közleményekből ismert, hogy a természetes kaucsuk és a polietilén G értéke 100 eV-ra 2—3 térhálós kötés.

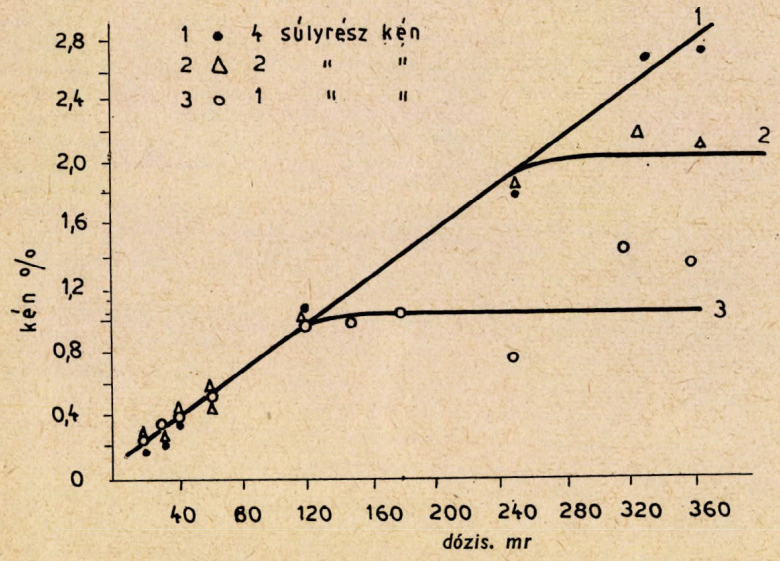
Korábban kimutattuk [4], hogy a hexaklóretán a kaucsukok sugárzásos térhálósodási folyamatainak hatásos aktivátora. A hexaklóretán lényegesen növeli a besugárzás során a kén kötődésének hatásosságát. A besugárzás során a hőmérséklet növelése a kötött kén mennyiségének és ezzel párhuzamosan a sugárzásos térhálósodás sebességének növekedését eredményezi (2. ábra). Az üvegesedés hőmérsékletén az egyenesnek éles törése van. A kén kötődésének aktiválási energiája —196—0 C° között közel 0, a 0—100 C° tartományban 1,7 kcal/mól. Ismert, hogy a kén—kaucsuk reakció aktiválási energiája gyorsító nélkül, hő hatásra végbemenő vulkanizálás esetén 27 kcal/mól.

A kéntartalmú kaucsuk-keverék melegítése egyidejű besugárzás mellett azt mutatta, hogy csak 100 C°-on következik be a kén jelentéktelen mértékű kötődése, és enyhe térhálósodás. 25 C°-on nem volt megfigyelhető a kén reakciója és a kaucsuk teljesen feloldódott.

Kén jelenléte a besugárzott keverékben csökkenti a sugárzásos térhálósodás sebességét (3. ábra), nyilvánvalóan a kén nyolctagú gyűrűin történő energia-szétszóródás következtében. A térhálósodás csökkenésének effektusa annál kevésbé jellegzetes a különböző poliemereknél, minél nagyobb a G értéke. Így a sugárzásos térhálósodás sebességének csökkenése a természetes kaucsuknál

* A Tihany-i Sugárkémiai Szimpóziumon elhangzott előadás: Sajtó alá rendezte: Kerekes István.

** Gumiipari Tudományos Kutató Intézet, Moszkva



1. ábra. A kén kötődése SzKSz 30-AM butadiénsztirol kopolimer műkaucsukkal besugárzás hatására

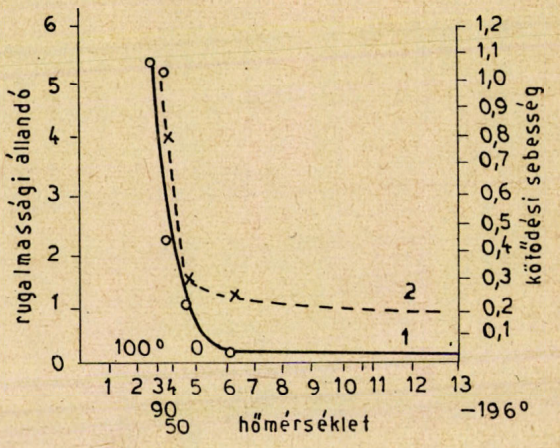
nagyobb, mint a polibutadién kaucsuknál. Ahhoz, hogy megértsük a kén és a kaucsuk sugárzás alatti kölcsönhatása mechanizmusának lényegét, ESR módszer segítségével tanulmányoztuk a kénnek a szabadgyökök képződési és bomlási kinetikájára való hatását.

A természetes kaucsuknak, ill. 2% ként tartalmazó keverékének besugárzása —20 C°-on olyan gyökök képződéséhez vezet, amelyek spektruma mindkét esetben azonos ($g = 2{,}003 \pm 0{,}003$, szélesség kb. 15 oersted), a koncentráció $(1—2{,}5) \cdot 10^{14}$ mg^{-1}. Ezek a gyökök nagy stabilitásukkal tünnek ki, ami abban nyilvánul meg, hogy koncentrációjuk a besugárzás után 30—45 nap múlva $(0{,}05—0{,}1) \cdot 10^{14}$ mg^{-1}.

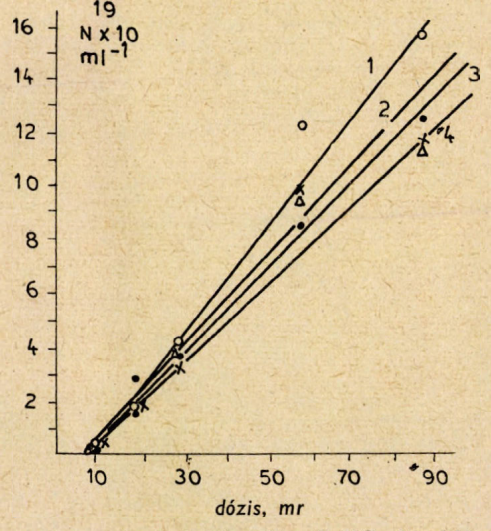
Az általános elképzelésnek megfelelően elfogadhatjuk, hogy a kaucsuk besugárzásánál szabad gyökök a H-atom leszakításának és a kaucsukmolekulalánc —C—C-kötései elszakításának eredményeként keletkeznek. Az alkil-gyökök mellett allil-típusú gyökök is keletkeznek, amelyek a szabad vegyértéknek a szomszédos kettőskötéssel kialakított konjugációs effektusa miatt stabilak. Ezek valószínűleg hosszú életű polimer gyökökként jelentkeznek. —196 C°-on történő besugárzásnál a természetes kaucsuk spektruma eltér a kéntartalmú keverékétől. Minden spektrum görbék superpoziciójaként fogható fel, ami különféle gyöktípus jelenlétét bizonyítja. A vonalak szélessége természetes kaucsuknál 28 oersted, a kéntartalmú keveréknél 30 oersted ; a g faktor mindkét esetben $2{,}003 \pm 0{,}003$. A gyökök kezdeti koncentrációja a tiszta kaucsukban $(4{,}9 \pm 0{,}7) \cdot 10^{15}$ mg^{-1}, a kéntartalmú keverékben $(2{,}6 \pm 0{,}6) \cdot 10^{15}$ mg^{-1}. A kén gátló hatását — hasonlóan a benzol hatásához — a kénmolekula nyolctagú gyűrűjében az elektron delokalizációnak tulajdoníthatjuk.

Ha a —196 C°-on besugárzott mintákat 1,5 perc alatt levegőn szobahőmérsékletre melegítjük, a spektrum pontosan olyanná válik, mint a —20 C°-on való besugárzással kapott hosszú életű gyökök spektruma. Ebből az a következtetés vonható le, hogy —196 C°-on történő besugárzás esetén különböző stabilitású, hosszú életű és rövidéletű gyökök képződése következik be. Utóbbiak élettartama szobahőfokon másodpercekre terjed. Vizsgáltuk a gyökkoncentráció és a vonalak jellegének változásait, a minták —196 C°-ról +20 C°-ra való melegítésekor forrásban levő cseppfolyós nitrogén gőzeiben.

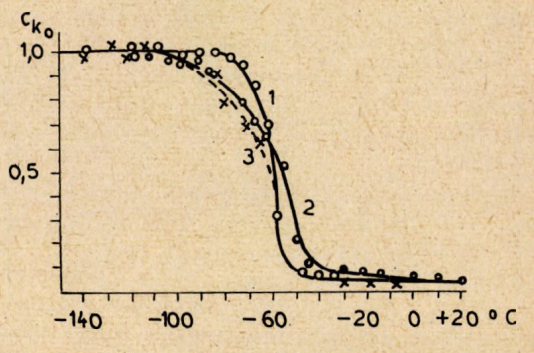
A 4. ábra a gyökkoncentráció csökkenését mutatja a hőmérséklet növelésének eredményeként 5 perces tárolás esetén. Mint látható a —196 C°-ról —120 C°-ra melegítés alatt a spektrumban változás nem észlelhető. A gyökök koncentrációja intenzív csökkenésének tartománya a kaucsuk üvegesedésének területére esik (—80 C°-tól —50 C° hőmérséklet). Ez azt jelenti, hogy a gyökök reakciókészsége erősen megnő a molekulalánc egyes tagjai mozgékonysága ugrásszerű megnövekedése miatt. A megadottnál magasabb hőmérséklet-tartományban is lényeges változások mennek végbe a vonalak formáiban. Ugyanakkor, amikor a besugárzott természetes kaucsuk felmelegítésekor csak a kezdeti, rövidéletű gyökök fogyását figyelhetjük meg (5. ábra), kéntartalmú természetes kaucsukkeverékek esetén a kezdeti, rövid életű gyökök fogyásával egyidejűleg új rövid életű gyökök megjelenését is megfigyelhetjük, amelyeknek nagy g faktora van (6. ábra). A besugárzott kéntartalmú természetes kaucsuk-keverék felmelegítésekor ke-



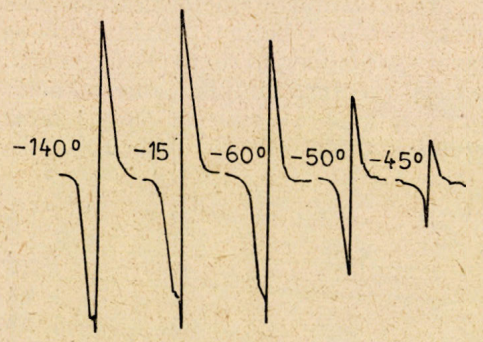
2. ábra. A vulkanizációs keresztkötések sűrűségének és a kén kötődési sebességének változása kéntartalmú SzKSz 30-Am műkaucsuk sugárzásos vulkanizálásának folyamán 50 mr dózis esetén, különböző hőmérsékleten



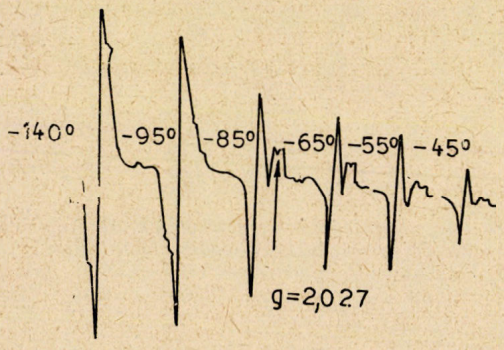
3. ábra. Keresztkötések képződése SzKSz 30-AM műkaucsuk kéntartalmú keverékének besugárzásakor ^{60}Co sugárforrásnál 20 C°-on héliumatmoszférában
1. kaucsuk, 2. kaucsuk egy súlyrész kénnel, 3. ugyanaz két súlyrész kénnel, 4. ugyanaz négy súlyrész kénnel



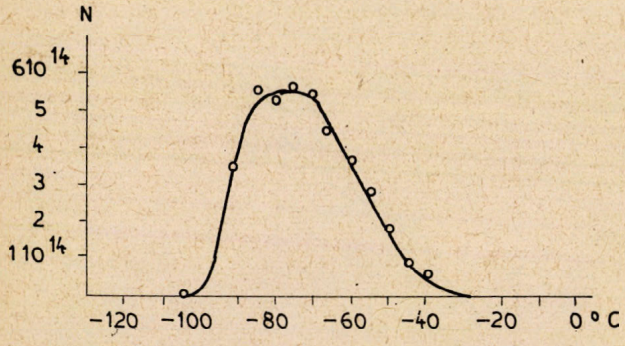
4. ábra. A szabad gyökkoncentráció viszonylagos megváltozása a —196 C°-on besugárzott minták felmelegítésénél
1. természetes kaucsuk, 2. természetes kaucsuk keveréke 2% kénnel



5. ábra. A —196 C°-on besugárzott természetes kaucsuk spektrumának változása fokozatos felmelegítésnél



6. ábra. A —196 C°-on besugárzott 2% kéntartalmú kaucsuk-keverék spektrumának változása fokozatos felmelegítésnél.



7. ábra. A rövid életű gyökök koncentrációjának hőmérséklet-függése —196 C°-on besugárzott, 2% kéntartalmú természetes kaucsuk-keverék felmelegítésénél

letkező új gyökök koncentrációja a felmelegítés hőmérsékletétől —80 C° körüli tartományban maximumot mutató görbe szerint függ (7. ábra). Ez azt jelenti, hogy ezen a hőmérsékleten figyelhető meg a legkedvezőbb viszony az új gyökök képződési és fogyási sebessége között és ennél az aránynál észlelhetjük a legnagyobb gyökkoncentrációt.

A leghatározottabban kifejezett kiegészítő vonalra — amely az újra keletkező gyökökre jellemző — a g faktor = 2,027±0,03. Ez az adat egyezik azzal az értékkel, amelyet az olvadékban 200 C°-on kéngyökökre határoztak meg [3]. Az elmondottak alapján úgy tekinthetjük, hogy az új gyökök S_8 kénmolekula és a sugárzás hatására keletkezett kaucsuk polimer gyökök (K_a) kölcsönhatásának eredményeként keletkeznek. Ilyen kölcsönhatás az üvegesedés hőmérséklete alatt nem lép fel. Ez csak olyan hőmérsékleten lehetséges, ahol a kaucsuk molekula-láncai megszerzik a szükséges mozgékonyságot és felszakítják a kén nyolctagú gyűrűjét :

$$K_a^{\cdot} - S_8 \longrightarrow K_aS_8^{\cdot} \qquad [1]$$

A polimerszulfid gyök $K_aS_8^{\cdot}$ tovább bomolhat kéngyök keletkezésével :

$$K_aS_8^{\cdot} \longrightarrow K_aS_{(8-x)} - S_x^{\cdot\cdot} \qquad [2]$$

Ilyenformán egy lényeges tényt figyelhetünk meg : a kéngyökök keletkezésének tényét a polimer gyököknek kénmolekulával alacsony (negatív) hőmérsékleten való kölcsönhatásának eredményeként. Az elemi kén γ-sugárzás hatására nyilvánvalóan nem képez gyököket, amennyiben kísérleteinkben a kristályos kén besugárzása csak gyenge jel megjelenéséhez vezetett, amit rácshibáknak tudhatunk be.

A $K_2S^{\cdot}_{(8-x)}$ gyökök hosszabb élettartamúak, mint a $K_a^{\cdot}$ polimer gyökök, az $S_x^{\cdot\cdot}$ gyökök pedig még aktívabbak. Emiatt a gyökfogyás görbéje (1. ábra) kéntartalmú természetes kaucsukkeverék esetén sokkal szélesebb hőmérséklet-tartományt ölel át, mint a tiszta kaucsuk hasonló görbéje. A polimer gyökök egymásközti és a kaucsuk molekulákkal való kölcsönhatása a kaucsuk térhálósodásához vezet. A térhálosodás abban a hőmérséklet-tartományban jelenik meg, ahol az ESR adatok szerint (4. ábra) a leggyorsabb a gyökök eltűnése a besugárzott kaucsuk „kiolvasztásakor".

A kén a kaucsuk alacsony hőmérsékleten történő besugárzásakor csökkenti a térhálósodási jelenséget (3. ábra). Lehet, hogy a kénnek ez a hatása a fent leírt, a polimer gyök képződését gátló hatásának következménye.

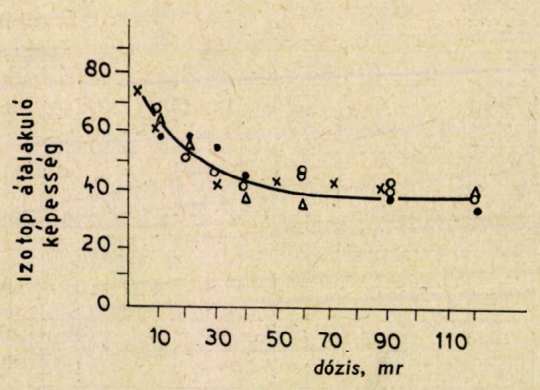
A kén- biradikálisok reagálva a szomszédos molekulaláncokkal, nyilvánvalóan részt vesznek a molekulák építésében. Ez a kölcsönhatás azonban csak molekulán belüli gyűrűs szerkezet kialakulásához vezethet, ami nem növeli a keresztkötések számát.

Ennek ellenére, a kén részvétele a térháló képzésében meghaladja a molekulán belüli kölcsönhatásokat, amiről akkor győződhetünk meg, ha összehasonlítjuk a kén hatását a szabad gyökök kezdeti koncentrációjának csökkenésével — ez a koncentráció a természetes kaucsuk esetén 54%-ra csökken — és a 100 eV-ra eső térháló kötések sugárkémiai hozamának csökkenését, amely a vizsgált esetben mindössze

$$\frac{2 \cdot 36 \cdot 100}{2 \cdot 64} = 90\%\text{-ra csökken.}$$

A felsorolt adatok bizonyítják, hogy kéntartalmú természetes kaucsuknak szobahőfokon történő besugárzása során a térhálós —C—C-kötések és poliszulfid kötések 3 : 1 arányban keletkeznek.

A képződő kénkötések nagy átalakuló-képességgel rendelkeznek (8. ábra). Emellett — függetlenül a kaucsuk típusától és a besugárzás körülményeitől — a besugárzás kezdeti szakaszában a kötött kénnek kb. 70%-a átalakul, de 50 mrad-tól

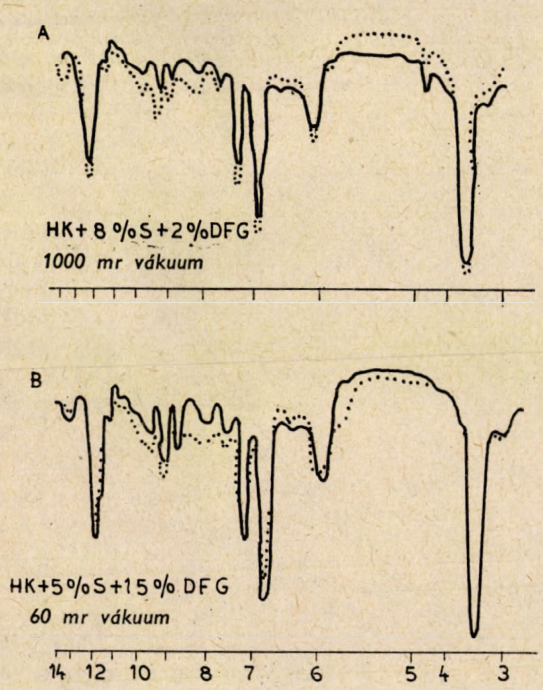


8. ábra. 2 súlyrész kéntartalmú természetes kaucsuk (x), polibutadién-kaucsuk (o), butadién-sztirol-kaucsuk (Δ), természetes kaucsuk—kén-hexaklóretán-keverék (□) besugárzásával kapott sugárzásos vulkanizátumok izotóp átalakuló képessége

kezdve az átalakulás 40%-os szinten megállapodik, azaz a kénkötések főleg tri- és tetraszulfidkötések.

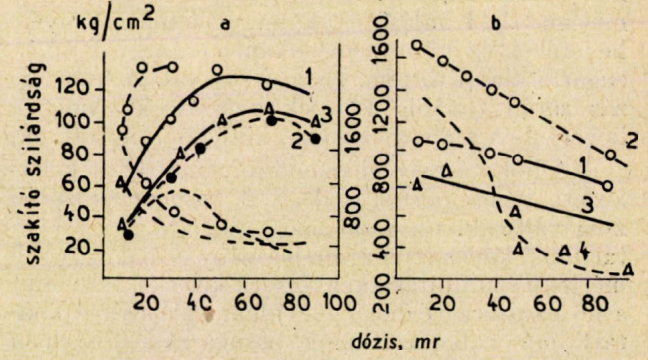
A kéntartalmú kaucsukok besugárzás alatti szerkezeti változásait infravörös színképek segítségével vizsgáltuk. A telítetlenség változásait is meghatároztuk gáznemű brómmal történő brómozás segítségével.

A besugárzott kénmentes kaucsuk és ennek kéntartalmú keverékei infravörös színképeinek összehasonlítása (9. ábra) arra mutat, hogy a besugárzás során kén jelenlétében az oxidációs folyamatok és a telítetlenség csökkenése lassabban folynak le. A kaucsukok termikus vulkanizálásánál a kettős kötések vándorlása figyelhető meg, melyet cisz-transz izomerizáció kísér. Kéntartalmú keverékek besugárzásánál ezek a jelenségek nem figyelhetők meg.



9. ábra. Infravörös abszorpciós színképek

A — természetes kaucsuk keveréke 8% kénnel és 2% difenilguanidinnel$_2$ —kiindulási keverék, ...vákuumban 100 mrad-dal besugárzott keverék B — természetes kaucsuk keveréke 5% kénnel és 1,5% difenilguanidinnel, — kiindulási keverék, ...vákuumban 60 mrad-dal besugárzott keverék



10. ábra. A besugárzás hatása a természetes kaucsuk sugárzásos vulkanizátumok szakítószilárdságára (a) és szakadónyúlására (b)

1, 2, 5 természetes kaucsuk keveréke 2% kénnel, 3, 4, 6 természetes kaucsuk, 7 természetes kaucsuk keveréke kénnel és hexaklóretánnal, 1, 3 szakítószilárdság 25 C°-on, 2, 4 ua. 100 C°-on, 5, 6 maximális duzzadás xilolban.

Ionizáló sugárzások hatására polimerekben egyidejűleg játszódnak le térhálósodási és bomlási folyamatok. Besugárzás alatt vizsgáltuk a kén hatását a térhálósítás és a bomlási folyamatok viszonyára a *Charlesby* [5] szerint meghatározott szol-gél tartalom változása alapján és a feszültség relaxációjának vizsgálatával. Ezek az adatok azt mutatták, hogy a sugárzásos térhálósodás folyamat kén jelenlétében kevesebb bomlási (destrukciós) jelenséggel jár együtt.

Az ismertetett eredmények azt mutatják, hogy besugárzás alatt a kén viszonylag alacsony hőmérsékleten reakcióba lép a polimer szabad gyökeivel. Kén jelenlétében a térháló kialakulása kisebb mértékben jár együtt oxidációs és bomlási jelenségekkel, ill. a kaucsuk-szénhidrogén más, nemkívánatos szerkezeti változásaival, mint kén nélküli besugárzás esetén. Ezenfelül a kéntartalmú keverék besugárzásánál további keresztkötések keletkeznek poliszulfid kötések létrejötte következtében.

Mint korábban közöltük [6], a könnyen átcsoportosuló poliszulfid kötések elősegítik a helyi túlfeszültségek eloszlását, és megkönnyítik a főláncok orientációját. Az erősebb —C—C-kötések őrzik a térháló épségét nagy deformációk és magasabb hőmérséklet esetén.

A kéntartalmú keverékek besugárzásával kapott vulkanizátumok nyíró igénybevételekkel szemben különösen 100 C°-on nagyobb szilárdságúak. Hexaklóretán jelenlétében 20—30 mrad dózissal történő besugárzásnál optimum érhető el (10. ábra).

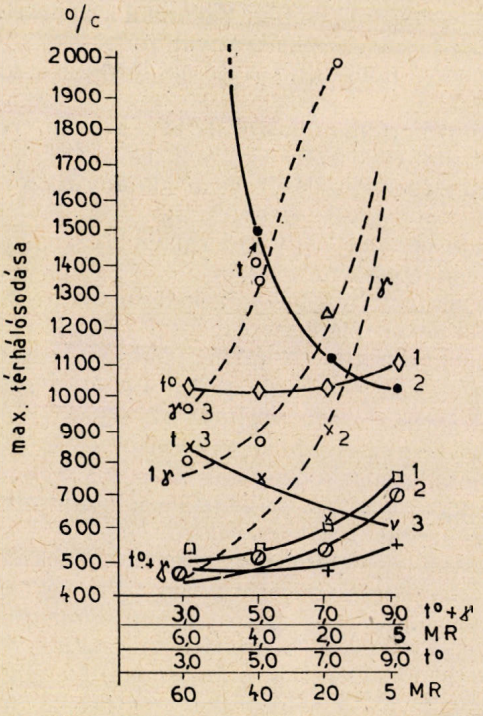
Jelenleg megfelelő sugárforrások hiánya miatt gépjárműabroncs-köpenyeknek és más gyártmányoknak sugárzásos vulkanizálása fémformákban jelentős műszaki nehézségekkel jár. Ezért tanulmányoztuk egy kétlépcsős folyamat megvalósításának lehetőségét : először hő hatására végbemenő vulkanizálás játszódik le olyan vulkanizálási fokig, hogy a tárgy megtartsa az alakját a présformából való kiemelés után is, majd besugárzás következik. A 11. ábrán követhetjük a difenilguanidint és ként tartalmazó természetes kaucsuk, butadién—sztirol- és polibutadién kaucsuk alapú keverékek térhálósodási kinetikáját. A molekula-

lánc építést a keverékek présben 141 C°-on történő melegítésével valósítottuk meg, illetőleg a nyers keverékek és előzetesen vulkanizált tárgyak 60 C° sugárforrással történő besugárzásával. A besugárzás során további kötések képződnek. Amíg a keverékben szabad kén van, kötődése folytatódik.

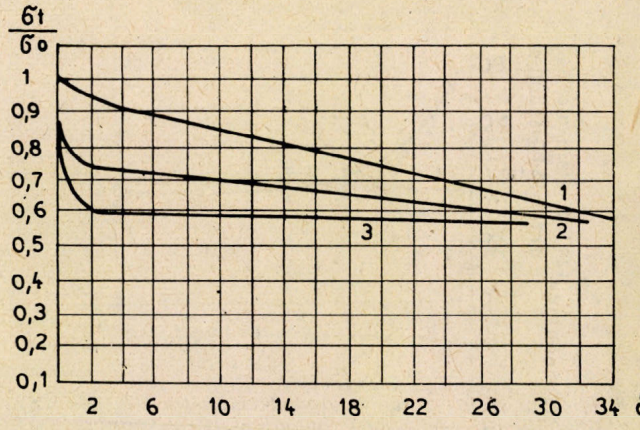
A hőhatásra végbemenő folyamat alatt keletkezett kéncsoportok jellege a besugárzás során nem változik. Ez azzal magyarázható, hogy kéntartalmú kaucsuk-keverék besugárzásánál nagyobb mértékű szulfiditású kénkötések keletkeznek, mint a hő hatására végbemenő vulkanizálásnál. A kéntartalmú vulkanizátumok besugárzása főképpen a relaxációs tulajdonságokat változtatja meg, amelyek — mint ismert — a vulkanizátumok rugalmas és egyéb dinamikus sajátságait határozzák meg. A 100 C°-nál magasabb hőmérsékleten kapott relaxációs görbéknek féllogaritmusos ábrázolásban általában két egyértelműen elkülöníthető szakasza van: kezdeti nagy sebességgel lefolyó szakasz, és ezt követő hosszú, exponenciális szakasz. Ezt a szakaszt a felbomló kémiai kötések energiája határozza meg. A kezdeti szakaszt általában a polimer természete határozza meg (12. ábra).

A vulkanizátumok besugárzása folyamán a vulkanizátumok termomechanikai ellenállása megnő. (A lineáris szakasz meredeksége csökken.) Egyidejűleg csökken a relaxáció kezdeti periódusának nagysága (13. ábra). Ez magyarázza a vulkanizátumok dinamikus sajátságainak megváltozását, amely a kéntartalmú vulkanizátumok besugárzása során fellép.

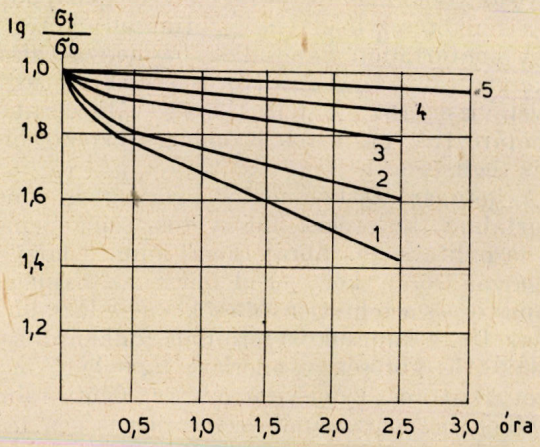
A kéntartalmú vulkanizátumok utólagos besugárzása jelentősen megnöveli közönséges és ma-



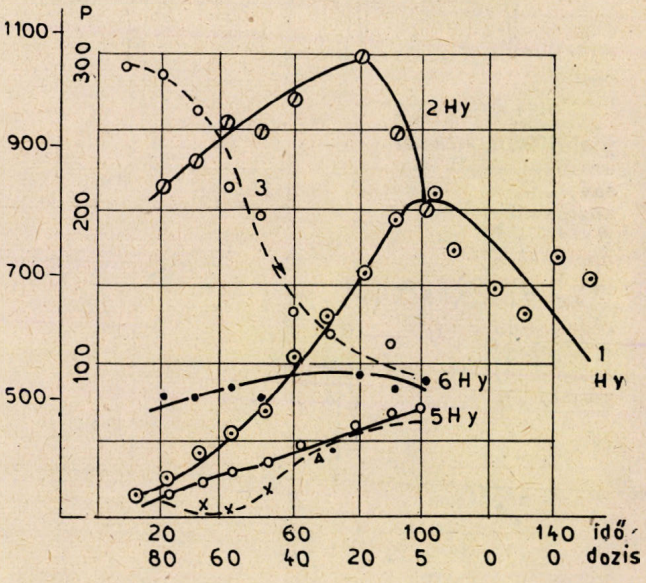
11. ábra. Természetes kaucsuk (1), cisz-polibutadién kaucsuk (2), butadién-sztirol kaucsuk (3), difenilguanidin és kéntartalmú keverékének térhálósodása sugárzásos (γ) termikus (t°) és együttes vulkanizálás (t° + γ) alatt



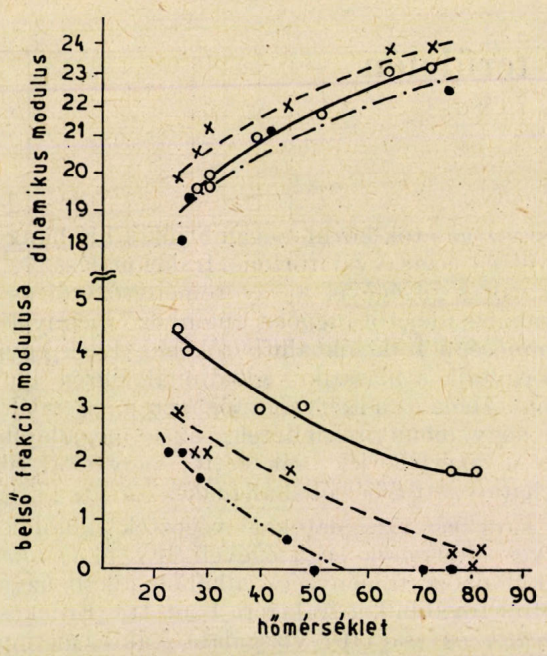
12. ábra. Természetes kaucsuk (1), butadién-sztirol-kaucsuk (2) és fluorkaucsuk (3) sugárzásos vulkanizátumainak feszültség- relaxációja 130 C°-on nitrogénatmoszférában



13. ábra. A feszültség relaxációja természetes kaucsuk vulkanizátumokban eredeti (1), 5 mrad (2), 10 mrad (3), 20 mrad (4) és 50 mrad (5) besugárzásnak kitéve. Relaxáció levegőn, 130 C°-on. A vulkanizátum összetétele: 100 súlyrész kaucsuk, 0,5 súlyrész kén, 1 súlyrész difenilguanidin



14. ábra. Hő hatására végbemenő (1, 3, 5) és termikus besugárzásos vulkanizálás (2, 4, 6) során előállított butadién-sztirol kaucsuk vulkanizátumok 25 C°-on mért szakítószilárdságának (1, 2), nyírószilárdságának (5, 6) és duzzadási határának (3, 4) változása



15. ábra. Együttes vulkanizálással (2,2', 3,3') és termikus vulkanizálással(1,1') kapott töltetlen természetes kaucsukalapú vulkanizátumok dinamikus jellemzőinek hőfokfüggése
Termikus vulkanizálás 10 percig 143°-on, együttes vulkanizálás 10 percig 143°-on egy mrad (2) és 10 mrad (3) alkalmazásával

gasabb hőmérsékleten a statikus szilárdságot (14. ábra). Hexaklóretán típusú stabilizátorok alkalmazásánál az optimális besugárzási fok 1—10 mrad-nál elérhető. Utólagos besugárzás növeli az öregedés- és kopásállóságot is. A kénnel és sugárzással történő együttes vulkanizálás hatással van a vulkanizátum dinamikus tulajdonságaira, amelyeket periodikusan váltakozó hajlítással határozhatunk meg (15. ábra). A vulkanizátumok 1—10 mrad-dal történő utólagos besugárzása a belső súrlódási modulusz egyértelmű csökkenéséhez vezet, a dinamikus modulusz bizonyos mértékű növekedése mellett.

Összefoglalás

Vizsgáltuk ionizáló sugárzások hatása alatt a kén kölcsönhatását természetes-, polibutadién- és butadién-sztirol-kaucsukokkal. Megfigyelhető, hogy ionizáló sugárzások hatására 20 C°-on a kén vegyül a vizsgált kaucsukokkal.

Kén jelenléte a keverékekben hatással van a sugárzásos térhálósodás mértékére. Kén jelenlétében vizsgáltuk a sugárzásos térhálósodás mechanizmusát. Tanulmányoztuk a besugárzás során fellépő kén-szerkezetek jellegét.

A kéntartalmú sugárzásos vulkanizátumok a kén nélküliekhez képest, nagyobb szakítószilárdsággal és szakadónyúlással rendelkeznek, különösen magasabb hőmérsékleten végzett vizsgálatoknál.

Tanulmányoztuk a keresztkötések képződésének kinetikáját és a vulkanizátumok fizikokémiai és mechanikai jellemzőit hő és sugárzás hatására végbemenő vulkanizálás esetében.

A fermentációs technológiák elterjedése

A hagyományosan fermentációs eljárással nyert termékek, mint az etanol, butanol és aceton, egyre inkább vesztenek jelentőségükből, ugyanakkor hatalmas a fejlődés az újabb fermentációs termékek, mint antibiotikumok, citromsav, glükonsav, tejsav, aminosavak, szteroidok, enzimek, és vitaminok, vonalán. A fermentációs technológia hatalmasat fejlődött és fejlődik, és egyre újabb perspektívákat nyit meg.

Az amerikai Esso és Sun Oil cégek szakemberei kutatásaik során a szénhidrogének fermentációs táptalajként való felhasználását vizsgálják. Az e téren úttörő British Petroleum Laveraban (Franciaország) kísérleti üzemet működtet, mely fermentációs úton napi 500 tonna betáplált gázolajat finomít, egyidejűleg 50 tonna szárazanyagtartalmú, takarmányozásra alkalmas fehérjét nyerve. Tekintve, hogy a mikroorganizmusok a nyíltláncú szénhidrogéneket képesek lebontani, az eljárás elsődlegesen paraffinmentesítésre szolgál.

A Sun Oil cég kísérleti üzemében fermentációs úton állít elő naftalinból szalicilsavat.

A mikroorganizmusok szinte végeláthatatlan számú vegyületet képesek előállítani. A fermentációs előállítás gazdaságossága a termék kinyerhetőségének függvénye. Igen nagy erőfeszítések történnek a fermentációs és kinyerési technológiák javítására. Egyre többet foglalkoznak a folyamatos fermentáció kidolgozásával.

Miközben a régebbi fermentációs termékek visszaszorulnak, folytatódik az antibiotikumok előretörése. Ugyancsak felfelé ívelő tendenciát mutat az aminosavak fermentációs előállítása.

Különösen fejlett a fermentációs technológia Japánban, ahol nem túl távoli jövőben szóbakerülhet a táplálékhiány fermentációs termékekkel való fedezése.

[Chemical and Engineering News *42* No 2, 42 (1964)]. *H. Gy.*

Újabb eredmények a búzafehérjék kémiájának területén

LÁSZTITY RADOMIR*—NEDELKOVITS JÁNOS*

Bevezetés

A fehérjekémia és fehérjekutatás vonalán az újabb időkben elért eredmények nem voltak hatás nélkül a búzafehérjekutatás területén sem. A búza nagy jelentősége az emberi táplálkozásban és különösen a búzafehérjék szerepe a különböző malom-, sütő- és édesipari termékek technológiájában és minőségük kialakításában indokolttá és szükségessé tette az e téren végzett kutatómunkát. Az újabb vizsgálatok eredményeképpen a búzafehérjékről, de különösen a sikérfehérjékről alkotott kép erősen megváltozott.

A búzafehérjék első rendszeres és tudományos vizsgálata *Osborne* nevéhez fűződik. E klasszikus vizsgálatok alapján öt fehérjeféleséget különböztetnek meg a búzában : albuminokat, globulinokat, prolaminokat, glutelineket és proteózt.

Ezek közül mennyiségileg is és szerepét tekintve is a prolamin és a glutelin a legfontosabb, amelyek az összfehérje túlnyomó részét teszik ki. Ezeket gliadin, illetve glutenin néven ismerjük.

Régi megfigyelés, hogy a búzalisztből készült tésztából kimosva a keményítőt, ragacsos, nyúlós, gumiszerű massza marad vissza, amelyet sikérnek nevezünk. Hosszú ideig úgy vélték, a klasszikus vizsgálatokra támaszkodva, hogy a sikér végeredményben két fehérjéből, a gliadinból és a gluteninből áll. Mindkét fehérje tulajdonságait részletesen tanulmányozták, ezeket (oldhatóság, aminosavösszetétel) számos összefoglaló jellegű műben megtalálhatjuk [1, 2].

A későbbi kutatások azonban olyan eredményeket hoztak, amelyek kétségessé tették, hogy itt kémiailag egységes fehérjékről van szó. A különböző, ultracentrifugás, oldószeres és elektroforézises vizsgálatok azt mutatták, hogy a klasszikus elválasztási módszerekkel kapott fehérjék nem egységesek, valamint azt is, hogy a búza és általában a növényi jellegű fehérjék ilyen felosztása sok szempontból csak feltételesnek tekinthető. Elég ha ezzel kapcsolatban csak néhány újabb összefoglaló jellegű munkára utalunk [3, 4].

Újabb vizsgálatok búzafehérjék szétválasztására

A búzafehérjék frakcionálása terén végzett újabb vizsgálatok három területen folytak : oldószeres, elektroforézises, továbbá a fizikai elveken történő szétválasztás módszerével.

Búzafehérjék szétválasztása oldószerekkel és híg szerves savakkal

Osborne klasszikus vizes, sóoldatos és 70%-os alkohollal történő szétválasztási módszere mellett újabban számos egyéb módszert is alkalmaztak. Ezen vizsgálatok közül megemlítjük a híg hangyasavval és ecetsavval történő frakcionálást [7, 8]. E savak segítségével a sav töménységétől és az extrahálás idejétől függően különböző mennyiségű és minőségű frakciók állíthatók elő. Ezek egyike sem egyezik a klasszikus gliadinnal, illetve gluteninnal. Maga ez a szétválasztás igen jól szemlélteti azt, hogy mennyire feltételes az a megállapítás, hogy a sikérfehérjék csak kettő, vagy akár több meghatározott fehérjéből állanak.

Érdekes vizsgálatokat végeztek különböző szerves oldószerek segítségével. Így pl. *Kulman* [9] különböző töménységű alkoholt alkalmazva a gliadint további két frakcióra bontotta. Érdekesek *Meredith* és tsai [10] vizsgálatai, akik metanol-kloroform eleggyel két frakcióra bontották a sikért. Ezek közül az elegyben oldódó (kb. 40%) kevés poláros csoportot tartalmaz és inkább hidrofób jellegű, míg a nem oldódó frakció erősen hidrofil. A két frakció között molekulasúlyban, fizikai tulajdonságokban, egyes aminosavak mennyiségében mutatkozik különbség.

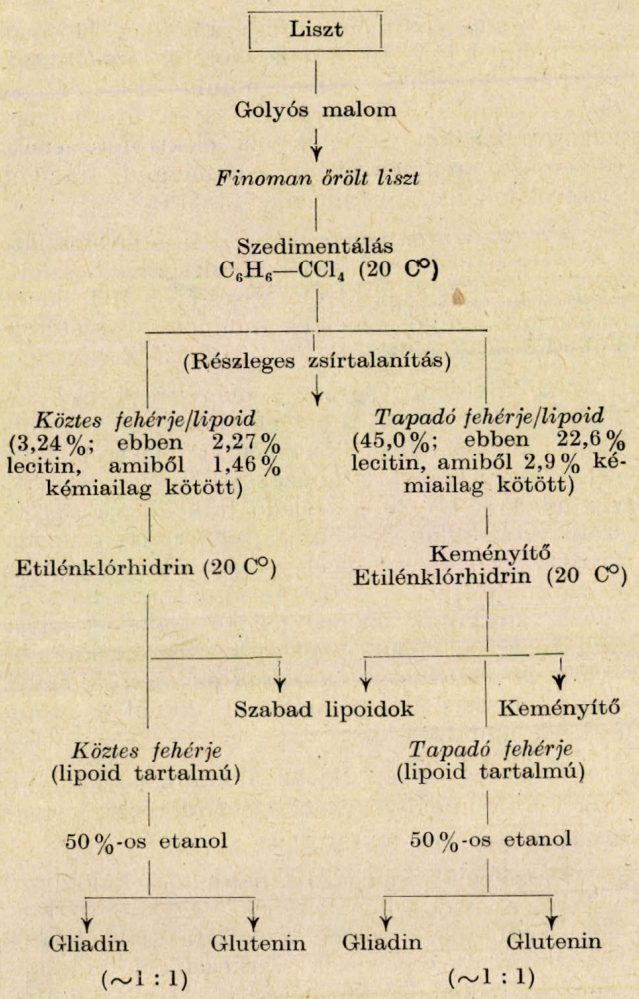
Szétválasztás fajsúly alapján történő ülepítéssel

Ez a szétválasztási eljárás, amely *Hess* nevéhez fűződik [11, 12, 13] igen jelentős. A jelenleg alkalmazott oldószeres vagy vegyszeres elválasztások többsége ugyanis nem tekinthető a fehérjék szempontjából teljesen hatástalannak. Különösen az alkohol és a híg lúg alkalmazása esetén kisebb-nagyobb mértékű fehérjedenaturálódás következhet be. Továbbá vizes közeg esetén elkerülhetetlen, hogy a fehérjék mellett kioldódjanak kolloidon oldódó poliszaharid-frakciók is, amelyek igen megnehezítik tiszta fehérjepreparátumok előállítását.

A *Hess* által kidolgozott módszer kiküszöböli ezeket a hátrányokat. Alapelve az, hogy a finoman őrölt búzalisztet megfelelő fajsúlyú, a fehérje szempontjából inert szerves oldószerrel keveri össze és fajsúly szerint két frakcióra bontja. A kisebb fajsúlyú rész gyakorlatilag tiszta fehérje, míg a nagyobb fajsúlyú rész keményítőszemcsékből és ezekhez szorosan tapadó fehérjékből áll. A két fehérjét *tapadó fehérjének* F_T (Haftprotein), illetve *köztes fehérjének* F_K (Zwickelprotein) nevezték el. Az egész elválasztási sémát az 1. ábra szemlélteti.

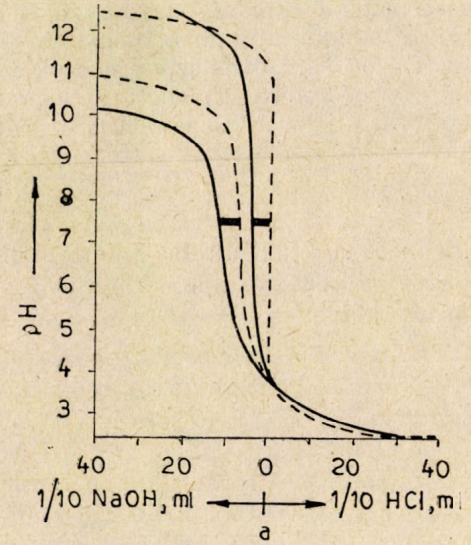
A két fehérjefrakció fizikai tulajdonságait tanulmányozva azt találták, hogy a F_T a gliadinhoz a F_K a gluteninhez hasonló. Érdekes viszont, hogy mindkét fehérjefrakció etanol segítségével kb. 1 : 1 arányban gliadinre és gluteninre bontható. Ez a megfigyelés jól mutatja azt, hogy az a feltevés, hogy a sikér tulajdonságait a gliadin-glutenin arány szabja meg, nem helytálló. A két frakció kémiai tulajdonságait vizsgálva mélyreható kü-

* Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszék.

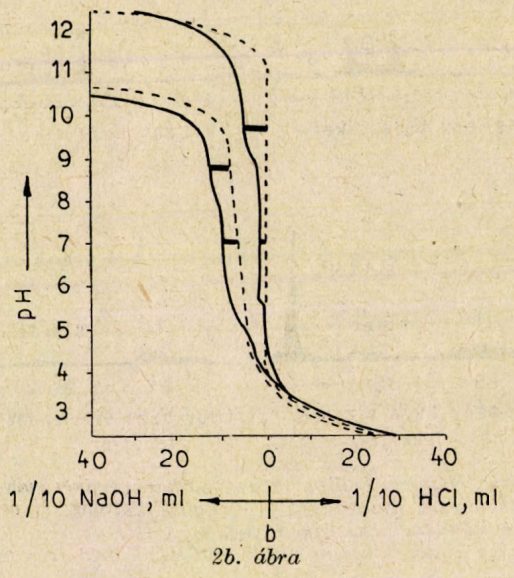


1. ábra. A Hess-féle fehérjefrakcionálás vázlata

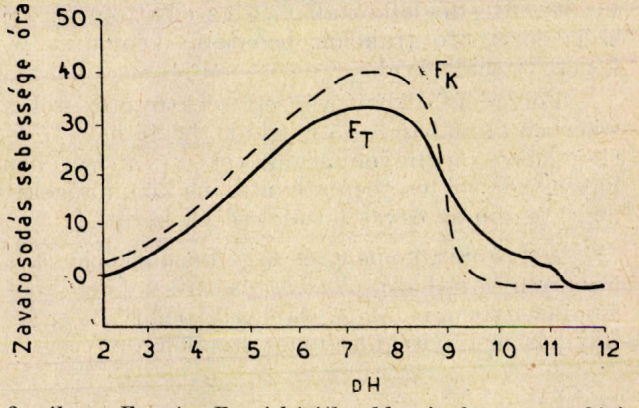
lönbségeket nem sikerült ugyan felfedezni, azonban jelentős eltérések tapasztalhatók a titrálási görbék (2. ábra), a zavarosodási görbék (3. ábra) és részben az aminosavösszetétel szempontjából is.



2a. ábra. F_K és F_T fehérje potenciometrikus titrálási görbéi, formaldehid adagolással és adagolás nélkül a) F_K fehérje, b) F_T fehérje



2b. ábra

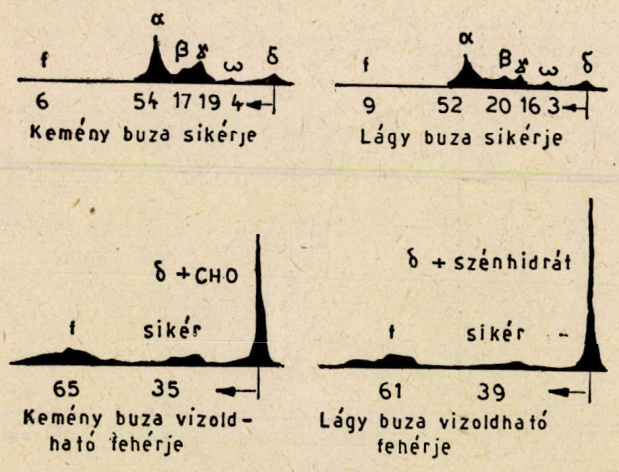


3. ábra. F_K és F_T fehérjék oldatainak zavarosodási görbéi

A fizikai úton szétválasztott fehérjefrakciók egyéb eljárásokkal (oldószerek, híg savak) még tovább szétválaszthatók [14], tehát szintén nem jelentenek egységes fehérjét. Ezen elválasztási módszer legnagyobb jelentősége abban rejlik, hogy — különösen nagy keményítőtartalmú növényi termések esetén — lehetőséget nyújt viszonylag kevés kísérőanyagot tartalmazó natúr fehérjekészítmények előállítására. Előnyt jelent még az is, hogy sok esetben az eljárás lényegesen gyorsabb is.

Búzafehérjék elektroforézises vizsgálata

A búzafehérjék tanulmányozásában is jelentős szerephez jutott az elektroforézis. A különböző eljárásokkal végzett elektroforézises vizsgálatok megmutatták, hogy akár a klasszikus módszerekkel, akár az újabb savas és oldószeres vagy fizikai eljárásokkal állítunk elő fehérjefrakciókat, azok nem mutatkoznak egységesnek, hanem kisebb-nagyobb számú komponensekre válnak szét. A kutatások legnagyobb része arra irányult és irányul, hogy a különböző búzafajták, illetve a különböző sütőipari minőségű búzák között levő esetleges különbségeket kimutassák és ezáltal összefüggést találjanak az elektroforézis útján kapott frakciók



4. ábra. Kemény és lágy búza vízoldható és sikérfehérjéinek elektroforézis diagramjai. Az egyes számok %-os értékeket jelentenek, a frakció melletti CHO arra utal, hogy a csúcs kialakításában vízoldható szénhidrát is részt vesz

mennyisége, ill. száma és a sütőipari búzaminőség között. Alig foglalkoztak még az elektroforézissel szétválasztható frakciók behatóbb kémiai, szerkezeti vizsgálatával.

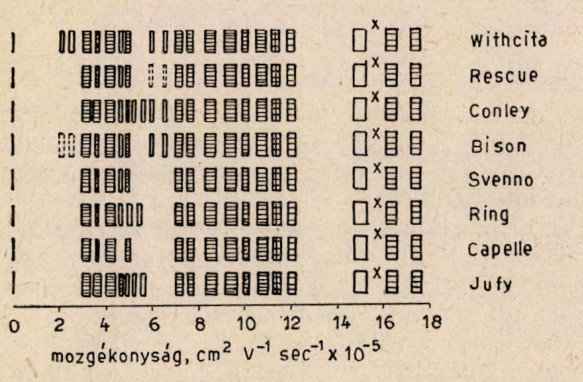
Folyadékfázisban végzett elektroforézissel a sikérben általában 4—5 megkülönböztethető frakciót lehet megfigyelni, amelyek mennyiségében kicsiny, de sok esetben szignifikáns különbségeket lehet találni az egyes búzafeléségek között.

A 4. ábrán kemény és lágy búza sikérjének a ferogramja látható *Cluskey* és mtsai [14] vizsgálatai nyomán. Az 1. táblázat pedig az egyes frakciók mennyiségi arányait szemlélteti.

1. táblázat

Egyes frakciók mennyiségi arányai

Komponens	A sikér %-ban	
	Kemény búzából származó liszt	Lágy búzából származó liszt
Alfa	62,34	59,77
Béta	17,26	19,47
Gamma	17,68	17,81
Omega	2,72	2,85



5. ábra. Különböző búzafeléségek fehérjéinek elektroferogramja. (Keményítő-gél elektroforézis, Al-laktát puffer, μ 0,05, 4 óra 5,5 V cm⁻¹, × sávok előfordulása kétséges)

Hasonló eredményekről számolnak be más közlemények [15, 16, 17] is, köztük *Taylor* [19], valamint *Nielson* és tsainak munkái [19/a]. *Meredith* és tsai [8] oldószeres és savas úton nyert fehérjefrakciókat vetették alá elektroforézisnek, és ennek eredményeként valamennyi frakciót elektrokémiailag inhomogénnek találtak.

Coates és *Simmonds* [18] natrium-pirofoszfáttal extrahált búzafehérjéket vizsgálva oszlopkromatográfiás és elektroforézises úton 10 frakciót választott széjjel, melyek aminosavössszetétele különbségeket mutatott.

Az újabban végzett keményítőgél elektroforézissel lényegesen több fehérjefrakciót sikerült kapni, mint a folyadékban végzett elektroforézisnél. *Elton* és *Ewart* [20] búzalisztből nyert fehérjét vizsgálva 15-től 20-ig terjedő frakciót választott szét. Nyolc különböző búzafajtából nyert frakciók viszonylagos mennyiségét és mozgékonyságát az 5. ábra mutatja be. Az ábrán jól látható, hogy az egyes búzafajták azonos jellegű frakcióeloszlást mutatnak, azonban emellett határozott különbségek is észlelhetők. *Coulson* és *Sim* [5] egyes esetekben hasonló technikával 20-nál is több frakciót mutatott ki.

Pence és társai [21] az albumin és globulin frakciót tanulmányozva öt elektroforézissel elválasztható fehérjét mutatott ki.

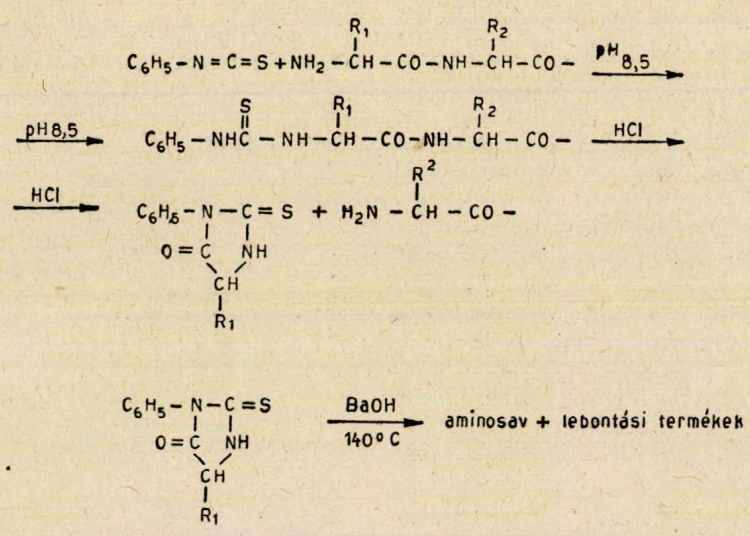
Összefoglalva megállapítható, hogy különböző elektroforézissel a búzafehérjék nagyszámú frakcióra oszthatók, amelyek vizsgálata újabb adatokat szolgáltat e fehérjék szerkezetének kiderítéséhez. A különböző búzafeléségek között kicsiny, de szignifikáns különbségeket sikerült kimutatni.

Végcsoport vizsgálatok

A fehérjék végcsoportjait képező aminosavak meghatározása a fehérjekutatás jelenlegi szakaszában a legfontosabb feladatok közé tartozik. A végcsoportok mennyiségi viszonyainak a meghatározása módot nyújt arra, hogy következtethessünk a peptidláncok és az elágazások számára, valamint természetére. Emellett a végcsoportok meghatározása jelenti az első lépést a peptidláncokat felépítő aminosavak sorrendjének a megállapítására.

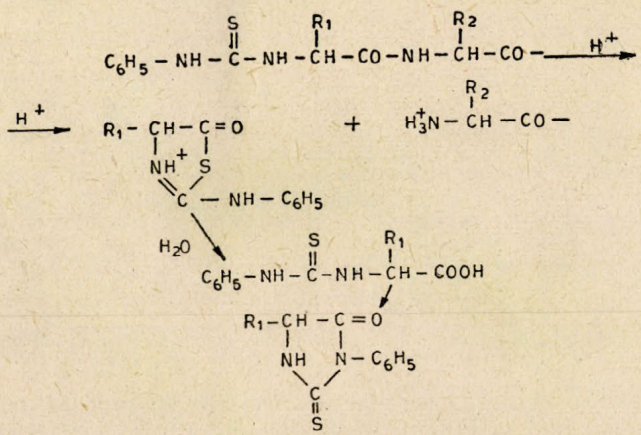
A N-terminális csoportok meghatározására legjobbnak az *Edman* [22] által ajánlott fenil-izotiocianátos és *Sanger* [23] dinitro-fluorbenzolos eljárása bizonyult.

Az *Edman* eljárás szerint a vizsgálandó fehérjét fenil-izotiocianáttal reagáltatják adott pH-tartományban és hőfokon piridin-víz elegyben. A képződő fenil-tiokarbamil fehérjét (PTC-fehérje) HCl-gázt tartalmazó nitrometánban szuszpendálják, és a végcsoportokból keletkező fenil-tiokarbamil-aminosavak gyűrűzáródás után, mint feniltiohidantoin származékok (PTH) választhatók el. A reakciómenetet az alábbiakban vázolhatjuk :



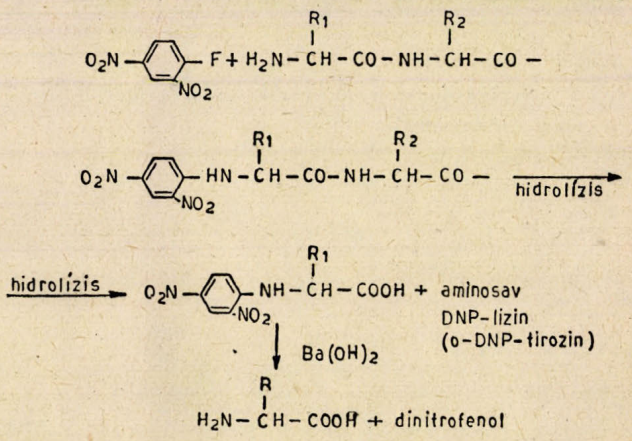
A PTH származék közvetlenül kromatografálható és ultraibolya fényben (270 mμ) azonosítható, vagy Ba $(OH)_2$-al 140 C°-on hidrolizálható és az aminosav ilyen módon azonosítható a szokásos papírkromatográfiás vizsgálat segítségével. Az *Edman* eljárás előnye abban mutatkozik, hogy lehetővé teszi az N-terminális csoport tanulmányozását a fehérje teljes hidrolízise nélkül. Az eljárással kapcsolatban több szerző közöl módosításokat [24, 25].

Ultraibolya spektrofotometriás vizsgálatok alapján *Edman* egy másik reakció lefutási lehetőséget is említ. Eszerint a PTC-fehérje savas hatásra nem közvetlenül ad tiohidantoinszármazékot, hanem először 2-anilino-tiazolidon származék keletkezik, amely csak melegítéskor alakul át PTH vegyületté. A reakciómenetet az alábbi vázlat mutatja :

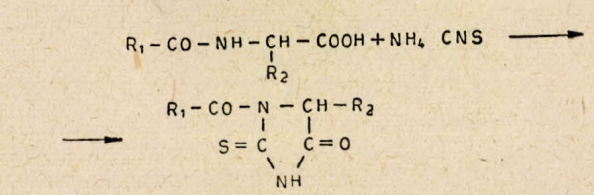


A *Sanger* dinitro-fluorbenzolos eljárás esetében a fehérjét dinitro-fluorbenzollal (DNFB) reagáltatják hidrogénkarbonátos oldatban és DNP-fehérje keletkezik. Teljes hidrolízis után az N-termális aminosavak DNP-származékai állanak elő, továbbá ε-DNP-lizin és melléktermékként esetleg o-DNP-tirozin.

A hidrolizátumból a DNP-vegyületek éterrel vagy hasonló jellegű oldószerrel kivonhatók. Oszlop- vagy papírkormatográfiával szétválaszthatók, vagy pedig $Ba(OH)_2$-os hidrolízis után a szabaddá váló aminosavakat kromatografálják A reakciómenetet az alábbi vázlat szemlélteti :



A C-végcsoportok meghatározására a karboxipeptidáz enzimek segítségével végzett lebontás a legelterjedtebb. Az eljárás módszertani kérdéseit *Harris* és tsai foglalják össze [26, 27]. A módszer gyakorlati kivitele, és az eredmények értékelése nagy körültekintést kíván, mivel a hidrolízis sebességét számos tényező (oldallánc, végső aminosav, szomszédos aminosavak minősége stb.) befolyásolja. A kémiai módszerek közül a tiohidantoin képzés az egyik leggyakoribb. Az eljárás elve az *(Swann)* [28], hogy a peptidet vagy fehérjét ammónium-rodaniddal reagáltatjuk és tiohidantoint állítunk elő.



E reakcióval a C-végcsoport megkülönböztethető a dikarbonsavak karboxiljától, mivel tiohidantoin képződéséhez α-aminocsoport jelenléte is szükséges.

Használatos még a hidrazinos módszer (hidrazinolízis), amelynél a végcsoportot alkotó szabad

karboxilt tartalmazó aminosavon kívül a többi sav hidrazidjai keletkeznek (*Akabori* és tsai) [29]. A végcsoport meghatározására szolgáló módszerekről jó összefoglalót ad *Anfinsen* és *Redfield* [30].

Míg a különböző állati eredetű fehérjéket és számos enzimet igen részletesen tanulmányoztak, a növényi fehérjék ilyen irányú vizsgálata lényegesen szűkebbre terjed. Ami a búzafehérjét illeti, a legrészletesebben az alkoholban oldódó frakció (a klasszikus gliadin) N-terminális csoportjait tanulmányozták, nagyobbrészt dinitro-fluorbenzolos módszerrel, kisebb részben a fenil-izotiocianátos eljárással. A hazai kutatók közül *Kőrös* [31] *Dévényi* és *Szörényi* [32], *Deutsch* [33] végzett ilyen irányú vizsgálatokat. A külföldi közlemények közül megemlítjük *Ramachandran* és *Mc Connel* [34], *Mills* [35], *Reznyicsenko* és *Polotnova*, valamint *Meljteva* [36, 37, 38] munkáit. A gliadin mellett az újabb vizsgálatok kiterjedtek a búzafehérje többi frakcióira is. Elég ha itt *Fox* és *De Fontaine* [39], *Rohrlich* és *Schlüssler* [40, 41] továbbá *Winzor* és *Zentner* [42] munkáit említjük meg. A vizsgálati erdeményekről jó áttekintést ad a 2. táblázat, amely *Winzor* és *Zentner* [42] összeállítása.

2. táblázat

N-végcsoportok előfordulása a búzafehérjékben

Kutatók neve	Fehérje frakció	Kimutatott N-végcsoportok
Kőrös [31]	gliadin	hisztidin
Deutsch [33]	gliadin	fenilalanin
Ramachandran Mc Connell [34]	gliadin	glutaminsav, aszparaginsav, szerin, alanin, valin, hisztidin
Mills [35]	gliadin	aszparaginsav, szerin, valin
Fox De Fontaine [39]	teljes búza	lizin (leucin, metionin, fenilalanin)
Dévényi Szörényi [32]	gliadin	fenilalanin
Rohrlich Schlüsser [41]	albumin globulin gliadin glutenin	valin, leucin, hisztidin
Melteva, Polotnova [43]	gliadin	aszparaginsav, treonin
Reznyicsenko, Polotnova, Cvetkova [38]	gliadin	glutaminsav, treonin, fenilalanin, leucin
Dévényi [44]	gliadin	fenilalanin
Rohrlich Schlüsser [40]	albumin globulin gliadin glutenin	glutaminsav, glicin, alanin, valin, leucin, hisztidin
Winzor és Zentner [42]	sikér	glutaminsav, aszparaginsav, szerin, treonin, glicin, alanin, valin, leucin, hisztidin

Jól látható az összesített eredményekből, hogy ugyanazon fehérjefrakció esetén is (pl. gliadin) a különböző szerzők más és más N-végcsoportokat mutattak ki. Feltűnő az is, hogy *Rohrlich* és tsai [41, 42] különböző fehérjefrakciókat vizsgálva végeredményben ugyanazokat az N-végcsoportokat mutatták ki. Az eltérő, sok esetben ellentmondó eredményeket *Reznyicsenko* [36] a kísérleti technika, főleg az aminosav azonosítási technika ki nem elégítő pontosságára vezeti vissza.

Véleményünk szerint ez nem tekinthető valószínűnek, bár nincsen ez a tényező sem kizárva. Az eredmények végeredményben azt a feltévest támasztják alá, hogy a fehérjék klasszikus és újabb frakcionálása (különösen ami a savas és oldószeres eljárásokat illeti) csak feltételes, a frakciók nem tekinthetők kémiailag meghatározott egységes vegyületeknek. A búzasikér fehérjéje valószínűleg igen bonyolult összetételű komplex fehérje, melyből a különböző kémiai (fizikai-kémiai) behatások hatására különböző mennyiségű és minőségű frakciók választhatók el.

Feltételezhető, hogy a végcsoportok minőségét és számát a búzafaj, a termelési körülmények mellett döntő mértékben az elválasztás, frakcionálási körülményei szabják meg és ez magyarázza a végcsoport meghatározásokban mutatkozó erősen eltérő eredményeket.

IRODALOM

[1] *Kozmina, N. P.—Kretovics, V. L.:* Biohimija zerna i produktov jefo pererabotki. Moszkva (1951).
[2] *Kent Jones, D. W.—Amos, A. J.:* Modern Cereal Chemistry, Liverpool (1957).
[3] *Vakar, A. B.:* Obrazovanyije klejkovini pri szozrevanyiji psenyici. Voproszi kacsesztva i pererabotki zerna. 40. old. Moszkva (1952).
[4] *Rohrlich, M.—Adler, G.—Kramm, O.:* ZLUF. 102. 85 (1955).
[5] *Coulson, C. B.—Sim, A. K.:* Biochem J. *80.* 46. (1961).
[6] *Cunningham, D. K.—Geddes, W. F.—Anderson, J. A.:* Cereal. Chem. *32.* 91 (1955).
[7] *Meredith, P.—Sammons, H. G.—Frazer, A. C.:* J. Sci. Food. Agric. *11.* 329 (1960).
[8] *Kulman, A. G.:* Kolloidü v chlebopecsenyiji. Moszkva (1953).
[9] *Meredith, P.—Sammons, H. G.—Frazer, A. C.:* J. Sci. Food. Agric. *11.* 320. (1960).
[10] *Hess, K.—Hall, H.:* Mikroskopie *9.* 81 (1954).
[11] *Hess, K.:* Kolloid Zeitschrift *136.* 96 (1954).
[12] *Hess, K.:* III. Int. Brotkongress. 243. o. Hamburg. (1955).
[13] *Kozmina, N. P.—Iljina, V. N.—Butman, L. A.—Naumova, A. T.:* Biochimija zerna. 103. Moszkva. (1958).
[14] *Cluskey, J. E.—Taylor, N. W.—Charley, H.—Senti, F. R.:* Cereal Chem. *38.* 325 (1961).
[15] *Jones, R. W.—Taylor, N. W.—Senti, F. R.:* Arch. Biochem. Biophys. *84.* 363 (1959).
[16] *Laws, W. D.—France, W. G.:* Cereal Chem. *25.* 231 (1948).
[17] *Abbot, D. C.:* Cereal Sci. Today *4.* 264 (1959).
[18] *Coates, J. H.—Simmonds, D. H.:* Cereal. Chem. *38.* 256 (1961).
[19] *Taylor, N. W.—Cluskey, J. E.:* Arch. Biochem. Biophys. *97.* 399 (1962).
[19/a] *Nielson, C. H.—Babcock, G. E.—Senti, F. R.:* Arch. Biochem. Biophys. *96.* 252 (1962).

[20] *Elson, G. A. H.—Ewart, J. A. D.:* J. Sci. Food Agric. *13.* 62 (1962).
[21] *Pence, J. W.—Elder, A. H.:* Cereal Chem. *30.* 275 (1953).
[22] *Edman, P.:* Acta Chem. Scand. *4.* 284. (1950).
[23] *Sanger, F.:* Biochem. J. *39.* 507 (1945).
[24] *Schramm, G.—Schneider, J. W.:* Z. Naturforsch. *96.* 209 (1954).
[25] *Fraenkel-Conrat, H.:* Acta Chem. Scand. *5.* 1409. (1951).
[26] *Harris, J. I.:* „Symposium on Peptide Chemistry" The Chem. Soc. London (1955).
[27] *Fraenkel-Conrat, H.—Harris, J. I.—Levy, A. L.:* „Methods of Biochemical Analysis" II. 359. New York (1955).
[28] *Swan, J. M.:* Austr. J. Sci. Research. *A5.* 711 (1952).
[29] *Akabori, S.—Ohno, K.—Narita, K.:* Bull. Chem. Soc. Japan. *25.* 214 (1952).
[30] *Anfinsen, B. C.—Redfield, R. R.:* Advances in Protein Chemistry Vol. XI. 1. New York (1956).
[31] *Kőrös Z.:* Magyar Kém. Folyóirat *56.* 131 (1950).
[32] *Dévényi, T.—Szörényi, E.:* Acta Physiol. Ac. Sci. Hung. *9.* 301 (1956).
[33] *Deutsch, T.:* Acta Physiol. Ac. Sci. Hung. *6.* 209 (1954).
[34] *Ramachandrean, L. K.—Mc Connel, W. B.:* Canadian Journ. Chem. *33.* 1463 (1955).
[35] *Mills, Y.:* Biochem. Biophys. Acta. *18.* 593 (1955).
[36] *Reznyicsenko, M.—Polotnova, L.:* Trudü Leningradszkogo Insztituta Szovjetszkoj Torgovlji. *11.* 100 (1957).
[37] *Reznyicsenko, M.—Meljteva, N.—Polotnova, L.:* Biochimija zerna (Trudü naucsnoj konferenciji VNIIZ) 85. Moszkva (1957).
[38] *Reznyicsenko, M.—Polotnova, L.—Cvetkova, V.:* Biochimija *23.* 649 (1958).
[39] *Fox, S. W.—De Fontaine, D.:* Proc. Soc. Exp. Biol. Med. *92.* 503 (1956).
[40] *Rohrlich, M.—Schlüssler, H. J.:* ZLUF. *108* 405 (1958).
[41] *Rohrlich, M.—Schlüssler, H. J.:* Naturwiss. *44.* 37 (1957).
[42] *Winzor, D. J.—Zentner, H.:* J. Sci. Food. Agric. *13.* 428 (1962).
[43] *Melteva, N.—Polotnova, L.:* Szbornik Naucsn. Rabot. Leningradszkogo Inszt. Szovjet. Torg. *12.* 124 (1957).
[44] *Dévényi, , T.:* Biochimija Zerna. Szbornyik. 40. Moszkva (1958).

Acetilén előállítása plazma-sugárban

Amerikai kutatók új eljárást dolgoztak ki acetilén előállítására ívfény plazmasugárban. Az új eljárással az acetilén önköltsége 10 cent/kg körül van.

Az eljárásban használt ívfényes plazmasugár reaktorban 50 000 F° hőmérséklet érhető el (kb. 28 000 C°). A reaktor kis költséggel elkészíthető, nem igényel oxigént és nem okoz szénveszteséget. Az atmoszferikushoz közelálló nyomáson dolgozik. Mindez nagyon gazdaságos üzemvitelt tesz lehetővé. További előny, hogy a véggáz nem tartalmaz vizet és szénoxidokat, szenet pedig csak nyomokban, így az acetilén nem igényel költséges tisztítást.

Kiindulóanyagként bármely szénhidrogén, sőt még szénpor is használható. A hatásfok a betáplált szénhidrogén molekulasúlyának emelkedésével növekszik. A véggáz etilén és acetilén tartalmának aránya 0,1 és 1 közötti, sőt 1 fölé is beállítható.

Az eljárást jelenleg évi 1000 tonna kapacitású kísérleti üzemben próbálják ki.

Az előbbihez hasonló eljárást a közelmúltban a nyugatnémet Knapsack—Griesheim cégnél dolgoztak ki.

[Chemical and Engineering News *42* No 3, 42 (1964)]. *H. Gy.*

Fehérje szénhidrogénekből

Az angol British Petroleum cég Nigériában kiterjedt takarmányozási kísérleteket szervez meg a szénhidrogénekből fermentációval nyert fehérjeeleggyel. Tervbe vették ilyen üzem létesítését az egyik nigériai kőolajfinomító mellett.

A cégnek jelenleg a franciaországi Laveraban működik kísérleti üzeme, amely napi 500 tonna nehézgázolajat dolgoz fel s ebből fermentációs paraffinmentesítés után 450 tonna finomított gázolajat és 50 tonna szárazanyagot tartalmazó fehérjeelegyet nyer. További kísérleti üzem működik Nagybritanniában.

Az amerikai Esso cég ugyancsak behatóan kutatásokat folytat a fermentációs paraffinmentesítés terén. Itt is kísérleti üzemi méretben dolgoznak. Táptalajként folyékony szénhidrogén-elegyet alkalmaznak. A nyert fehérjekoncentrátum 10 eszszenciális aminosav mellett több vitamint, főleg B-vitaminokat tartalmazó fehér színű, szagtalan, kellemes ízű por.

A British Petroleum cég eljárásáról az 1963. évi frankfurti Kőolaj Világkongresszuson közöltek néhány részletet. Az eljárás folyamatos. A gázolajat és egyéb táptalajalkotórészeket a levegőztetett fermentorba táplálják, a fermentációs folyadékból a szilárd részeket centrifugán különítik el és a visszamaradt táptalajt ismét a fermentorba vezetik. A kinyert szilárd anyagból a szénhidrogén-nyomokat mosással távolítják el. A fermentlé szárazanyagtartalma 10—15 g/l.

A táptalaj a gázolajon kívül nitrogén-, foszfor-, kálium- és magnéziumtartalmú vegyületekből áll. E célra, olcsóságuk folytán, főleg műtrágyákat használnak. A vas, cink, réz, mangán és hasonló nyomelemek szintén szükségesek, de ezekből elegendő annyi, amennyit a beadagolt víz tartalmaz.

[Chemical and Engineering News *42* No 3, 41 (1964)]. *H. Gy.*

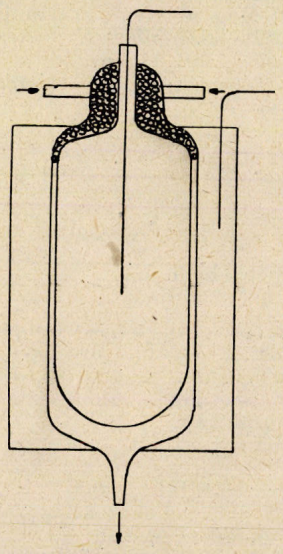
Néhány érdekes hazai petrolkémiai próbálkozás*

LOCZKA ALAJOS

A vegyipar távlati fejlesztésének egyik fő célkitűzése : a petrolkémiai ipar kiépítése. Ennek a célkitűzésnek a tükrében különösen érdekesek azok az adatok, amelyeket a legutóbbi időben végzett levéltári kutatások hoztak napvilágra a közel fél évszázaddal ezelőtt megindított hazai petrolkémiai kísérletekről.

A földgáznak vegyipari célokra való hasznosítása és ipari nyersanyagként való felhasználása tekintetében úttörő lépéseket tett *Szarvasy Imre* budapesti műegyetemi tanár. A földgáz vegyipari felhasználására irányuló kísérletei egybeesnek az erdélyi medencében a kissármási földgázmezők felfedezésével, és így nyilvánvalónak látszik, hogy az akkori Magyarország ölébe váratlanul hullott természeti kincs az akkor még eléggé kezdetleges magyar vegyipar fellendítésének gondolatát ébresztette fel termékeny gondolatvilágában. Nem akart belenyugodni abba, hogy a belátthatatlan értékű földgáztelep egyedül a környező városok, mint pl. Marosvásárhely fűtési gondjait csökkentse és téglaégetők felállításával helyi ipar kialakulására vezessen. Az akkori lapokban széles körben hangoztatott terv Budapestnek csővezetéken át olcsó fűtő és világító gázzal való ellátása sem lebeghetett előtte kielégítő végső célként. A vegyész előretekintő szemével új nyersanyagforrást látott a földgázban, és azonnal hozzálátott a földgáz nemesebb célokra való felhasználására irányuló kísérleteihez.

A földgáz vegyipari hasznosítását célzó első szabadalmát még az első világháború megindulása előtt nyújtja be *Pfeifer Ignáccal* együtt a német szabadalmi hivatalnak. A szabadalom metán klórozására vonatkozik. A kérdéssel ugyanebben az időben külföldön is foglalkoztak, de nem sikerült műszaki kivitelre alkalmas eljárást találni. *Johan Walter* genfi lakos 1909. november 5-én kapott német szabadalmat a metán klórozására (DRP 222 919 sz. 12 0 oszt. 2/ol csop.). Eljárásában a napfény energiáját hasznosítja. A metánt oxigén nyomaitól megtisztítva és folyósítás útján a hidrogén nagy részétől is mentesítve klórral keveri és egyre fokozódó erősségű fény hatásának teszi ki, miközben a reakció sebességét állandó hűtéssel szabályozza. *Szarvasy* eljárása lényegesen eltér az előbbitől, mert a reakció megindítására és fenntartására nem fényenergiát, hanem csendes elektromos kisülést alkalmaz. *Pfeiferrel* együtt végzett kísérletei során kimutatta, hogy a metán és klór reakcióját „sötét" elektromos kisüléssel gyorsítani lehet, és 1—2 térf.% víz jelenléte a reakcióelegyben nagy mértékben elősegíti a reakció sima lezajlását. Megállapítja, hogy az „elektrizátorok" teljesítőképessége fokozható, ha a metánt és a klórt előzetesen jól összekeveri. E célból két csőből álló készüléket szerkesztett (1. ábra). Az egyik cső a másikon belül helyezkedik el oly módon, hogy a kettő között szűk tér maradjon. Ez a tér a belső cső felső szűkületénél kitágul, mert a külső cső e helyen nem követi a belső cső szűkületét. Az így keletkező tágabb teret üveggyönggyel töltötte ki és a külső cső két oldalnyílásán át vezette be egyfelől a metánt, másfelől



1. ábra. Készülék metán klórozására (Szarvasy Imre szabadalmi bejelentéséből)

a klórt. A két gáz az üveggyönggyel töltött tágabb térben elegyedik és innen halad tovább a két cső között levő szűkebb térbe. A belső cső üregét valamely elektrolit oldatával tölti meg és az egész készüléket szintén elektrolitoldatba mártja. A két oldatba merülnek az elektródok, úgyhogy a csendes kisülés a két cső között levő szűk téren át történik. *Szarvasy és Pfeifer* szabadalma kb. félévvel később (1910. április 21) jelent meg (DRP 242 570 s.z 12 0 oszt. 2/01 csop.), mint Walteré. Szarvasy eljárását hazánkban is szabadalmaztatta, de csak 1918. február 15-én nyújtotta be a szabadalmi hivatalhoz, úgyhogy már csak a háború befejezése után jelent meg (1921. április 8. 77 794 sz. 7i oszt.).

A metán klórozására vonatkozó kísérleteket *Pfeifer Mauthner Nándorral* együtt a háború alatt tovább folytatta, de energiaforrásul nem Szarvasy útmutatása nyomán csendes elektromos kisülést használt, hanem a reakciót közömbös gáz (argon) jelenlétében 150—500°-on katalizátorral segítette elő. Katalizátorként fémet vagy valamely fémsót (vasat, rezet vagy antimont) használtak. A kísérletek eredményei szerint különösen bevált a vas(III)-klorid. A szabadalmazott eljárás szerint a kísérleti körülmények megfelelő változtatá-

* Az Országos Műszaki Könyvtár és Dokumentációs Központ kiadásában „A földgáz feldolgozása" címmel megjelent kiadvány előszavából.

2. ábra. *Részlet Szarvasy szabadalmi bejelentésének leírásából (Megjelentette a Magyar Királyi Szabadalmi Hivatal 1915. év július 31-én)*

SZABADALMI LEIRÁS

67663. szám.

IV/h/1. OSZTÁLY.

Eljárás hidrogén- és nitrogénelegyek gyártására.

DR SZARVASY IMRE MŰEGYETEMI TANÁR BUDAPESTEN.

A bejelentés napja 1914 február hó 28-ika.

Ismeretes, hogy bizonyos reakciókhoz, így pl. az ammoniáksynthesishez tiszta hydrogén és nitrogén elegyére van szükség. E gázelegyet eddig rendszerint úgy állították elő, hogy külön, pl. vízgázból stb. állították elő a hydrogént és külön — pl. füstgázokból vagy levegő frakcionálása révén — a nitrogént s a két gázt elegyítették. Ismeretes továbbá, miszerint a methán izzó csőben szénné, hydrogénné és kis mennyiségű szilárd szénhydrogénné alakul át.

A jelen találmány tárgya abban áll, hogy ha a nitrogén-hydrogén-elegy hydrogénje methánból bontás révén állítandó elő, akkor a nitrogént nem a már kész hydrogénhez, hanem az elbontandó methánhoz elegyítjük s a methánnal együtt vezetjük át a bontási téren, mely egy korábbi bontásból származó izzó széndarabkákkal van töltve.

A kisérletek ugyanis azt igazolták, hogy a methán bontása könnyebben és tökéletesebben megy végbe, ha egyrészt a methán partiális nyomását csökkentő nitrogén van jelen a bontási térben, és másrészt a gáz nagy fölületen érintkezik a bontási teret többé-kevésbbé megtöltő széndarabkákkal, melyek egy korábbi bontásból levált szén törmelékéből állnak.

A reakció közben kisebb-nagyobb mennyiségű cyan ill. cyanvegyület is keletkezik, mely azonban a gáztermékből könnyen eltávolítható s értékes melléktermék lévén, az eljárás gazdaságosságát kedvezően befolyásolja.

A széntöltésnek a bontási hőfokon való tartására tetszés szerinti hőforrást használhatunk; ajánlatos e célra elektromos áramot használni, melyet a széntöltésen mint fűtőellenálláson vezetünk át.

A bontás tökéletesítésére s a széndarabok összehegedésének meggátolására ajánlatos a széntöltést folytonos vagy időszakos mozgásban tartani.

Szabadalmi igények.

1. Eljárás hydrogén és nitrogén elegyének előállítására, jellemezve azáltal, hogy methán és nitrogén elegyét oly bontási téren vezetjük át, mely korábbi methánbontásból származó izzó széndarabkákkal van töltve és a kilépő gázelegyet a melléktermékektől ismert módokon megtisztítjuk.

sával és szabályozásával többféle klórozott termék állítható elő. A klórozás foka szerint metilklorid és diklór-metán, vagy diklór-metán és kloroform, vagy pedig kloroform és széntetraklorid keletkezik. Az így kapott végtermékekből az egyes halogénszármazékok a szokásos eljárásokkal különíthetők el. *Pfeifer* és *Mauthner* erre az eljárásra közvetlenül a háború befejezése után angol szabadalmat nyert (B. P. 157 253 sz. 1918. nov. 20.). Noha mind *Szarvasy* és *Pfeifer*, mind *Pfeifer* és *Mauthner* eljárása gyakorlati kivitel szempontjából sokkal igéretesebbnek látszott *Walter* módszerénél, a földgázforrások elvesztése után nem kerültek hazánkban alkalmazásra és a jelek szerint külföldön sem jutottak gyakorlati kivitelre.

A földgáz vegyipari hasznosítását célzó első magyar szabadalmát *Szarvasy* még az első világháború megindulása előtt (1914. febr. 28) nyújtotta be a Szabadalmi Hivatalhoz: „Eljárás hidrogén- és nitrogén-elegyek gyártására" címmel (2. ábra). Az eljárással az alig néhány évvel azelőtt (1909—1910) szabadalmazott Haber-féle ammóniaszintézisbe kapcsolódik be azzal, hogy a szintézishez szükséges hidrogént nem vízgázból és a nitrogént nem füstgázból vagy a levegő frakcionálásával állítja elő, ahogyan ezt akkoriban tették, hanem a szintézisgázt levegővel kevert metán bontásával nyeri. Megállapítja, hogy a nitrogén jelenléte nem befolyásolja a metán bontását, mert „a bontás könnyebben és tökéletesebben megy végbe, ha egyrészt a metán parciális nyomását csökkentő nitrogén van jelen a bontási térben és másrészt a gáz nagy felületen érintkezik a bontási teret többé-kevésbé megtöltő széndarabokkal, amelyek egy korábbi bontásból levált szén törmelékéből állnak." Eljárása ugyanaz, amit ma krakkolásnak neveznek, mert a metán bontásához szükséges hőt kívülről juttatja a rendszerbe, és erre tetszés szerinti hőforrást tart alkalmasnak. Eljárását egészen korszerűvé tette azzal, hogy hőforrásul villamos áram alkalmazását javasolja, amelyet „széntöltésen, mint fűtőellenálláson keresztül" vezet be. A bontás tökéletesebbé tételére és a széndarabok összetapadásának

megakadályozására ajánlatosnak tartja a széntöltés folytonos vagy időszakos mozgásban tartását, és erre a célra megfelelő keverő berendezést is szerkesztett. Eljárását tehát méltán lehet a mai elektrokrakkolás elődjének tekinteni azzal az eltéréssel, hogy amíg Szarvasy a széntöltet ohmos ellenállásából nyeri, addig a mai eljárások ívfényből merítik a szükséges hőenergiát.

Szarvasy figyelmét nem kerülték el a bontás közben lejátszódó mellékreakciók sem, mert szabadalmi leírásában (67 663. sz. 4 h. l. oszt. megjelent: 1915, július 31.) megemlíti, hogy a reakció közben kisebb-nagyobb mennyiségben cián-hidrogén, illetőleg cianvegyület is keletkezik, amely azonban a gáztermékből könnyen eltávolítható melléktermékként az eljárás gazdaságosságát kedvezően befolyásolja. Ezzel a megfigyeléssel a cián-hidrogén mai előállítási módjának egyik útját mutatta meg, és nagy kár, hogy ezen az úton nem folytatta tovább kísérleteit a cián-hidrogén nagybani előállítása irányában. Igaz viszont, hogy akkor ennek nem is lett volna olyan nagy gyakorlati jelentősége, mint napjainkban.

Szarvasy a földgáz parciális oxidációját is megvalósította, de a földgáz részletes elégetésével nyert hőt nem szintézisgáz, hanem retortaszén előállítására fordította. Erre a célra csőreaktort használ, amelyet a metán bontásából nyert szénnel tölt meg. Ez katalizálja a metán bomlását és ennek során felületén tiszta szén rakódik le. A töltet összetapadását folytonos mozgatással akadályozza meg, e célból a csőreaktort lassan forgatja és ezzel egyben előre is továbbítja az egyre duzzadó szénszemeket, amelyeket időnként eltávolít a reaktorból és kisebb szeműekkel pótol. A fűtési és bontási szakasz időbelileg el is választható egymástól, úgyhogy felváltva levegővel kevert földgázt vezet a reaktorba a töltet felhevítésére, azután tiszta metánt juttat a reaktorba, amely a felhevített széntölteten bomlást szenved. A reakcióhoz felhasznált hő pótlására a következő szakaszban ismét metán és levegő elegyét vezeti a reaktorba. A bontáskor keletkező forró hidrogénnel előmelegíti a bevezetett földgázt. *Szarvasy* megállapítja, hogy az elégetés következtében a metán egy részének széntartalma szén-monoxid vagy szén-dioxid alakjában eltávozik, és így a szén kinyerése szempontjából kárba vész, a fűtés ennek elkerülése végett elektromos árammal is végezhető. E célból a széntöltetbe benyúló elektródokat az áramforrás két sarkával köti össze és magának a töltetnek ohmos ellenállása szolgáltatja a hőt. Mivel a fűtés ebben az eljárásban nem kívülről történik, a bevezetett metán bomlása nem a reaktorcső falán, hanem a töltet széndarabjainak felületén megy végbe, és ezért a cső keresztmetszete a szénkiválás következtében nem szűkül meg, a bevezetett metán pedig teljes mértékben a szén előállítására szolgál (70 206 sz. szabadalom, 4hl. oszt., megjelent 1917. január 11.). *Szarvasy* az eljárást később tovább fejlesztette, és 1917. november 29-én benyújtott szabadalmi leírásában közvetlenül szénelektródok előállítására alkalmas termék kinyerésére teszi lehetővé. A csőreaktort e célból kívülről hevíti, a hőbontást pedig a bontótér hőmérsékletének, a hevített rész hosszának és a földgáz áramlási sebességének kellő megválasztásával, esetleg a földgáz parciális nyomásának csökkentésével úgy szabályozza, hogy a korom mellett kátrányszerű termékek is keletkezzenek. Az így kapott szén gyakorlatilag teljesen mentes minden idegen alkatrésztől, főleg hamutól.

Az eljárást Szarvasy még a háború folyamán tovább fejlesztette. Kísérletei során ugyanis kiderült, hogy a külső hevítés következtében a reaktor falára is szén rakódik le, amely ott kemény kérget alkot, és nehezen távolítható el. Ezért magát a reaktorcsövet is retortaszénből készítette, majd retortaszén törmelékével töltötte meg, vagy esetleg egészen mellőzte a töltetet, és a cső keresztmetszetének bizonyos mértékű szűkülése után magát a csövet is összezúzta és a levált szénnel együtt dolgozta fel elektródokká (73 047 sz. pót szabadalom 4hl oszt. megjelent: 1918. december 12.)

A kérdést azonban még mindig nem tekintette véglegesen befejezettnek, mert 1926-ban újabb szabadalmat jelentett be. Ebben úgy irányítja a földgáz hőbontását, hogy szilárd összefüggő „retortagrafitszerű szén" mellett finoman eloszlott szénből és kátrányból álló keverék is keletkezik. Az utóbbit felhevítéssel kokszosítja, és azután vagy magában, vagy pedig a retortagrafitszerű szénnel együtt megőrli. A kapott termék abszolút fajsúlya 1,5—2,1 között van, tűzállósága, tartóssága, vegyi ellenállóképessége és porozitása felülmúlja az egyéb eljárásokkal nyert szénelektródokét. Molekuláris szerkezete miatt nagyon alkalmas elektródgyártásra. E célból kötőanyaggal keveri, formálja és kiégeti. A szabadalom (95972. sz. 2/b 6—14 oszt.) 1929. nov. 15-én jelent meg.

Kísérleteit tovább folytatva megállapította, hogy a metán hőbontásakor kétféle szén keletkezik. Az egyik „csengő szilárd retortagrafitszerű karbonná agglomerálódik", és a retorta falára, töltetére rakódik le. A másik laza, finom eloszlású korom alakjában a bontási gázokkal együtt távozik és ezekből kell leválasztani. Az utóbbi előnye, hogy nagyobb felületű, és ezért alkalmasabb a metánbontásra, valamint a szilárd szén lerakódásának elősegítésére. Ezt a finom eloszlású kormot kötőanyaggal vagy enélkül alakdarabokká sajtolja és a retorta bontási terében töltetként alkalmazza. Kísérletei szerint 1400°-on végzett bontáskor 2000 m^3 metánból 480 kg szilárd retortaszén és kb. 360 kg korom keletkezik. Az eljárásnak erre a változatára is szabadalmat nyert (97 522 sz. 12 i 33—40 oszt. megjelent: 1929. augusztus 15.)

Szarvasy eljárását az ammónia szintéziséhez használt hidrogénnek a szénhidrogénektől való megtisztítására is alkalmassá tette. A szénhidrogéneket tartalmazó hidrogént lyukacsos testen vezeti át és ennek hőmérsékletét úgy szabályozza, hogy a szén szénhidrogén-rendszer egyensúlya a szénkiválás irányában tolódjék el. A reakcióhoz használt lyukacsos test alkáli földfémek oxidja, elsősorban égetett mész. Ezt retorában mészkő kiégetésével állítja elő, majd átvezeti rajta a

szénhidrogéntartalmú hidrogént. A hőbomlás következtében keletkező szén az égetett mész pórusaiban rakódik le, és éppen ezért a mész elég hosszú ideig üzemképes. Kimerülését az jelzi, hogy a távozó hidrogénben emelkedik a szénhidrogéntartalom. Ilyenkor az égetett meszet levegő átvezetése közben kiégeti, vagy egyszerűen újjal cseréli ki. Ez a szabadalma (96.238 sz. 2 e oszt.) 1929. november 2-án jelent meg.

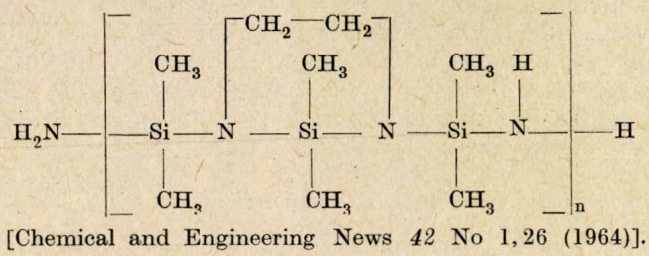
Az olcsó nyersanyagforrás Szarvasyn kívül más magyar szakembert is csábított. *Herman* Ödön budapesti mérnök 1914. október 21-én nyújtott be szabadalmi leírást korom előállítására földgáz légelzárás mellett végzett hőbontásával. A bontást forgó kemencében végzi, amelybe a gázt nagyobb nyomáson, forgó üreges test köpenyfelületén alkalmazott fúvókákból vezeti számos finomra elosztott áramban, magas hőmérsékletre hevített központos hengerfelületre, és a bontófelületen leváló szénrészecskéket közvetlenül keletkezésük után eltávolítja. A forgó gázelosztó dob külső felülete és az álló bontóhenger belső felülete között, amelyet felületi égés hevít, csak keskeny tér van, ez a bontó tér. A földgázt és a részleges elégetésére szolgáló levegőt előzetesen felmelegíti. Az erre szolgáló kamrán a földgáz és a levegő váltakozva halad keresztül, mielőtt a bontótérbe kerülne. A forgó dobon a fúvókák között azbesztkefék vannak, amelyek a bontó felületen keletkező kormot azonnal lesöprik a hengerfelületről, ahonnan a reaktor alján levő kúpalakú gyűjtőtérbe hull és innen eltávolítható. A korom mellett keletkező hidrogén külön csövön távozik és a magával ragadott koromrészecskéktől elválasztás után felhasználható. *Herman* szabadalma (74 527 sz. 22 f. oszt.) 1919. július 12-én jelent meg. Sem az ő, sem Szarvasy szabadalmainak felhasználásáról nincs tudomásunk.

Az acetilénnek acetaldehid előállítására való felhasználásával még jóval a második világháború előtt magyar vegyész is foglalkozott. *Kárpáti Jenő* 1927 közepén adta be szabadalmi leírását, amely közel 100%-os hozamot biztosított azzal, hogy a katalizátorként higanysót tartalmazó 45%-os kénsavba vagy tömény ecetsavba vezetett acetilén és az „elnyelő folyadék" között nagy mértékben megnövelte a reakciófelületet és meggyorsította a reakciót. E célból az acetilént alulról felfelé, az elnyelő folyadékot pedig fölülről lefelé ellenáramlásban vezeti be a reakciótérbe. Az elnyelő folyadék nem permetszerűen csurog lefelé, hanem összefüggő vékony sugarakból álló függönyt alkot. A retortából távozó gázelegyből, amely a fel nem használt acetilént és a keletkezett acetaldehid gőzeit tartalmazza, kimossa az acetaldehidet, az acetilént pedig, valamint az elnyelő folyadékot körforgásban ismét visszavezeti a reakciótérbe. Az eljárására kapott szabadalom (99 072 sz. 12 o 5—10 oszt.) 1930. február 1-én jelent meg.

Lineáris szilícium-nitrogén polimérek

Amerikai kutatók hosszú láncú szilícium-nitrogén polimereket állítottak elő. Az új szilazánok a sziloxánok nitrogén analógjai, a láncban szilícium és nitrogén atomok váltakoznak. A lineáris polimérek előállítása nem könnyű, mivel a lánc hajlamos gyűrűzárással stabil ciklo-szilazánokká alakulni. Ennek megakadályozására etilén-híddal ellátott monomért használtak és így sikerült 8000-ig terjedő molekulasúlyú lineáris polimereket előállítani. Monomerként triszilazánokat használtak, melyeken a 2-es és 4-es nitrogén atomok között etilén vagy propilén híd helyezkedett el s az 1-es és 5-ös végcsoportok szabad- vagy helyettesített amino-csoportok voltak. A monomereket etiléndiaminból vagy 1,3-propiléndiaminból és diklór-dimetil-szilánból, diklór-metil-fenil-szilánból vagy diklór-metil-vinil-szilánból állították elő úgy, hogy a kapott közbenső terméket ammóniával vagy aminokkal reagáltatták. A kitermelés 50—75%.

A polimerizációt ammónium-szulfát katalizátor jelenlétében 140 C° körül végezték. A hőmérséklet jobb ellenőrizhetősége érdekében a polimerizációt xilolban vitelezték ki. A nyert polimérek általános képlete a következő :



[Chemical and Engineering News *42* No 1, 26 (1964)]. *H. Gy.*

MŰANYAGIPARI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MIKES JÁNOS

A műanyagok gépészeti alkalmazásának egyes kérdései

KERESZTES JÁNOS*

A műanyagok ipari — elsősorban gépipari — alkalmazása ma már nemcsak egyes alkatrészek tervezésére és gyártására, hanem önálló szerkezeti egységek, illetve önálló gépek és berendezések létrehozására is irányul. A műanyagból készült gépelemek kiválasztása nagy körültekintést kíván ; önálló műanyag-gépek konstruálása ezt az igényt fokozza.

Előljáróban és általánosságban nyomatékosan hangsúlyoznunk kell, hogy a klasszikus gépipari anyagokból (öntöttvas, acél stb.) készült gépeket minden további nélkül nem lehet műanyagból elkészíteni. Az ilyen téves szemlélet nem egy biztató igéretekkel induló műanyag-alkalmazást vetett vissza hosszú időre, és utalta a műanyagok felhasználását bizonyos esetekben — helytelenül — a műszaki abszurdumok körébe.

A felvetett kérdés helyes megítélése céljából röviden összefoglaljuk azokat a legjellemzőbb tulajdonságokat és kritériumokat, amelyek ismeretében valamely gyártmány műanyagból való elkészíthetőségét mérlegelhetjük és eldönthetjük.

Szilárdsági tulajdonságok

Ismeretes, hogy a műanyagok szilárdsági jellemzői (szakítószilárdság, hajlító-szilárdság, rugalmassági modulus, ütő-hajlító szilárdság) kedvezőtlenebbek az acélénál, sőt legtöbb más fémnél és ötvözetekénél is. A szakító és hajlító szilárdságot tekintve a műanyagok szilárdsági értékei általában egy nagyságrenddel kisebbek a jobb minőségű acélokénál. (Természetesen kivételek vannak, így pl. az üvegszálakkal erősített poliészter kontaktgyanták szakító és hajlító szilárdsága az acélokét sok esetben megközelíti.) (1. táblázat.)

* Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika

A táblázat adatainak felületes értékelése arra a következtetésre vezet, hogy azonos igénybevételek esetén nagyjából 6—10-szeres térfogatokat kell beépíteni a klasszikus anyagokkal (acél) szemben.

A terhelést viselő anyag helyes és célszerű — sok esetben újszerű — elosztása a felhasználandó műanyag mennyiségét csökkenti. Ez egyébként a fémszerkezeteknél is elsőrendű tervezési szempont.

A szilárdsági méretezés menete egyébként elvben megegyezik a fémszerkezetek méretezésével, az alábbi megszorításokkal.

A tartósfolyás határa nem rögzített érték. Egyes műanyagok hidegfolyásra hajlamosak, vagyis kismértékű, de hosszú ideig tartó terhelés hatására alakjukat megváltoztatják. Megfelelő méretezési eljárás hiányában nagyobb biztonsági tényezőkkel kell dolgozni. A biztonsági tényező értéke 5-nél kisebb semmi esetre ne legyen, ajánlatos azonban 6—7-szeres biztonságra méretezni a szakító-, illetve hajlítószilárdsághoz viszonyítva. (Jó közelítéssel feltételezhető ugyanis, hogy ebben a tartományban a Hooke-törvény a műanyagokra is érvényes.)

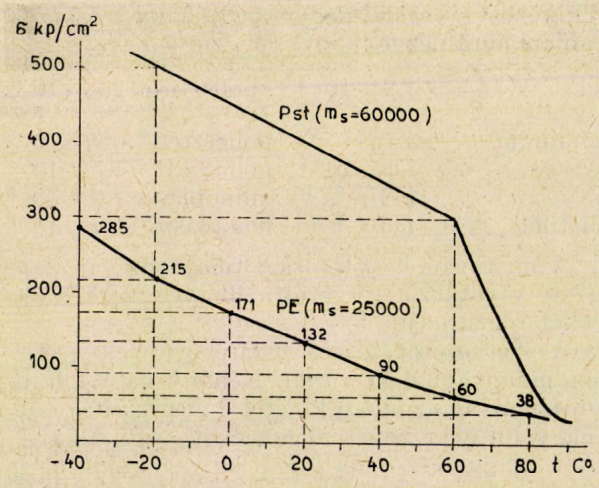
A hőmérséklet növekedésével a műanyagok szilárdsági tulajdonságai rohamosan csökkennek (1. ábra). A hőigénybevétel és terhelés hatását együttesen figyelembe véve, a tervezésnél az alábbi hőmérsékleti határok megtartása szükséges (tájékoztató adatok) :

poli-(vinilklorid)	+10—+ 40 C°
polietilén (lágy)	—60—+ 45 C°
polietilén (kemény)	—60—+ 50 C°
poliamid (Danamid)	—20—+ 75 C°
poliészter-gyanták	+ 80 C°
hőre keményedő műanyagok	+100 C°

1. táblázat

Műanyagok szilárdsági adatai (tájékoztató, kivonatos adatok)

A műanyag megnevezése	Szakító-szilárdság kp/cm²	Hajlító-szilárdság kp/cm²	Ütő-hajlító szilárdság, cmkp/cm²	Rugalmassági modulus, kp/cm²
Fenoplaszt-gyanta cellulóz vázanyaggal	300—600	600—840	5—9	60—120 · 10³
Aminoplaszt-gyanta cellulóz vázanyaggal	250—900	600—1200	5—6	75—100 · 10³
Poliamid (Danamid)	500—1100	550—1000	140	13—50 · 10³
Poliészter-gyanta üveg vázanyaggal	2100—3200	2500—4900	—	120—210 · 10³
Polietilén (kisnyomású)	230—350	100—300	—	4,5 · 10³
Polisztirol	350—630	560—1300	10—30	30—40 · 10³
Poli-(metilmetakrilát) (fröccsöntött)	500—700	850—1200	15—35	26—28 · 10³
PVC (kemény)	500—630	700—1100	100—150	30—39 · 10³



1. ábra. Polietilén (PE) és polisztirol (Pst) szakítószilárdságának változása a hőmérséklet függvényében

A tervezés során — természetesen — a méretezés hőmérsékletéhez tartozó szilárdsági értékekkel számolunk, a szükséges biztonsági tényezővel.

A feszültséggyűjtő helyek (éles sarkok, hirtelen átmenetek) nagyon gondosan kerülendők. Ezeken a helyeken a repedés veszélyén túlmenően a hidegfolyásra is fokozottabban kell ügyelni.

A műanyagok nyúlása általában többszöröse a fémekének, ezért a műanyag-szerkezetek alakváltozásra fokozottabban hajlamosak. A nagy nyúlási étékekkel szemben a műanyagok rugalmassági modulusa nagyságrendekkel kisebb mint a fémeké.

A hajlításra és kihajlásra igénybevett szerkezetek méretezésekor a teherhordó keresztmetszet I cm⁴ másodrendű nyomatéka és az anyag E kp/cm² rugalmassági modulusa, illetve ezek szorzata ad felvilágosítást a szerkezet stabilitásáról. Minél nagyobb ez a szorzat, annál kisebb az adott méretű és terhelésű szerkezet alakváltozása. Valamely l cm hosszúságú és P kp erővel középen terhelt, két végén támasztott rúd lehajlása :

$$f = \frac{Pl^3}{48\ IE} \text{ [cm]}$$

A képlet nevezőjében szereplő IE szorzat növekedésével a lehajlás csökken. Hasonló a helyzet a két végén hossztengelye irányában nyomott karcsú rudak esetében is.

Két, különböző anyagból készült azonos terhelésű és hosszú rúd lehajlás szempontjából akkor egyenértékű, ha

$$I_1E_1 = I_2E_2 \cdot$$

Ebből

$$I_2 = I_1 \frac{E_1}{E_2},$$

másszóval : egy műanyagból készült szerkezet alakváltozás szempontjából közelítőleg akkor egyenértékű valamely más anyagból készült szerkezettel, ha a teher hordására jellemző másodrendű nyomatéka rugalmassági modulusuk arányában nagyobb.

Pontosabb összefüggéshez a következő meggondolással jutunk. Vezessük be a

$$\varkappa = \frac{\sigma_{mh}}{E}$$

dimenzió nélküli anyagjellemzőt (a megengedett hajlítószilárdság és a rugalmassági modulus hányadosa). Tekintsünk ismét egy l hosszúságú, közepén koncentrált P erővel terhelt rudat. Egy bizonyos szerkezeti anyag esetében a lehajlás :

$$f = \frac{Pl^3}{48\ I_1E_1} \text{ [cm]}$$

Ugyanezen a rúdon a legnagyobb halítónyomaték :

$$\frac{Pl}{4} = M_{h1\max} = \sigma_{mh1} \cdot K_1 \text{ [cmkp]}$$

Ezzel a rúd legnagyobb (szilárdságilag teljesen kihasznált) lehajlása :

$$f_{1\max} = \frac{4\ M_{1\max}l^2}{48\ I_1E_1} = \frac{4\ \sigma_{mh1}K_1l^2}{48\ I_1E_1} = \frac{4}{48}\varkappa_1\frac{K_1}{I_1}l^2 \text{ [cm]}$$

Egy más anyagból készült rúdra ugyanezzel a meggondolással :

$$f_{2\max} = \frac{4}{48}\varkappa_2\frac{K_2}{I_2}l^2 \text{ [cm]}$$

A két utóbbi egyenlőséget egymással összehasonlítva

$$\varphi = \frac{f_{1\max}}{f_{2\max}} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{I_2}{I_1}$$

A $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ az anyagokra, a $\frac{K_1}{K_2}$ és az $\frac{I_2}{I_1}$ a szerkezetre jellemző tényezők.

Vegyük figyelembe, hogy mindkét rúd egyforma hosszú és azonosan terhelt. Tegyük fel egyelőre, hogy mindkét rúd azonos keresztmetszetű ($K_1 = K_2$ és $I_1 = I_2$). Így nyilvánvalóan $\varphi = 1$ akkor, ha $\varkappa_1 = \varkappa_2$.

Ebben az esetben a műanyag szerkezet a fémszerkezethez viszonyítva fajsúlyaik arányában könnyebb. Ez a legkedvezőbb eset arra a triviális körülményre utal, hogy az alkalmazott fém szilárdsági tulajdonságaival megegyező tulajdonságú műanyag, a fémet szilárdságilag teljesen helyettesíti. Az esetek túlnyomó többségében azonban $\varkappa_1 \neq \varkappa_2$. Azonban teherbírású helyettesítő szerkezet műanyagból csak az eredetitől eltérő keresztmetszet esetén valósítható meg. A legutolsó képletből :

$$\frac{I_2}{K_2} = \frac{I_1}{K_1} \cdot \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \beta\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$$

Adott β_1 $\varkappa_1$ és $\varkappa_2$ ismeretében az I_2 és K_2 értékekkel jellemzett szükséges keresztmetszet kiválasztható.

A $\varkappa$ értékei különféle anyagokra :

acél	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	polisztirol	$0{,}60 \cdot 10^{-2}$
alumínium	$0{,}4 \cdot 10^{-2}$	poliészter	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$
fa	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	poliamid	$0{,}50 \cdot 10^{-2}$
PVC	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	aminoplaszt	$0{,}25 \cdot 10^{-2}$
polietilén	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	fenoplaszt	$0{,}20 \cdot 10^{-2}$

Amint a fenti táblázatból látható, minél kisebb a $\varkappa$ értéke, annál jobb az anyag szilárdsági tulajdonsága a hajlítást illetően. (A táblázat adatai tájékoztató jellegűek.)

A fenti képletbena β, illetve $\frac{I_2}{K_2}$ a szóbanforgó profil szélső szálának távolsága a súlyponti száltól. A képlet előnye, hogy a terhelés számszerű ismerete nélkül is útmutatást ad a megfelelő anyag és keresztmetszet kiválasztására.

Az elmondottakat példával szemléltetjük. Egy U 50 acéltartónak megfelelő méretű alumínium tartót műanyaggal kívánunk helyettesíteni. A helyettesítő tartó legyen szabványos I keresztmetszetű, anyaga PVC. A megadott képlettel

$$\frac{I_2}{K_2} = 2{,}5\,\frac{0{,}8\cdot10^{-2}}{0{,}4\cdot10^{-2}} = 5 \text{ cm}$$

A megfelelő helyettesítő tartó tehát I 100.

A példán bemutatott és korábban levezetett képlet valamennyi terhelési esetre érvényes. Erről egyszerű helyettesítéssel meg lehet győződni.

Szilárdsági meggondolásainkat a gyorsan forgó gyűrűkben fellépő feszültség rövid elemzésével folytatjuk. Amint ismeretes

$$\sigma_{gy} = \frac{\gamma}{g}\cdot v^2 \text{ [kp/cm}^2\text{]}$$

Azonos kerületi sebességek mellett különböző anyagokban a gyűrűfeszültség fajsúlyaik arányában változik. Átlagosan 1,2 kp/dm³ műanyagfajsúllyal számolva, különböző kerületi sebességekhez tartozó gyűrűfeszültségek az alábbi táblázatban láthatók.

v m/mp :						
5	10	15	20	30	40	50
σ_{gy}, kp/cm² acél :						
0,2	8	18	32	72	128	200
σ_{gy} kp/cm² műanyag :						
0,06	1,22	2,75	4,9	11	19,5	30,5

Ha a műanyagokban megengedett húzófeszültség alsó határát $\sigma_m = 50$ kp/cm² értékűnek vesszük, megállapíthatjuk, hogy a gyakorlatban számításba vehető kerületi sebességeknél a műanyagok szilárdsági szempontból megfelelnek. Ezt az általános érvényű megállapítást adott esetekben (a felhasznált műanyagoktól és a kerületi sebességtől függően) számszerűen vizsgáljuk meg és döntünk az anyag használhatóságát illetően. A fenti táblázatból az is kitűnik, hogy a műanyagok gyűrűfeszültsége előbb éri el a megengedett értéket, mint az acéloké.

Szilárdsági megfontolásaink befejezéseként vizsgáljuk meg egy gyorsan forgó rúd megnyúlását. A megnyúlásra levezethető képlet :

$$\lambda = \frac{1}{3}\cdot\frac{\gamma}{E}\cdot\frac{v^2}{g}\cdot l \text{ cm.}$$

A rúd megnyúlására $\frac{\gamma}{E}$ jellemző, amely az anyagtól függő állandó. Minél nagyobb ez a szám, a megnyúlás — egyébként változatlan körülmények között — annál nagyobb. Néhány szerkezeti és műanyagra nézve :

acél	$\frac{\gamma}{E} = 4{,}21\cdot10^{-9}$	polisztirol	$2{,}85\cdot10^{-8}$
alumínium	$3{,}75\cdot10^{-9}$	poliészter	$0{,}90\cdot10^{-8}$
fa	$7{,}15\cdot10^{-9}$	poliamid	$5{,}50\cdot10^{-8}$
PVC	$4\cdot10^{-8}$	aminoplaszt	$1{,}9\cdot10^{-8}$
polietilén	$4\cdot10^{-7}$	fenoplaszt	$1{,}40\cdot10^{-8}$

A műanyagok szilárdsági tulajdonságai alapján a következő tervezési, illetve szerkesztési elveket rögzíthetjük :

A szerkezetet kisebb igénybevételek esetén lehet műanyagból készíteni. Néhány nagyszilárdságú műanyag azonban kivétel e megszorítás alól. A nagyobb igénybevételű helyeket, vagy alkatrészeket nagyobb szilárdságú anyagokkal megerősítjük (megtámasztjuk vagy betétet alkalmazunk).

Hőhatások

A műanyagok rossz hővezetők, fajhőjük a fémekéhez viszonyítva nagy. A szerkezet üzemszerű működése során fejlődött hőt lassan vezetik el, hőtároló képességük nagy. A vázolt okok miatt a műanyagszerkezeteket az 1. pontban megadott hőmérsékleti határokon túl tartósan igénybevenni nem lehet. Egymáson súrlódó alkatrészek csak kis fajlagos nyomás és jó kenés mellett készíthetők műanyagból. Nagyobb hőfejlődés esetén alkalmas hűtésről kell gondoskodnunk.

Vizsgáljuk meg a műanyagok melegedését abban az esetben, ha az anyag valamely részében állandóan dQ hőmennyiség keletkezik, az anyag fajsúlya γ, hővezetési tényezője λ, fajhője c. Hasítsunk ki az anyagból egységnyi élhosszúságú kockát, amelynek átlagos hőmérséklete τ C°. A vizsgált térrészbe érkező hőmennyiség egy részét az anyag elvezeti, más része az elemi kockában foglalt anyag melegítésére fordítódik. Az energiamérleget dt időre vonatkoztatva írjuk fel :

$$dQ\cdot dt = \gamma\cdot c\cdot d\tau + \lambda\cdot\tau\cdot dt$$

ebből

$$\mathrm{d}t = \frac{\gamma\cdot c\cdot d\tau}{dQ - \lambda\tau} = -\frac{\gamma\cdot c}{\lambda}\cdot\frac{\lambda\cdot d\tau}{dQ - \lambda\tau}$$

Integrálva

$$\int_{t_0}^{t_1} dt = t - t_0 = \int_{\tau_0}^{\tau_1} -\frac{\gamma\cdot c}{\lambda}\,\frac{\lambda\cdot dt}{\mathrm{d}Q - \lambda\tau} =$$

$$= -\frac{\gamma\cdot c}{\lambda}\,[ln(\mathrm{d}Q - \lambda\tau)]_{\tau_0}^{\tau_1},$$

$t_0 = 0$ és $\tau_0 = 0$ esetén

$$t = -\frac{\gamma\cdot c}{\lambda}\ln\frac{\mathrm{d}Q - \lambda\tau_1}{\mathrm{d}Q}$$

amiből

$$e^{-t\frac{\lambda}{\gamma c}} - 1 = -\frac{\lambda}{\mathrm{d}Q}\tau_1$$

és

$$\tau_1 = \frac{\mathrm{d}Q}{\lambda}\left(1 - e^{-t\frac{\lambda}{\gamma c}}\right)$$

vagyis az elemi kocka t idő alatt erre a τ_1 hőmérsékletre melegszik fel. Az egyenletből a következők tünnek ki. $t \to \infty$ esetén $\tau_1 = \tau_{max} = \frac{dQ}{\lambda}$ az a legnagyobb hőmérséklet, amelyre a kocka egyensúlyi állapotában felmelegszik. Ez annál nagyobb, minél kisebb a λ.

A

$$\frac{\lambda}{\gamma \cdot c} = \frac{1}{T},$$

illetve

$$T = \frac{\gamma \cdot c}{\lambda}$$

időállandó az az idő, amely alatt a vizsgált kocka τ_{max} hőmérsékletre emelkednék, ha nem vezetné el a környezet a hőt. Mivel a műanyagok fajhője viszonylag nagy, a hővezető-képesség viszont kicsiny, az időállandó jóval nagyobb a fémekénél. Acél esetében például a viszonyszám a műanyagok átlagos értékeihez viszonyítva

$$\frac{T_m}{T_a} = 30 \sim 40,$$

tehát a műanyagok az acélhoz képest 30—40-szer gyorsabban melegszenek fel a rosszabb hővezetés miatt.

A műanyagok e tulajdonságát tehát a tervezésnél figyelembe kell venni.

A korrózió hatása

A műanyagok — villamos szigetelők lévén — elektrokémiai hatásoktól nem szenvednek, így a fémekhez viszonyítva igen jó korrózióállók. Bizonyos oldószerek, elsősorban szénhidrogének, illetve klórozott szénhidrogének a műanyagokat oldják. Ez duzzadásban, majd a szilárdság csökkenésében mutatkozik meg.

Jó korrózióállóságuknak tulajdonítható, hogy bizonyos gépszerkesztési feladatok megoldása során a fémeket megelőzve számításba jönnek.

A szakirodalom a műanyagok korrózióállóságáról bő tájékoztatást nyújt.

Itt említjük meg, hogy rugalmasságuk folytán a kavitációnak igen jól ellenállnak. Nem utolsó sorban ezért alkalmasak egyes műanyagok hajócsavarok elkészítésére és különféle hidraulikus gépek szerkezeti anyagául.

A leírt szempontok és megfontolások hozzásegítenek bennünket annak a kérdésnek az eldöntéséhez, hogy adott esetben gépalkatrészeket vagy gépeket műanyagból készítsünk-e, továbbá a műanyag fajtájának kiválasztásához.

Összefoglalva : szerkezeti anyagként alkalmas műanyagot választhatunk viszonylag kisebb szilárdsági és hőigénybevétel esetén, korróziónak különösen kitett alkatrészeknél, drága fém helyettesítésére, megfelelő gazdasági és műszaki megfontolások alapján,

Általában a következő gépek jöhetnek számításba (teljesen műanyagból készítve) :

szivattyúk,
ventillátorok (szerelvényekkel és vezetékekkel),
egyes vegyipari gépek,
demonstrációs gépek,
kisminták.

AUTOMATIZÁLÁS A VEGYIPARBAN

Szerkeszti: NAGY IVÁN

Szakaszos folyamatok szabályozásának elemei

NAGY IVÁN*

Az eddigi közlemények során elsősorban a folytonos üzemű berendezések követelményeit tanulmányozhattuk. A vegyiparban ez idő szerint a technológiai eljárások folyamatosításának előrehaladása mellett még mindig nagy szerepet játszanak a szakaszos eljárások.

A szakaszos eljárások részint egyes készülékeknek szakaszos üzemeltetésére, részint egész üzemek szakaszos üzemvitelére vonatkoznak. A készülékek egy részét a gépgyárak részlegesen vagy teljesen automatizálva hozzák fogalomba, más részét a vegyi üzemek, technológiai folyamatok tervezőinek kell automatizálni. [1, 5.].

A vegyipari szakaszos üzemi eljárások egyik jelentős csoportjánál fűtőköpenyes készülékbe kell az anyagokat betáplálni és azután az előírt hőmérsékletre víve, ott tartani, majd leüríteni. A műveleteket négy csoportra oszthatjuk :

1. A kiindulási anyagok és a készülék előkészítése és betöltése,

2. Beindulási művelet (rendszerint a készülék felfűtése).

3. Reakció lefolytatása. Állandó vagy előírt menetrend szerinti hőmérséklet tartása mellett, esetleg adalék és segédanyagok hozzáadásával.

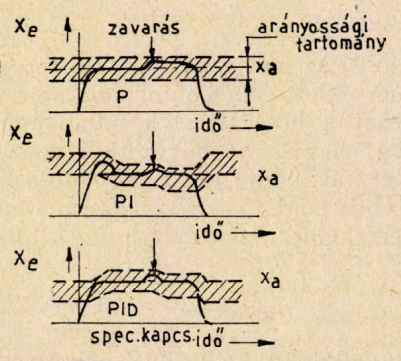
4. Leürítés, ehhez jöhet még a tisztítás és légtelenítés.

A *betöltés* folyadékok esetében az aránylag jól ismert adagolóműszerekkel történhet. Ezek rendszerint köbözö mennyiségmérők, melyeken az adag előre beállítható és mechanikus, hidraulikus, pneumatikus, vagy villamos úton zárják a beömlő vezetékbe épített elzáró szelepet.

Szilárd vagy sűrűnfolyós anyagok bemérése mérleggel történhet, ezek már bonyolultabb berendezést igényelnek.

A *beindulási* (rendesen felfűtési) szakasz okozza szabályozástechnikailag a legtöbb gondot. A folyamatos üzemeknél bevált módszerek ez esetben nem elégségesek és túllendüléses lengésekhez vezethetnek.

Beindulásnál a hőmérsékletszabályozó alapjele a reakcióhőmérsékletre van beállítva és így a fűtőgőz szelepét teljesen kinyitja. A feladat az, hogy a felfűtés után ne szaladjon meg az üst belsejének hőmérséklete. Az 1. ábrán láthatjuk a *P*, a *PI* és *PID* különleges kapcsolásának hatását. Az arányos szabályozó (*a)* ábra) előnye abban rejlik, hogy a parancsolt értékhez közeledve a beavatkozó szervet előre fojtja és így csak csekély túllendülést eredményez. A terhelés későbbi



1. ábra Szakaszos folyamat beindulása

változásainál azonban a szabályozási eltérés elkerülhetetlen és ha a folyamat ezt nem tűri, kénytelenek vagyunk *PI* vagy *PID* szabályozót alkalmazni.

A *b* ábrán látjuk az integráló hatás szerepét, melynek következtében a beavatkozó szervet csak akkor kezdi fojtani, ha a parancsolt értéket már elérte a szabályozott érték és így túllendülés keletkezik. Terhelésváltozásnál viszont eltérés nincs.

A jelzett túllendülést nem engedhetjük meg, ezért külön túllendülésgátló (overshoot-protection) elemeket dolgoztak ki. Ezek a fordított differenciáló hatáson alapulnak vagy az integráló hatást a felfutási időszakban kikapcsolják és csak akkor kapcsolnak vissza, ha a szabályozó elérte arányossági tartományát. Ennek eredményét a *c* ábra mutatja. Az *I* hatás kikapcsolását pneumatikus relé végzi.

A mérővezetékbe épített *D* hatású tag viszont a felfutás alatt a szabályozónak nagyobb szabályozott jellemző értéket ad, mint a tényleges érték és így stabilizál.

Végül a felfűtést menetrendi szabályozóval is végezhetjük, melynél programtárcsával írják elő a felfűtés menetét és ezáltal a túllendülés lehetősége erősen lecsökkenthető, illetve megfelelő beépített szerkezettel elkerülhető.

A *reakció* lefolytatása alatti ellenőrzés, ha nem elég csak a hőmérséklet és nyomás mérése, meglehetősen nehéz feladat. A szabályozás rendszerint hőmérsékletszabályozásból áll, de ennek megoldása gyakran igen bonyolult, mert a szabályozott szakasz tulajdonságai az időben változnak (például polimerizálásnál a hőátadási tényező a reakció folyamán rohamosan csökken. Az esetek jelentős részében kaszkádszabályozást célszerű alkalmazni [6.]

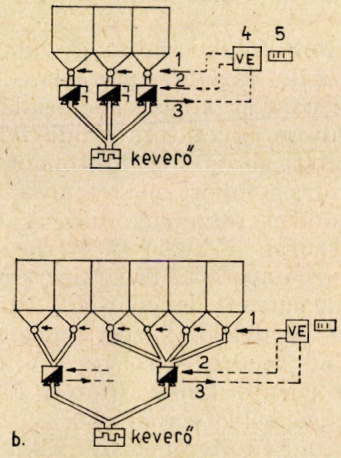
* Vegyiműveket Tervező Vállalat

A *leürítés* szakasz szabályozástechnikailag nem túl jelentős, figyelembe kell venni azonban a biztonságtechnikai szempontokat is.

A továbbiakban néhány alkalmazási példa kapcsán tanulmányozzuk a szakaszos üzemek automatizálásának egyes elemeit [2.]

Ipari alkalmazási példák

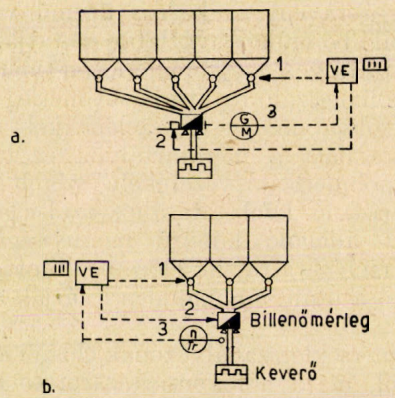
Festékek, tápszerek, növényvédőszerek összekeverésénél, sör, üveg, beton, nyersvas előállításánál, a gumi és műanyagiparban számos helyen szükséges porszerű vagy apró szemcsés anyagok súly szerinti összekeverése, adagolása. Korszerű üzemekben lyukkártyás vezérléssel adagolják be az anyagokat. A főbb megoldási elveket sorra véve, a 2*a* ábrán anyagonként beszerelt mérlegeket, adagos eljárást látunk. Ennél minden anyag mérésére külön mérleg szolgál. A vezérlőszerkezet a receptúrát tartalmazó lyukkártya alapján beállítja az egyes mérlegeket és mérés után beleüríti a keverőbe. Az eljárás egyik módosítása a 2*b* ábrán látható, melynél több anyagot azonos mérlegen mérnek be. A vezérlőberendezés ebben az esetben az egyes silók kiömlőnyílásait és a mérlegen beállított pótsúlyokat egyszerre vezérli. Az egy mérleghez tartozó anyagokat egymásra mérik és a mérlegeket egyszerre ürítik.



2. ábra Mérleges adagolás egyéni beméréssel
1. Anyagválasztás 2. Mérlegsúlyállítás 3. Súlyellenőrzés 4. Vezérlőegység 5. Lyukkártya

Az anyagok bemérése nemcsak tolósúlyos-, vagy billenőmérlegekkel történhet, hanem a silók tartására alkalmazott erőmérő cellákkal is. A silók önsúlya és az adagsúly viszonya szabja meg ennek a módszernek alkalmazási határait.

Az adagolás másik módja az egymérleges vagy keverőmérleges eljárás, melynél az egyes összetevőket egymás után méri be a mérleg és a teljes súly elérésekor egyszerre ürít a keverőbe. Ez a módszer kevesebb számú, de nagyobb pontosságú mérlegeket igényel. A berendezés vázlata a 3. ábrából látható. A vezérlő műszer egymás után bekapcsolja az egyes silók kitároló-szerkezetét és a mérlegen a beállított súlyt hozzáméri a már bennlevőhöz. A kész adagot leüríti és a ciklust újra kezdi. A pontosság megítéléséhez vegyük alapul, hogy kb. 1 tonnányi mennyiséget kell 1% pontossággal adagolni. Amennyiben 10 komponens



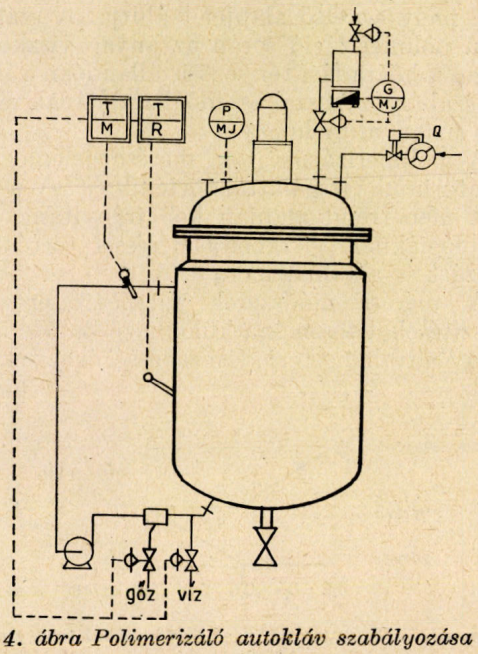
3. ábra Keverőmérleges adagolás
a.) 1. Anyagválasztás 2. Mérlegsúlyállítás 3. Súlyellenőrzés
b.) 1. Anyagválasztás 2. Mérlegbillentés 3. Billenésszámlázás

van, ez azt jelenti, hogy a 100 kg-os adagokat $1^0/_{00}$-nek megfelelő pontossággal kell lemérni.

Az egymérleges módszert billenőmérleggel is meg lehet valósítani, ha a billenések számát mérjük és nem kell a keverék egyetlen összetevőjénél sem kisebb aláosztás a billenőmérleg beállított terhelésénél (pl. 20 kg). Keverőtartályos megoldás esetén a mérőtartályt kell súlymérőszelencékre helyezni és mint az *a* ábrán levő kapcsolásnál, az egyes összetevőket egymás után bemérni. Természetesen a pontossági igények itt is megvizsgálandók.

A silók kitárolóinak irányítása általában kétfokozatú, amennyiben először teljes nyitással áramlik az anyag, majd a beállított adagsúly elérése előtt csökkentett nyílással finombeállításra áll át.

A vegyipar egyik igen nagy jelentőségű művelete a műanyag- és műgumigyártásban a polimerizáció. Annak ellenére, hogy gyakran nagy mennyiségek előállítása szükséges, ez a művelet igen sokszor még korszerű üzemekben is szakaszos. A folyamatos polimerizáció készülékei gyakran nem különböznek a szakaszostól és azok hőfokszabályozása is hasonló.



4. ábra Polimerizáló autokláv szabályozása

A 4. ábra egy szakaszos üzemű vinilklorid polimerizáló berendezés vázlatát mutatja. A vinilkloridot tartályos adagolómérlegen mérik le és adják a polimerizáló reaktorba. A mérleg véghelyzet kapcsolója mágneses szelepekkel zárja az anyagbeáramlást a mérőtartályba és utána kinyitja a polimerizáló vezetékébe szerelt szelepet. A polimerizáció lefolytatásához szükséges egyéb anyagokat adagoló köbözö mennyiségmérőkkel mérik le, melyek a rajtuk előre beállított mennyiség átfolyása után önműködően lezárják a beömlő szelepet.

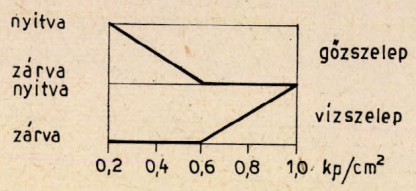
A hőmérsékletszabályozónak először a keverék felfűtéséről, majd hőfokontartásáról és hűtéséről kell gondoskodnia.

A helyi túlmelegedés elkerülésére és a hőátadó felületek jó kihasználása céljából a köpenytérben levő vizet keringetőszivattyúval tartják mozgásban. A fűtési szakaszban közvetlen gőz bekeverésével melegítik, a hűtési szakaszban friss víz (vagy hűtött víz) bekeveréssel hűtik a keringetett vizet. A felesleges víz túlfolyón távozik el. A szabályozott szakasz elemzése során kiderült, hogy egyszerű hőmérséklet-szabályozással nem lehet kielégítő pontossággal tartani a reaktorban levő anyag hőmérsékletét, hanem kaszkádszabályozást kell alkalmazni. Az első hőmérsékletszabályozó a keringetett hőátadóközeg hőmérsékletet szabályozza, ez kis időállandójú szakasz. A szabályozás osztott beavatkozási tartományú szelepekkel történik. A gőzszelep teljes lezárása után nyílik a hűtővíz szelep és viszont.

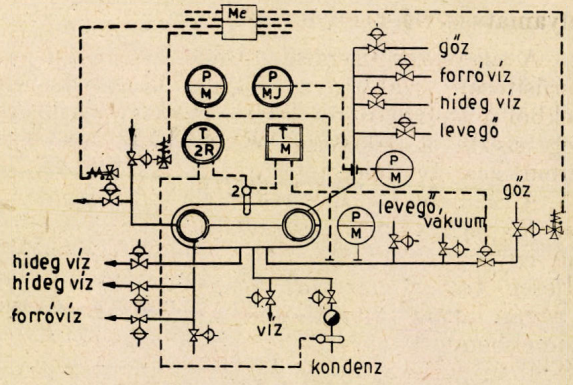
Az osztott tartományú szelepek működését az 5. ábra teszi szemléletessé. Pneumatikus segédenergiájú szabályozók esetén például az egyik szelep 0,2 kp/cm² vezérlő nyomásnál teljesen nyitva 0,6 kp/cm²-nél zárva van, a másik szelep 0,6 kp cm² nyomásig zárva van és efelett kezd nyitni, 1 kp/cm²-nél teljesen kinyit. Ilyen módon egy szabályozóval két szelepet lehet kézi átkapcsolás nélkül működtetni. A polimerizálódó anyag hőmérsékletét méri a második hőmérsékletszabályozó, mely az első alapjelét állítja. A szakaszos üzemű polimerizáció során az anyag viszkozitása és ezzel a hőátadási tényező is állandóan változik, ami a szabályozott szakasz időállandójának változását is maga után hozza.

A polimerizációs fok mérése jelenleg csak laboratóriumi vizsgálattal történik és így a folyamatot menetrend alapján kell irányítani. Egyes technológiáknál viszkozitásméréssel történő szabályozást is alkalmaznak.

A mérési módszerek kifejlesztésére nagy erőfeszítéseket tesznek a különböző kutató intézetek, így ultrahang terjedési sebességével is kísérleteznek.



5. ábra Osztott működési tartományú szelepek



6. ábra Vulkanizálóprés irányítása

A nem reagált vinilklorid nyomásának ellenőrzésére kontaktfeszmérőket alkalmazunk.

Az olyan szakaszos üzemű berendezéseket, melyeknél számos műveletet idő szerinti program alapján lehet irányítani, menetrendes szabályozókkal látják el. Tipikus példa a gépkocsiabroncsok vulkanizálására használt ún. vulkanizálóprés irányítása. A programszabályozó rendszerint a gép tartozékaként kerül leszállításra.

A gumiipari technológia fontos lépcsője a vulkanizálás. A gumikeverékből felépített terméknek hőntartással adják meg végleges anyagszerkezetét.

A 6. ábra gépkocsiabroncs-vulkanizálóprés szabályozásának vázlatát mutatja. A korszerű gépek egyszerre két köpeny befogadására alkalmasak, az ábrán egyet tüntettünk fel.

A felépített abroncsba fűtőtömlőt helyeznek, majd az indítógombot megnyomva, a prés két fele önműködően összecsukódik. A menetrendi szabályozó ezután a külső fűtőtérbe és a belső tömlőbe meghatározott program szerint gőzt, forróvizet és sűrített levegőt ad, továbbá gondoskodik a megfelelő közeg, megfelelő vezetékbe történő leeresztéséről is. A legnagyobb mennyiséget jelentő külső fűtőtéri fűtőgőz beadagolását hőmérsékletszabályozó végzi. A hőátadás javítására a fűtőteret először vákuumvezetékre kapcsolják légtelenítés céljából.

A szabályozott hőmérsékletet és a kondenzvízvezeték hőmérsékletét íróműszer ellenőrzi. A prés tömítését ugyancsak a menetrendi szabályozó helyezi gőznyomás alá, illetve nyomástalanítja. Mind a külső, mind a belső tér nyomását távadós nyomásmérők mérik és nyomáskapcsolók reteszelik idő előtti kinyitás ellen. A prés nyomás alatti kinyitása ugyanis részint a kezelők sérülését, részint a tömlő és abroncs meghibásodását idézné elő. Nyomástalanítás és víztelenítés után a prés kinyílik és az abroncsot kitolja.

A vázolt berendezésnél a menetrendi szabályozó vezérlőtárcsái villamos parancsokat adnak és a szelepeket elektro-pneumatikus jelátalakítók útján pneumatikus segédenergiával működtetik. Minthogy kétállású szelepvezérlés a feladat, az elektro-pneumatikus jelátalakítók egyszerű mágneses szelepek lehetnek. Megjegyzendő, hogy túlnyomórészt vezérlésekről és nem szabályozásokról van szó.

Folyamatvezérlő berendezések

A szakaszos üzemek automatizálásának egyszerűsítésére szabványos logikai kapcsolási elemekből felépíthető rendszerek kialakítása indult meg szerte a világon. Példaképpen egy ilyen berendezés elvi felépítését vizsgáljuk meg. [3.]

A Siemens cég üzemvezérlő rendszerének három alapeleme az ütemvezérlőegység, a parancsadó egység és a visszajelző egység. Az elemek teljesen tranzisztoros megoldásúak. Az elvet a 7. ábrán látjuk. A szakaszos üzem automatizálása ütemekben folyik le és az egyes ütemek elvégzésére általában valamilyen jellemzőnek meghatározott értéket kell elérnie. Ezt határkapcsolókkal érik el, melyek jelátalakítókhoz, műszerekhez, vagy egyes berendezésekhez csatlakoznak. Ezek mellett az üzemi jellemzők mellett, még időfüggő jelek és más vezérlőegységekből érkező jelek is szükségesek lehetnek.

Az üzemmenet minden szakaszának (ütemének) egy ütemvezérlő egység felel meg. A beavatkozószervek vezérlését a parancsadó egységek teljesítményerősítőkön át végzik. Minden beavatkozó szervhez egy parancsoló egység tartozik. A parancsok végrehajtását visszajelzéssel ellenőrzik, rendszerint végálláskapcsolók segítségével.

Az ütemvezérlő egységeket vezérlőlánccá építik össze, kézi vezérlés lehetőségét is biztosítják, mely kétféle megoldású, vagy csak akkor lehet a szóban forgó ütemet kézzel megindítani, ha az összes megengedhető feltételek teljesültek, vagy pedig úgy, hogy minden feltételre való tekintet nélkül továbbkapcsolható.

Az éppen működő ütemjelző lámpát is kigyújt. A lámpákat külön ellenőrző gombbal lehet ellenőrizni. Az ütemek számát és időtartamát számlálóval lehet mindig leolvashatóvá tenni.

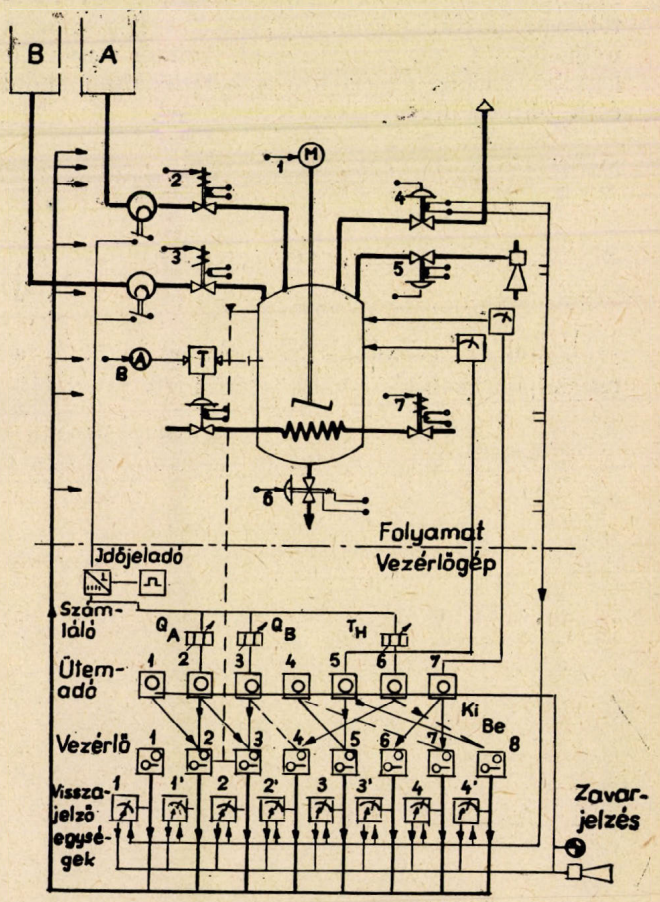
A parancsadó egység kézi-gépi átkapcsolóval is el van látva.

A visszajelentő egységben két lámpa van. A parancsadó által kiadott irányú parancsot megfelelő lámpa villódzva jelzi és a parancs teljesítésekor a lámpa fénye állandósul. A beavatkozó szerv időállandójához beállítható időjelző tartozik, ha a beállított idő eltelte után nem kap megfelelő visszajelzést, hibajelet ad ki.

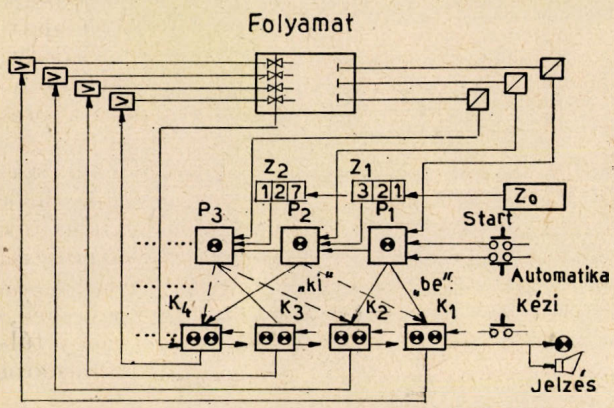
Példaképpen a 8. ábrán autokláv vezérlését követjük nyomon. Az *A* és *B* tartályokból meghatározott mennyiségű anyagot kell beadagolni és a reakciót lefolytatni hőfokszabályozás mellett. A beavatkozó szervek az alábbiak: 1. Keverőmotor motorvédőkapcsolója, 2. *A* anyag beadagoló szelepe, 3. *B* anyag beadagoló szelepe, 4. Légzőszelep, 5. Vákuumszelep, 6. Leeresztőszelep, 7. Gőzleeresztő, 8. Szabályozó alapjelállítószerv.

Először ütemtervet kell készíteni (9. ábra.) Az ütemterven a tömbök bal oldalán a feltételek vannak feltüntetve, a parancsok alulra futnak ki, a belül feldolgozandó adatok felülről érkeznek.

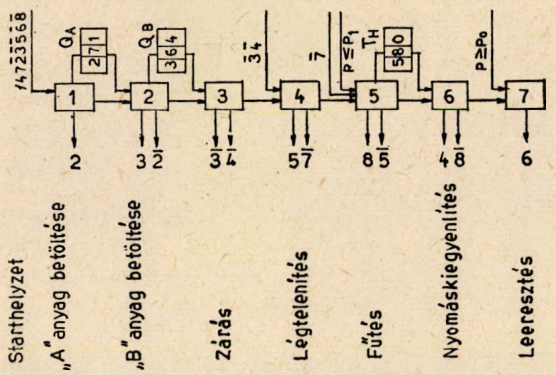
Az első ütem megindulásához szükséges feltételek az indulásnak felelnek meg. Az első ütem a 2. sz. szelep nyitását vezérli. Ezen át betöltődik a Q_A mennyiségű *A* anyag, amit egy köböző



8. ábra Autokláv vezérlése



7. ábra. Ütemvezérlő elvi felépítése (Siemens)



9. ábra. Autokláv vezérlésének ütemterve

műszer mér. Amikor az elektronikus számlálószerkezeten beállított értéket eléri az átfolyt mennyiség, a második ütemnek jelet ad és ez lezárja a 2 szelepet (amit a $\bar{2}$ jel szimbolizál) és nyitja a 3 szelepet, melyen át a B anyag áramlik be, az előzőhöz hasonló módon. A harmadik ütemnél a 3 és 4 szelep lezárnak és ha ezek becsukódtak, következik a negyedik ütem, a vákuum bekapcsolása az 5. szelepen. Egyidejűleg a 7 szelepet bezárja, hogy a fűtést előkészítse. Ha elérték az autoklávra előírt $P \leq P_1$ nyomást és a 7 gőzszelep lezárt, megkezdődhet a fűtési ütem [5]. A szabályozó alapjelét egy mágneses szeleppel kapcsolják be 8, lezár a vákuumszelep. A fűtési időt a vezérlőn be lehet állítani és annak letelte után a hatodik ütem indul. A szabályozó alapjelét a 8 mágnesszeleppel kikapcsolják és ennek következtében a gőzfűtés leáll. Ugyanekkor leeresztik a nyomást a 4 szelep nyitásával. Amikor a nyomás leesett az előírt P_0 értékre, a hetedik ütem indul és a töltetet leeresztik a 6 szeleppel.

Hasonló berendezést szereltek fel és helyeztek üzembe egy német műszálgyárban (Trevira) az átkristályosítás automatizálásánál. [4.]

A logikai egységek lehetnek pneumatikusak is, mert máris többféle pneumatikus tranzisztorról, igen-nem elemről jelentek meg közlemények.

A szakaszos folyamatok szabályozása még nagy fejlődés előtt áll és a vázolt elemekkel egész üzemrészek is automatizálhatók. Magyar vonatkozásban a NEVIKI foglalkozik pneumatikus kézi- és motoros meghajtású vezérlőelemek, a Telefongyár a digitális mérlegvezérlés kifejlesztésével.

IRODALOM

[1.] *Brothman-Ramani* Chemical Engineering. *56.* 114. (1949).
[2.] *Henstenberg, E.:* Chem. Industrie *9.* 498 (1957)
[3.] *Hoffmann, E.:* Regelungstechnik *10.* 166. (1962)
[4.] *Kosbahn, Th.:* Chem. Ing. Techn. *35.* 193. (1963)
[5.] *Nagy I.:* Műszerek és automaták a textiliparban Mérn. T. I. Budapest, (1959.)
[6.] *Szavostyanov Janotovszki:* Medicinszkaja prom. Sz. Sz. Sz. R. (1962). No 5. p. 21.

Helyreigazítás

Lapunk 5. számának 276. oldalán a 3. ábra nem a szabályzó körvonalrajzát, hanem alapjelfüggő munkapontbeállítású változatának elvi vázlatát mutatja.

VEGYIPARI GÉPEK ÉS MŰVELETEK

Szerkeszti: LIENERTH ALADÁR

Nyomáspróbák kivitelezése a vegyiparban

TOKAI GYÖRGY*

A vegyiparban használatos készülékek és berendezések nagy részét, az összekötő csővezetékeket, üzembehelyezés előtt, nagyjavítások után, valamint az időszakos ellenőrzések alkalmával nyomáspróbának kell alávetni. A jól elvégzett nyomáspróbának nagy jelentősége van, mert üzembehelyezés előtt mégegyszer ellenőrizzük vele a készülék szilárdságát, a hegesztett kötések, csonkok, néző és bevilágítóablakok, búvónyílások varratainak minőségét, a karimakötések, tömszelencék, zárófedelek megbizható zárását, csőköteges készülékeknél a csövek bepréselését, a záró és biztonsági szerelvények működését. A nyomáspróba elsősorban a készülék tömörségét hivatott megállapítani, és nem helyettesíti az anyag minőségének és állapotának ellenőrzését, a hegesztési varratok, a hőkezelési és korróziós állapot gondos vizsgálatát, az alapos szemrevételezést.

Nyomáspróbánál a készüléket a későbbiekben meghatározott nagyságú belső nyomással terheljük függetlenül attól, hogy az üzemi terhelés külső vagy belső nyomás. Kivételt képeznek a kettősköpenyű készülékek, duplikátorok, ahol a fűtőtér nyomáspróbája az egyik köpenyt külső nyomással terheli.

Új készülékeknél az üzemnyomás és a tervezési nyomás általában megegyezik. Használt, javított készüléknél az üzemnyomást az elhasználódás mértékében csökkenteni kell, ebben az esetben a próbanyomás is csökken. A nyomáspróba a készüléket a tervezési nyomásnál, üzemnyomásnál jobban igénybe veszi. Ezért a készülék szilárdságát, elsősorban falvastagságát a próbanyomásnál fellépő feszültségekre is ellenőrizni kell. Ekkor a méretezési képletekbe a próbanyomást és a pótlékolás nélküli falvastagságot kell behelyettesíteni. Az így számított feszültség nem lehet több mint az anyag 20 C°-ra számított folyáshatárának 66%-a. Ellenkező esetben a falvastagságot meg kell növelni, meglevő készülék ellenőrzésénél pedig az üzem és próbanyomást kell csökkenteni. A közölt két legfontosabb összefüggés állandóit már e szerint határoztuk meg.

Kényes készülékek nyomáspróbájánál célszerű a szilárdságilag legjobban igénybevett helyeken mérni a készülék alakváltozását. Ebből a fellépő feszültségek meghatározhatók. Ha a készülék anyaga ismeretlen, jó tájékoztatást ad, ha külső felületét enyves—agyagos lével bekenjük (10 l agyagos léhez ¼ kg meleg vízben oldott enyv), megszárítjuk, majd óvatosan megnyomjuk. Ha a máz a felületen nem reped meg, az anyag nem érte el a folyáshatárt [5]. Pontos választ ilyenkor a készülék anyagából kivett próbapálca ad.

A vegyipari készülékek, tartályok zöme hengeres test, melyet domború fedél zár le. Vastagfalú készülékek kivételével (melyeknél $s \geqq 0{,}09 \cdot D_k$) a próbanyomás maximális értéke az alábbiak szerint határozható meg: *Hengeres köpenynél* (az MSZ 1764-58, MSZ 1757-58 szerint:

$$p = \frac{133 \cdot K \cdot v \cdot s}{D_k - s}$$

Mélydomborítású (MSZ 1455), *sekélydomborítású* (MSZ 332) és *gömbcsésze* alakú (MSZ 1451) edényfenekeknél (az MSZ 1770-59) szerint:

$$p = \frac{266 \cdot K \cdot v \cdot s}{D_k \cdot \beta}$$

A későbbiek szerint megállapított próbanyomásnak a fenti összefüggéssel kiszámítottnál feltétlenül kisebbnek kell lennie. A két képletben:

p a megengedhető legnagyobb próbanyomás, kp/cm²
K a készülék anyagának folyáshatára 20 C°-on, kp/mm² (különféle anyagokra lásd 1. táblázat)
v hegesztési varrat szegecssor-gyengítési tényezője ($v = 0{,}5$—$0{,}9$ között) a hegesztési varrat ellenőrzése szerint veendő fel. 0,5—0,7 vehető, ha a varratot gyökfaragják és utánhegesztik, röntgenvizsgálattal ellenőrzik. 0,71—0,9 közötti évek, ha a roncsolásmentes vizsgálatokon kívül a varratról mechanikai vizsgálatok is készülnek, kazánhegesztő készítette és a gyök utánhegesztett.
s a pótlékolás nélküli falvastagság, mm
D_k a köpeny, fenék külső átmérője, mm
β a fenék alajkától függő alaktényező, (2. táblázat).

1. táblázat

A 20 C°-on szavatolt folyáshatár értéke különféle anyagoknál*

Anyagminőség	K, kp/mm²
A 34,22*, A 37,22*	18
35 F, 35Ü 35Ö	19
A 42,22*	21
41F, 41Ü, 41Ö	22
47F, 47Ü, 47Ö	25
44ÖMo	26
KOR 5*, KOR 6*	27
47 ÖMo	29
KOR 4*	30

* csak tájékoztató érték

Példa: $D_k = 1250$ mm átmérőjű, mélydomború telefenékkel lezárt, 40 att nyomású 35 mm falvastagságú, 41 Ü anyagú tárolótartályt kell megnyomni. A varratról röntgenvizsgálati jegyzőkönyv van, tehát $v = 0{,}7$-re vehető.

A későbbiek szerint $p_p = 1{,}3 p_ü = 1{,}3 \cdot 40 = 52$ att. Az 1. táblázatból $K = 22$ és így

$$p = \frac{133 \cdot 22 \cdot 0{,}7 \cdot 35}{1250 - 35} = 58{,}2 \text{ att}$$

* Budapesti Vegyipari Gépgyár

2. táblázat

β alakténvező értéke domború fenekeknél és gömbcsészéknél

A fenék alakja	h/D viszony	β alakténvező						
		Tele fenéknél	kivágásokkal gyengített fenekeknél					
			$d/\sqrt{D \cdot s}$					
		0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
MSZ 332 sekélydomború fenék	0,18	3,35	3,35	3,35	3,9	4,85	5,8	6,75
MSZ 1455 Mélydomború fenék	0,25	2,0	2,0	2,3	3,2	4,1	5,0	5,9
MSZ 1451 Gömbcsésze	0,5	1,1	1,2	1,6	2,2	3,0	3,7	4,35

A táblázatban d a kivágás húrmérete sugárirányban mérve.

A fenéknél az alakténvező a 2. táblázatból $\beta = 2{,}0$, s mert a fenék egy darabból sajtolt, $v = 1{,}0$. Anyaga ennek is 41 Ü, így

$$p = \frac{266 \cdot 22 \cdot 1 \cdot 35}{1250 \cdot 2} = 82 \text{ att}$$

Mindkét számítás eredménye felette van az 52 att próbanyomásnak, tehát a $p_p = 52$ att a készülékre nem káros.

A készülékfal ellenőrzésén kívül a záró és kötőelemek, leszorítócsavarok, készülékfedelek ellenőrzése is célszerű. Felhívom a figyelmet a vákuum alatt dolgozó készülékek fedélleszorító csavarjaira, melyeket gyakran csak a tömítési nyomásra méreteznek és a 3 att belső próbanyomásnál károsan megnyúlnak, tönkremennek.

A nyomáspróbák fajai

A víztöltés túlnyomás alatt nem álló egyszerű készülékek, tárolótartályok ellenőrzése főleg tömörségre szolgál.

A víznyomáspróba a leggyakrabban használt eljárás, mely veszélytelen és kiválóan alkalmas a hibák kimutatására. Nagyon kis hibákat, szivárgásokat azonban már nem lehet vele kimutatni, és nagy hátrányt jelent vékonyfalú és nagyméretű berendezések próbájánál a feltöltött víz nagy súlya. Ez számos esetben a víznyomáspróba lehetőségét kizárja. A víz kismértékű összenyomhatósága miatt törés vagy repedés esetén kis térfogati munka szabadul fel, a nyomás azonnal leesik és robbanástól nem kell tartani. Ha a töltet súlya nem teszi lehetetlenné, ezt a módszert kell alkalmazni.

Petróleum-víz, olaj-víz nyomáspróba. A petróleum kis viszkozitása és nagy átszivárgóképessége miatt apró hibahelyek kimutatására is alkalmas. Egyes esetekben elegendő a készüléket vízzel feltölteni és csak egy kis rész petróleumot hozzáönteni. Ez a víz felszínén úszva, pl. álló hőcserélők felső csőkötegfalának ellenőrzésére kiváló, de lebonyolítását tekintve nehézkes módszer. Olajjal is el lehet végezni.

A gáznyomáspróba csak semleges, veszélytelen gázokkal végrehajtható vizsgálat. Soha nem szabad oxigént vagy éghető gázt erre a célra használni. A gázok nagymértékű összenyomhatósága miatt esetleges törés, szakadás robbanásveszélyt rejt magában, ezért ez a próba nagy körültekintést és óvatosságot kíván. A gáznyomáspróbát mindig meg kell előznie a víznyomáspróbának. Ha az a töltet súlya miatt lehetetlen, a legnagyobbfokú óvatossággal kell eljárni. Gáz, levegő nyomáspróbánál a próbanyomás nagysága az üzemnyomás 1,1-szerese. A hibahely kimutatása nehezebb, mint víznyomáspróbánál. Jólhabzó, sűrű szappanos vízzel kell a kritikus helyeket bekenni (hegesztési varratok !).

A petróleumpróba túlnyomással nem ellenőrizhető berendezéseknél jól bevált, főleg a hegesztési varratok ellenőrzésére. A vizsgálandó részt az egyik oldalon erősen be kell meszelni (esetleg bekrétázni). Száradás után a másik oldalt petróleummal erősen bekenve néhány óra múlva a hiba jól látható foltok alakjában jelentkezik, mert a petróleum átszivárog.

A próbanyomás nagysága

A jelenleg érvényes Kazánbiztonsági Szabályzattal, Légtartálybiztonsági Szabályzattal, az MSZ 270 T-vel és MSZ 13 822 T-vel megegyezően [1, 2, 4, 5, 8];

a) ha az engedélyezési nyomás legfeljebb 10 kp/cm² akkor a próbanyomás az engedélyezési nyomás másfélszerese, de annál legalább 1 kp/cm²-tel több;

b) ha az engedélyezési nyomás 10 kp/cm²-nél több, de legfeljebb 66 kp/cm², akkor a próbanyomás az engedélyezési nyomás 1,3-szerese, de annál legalább 5 kp/cm²-tel több;

c) ha az engedélyezési nyomás 66 kp/cm²-nél több, a próbanyomás az engedélyezési nyomás 1,2-szerese, de annál legalább 20 kp/cm²-tel több. Pl. $p_e = 1$ kp/cm², $p_p = 2$ kp/cm², $p_e = 5$ kp/cm², $p_p = 7{,}5$ kp/cm²,

d) gáznyomáspróbánál a próbanyomás nagysága az engedélyezési nyomás 1,1-szerese.

e) vákuum edények próbanyomása 3 kp/cm² belső nyomás,

f) vákuum csővezeték próbanyomása, 1,5 kp/cm² belső nyomás,

g) külső nyomásra igénybevett szerkezeteknél a próbanyomás az üzemnyomás 1,5-szerese + 1 kp/cm².

Több nyomásterű edény nyomáspróbáját minden egyes nyomástérre külön kell elvégezni a megfelelő nyomással.

Aussum [4] az öntöttvasból, acélöntvényből gyártott nyomástartóedények próbanyomását az üzemnyomás kétszeresében határozza meg.

Öntöttvas csövek, csőidomok próbanyomását a 3. táblázat tartalmazza. Összeszerelt ö.v. csővezetéknél a próbanyomás az üzemnyomással egyenlő, de ha az 1 kp/cm² alatt van, a próbanyomás legalább 1 kp/cm²-tel legyen nagyobb az üzemnyomásnál.

3. táblázat

Öntöttvas csővezetékekben megengedhető túlnyomás
(MSZ 82—52)

Névleges nyomás (NNY), kp/cm²	Legnagyobb megengedhető üzemnyomás, kp/cm²		Próbanyomás hideg vízzel, kp/cm²
	V fokozat vízre	G fokozat gázra	
6	6	3	10
10	10	5	16
16	16	8	25
25	25	12	40
40	40	20	60

Acélcsővezetékek próbanyomásának nyomáshatárait a 4. táblázat tartalmazza, ahol az *I*, jelű üzemnyomás vízre és egyéb veszélytelen folyadékra vonatkozik, 120 C°-ig, a II. jelű gőzre és folyadékra 300 C°-ig, a III. jelű gőzre, gázra és folyadékra értendő 300—400 C° között.

Ha a készülék hatósági (kazánbiztosi), vagy szakértői vizsgálat alá kerül, előtte házi nyomáspróbát kell tartani. A házi nyomáspróbánál sem szabad az edényt az említett és meghatározott próbanyomásnál nagyobb nyomással terhelni, sőt elengendő az *a)* esetben 1,25, a *b)* esetben 1,2-szeres üzemnyomással megnyomni.

A próbanyomás nagyságát a berendezés tervezője, illetve a felügyeletet gyakorló hatóság, felügyelet alá nem tartozó berendezéseknél az üzemben tartó állapítja meg a fenti alapelvek szerint. Különleges készülékeknél ettől eltérő próbanyomások is választhatók szilárdságtani meggondolások alapján.

A hűtőberendezések biztonsági előírásait tartalmazó MSZ 11 101 az egyes készülékek próbanyomását vízzel az üzemnyomás 1,6-szeresében határozza meg [8].

Levegővel, közömbös gázzal végzett próbanyomás az üzemnyomás 1,25-szöröse. Ha lehetséges, az egész berendezést víz alá helyezve kell a tömör zárást ellenőrizni.

Több esetben előfordult, hogy a vékonyfalú készülék, gáztartály alátámasztása, köpenye a víztöltés súlyát nem bírta és a készülék behorpadt. Erre nagyméretű készülék nyomáspróbájánál gondolni kell. Ezt számítani meglehetősen nehéz. Bizonytalan esetben gondosan, több alkotó mentén ki kell támasztani a készüléket.

Fagypont alatti hőmérsékleten nyomáspróbát tartani nem szabad.

4. táblázat

Acél csővezetékekben megengedhető üzemnyomás
MSZ 2873—52)

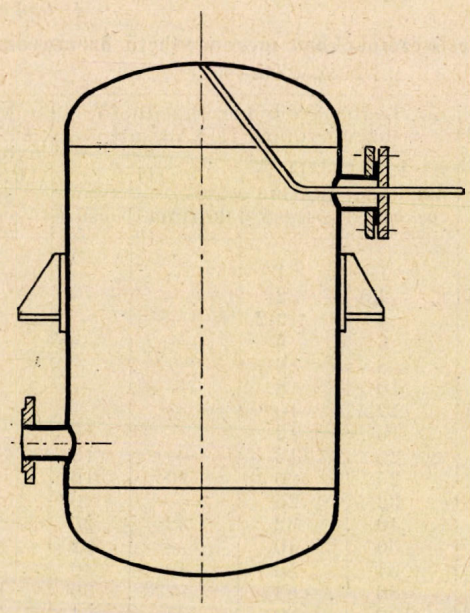
Névleges nyomás (NNY), att	Legnagyobb megengedhető üzemnyomás (ÜNY), att				Próbanyomás (PNY), att
	I. karima és cső	II. karima és cső	III.		
			karima	cső	
1	1	1	—	—	2
2,5	2,5	2	—	—	4
4	4	3,2	—	—	6,5
6	6	5	—	—	10
8	8	6	—	—	13
10	10	8	—	—	16
12,5	12,5	10	—	—	20
16	16	13	—	10	25
20	20	16	—	13	32
25	25	20	20	16	40
32	32	25	—	20	50
40	40	32	32	25	60
50	50	40	—	32	75
64	64	50	40	40	96
80	80	64	—	50	120
100	100	80	64	64	150
125	125	100	—	80	190
160	160	125	125	100	240
200	200	160	—	125	300
250	250	200	160	160	375
320	320	250	200	200	480
400	400	320	250	250	600
500	500	400	—	—	750
640	640	500	—	—	960
800	800	640	—	—	1200
1000	1000	800	—	—	1500

A próbanyomás túllépése a készülék, vagy annak egyes részeinek tönkremeneteléhez vezet, és a helytelenül, túl nagy nyomással végrehajtott nyomáspróba a készüléken helyre nem hozható és azonnal ki nem mutatható károkat okozhat. Ilyenkor ugyanis leggyakrabban csak a készülék egy-egy része terhelődik túl, és okoz később üzem közben súlyos kellemetlenségeket.

A próbanyomás időtartama

A nyomást egyenletesen, és olyan ütemben kell növelni, hogy a próbanyomás eléréséig legalább 5 perc teljen el. Az üzemnyomás elérésekor néhány percre célszerű megállni, a készüléket ekkor meg kell szemlélni, nincsenek e olyan jelek, melyek a nyomás további növelése ellen szólnak. Majd a nyomást tovább lehet növelni az előbbi ütemben, a próbanyomás eléréséig. A próbanyomást legalább két, de legfeljebb 5 percig szabad a készülékben fenntartani. Ezután a nyomást lassan az üzemnyomásra kell visszaereszteni.

A vízzel való feltöltés alkalmával légteleníteni kell a készüléket. Ha a készülékben a nagymértékben kompresszibilis levegő benne marad, az esetleges készülékhiba, törés esetén a hirtelen felszabaduló térfogati munka nagy, és a levegő robbanásszerűen távozik el, kárt és balesetet okozva. Ezenkívül a nyomás kismértékű szivárgás, tömítetlenség esetén lassan csökken, ha levegő van a készülékben és nem figyelmeztet a hibára. A levegőzsák területén a hiba észre sem vehető, hiszen vízszivárgást keres a vizsgáló. Végezetül :



1. ábra. Légtelenítés szivattyú csatlakozásra is felhasznált pipacsővel

a kis szállítóképességű kéziszivattyúkkal nagyon hosszadalmas levegő jelenlétében a kívánt nyomást előállítani. Ez utóbbiból a légtelenítés nem megfelelő voltára is lehet következtetni.

Ha a készülék tetején csonk, nézőnyílás van, ott kell vízzel feltölteni. Ha ilyen nincs, vagy olyan részek vannak, ahol megszorul a levegő, pipa alakú légtelenítő csővel kell azt kivezetni (1. ábra). Szükség esetén a készülék tetején kisméretű, *M* 10×1 menetű légtelenítő lyuk fúrása is megengedhető, melyet később csavarral kell eltömni, a csavart le is lehet hegeszteni. Nagynyomású, vastagfalú készülékeknél ezt a módszert ne alkalmazzuk.

A nyomáspróbához a készülékre feltétlenül fel kell szerelni a berendezés saját feszmérőjét és biztonsági szelepét, de célszerű a többi szerelvényt is kipróbálni. Meg kell a feszmérőktől követelni, hogy azok a hibahatáron belül azonos értékeket mutassanak. Sajnos a nyomáspróbát sokhelyütt egy feszmérővel végzik és azt sem mindig a készülékre, hanem a próbaszivattyúra szerelik fel. Ebben az esetben a feszmérőt minden dugattyúmozdulatnál lökésszerűen éri a nyomás és a feszmérők gyorsan tömkremennek. Jó megoldás a feszmérők felszerelése valamelyik vakkarimára.

A hazai gyártású csőrugós feszmérők 1,5 ; 2,5 ; 4,0 pontossági osztályúak, alaphibájuk tehát ennyi százalék a skála végértékére vonatkozólag. A nyomáspróbánál mindig olyan felső mérési határú feszmérőt kell alkalmazni, hogy a mérendő nyomás a skála 2/3 részére essen. Mert ha 100 att mérési határú feszmérővel, mely 2,5 pontossági osztályú, 16 att nyomást akarnánk mérni, nagyon pontatlan eredményt kapnánk. Az alaphiba ennél

a műszernél 100 att $\cdot \frac{2{,}5}{100} = 2{,}5$ att. A skála

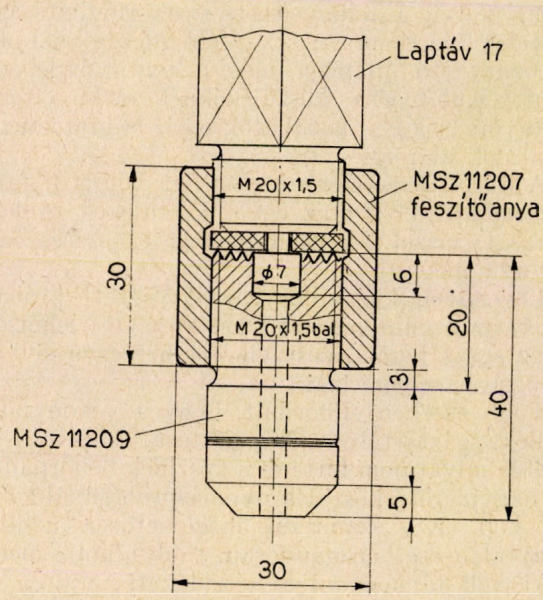
kezdő 1/5 részén a hiba az alaphiba kétszerese is lehet, vagyis 5 att. Mérésünknél tehát ±5 att hiba mutatkozhat (kb. 31%). Ugyanerre a feladatra 25 att mérési határú feszmérőt alkalmazva, a hiba ±0,65 att (4,6%) .Főleg 0—1 att túlnyomás pontos mérésére igen alkalmasak az MSZ 13 980 szerinti U csöves nyomásmérők. Vákuum mérésére ajánlhatjuk az Mc Leod manométert. (MSZ 5550-58.) Különleges feszmérő csatlakozást mutat a 2. ábra.

A próbaszivattyúk leggyakrabban kézi működtetésűek. A gépi szivattyúk hátránya, hogy főleg kis térfogatú berendezések esetén a nyomás növekedése gyors és nincs biztosíték arra, hogy az előírt próbanyomást nem lépik-e túl vele. A hazai próbaszivattyúkat az MSZ 19 016 szerint 20 att névleges nyomásig az MKP-600 att tipust 600 att névleges nyomásig gyártják.

A szivattyú és a nyomás alá kerülő berendezés közé célszerű, hatósági vizsgálatoknál kötelező záró szerelvényt közbeiktatni, mert ha a szivattyú visszacsapó szelepei engednek (gyakori hiba) a készülék állapotáról hamis képet kapunk.

Az MKP-600 szivattyú golyós szelepekkel működik, két dugattyúval, melyek közül a nagyobb átmérőjűt 65 att-ig, a kisebb átmérőjűt 600 att-ig lehet használni. A nagynyomású szivattyút célszerű fúróolaj és víz 1 : 10 arányú keverékével működtetni. Használat után a golyósszelepeket le kell zsírozni, mert már kis mértékű korrózió esetén is alkalmatlanok 100—150 att feletti nyomás előállítására. A nagynyomású szivattyút acélcsővel (MSZ 2897) kell alkészülékre rákötni.

A próbanyomás fenntartásának 5 perce alatt a legfontosabb vizsgálatokat kell elvégezni. A hegesztési varratok tömör zárását 1/2 kg-os kalapáccsal a varratok mellé mért ütésekkel kell ellenőrizni, közben a feszmérőket figyelve, hogy a készülék a nyomást tartja-e? A nyomáscsökkentés — a próbanyomás üzemnyomásra való visszaeresztése alatt meg kell vizsgálni a szerelvényeket



2. ábra. Feszmérőcsatlakozás balmenetes forraszvéggel és feszítőanyával

próbacsapokat, a néző és bevilágítóablakokat, karimás kötéseket, búvónyílásokat, csőköteges készülékeknél a csőbehengerlés jóságát. Gondosan ellenőrizni kell, hogy a készülék nem szenvedett-e káros alakváltozást. Nem látható-e a készülék anyagán átszivárgás, gyöngyözés, mely rétegességre, anyaghibára mutat. Különös gonddal kell ellenőrizni kettősköpenyű készülékeknél a támcsövek behegesztését, valamint a csőcsonkok behegesztését, mert mindkét varrat sok hibalehetőséget magában rejtő sarokvarrat. A biztonsági szelepeket a nyomáspróba alkalmával ugyancsak ellenőrizni kell. A kazánbiztonsági szabályzat [1] szerint beállított és számított szelepeket a nyomáspróba végrehajtása előtt le kell ékelni, egy szelepet pedig úgy kell megterhelni, hogy a próbanyomás felett 5%-kal nyisson. A próbanyomás, majd az üzemnyomáson elvégzett vizsgálatok után a nyomást kissé az üzemnyomás alá kell visszaereszteni, a szelepek leékelését, ill. túlterhelését meg kell szüntetni, majd a berendezést az üzemnyomásra ismét megnyomva a biztonsági szelepek lefúvását meg kell vizsgálni.

A nyomáspróba alkalmával észlelt hibákat ki kell javítani. A hibás hegesztési varratokat meg kell hegeszteni. Kényes és nagy igénybevételű helyeken a hibás varratot előbb ki kell faragni és csak azután szabad utánhegeszteni. Semmiképpen sem szabad megengedni a nyomás alatt álló készülékek hegesztését, sőt a vizet is le kell engedni, mert főleg ötvözött anyagú készülékeknél a gyors hűlés edződéshez és a varrat megrepedéséhez vezet. Gyakran a csőcsonkok javításánál sem vezet a ráhegesztés eredményre, mert a varrat tovább reped. Itt is csak a hibahely kifaragása és újrahegesztése segít. A hideg állapotban való tömörítés csak alárendelt helyen és kis hibánál felel meg.

A karimatömítések szivárgását gyakran a csavarok egyenlőtlen meghúzása okozza, a fémtömítések pedig nagyon kényesek a szétszerelésre, többszöri használat után nem zárnak jól. A több részből kiszabott és összeeresztett gumilemez — azbeszt-gumilemez — tömítések gyakran az összeeresztés helyén folynak. A merevítőgallérok folyása a szélén a középső varrat hibájára mutat. Az újabb készülékeknél a merevítőgallérra ellenőrzőfuratot készítenek, mely nemcsak a hegesztés ellenőrzésére alkalmas, de ezen a furaton át még mint alkatrészt nyomáspróba alá lehet a csonkot és a merevítőgallért vetni.

Csőköteges készülékeknél a megfolyósodott csövek utánhengerléssel javíthatók, ha használat közben a csövek nem ridegedtek el, vagy behengerléskor nem keményedtek fel. Az erőszakos behengerlést kerülni kell, mert különösen vékony csőfalaknál a gátat deformálja, s a szomszédos csövek megfolyósodását eredményezi. A tapasztalat azt mutatja, hogy az olyan gyöngyözésszerű szivárgás, mely kis vízcsepp alakjában legalább egy percig a helyén marad és függőleges csőfal esetén nem folyik le, az üzemnyomást tartja és nem okoz bajt. A belül megrepedt csöveket azonban ki kell cserélni. Nem számít hibának, ha csak a csővég repedt meg 1—2 mm-t a szélén és a repedés nem ér a csőfalig.

A nyomáspróba értékelése

A nyomáspróbát eredményesnek kell tekinteni, ha a lemezek anyagán a hegesztett, szegecselt kötések helyén szivárgás nincs, a varratoknál a kalapácsütések után sincs szivárgás, behengerelt csöveknél legfeljebb az említett gyöngyözés lép fel, mely nem csurog tovább. Csavarkötéseknél a kismértékű szivárgást a csavarok nem erőszakolt egyenletes utánhúzása megszünteti. A berendezés maradó alakváltozást, kipúposodást stb. nem szenvedett.

A biztonsági szelepek közül legalább egy az adott üzemnyomáson, a többi legfeljebb az üzemnyomás felett 2%-kal nyit. A berendezés 30 perces nyomástartása alatt a feszmérő nyomásesést nem mutat.

Szivárgásmentességi vizsgálat

Levegőt, gázt nyomás alatt tároló tartályok szivárgásmentességét levegőnyomáspróbával is ellenőrizni kell. Természetesen csak a víznyomáspróba elvégzése után. Ennél a vizsgálatnál az összes szerelvényt, biztonsági szelepet fel kell szerelni, a tartályt levegővel az üzemnyomásra fel kell tölteni, majd az összes zárószerelvényt lezárva tartva meg kell mérni 2, majd 24 óra múltán a nyomásesést. Szivárgásmentesnek tekinthető a tartály, ha a nyomásesés 24 óra alatt az 5. táblázatban megjelölt érték alatt van.

A nyomáspróba eredménye és lefolyásának körülményei igen fontos adatok. A hatósági, szakértői vizsgálat alá tartozó berendezéseknél a kiállított okmányok az adatokat tartalmazzák. A hatósági eljárás alá nem tartozó berendezéseknél is

5. táblázat

Gáztartályok szivárgásmentességi vizsgálatánál megengedhető nyomásesés 24 óra alatt

A tartály űrtartalma, l	Nyomásesés, kp/cm² max ha az üzemi túlnyomás, kp/cm²				
	1—25	2,5—6	6—12,5	12,5—32	32 felett
10—20-ig	0,5	1,0	2,5	2,5	3,0
20—40-ig	0,3	0,8	1,5	2,2	2,8
40—100-ig	0,2	0,5	1,0	2,0	2,5
100—250-ig	0,2	0,5	0,8	1,5	2,2
250—600-ig	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
600—1500-ig	0,1	0,2	0,3	0,8	1,5
1500 felett	0,1	0,1	0,2	0,5	1,0

célszerű ilyen jegyzőkönyvet kiállítani és megőrizni.

Jelen cikk nem térhetett ki minden előírásra és szabályra. A szabványok, hatósági előírások tanulmányozását ezért az érdekelt üzemi szakembereink figyelmébe ajánljuk.

IRODALOM

[1] Kazánbiztonsági Szabályzat Budapest, Táncsics K. (1960.)
[2] Légtartály-biztonsági Szabályzat. Budapest, Táncsics K. (1961.)
[3] *Szekeres Gábor:* Üzemi vegyészek kézikönyve Budapest, Műszaki K. (1962.)
[4] *Aussum, Paul:* Vorschriften und Regeln der Technik für Druckgefässe. Halle, VEB Wilhelm Knapp V. (1959).
[5] *Szántay Balázs:* Vegyipari készülékek szerkesztése. Budapest, Tankönyvkiadó (1960).
[6] *Laskowski—Weltz:* Fachkunde für Kessel und Behälterbauer. Leipzig, Fachbuchverlag (1957).
[7] Helyhezkötött üzemű/stabil légtartályok méretezése és vizsgálata. MSZ 270 T.
[8] Hűtőberendezések biztonsági előírásai. MSZ 11101—57
[9] Veszélyes terhelésű vékonyfalú nyomástartó edények. Előírások a szilárdsági méretezésre. MSZ 13822 T.

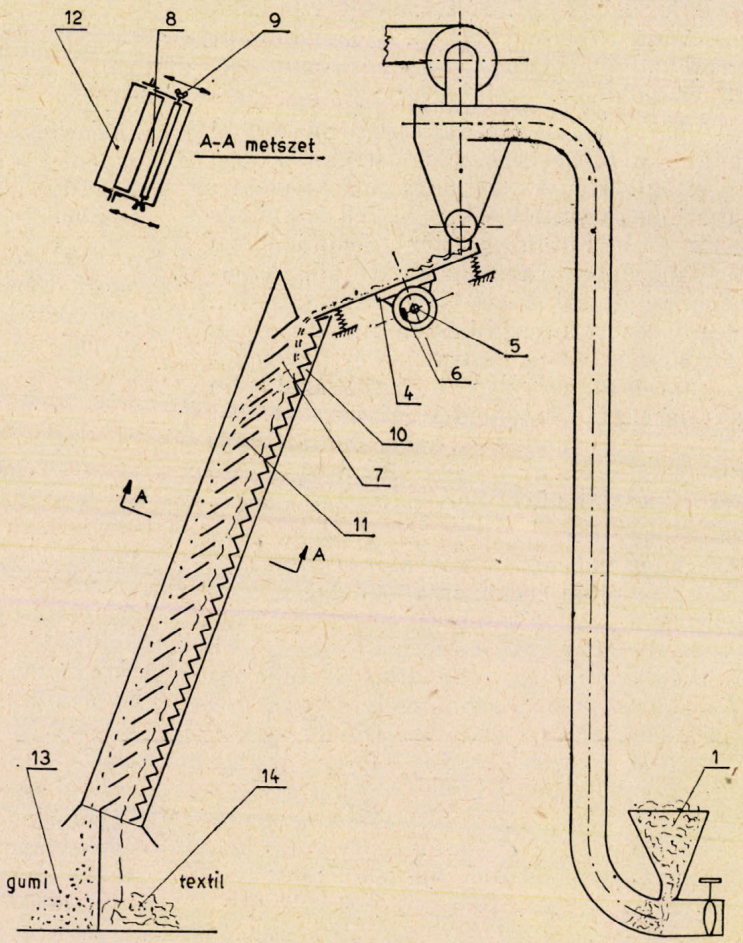
SZABADALMI SZEMLE

150 993 magyar 39 a*j* 12 és 50 d

Gépi berendezés különböző gumiőrlet és textilhulladék szétválasztására

Szöts Géza okl. gépészmérnök.
Bej. napja: 1962. okt. 8.

A találmány olyan berendezést (1. ábra) ismertet, amely a szemcsék szétválasztására a szemcsék rugalmasságának különbségét használja fel. A gumi-textil rendszer szétválasztására egy 60—70°-os ferdeszögű, zárt csatornát használnak, amelynek hossza 2—3 m. A csatorna tulajdonképpen rázócsúszda, amelynek alján tompa fűrészfog keresztmetszetű lépcsős lemezek helyezkednek el, és ezek oldalán van elhelyezve az elektromágneses rezegtető szerkezet. A rövid távközökben ferdén benyúló, zsaluszerű lemezek olymódon zárják a csatornát, hogy a lamellák között 3—4 cm rés marad. A csatorna felső nyílásába töltik a 2 rázócsúszdán keresztül érkező őrölt szétválasztandó gumi-textil elegyet pneumatikus úton. Az őrlet egyenletesen szétterül. A gumi-textil őrlet a *7* csatornán végighaladva úgy osztályozódik, hogy a *13* gumirészecskék a *10* fűrészfogprofilú lépcsős lemezeken megütközve felpattannak és a *11* zsalu lamellák közé jutva a *12* félcsatorna terébe kerülnek. Innen már nem tudnak a *8* alsó csatornafélbe visszakerülni, hanem külön rekeszben gyűlnek össze. Az őrlet finom pora nem rugalmas és ezért a csatornán végighaladva a *15* garatba hull. A lépcsős elemek helyzete állítható és felületük célszerűen krómozott, polírozott kiképzésű.



1. ábra

ÚJ GÉPEK ÉS KÉSZÜLÉKEK

Saválló főzőkazán szulfitcellulóz gyártásához

Az Urali Vegyipari Gépgyár elkezdte az újtípusú 250 m^3-es főzőkazánok gyártását. Az ilyen típusú készülékeket a szulfitcellulóz gyártásához használt régebbi kazánok helyett gyártják. A régi típus szegecselt kivitelben készült és belül saválló kerámialapokkal volt bélelve.

Az új készülék függőleges hengeres edény kúpos fenékkel. A készüléktest „plattírozott" lemezből készült, 20 K (megfelel a magyar C 20-nak) és X 18 H 12M2T (megfelel a magyar KOR 6-nak) anyagokból. A falvastagság 32—36 mm, ebből a bélés vastagsága 4—5 mm.

A felső toroknyílást mechanizált fedő zárja le. A felső kúphoz porlasztóberendezés csatlakozik, ezen át adagolják a savat a készülékbe.

A készülék műszaki jellemzői:

Üzemi nyomás	12 at
Kezdeti hőmérséklet ..	28—80 C°
Végső hőmérséklet	200 C°
A készülék magassága	17 700 mm
Belső átmérő	6 000 mm
Hasznos térfogat	250 m^3
Súly	78 800 kg

Az anyalúg leválasztására a készülék alján kúpos szitacsíkot építettek be. Az alsó leürítő csonkot távvezérlésű tolózár zárja el. Az edény kúpos részén 6 pata helyezkedik el, ezeken áll a készülék. Két pata alatt hidraulikus mérleg helyezkedik el, ennek segítségével lehet ellenőrizni a bemért mennyiségeket.

A készülékben végbemenő főzési művelet teljesen automatizált. A sav állandó cirkuláltatására melegítő és keringető rendszer szolgál, amely egy 75 m^2 felületű hőcserélőből és egy centrifugálszivattyúból áll.

Az új készülék a régivel szemben a következő előnyöket hozta:

A kerámiabélés elhagyása 10—12% hasznostérfogat-növelést eredményez. Csökkent a készülék súlya. A kész cellulóz fizikai-kémiai mutatói és a tisztasága növekszik. A készülék kialakítása lehetővé teszi a maximális vákuum elérését és a nagy nyomás alkalmazását is. Jelenleg 10—12 at nyomáson dolgoznak az eddigi 6—8 at helyett. A művelet időtartama 20—30%-kal csökken.

Új szivattyúk

Az 1. ábrán látható szivattyút olyan helyen lehet előnyösen alkalmazni, ahol szivattyú gyakori szétszedése szükséges.

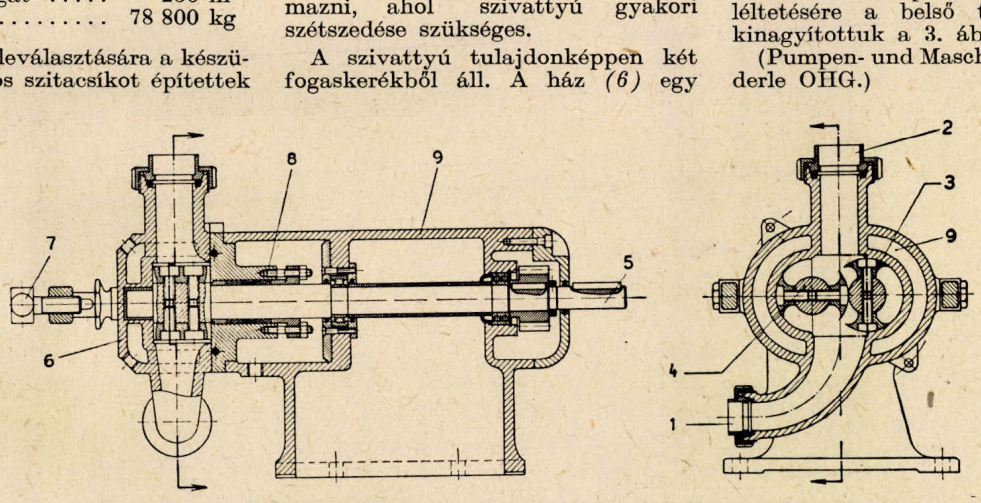
A szivattyú tulajdonképpen két fogaskerékből áll. A ház *(6)* egy kézicsavar *(7)* meglazításával eltávolítható. A fogaskerekek *(3)* két csavar segítségével a tengelyről eltávolíthatók és így a szivattyú folyadékkal érintkező része teljesen szétszedett állapotba kerül. A ház kettős falú, hogy a szobahőmérsékleten dermedő folyadékok szállítására is alkalmas legyen. A szivattyú igen előnyösen használható $6 \cdot 10^3$ E° viszkozitásig. Így kiválóan alkalmas olaj, paszta, vízüveg, festékek, paraffin, szuszpenziók, melasz stb. szállítására.

A szivattyú típustól függően 10—180 l/min teljesítménnyel és 0—20 m emelőmagassággal rendelkezik. A 2. ábrán látható szivattyú az előző típus fejlesztése nagyobb teljesítmény elérése érdekében.

E típus ugyancsak nagyviszkozitású anyagok szállítására alkalmas. A szállítóteljesítmény 40—3000 l/min míg a szállítómagasság 0—60 m között változtatható. Mint az ábrából is kitűnik, a fogaskerékszivattyú két kerekének kényszerkapcsolatát itt is külső fogaskerékpár biztosítja. A ház fűthető.

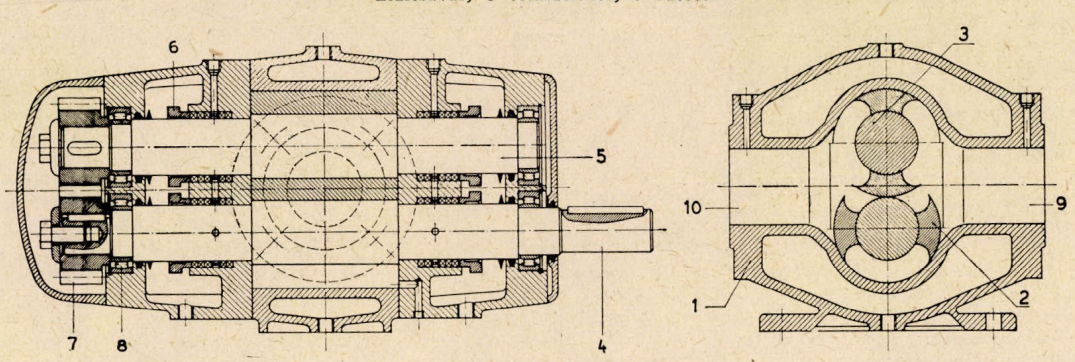
A két szivattyú fogaskerék-kialakításának és kapcsolódásának szemléltetésére a belső tért külön is kinagyítottuk a 3. ábrán.

(Pumpen- und Maschinenfabrik Lederle OHG.)



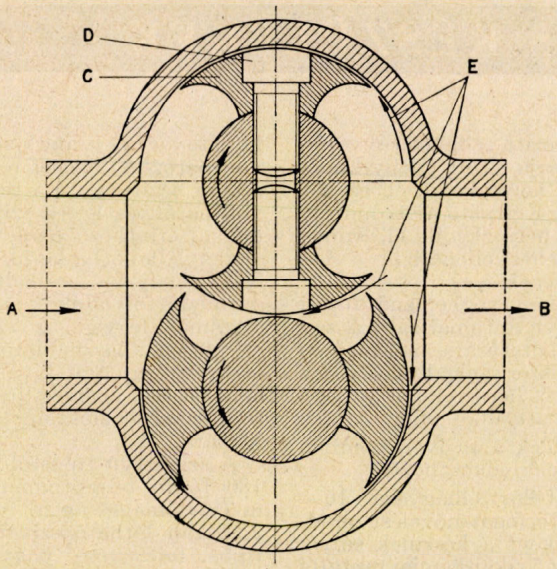
1. ábra. Szétszerelhető kivitelű szivattyú nagy viszkozitású anyagok szállítására

1 beömlő nyílás, 2 kiömlő nyílás, 3 fogaskerék koszorú, 4 fogaskerék tengely, 5 hajtó tengely, 6 leemelhető fűthető ház, 7 házfelerősítő kézicsavar, 8 tömszelence, 9 fűtőtér



2. ábra. Nagy teljesítményű szivattyú nagy viszkozitású anyagok szállítására

fűthető ház, 2 fogaskerék koszorú, 3 fogas- kerék tengely, 4 hajtó tengely, 5 másodtengely, 6 tömszelence, 7 fogaskerék kényszermeghajtás, 8 csapágy, 9 szívóoldal, 10 nyomóoldal



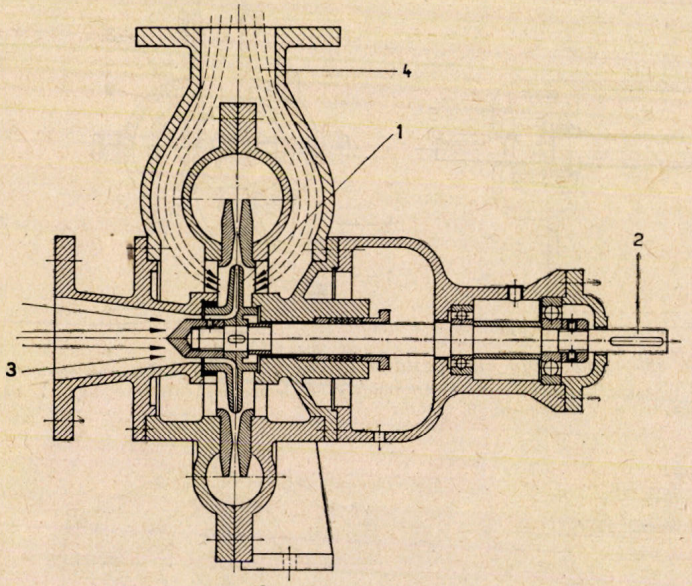
3. ábra. Szivattyú nagy viszkozitású folyadékok szállítására
A szívóoldal, B nyomóoldal, C fogaskerék koszorú, D felerősítő csavar, E szerkezeti hézag, ahol visszaáramlás történhet

Új vákuumszivattyú

Korábban már közöltünk néhány ún. vízgyűrűs vákuumszivattyú típust. A 4. ábrán látható vákuumszivattyú, a vízsugárszivattyú elvén alapszik.

A víz a szivattyúba a *3* csonkon lép be és kerül a lapátokhoz *(1)*. A szivattyú eddig azonos a centrifugálszivattyúk kialakításával. A lapátot elhagyva a víz nagy sebességgel halad tovább és jut a fúvókarészbe, ahol magával ragadja a *4* csonkon belépő levegőt és a levegővel együtt távozik.

(Pumpen- und Maschinenfabrik Lederle OHG.)

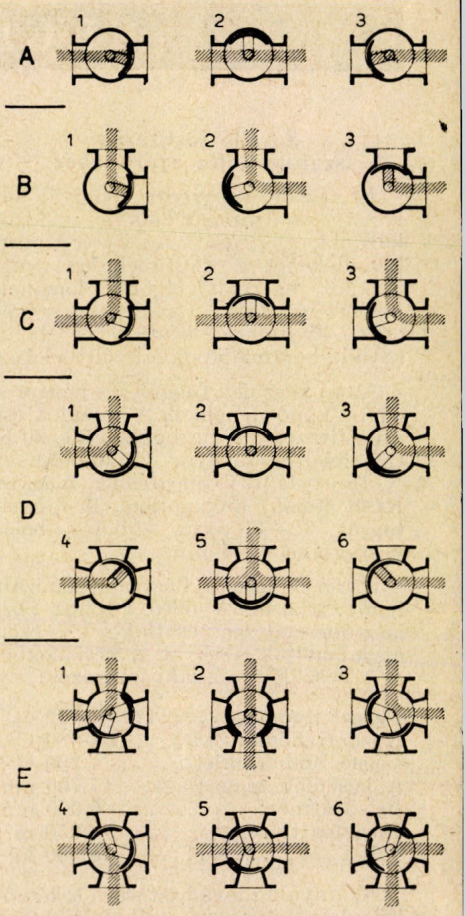


4, Új vákuumszivattyú
1 járókerék, 2 hajtó tengely, 3 víz beömlés, 4 levegő beszívás

Gyorsanzáró többjáratú szelepek

Az 5. ábrán látható szelepek kiválóan alkalmasak szivattyúk gyors átkapcsolására. Van két-, három- és négybeömlésű típus. A típusokkal elérhető variánsokat az ábra egyértelműen szemlélteti.

(Pumpen- und Maschinenfabrik Lederle OHG.)

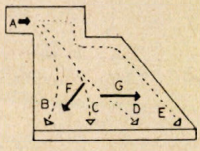


5. ábra. Gyorsanzáró többjáratú szelep
A átmeneti, B sarok, C háromjáratú egy elzárós, D háromjáratú kételzárós, E négyjáratú

Durva levegő-szeparátor

A 6. ábrán látható berendezés segítségével különböző szemcsés anyagok választhatók szét. A készülék tulajdonképpen a fajsúlykülönbségek elvén alapul.

Az anyag a levegővel együtt az *A* helyen lép be a készülékbe. A készülék kialakítása miatt különböző fajsúlyú anyagok különböző helyen esnek le. A nehezebb komponens a befújt levegőtől nagyobb mozgási energiára tesz szert, mint a könnyebbek. Ezért a nehezebb komponens tovább megy és az *E* helyen esik le. A fenti okok miatt a könnyebb komponens a *B* helyen gyűlik össze. A két hely között a növekvő fajsúly szerint oszlanak meg az anyagok.



6. ábra. Szeparátor

Az ábrán jól látható, hogy a szeparálást a készülék kialakítása által létrehozott levegő-, ill. anyagmozgási útvonal hozza létre.

Az ábrán bejelölt *F* és *G* nyilak a két főtermék közötti keverék még további szeparalásának útját szemlélteti.

A készülék egyszerű kialakítása lehetővé teszi, hogy bármilyen anyagból könnyen és olcsón elkészíthető legyen.

Brit. Chem. Eng. *8*, 728 (1963).

Jakabos Áron

Wartha Vincze emlékezete

DR. NYILASI JÁNOS*

Halálának ötvenedik évfordulóján emlékezünk Wartha Vinczére, felidézve munkásságát, tevékenysége gyümölcseit, mindazt, amit az évtizedek megőriztek számukra. Életművét áttekintve alig érthető, miként fért el évei nem is hosszú sorában oly nagyszámú jelentős tett, dús eredmény.

Az elmúlt század ötvenes éveinek elején, szabadságharcunk bukását követően édesapját, az osztrák tisztet ezredével Fiuméból Szegedre vezénylik. Az idegen tiszttel Szegedre települ családja, vele Vincze fia, aki 1844 júliusában Fiumében született. A németajkú fiúcska a magyarokról otthonában alig hallhatott bármi vonzót, mégis már néhány év után a tiszamenti városban, ahol iskoláit végzi, nemcsak nyelve, szíve is magyarrá válik. Magas, délceg alakján zsinóros, magyar szabású ruha díszlik, amikor 1861-ben a budai egyetemen hallgatónak jelentkezik.

Budán kezdett műszaki tanulmányait a zürichi főiskolán fejezi be, itt nyer vegyészi oklevelet. Ezt követően rövid ideig ismét Budán látjuk a politechnikumban, a kitűnő *Nendtvich Károly* tanársegédeként. Budáról Heidelbergbe megy, hogy *Bunsen* laboratóriumában továbbtanuljon, majd már mint bölcsészdoktor a zürichi főiskolára tér visza. Ott előbb tanársegéd, majd magántanár lesz.

Ebben az időben alapvető fontosságú ásványtani vizsgálatokat végez. Ásványgyűjtő útjainak gyakorlati célja új nyersanyag-lelőhelyek feltárása. Gyűjtőútjait a laboratóriumi elemzések hosszú sora követi.

Az 1867—68-as tanévben a budai műegyetem ásvány- és földtani tanszék helyettes tanára, a következő tanévben rendes tanár, 1870-től pedig az akkor megszervezett „vegyiparműtani" (kémia technológiai) tanszék professzora.

Egyetemi előadásaira, tanári működésére így emlékezik kiváló tanítványa *Ilosvay Lajos:* „Tudós professzor áll előttünk, ki biztonsággal uralkodik szaktárgyán. Lendületes, eleven előadó, a kémiai technológia bonyolult folyamatai között könnyedséggel vezeti hallgatóit. Éles szemmel tekinti át szaktudományának nagy területét, látja a tévedéseket, a hézagokat és szenvedéllyel dolgozik helyreigazításukon, pótlásukon. Erős érzékkel foglalkozik a gyakorlati feladatokkal, hozzájuk fűzi tanításait, de egy pillanatra sem felejti el, hogy a műegyetemnek jellemzője a kutatás is, különben a szakiskola, a vizsgáló intézmény alacsony szintjére süllyed le. Lázas szorgalommal olvas, hogy az újabb haladásokat megismerje, közlésre feldolgozza; de egyúttal arra törekszik, hogy a meglevő ismereteket továbbfejlessze és újakkal gyarapítsa. Széles körű olvasottságát és sokoldalú tanultságát mindig hallgatói igényeihez mérten vette segítségül. Nem az volt a törekvése, hogy a maga felsőbbségét bizonyítsa be, hanem, hallgatóit az élet bonyolult feladatainak megoldására jól előkészítse. Minden alkalmas eszközt felhasznál, hogy hallgatóságában életrevaló gondolatokat keltsen. Sikerrel kecsegtető ipari vállalkozásra példaadással, útmutatással buzdít és tőle telhetőleg küzd az ellen a felfogás ellen, hogy a tudomány akkor méltó önmagához, ha csupán új adatok felismerésére, elvont igazságok megállapítására, vagy tudományos rendszerek kidolgozására szorítkozik.

Fogékony lelke megnyílik a közművelődésünk emelésére keletkezett mozgalmak előtt és lelkesedéssel csatlakozik a tudományos ismeretek népszerűsítésére alakított egyesületek vezetőihez. Érdeklik a magyar nyelvkutatás eredményei is és vallja, hogy az egyetemi professzor nem csak az ismeretek igazságáért, hanem szaktudományának műnyelvéért is felelős. S minthogy az ország gazdasági fellendülésének leghathatósabb eszközét a technikai tudomány térfoglalásában látja, a technikusoknak, a technikai tudományoknak és a Műegyetemnek mindig és minden alkalommal lelkes szószólója."

Warthát tanári működésének kezdetén a természetes szilikátok kémiája érdekli leginkább. Foglalkozik az augit olivin, szerpentin, topáz, anortit, a földpátok, zeolitok szerkezeti kérdéseivel. Kutatásait eleinte csupán tudományos szempontok vezérelték. Műszaki hajlamai és különösen a szép iránti szeretete azonban figyelmét a kerámia területére irányította. Noha érdeklik és foglalkoztatják a kerámiai masszák is, munkásságának középpontjában mégis a díszítés technológiája, a keramikus mázak és festési eljárások kérdése áll.

A párisi világkiállításon, 1889-ben lesz figyelmes *Massier* rendkívül dekoratív, fémes csillogású fajansz tárgyaira. Itt gondol először arra, hogy hasonló díszű tárgyak készítését megkísérelje. Tíz évvel később, már a keresett eljárások birtokában, Akadémiánk nagygyűlésén tett, szinte vallomásnak ható közléséből tudjuk ezt, és kísérhetjük figyelemmel a lázas szenvedéllyel végzett kutatást, mely gondosan titkolt és évszázadok óta feledésbe ment eljárások felidézéséhez vezetett.

Gubbio városában, a XVI. század elején maestro *Georgio Andreoli* igen magas fokra fejlesztette a fémlüszterekkel történő felületdíszítést. *Piccolpasso, Andreoli* kortársa írja, hogy a mester nagyon elégedett, ha száz kiégetett tárgy közül hat rubinvörös fényű volt, mert e darabokat azonos súlyú arannyal fizették meg. E meglehetősen ritka dísztárgyak egyikét a múlt század végén az Iparművészeti Múzeum is megszerezte. „Megvallom — mondja — e ritka darab szorgalmas tanulmányozása volt elsősorban oka annak, hogy ezen technika utánzásával gyakorlatilag is foglalkozzam." Szenvedélye, szorgalma végül is az eljárás birtokába juttatta.

Rájött arra, hogy a mázak fémes csillogását réz- és ezüstvegyületek felhasználásával lehet előidézni. A réz- és ezüstsókat eleinte oldhatatlan vegyületek alakjában használta az ólommentes mázakhoz. Ezeket por alakban magába a mázba keverte, fémmé való redukálásukat a kemencébe vezetett világítógázzal végezte. Később az ólomtartalmú mázakhoz vízoldható réz- és ezüstkomplexeket elegyített. Az oldatok tetszés szerinti hígítása a máz finomságát, szivárványos csillogását, a színek és fények végtelen változatát eredményezte.

„A tűzben olvadó, nyers alapra festett minta végtelenül lágy körvonalakat mutat, a művész ezt megszilárduló színes oldatokból állítja össze és ezáltal olyan hatásokat létesíthet, melyeket semmiféle más módon nem lehet elérni. Amellett örökké változatlan színekben ragyog a tűzből kikerült műtárgy. Az olajfestmények megvakulnak idővel, a felületüket borító lakk megrepedezik, szóval a legtöbb esetben csak a romjait látjuk a régi szép alkotásnak, míg a majolika felületére égetett kép ma is ugyanolyan színekben ragyog, mint századokkal ezelőtt." — mondja az említett akadémiai ülésen.

E munkában társa volt *Zsolnay Vilmos,* akihez meleg barátság fűzte. Szabad idejükben fáradtságot nem ismerve járták együtt a Balaton tájait, új agyaglelőhelyek után kutatva. Az új agyagokat *Wartha* elemzi meg, a mázakat *Zsolnay* próbálja ki. Kettejök munkájából, a művész-munkatársak nem csekély hozzájárulásával váltak a pécsi gyár majolikái márkás műtárgyakká. „Tudomány és gyakorlat együtt állapította meg a gyártmány jóságának, szépségének, a termelés gazdaságosságának és versenybírásának feltételeit" — írja *Ilosvay.*

1904-ben a kereskedelmi miniszter felkérésére foglalkozik a herendi porcelángyár helyzetével is. Java-

* ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék.

solja, hogy az Európa-szerte jól ismert porcelánkészítmények mellett a gyár a finomabb, kemény kőagyag tömegáruk előállítását is vegye fel programjába.

Wartha szenvedélyes buzgalommal gyűjtötte a kerámia-tárgyakat. Gyűjteménye ma az Iparművészeti Múzeum tulajdona. Bizonyos, hogy a kerámia volt legkedvesebb témája, ez azonban távolról sem jelenti azt, hogy ne alkotott volna maradandót az elmélet és gyakorlat más területén is.

Igen értékesek tudományos tekintetben a kalorimetriás vizsgálatok, amelyeket tanártársával, *Schuller Alajos*sal éveken át együttesen folytatott. Céljuk, amelyet sikerrel értek el, a *Bunsen*-féle jégkaloriméter pontosabbá és ugyanakkor a gyakorlati feladatok megoldására alkalmasabbá tétele volt.

Máig is használt módszert dolgozott ki a víz változó keménységének meghatározására. E módszert a külföldi szakirodalom is az ő nevével jelzi. Foglalkozik a víz technológiájával is. Behatóan tanulmányozza a főváros káposztásmegyeri vízművét és megállapítja, hogy a dunameder vizének tisztítására használt rendszer kifogástalan, Budapest vízellátását nem lehet más módon ilyen eredményesen és viszonylag alacsony költséggel megvalósítani.

A szerves kémia területére eső vizsgálatai is jobbára technológiai természetűek. Fővárosunk hatóságai 1876-ban vizsgálatokat kezdeményeztek annak megállapítására, alkalmasak-e hazai kőszénfajtáink világítógáz gyártására? E kísérletek színhelye az óbudai hajógyár gázfejlesztő üzeme. *Wartha* vizsgálatai kiterjedtek mindazon hazai szenekre, amelyek szállíthatóság és mennyiség tekintetében szóba jöhettek.

Nyomatékos említést érdemelnek borászati tanulmányai is. Elsők között volt, akik az Alföld homokos talajának szőlőtermesztésre való felhasználást sürgették. A magyar borokkal foglalkozó közleményeiben összegyűjti a borvizsgálati módszereket (különös tekintettel a hamisításokra) és az általa végzett elemzések eredményeit. Ezzel nagyban hozzájárult borászati ismereteink gazdagabbá tételéhez. Abból a megállapításból kiindulva, hogy a szőlő terem, a bort készíteni kell, szorgalmazza az okszerű borgyártás megvalósítását.

Wartha Vinczének, a sokoldalú tudósnak és szakembernek, a kémiai technológia első magyar professzorának idejét és munkaerejét egész sor intézmény között kellett megosztania. Első ízben az 1896—98. években, másodszor 1907-től 1910-ig volt a Műegyetem rektora, megelőzőleg három tanéven át a gépészmérnöki szakosztály dékánja. A Műegyetem vegyészmérnöki szakosztályának megszervezése is egyike jelentős tetteinek. A Műegyetem könyvtárának első igazgatója, aki 1870-ben 369 kötettel vette át a könyvtárat, hogy utódának 13 000 kötettel adja át 1897-ben.

A Magyar Tudományos Akadémia 1873-ban levelező, 1891-ben rendes tagjai sorába hívja. Akadémiai működésének csúcspontját jelzi másodelnökké választása 1908-ban.

Nagyobb irodalmi munkái közül a torzónak maradt „Chemiai technológia" c. művét említjük, melynek csupán első része jelenhetett meg. A következő „Az agyagipar technológiája", amely a Természettudományi Társulat megbízásából tartott tíz előadásának anyagát öleli fel. Harmadik, terjedelmesebb munkája az „Iparművészet könyve" II. kötetének mintegy 120 oldalát foglalja el „Agyagművesség" címen. A régi fazekas mesterségről ad itt színes és eleven képet az addig megismert emlékek összefoglalása és kiértékelése révén. A Természettudományi Társulat kiadásában két, német nyelvből fordított munkája is megjelent.

Wartha Vincze emlékét őrzi a budapesti Műegyetem nagyszabású, a városképet oly előnyösen befolyásoló épületsora is. Első ízben viselte rektori tisztét, amikor döntésre érett a Műegyetem végleges elhelyezésének ügye. Az egyetem tanácsának többsége az Újvásártér mellett foglalt állást, a *Wartha* rektor vezette kisebbség a Duna mellett elterülő, elhanyagolt lágymányosi telkek felhasználása mellett kardoskodott. Végül is szerencsére *Wartha* meggyőző elgondolása mellett történt döntés. Megnyugvással mondhatjuk, hogy aligha lehetett volna szebb, fejlesztésre alkalmasabb helyet találni Műszaki Egyetemünk számára.

Az első világháború előestélyén, 1914. július 20-án ér véget gazdag élete. Hamvai a Kerepesi temetőben nyugosznak.

Könyvismertetés

Dr. Alfred Kuhn: **Kolloidkémiai zsebkönyv** (Műszaki Könyvkiadó, 1963. 539. old. 162. ábra Ára: 59.—Ft)

Az üzemi mérnök és kutatólaboratóriumban dolgozó vegyész, fizikus, biológus, orvos, gyógyszerész mindennapi munkája során egyre gyakrabban találkozik olyan feladatokkal, amelyek megoldásához kolloidkémiai ismeretekre van szüksége. Ilyenkor csak olyan könyv tehet jó szolgálatot, amely mind az elméleti, mind a gyakorlati tudnivalókról tömör, de áttekinthető képet ad az érdeklődőknek, egyben bőséges irodalmi hivatkozásaival lehetőséget nyújt az egyes részterületek elmélyültebb tanulmányozásához.

A kolloidkémiai zsebkönyvet éppen a fenti cél érdekében írták a szerzők, akik az általuk ismertetett szakterületek kiváló művelői, sőt sok esetben megteremtői is.

A Műszaki Könyvkiadó a mű 5. kiadását fordíttatta le, azt akarván azzal elérni, hogy a különböző országokból származó nagyszámú szerzőgárda bizonyos mértékig már összekovácsolódott és egységes jellegű művét tárja az olvasó elé.

A zsebkönyv első része a kolloidok rendszerezésével foglalkozik és a különböző szerzők elképzeléseit vonja össze definíciószerű megállapításokká. „A kolloidok keletkezése" című fejezet a kolloid rendszerek előállítását, a peptizációt és disszolúciót, a védőkolloidokat és az érzékenyítést stb. tárgyalja. Tekintélyes részét képezi a műnek „A kolloidok kinetikája" c. fejezet, amely a különböző folyamatok elméleti alapjainak leírásán kívül a kolloidanalízisről is képet ad. A kolloid állapot meghatározására és számszerű jellemzésére gyakran alkalmazzák a különböző optikai mérőműszereket. Az optikai mérések alapelveit, mérőberendezéseit és a mérés kivitelezését ismerteti a „Kolloid rendszerek optikája" c. rész. Számos ábra, fénykép, röntgendiagram segíti a fejezet gyakorlati használhatóságát.

A zsebkönyv másik nagy fejezete a kolloidok határfelületi jelenségeit taglalja, nevezetesen a felületi feszültséget, az adszorpciót, a kolloidok elektromos jelenségeit és a monomolekulás rétegeket. Röviden foglalkozik a mű az aeroszolokkal és a gázdiszperziókkal is a különleges rendszereket ismertető fejezeteken belül.

A könyv zárófejezetének (A kolloidok mint molekulák) bevezetését H. Staudinger írta „A szerves kolloidok mint makromolekulák" címmel. A fejezet a továbbiakban a diszperz rendszerek reológiájával, a különböző viszkoziméterekkel, a gélekkel, végül a duzzadás folyamatával foglalkozik.

A mű használhatóságát igen részletes név- és tárgymutató segíti elő. *Kindl Ervin*

Szóképek és képzavarok

Hogy szóbeli vagy írásos megnyilatkozásainkban szóképeket is használunk, abban nincs semmi különös. A szókép — mint ismeretes — „egy fogalom, jelensége, nevének átvitele egy másik fogalomra, jelenségre a köztük fennálló valamilyen kapcsolat, kritérium alapján" (**Szathmári István**: A magyar stilisztika útja. Budapest, 1961. 528). Amikor pl. Ady A vár fehér asszonya című versében azt írta: „A lelkem ódon, babonás vár", szóképet használt, hisz a léleknek a várral való azonosítása nem valóságosan, hanem csak képesen, képletesen értendő. Nyilván a hangulati egyezés volt e költői kép megszületésének alapja. De nehogy azt higgyük, hogy csak a költők használnak képeket. Ha pl. valakit *jó tollú író*-ként emlegetek, szóképet használtam, mivel a valóságban nem a tolla jó a szóban forgó írónak, hanem az a jó, ahogyan a tollat forgatja. Persze a költők s még a szépírók is sokkal sűrűbben és jóval merészebben élnek a képalkotás eszközével, mint a szakemberek. Ez természetes is. A költő képekben gondolkozik, a szakember pedig — remélem megengedik ezt a szójátékot! — képletekben. Egy tanulmányútról készített beszámolónak vagy egy tudományos értekezésnek a szerzője nem élhet minduntalan merész, egyéni alkotású képekkel, mert ez nem illik tárgyához. Csak nagyon módjával alkalmazhat képeket, s lehetőleg akkor is olyanokat, amelyeket már a köznyelvi használat is szentesített.

Ezzel már el is érkeztünk a képzavarokhoz. Amíg egy fogalom vagy jelenség nevének egy másik fogalomra, jelenségre való átviteléről van szó, addig nincs semmi baj. De mi történik akkor, ha a kép erőltetett, zavaros lesz, össze nem illő elemek kerülnek benne egymás mellé, keverednek benne az átvitt jelentőségű képes kifejezések, s a valósággal való minden kapcsolat kiszorul belőle? Nos, így és ekkor keletkezik a képzavar. Íme, egy-két olyan mondat, amelyet tankönyvekben, stilisztikai munkákban a képzavar iskolapéldájaként szoktak idézni! „A tanári *kar kebelében* nagy *fejetlenség* kapott *lábra*." Négy testrésznév van belegyömölszölve egyetlen rövid mondatba, de valamennyi átvitt jelentésben értendő. „Én *pendítettem meg* azt a *szikrát*, amely azóta oly hatalmas *folyammá* dagadt, hogy *terebélyes árnyékában* ma is sokan *sütkéreznek*." Itt pedig többszöri csodás átváltozásnak vagyunk tanúi. A „szerző" megpendít egy húrt, a húrból szikra lesz, a szikrából folyam, a folyamból árnyékos fa, végül a fából fény, illetve dicsfény. „Volt ott még néhány olyan ember, akinek *bölcsője* bizonyára szintén nem *paplanos ágyban ringott*" (idézi **Ferenczy Géza**: Magyar nyelvhelyesség. Budapest, 1961. 359).

A szaknyelvekben, amelyek, mint mondottuk, képekben meglehetősen szegények, az efféle képzavarok sem túlságosan gyakoriak. A szürkébbek közül persze több tucatot, sőt nem nagy fáradsággal több százat is idézhetnénk, olyan példa azonban, amely megmosolyogtatja vagy akár harsány kacajra fakasztja a figyelmes olvasót, aránylag ritkán akad. De hogy azért van ilyen is, azt a különféle szaklapokból vett alábbi egy-két idézet bizonyítja. Az idézetek forrását tapintatból elhallgatom, de azt megjegyzem, hogy a Magyar Kémikusok Lapjában nem akadtam ilyen díszpéldányokra.

„Ezért ragaszkodunk hozzá népünk nevében, hogy... az *atomenergiát a technikai fejlődés forrásaként gyümölcsöztessék.*" Ez a példa, azt hiszem, rászolgált arra a megtiszteltetésre, hogy elsőként idézzük. Aki az atomenergiát a technikai fejlődés forrásaként akarja gyümölcsöztetni, csakugyan minden dicséretet megérdemel. Hát még ha sikerül is neki!

„Minden egyes — az *eredmények csokrába tartozó* — ésszerű intézkedés... a biztos sikerhez vezető út egy-egy *kilométerköve* volt." Hogy az eredményeket csokorba kötötte a fogalmazó, az még hagyján. Az efféle „csokrosítás" ma már szinte mindennapos (vö. **Ferenczy**: i. m. 359). De hogy ugyanaz az intézkedés, amelyet az eredményeknek a csokrába kötöttünk, egyben kilométerköve is lehessen egy bizonyos útnak, az mégiscsak képtelen kép.

Végül még egyet: „*a lehető legrövidebb időre kell lecsökkenteni* azt a *bizonytalansági tényezőt*, amely máris *felütötte fejét*, és amely ... szükségszerűen *fellép*". Az a *bizonytalansági tényező*, amelyről itt szó van, hű a nevéhez, ugyanis valóban teljes bizonytalanságban vagyunk kiléte felől. Eleinte azt hisszük, valamilyen folyamatot jelent, ugyanis annak az idejét szokás megnyújtani vagy lerövidíteni, később azonban meglepődve látjuk, hogy tényezőnknek feje, sőt lába is van, hiszen *felütötte fejét* és még *fel* is *lép*.

S ezek után talán ahhoz sem fér kétség, hogy a szakírónak sem válik kárára, ha a különféle kromatográfiás, mikroautoradiográfiás és egyéb képeken kívül néha-néha a szóképekkel is törődik.

Dr. Grétsy László

MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

Új utakon az Egyesült Államok detergens ipara

Mint ismeretes Nyugat-Németországban újabban törvény tiltja a biológiai úton lebonthatatlan szintetikus mosószerek gyártását és forgalomba hozatalát. A detergensek nagymérvű használata ugyanis a szennyvízbefogadó folyók — ahova végső soron a városok házi szennyvizei kerülnek — elszennyeződéséhez, felszínük elhabosodásához vezetett, ami a folyók öntisztulását akadályozta. A városi szennyvíztelepek biológiai derítő egységei ezeket a főleg alkilbenzolszulfonát alapú vegyületeket nem képesek lebontani, és így ezek változatlanul jutnak a folyókba.

Újabban az észak-amerikai Egyesült Államokban is törvénytervezet készült, melynek elfogadása esetén 2 éven belül ezek a detergensek hasonló tilalom alá esnének. Ennek következtében a nagy petrolkémiai vállalatok egymás után állítják át mosószer üzemeiket biológiailag lebontható termékek gyártására.

A biológiailag lebonthatatlan alkilbenzolszulfonátok alapanyaga benzol és propilén. A biológiailag lebontható vegyületeket benzolból és a normál paraffinok C_{10}—C_{15} frakciójából — az ún. kerozinfrakcióból — állítják elő, utóbbit molekulaszűrők segítségével.

A mosószeripar ilyen értelmű átállása évi 160 000 t propilén más célú elhelyezését teszi szükségessé.

Erdől und Kohle 16 1156 (1963/11)

P. J.

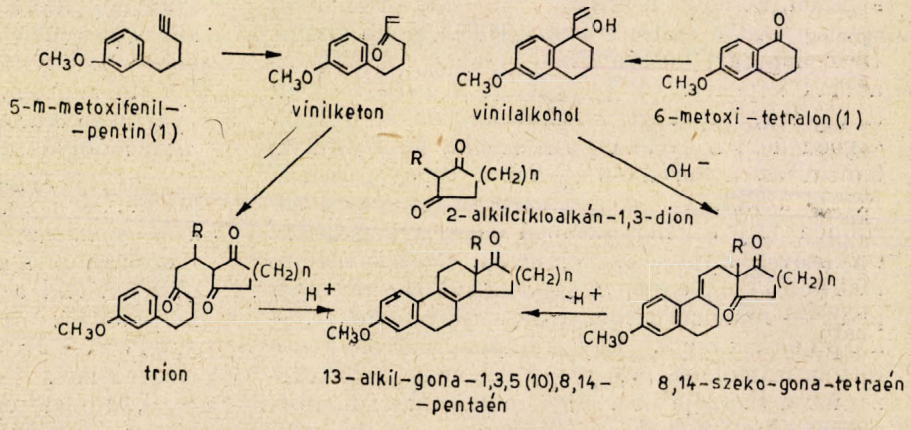
A szteroidok teljes szintézisének ipari kilátásai

Az amerikai Wyeth cég kutatói iparilag alkalmazható szintézist dolgoztak ki egyes szteroidok előállítására. A szintézis kiválóan alkalmas számos 13-alkilgona-1, 3, 5 (10)-trién származék előállítására. A szintézissel a 13-as szénatomon változtathatók a helyettesítések és bővíthető a szteroidok D-gyűrűje.

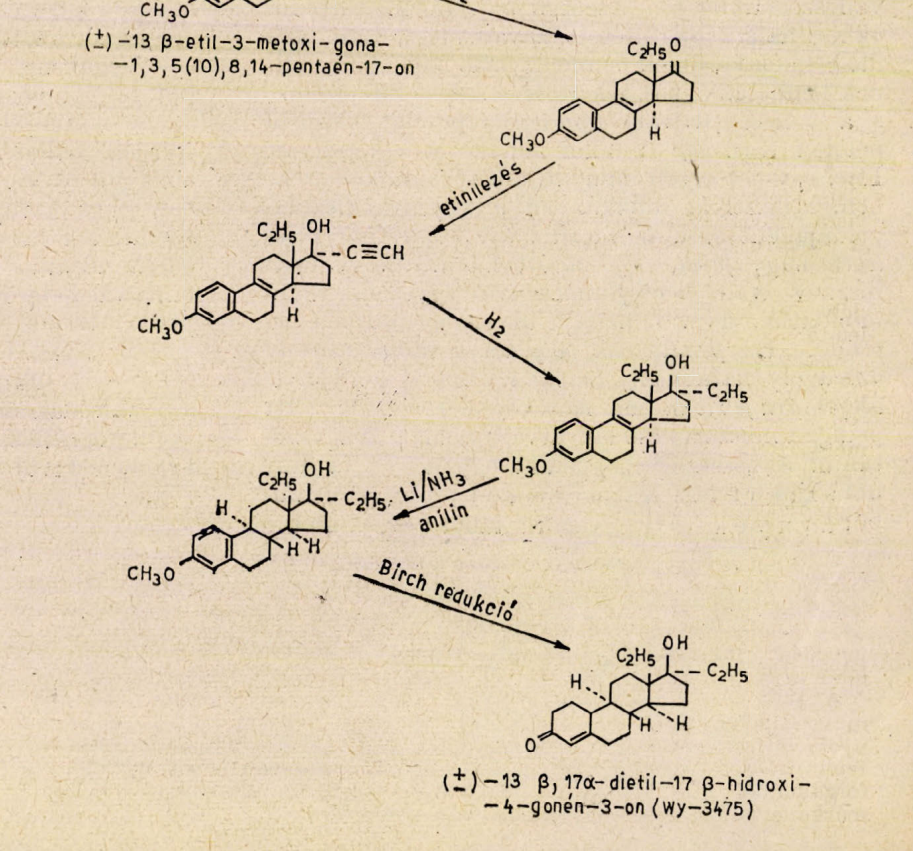
A cég szerint a kutatások eredményeként kidolgozott szintézis, valamint az előállított termékek, egyedülálló lehetőséget biztosítanak a szteroidok területén. Az eljárással kapcsolatban 50 országban mintegy 500 szabadalmi bejelentést tettek. 400 új terméket vizsgáltak meg biológiai aktivitásra. Ezek közül a legtöbb reménnyel egy anabolikus és egy progesztációs hatású szer kecsegtet. Az anabolikus egyület, melynek jelzése My-3475, kémiailag (±)-13 beta, 17 alfa-dietil-17 beta-hidroxi-4-gonen-3-on. A protesztációs hatású vegyület a megfelelő 13-beta-etil-17 alfa-etinil-származék. Nagyobb hatékonyságuk folytán ezek a szerek, egy adagot alapulvéve gazdaságilag is versenyképesek más hasonló gyógyszerekkel.

A teljes szintézis kiinduló anyaga a 3-m-metoxifenil-propil-bromid vagy 6-metoxi-1-tetralon. Az eredeti szintézis szerint, melyet az angliai Manchester-i Egyetemen dolgoztak ki, a 3-m-metoxifenil-propil-bromidot cseppfolyós ammóniában vagy dimetil-formamidban nátrium-acetiliddel reagáltatják. Az így nyert 5-m-metoxifenil-1-pentint formaldehiddel és dietilaminnel kondenzálták, a kondenzációs terméket hidrálták és így a megfelelő vinilketon és beta-dietilamino-keton elegyét nyerték. Az elegyet 2-metil-ciklopentán-1, 3-dionnal reagáltatták, s a kapott triont ösztra-1, 3, 5 (10), 8, 14-pentaenné alakították. A következőkben redukálva és oxidálva kapták a megfelelő (±)-ösztrgon-metilétert.

Az eljárást, melynek menetét a következő ábra szemlélteti.



hosszabb kutatómunkával finomították és tették alkalmassá egész sor hasonló vegyület előállítására. Az előbbiekben említett anabolikus hatású szer szintézisét a következő ábra szemlélteti;



Az eljárás kulcsvegyülete a 13-alkil-gona-1, 3, 5 (10), 8, 14-pentaén, amely 6-metoxi-1-tetralonból is előállítható. Az anabolikus szer szintézisének összkitermelése 20—25%.

Az új eljárást félüzemi méretekben 800 literig menő űrtartalmú készülékekben is kivitelezték a klinikai vizsgálatokhoz szükséges anyagmennyiség előállítása céljából.

[Chemical and Engineering *41*, No. 34. 32—34 (1963)] *H. Gy.*

Porlasztásos szárítás csökkentett nedvességtartalmú levegővel

A porlasztásos szárítás fejlesztése során igen jó tapasztalatokat nyertek meleg levegő helyett csökkentett nedvességtartalmú levegő alkalmazása esetén.

Az új eljárást Olaszországban sikeresen alkalmazták paradicsompor előállítására. A paradicsomsűrítményt műanyaggal bélelt, hengeres tartály felső részén porlasztják be és alulról kis hőmérsékletű, csökkentett nedvességtartalmú levegőt fúvatnak be. A részecskék nagysága a befúvató fej és a beporlasztásnál alkalmazott nyomás változtatásával szabályozható. A befúvatott levegőt kémiai úton előszárítják és a torony tetején, porfogón keresztül fuvatják ki.

Az új eljárás fő előnye, hogy természetes anyagok szárítása során a sejtfalak nem károsodnak. További előny, hogy a 30 C° alatt történő szárítás során a termék íze és színe nem változik.

Az új szárítási eljárás előnyösen alkalmazható számos természetes anyag és gyógyszeralapanyag kíméletes szárítására.

[British Chemical Engineering *8*, 532 (1963)]

H. Gy.

Élelmiszerekben használható antioxidánsok

Az angol Food Standards Committee jelentést adott ki az 1958-ban élelmiszerekben történő felhasználásra engedélyezett antioxidánsokról. A jelentés fontosabb megállapításai a következők :

— A butil-hidroxi-toluol az engedélyezett antioxidánsok közül törlendő.

— Az erithorbinsav és sói felveendő az engedélyezett antioxidánsok közé.

— Az etoxiquin 2 rész/millió töménységben alma és körte tartósítására felhasználható.

— A csecsemő- és gyermektápszerekben el kell tiltani az antioxidánsok használatát.

— Az engedélyezett antioxidánsok tisztasági fokát pontosan rögzíteni kell.

— Az engedélyezett antioxidánsok jegyzékét ötévenként rendszeresen felül kell vizsgálni.

A Bizottság felszólította a földművelésügyi minisztert három, a nyers és feldolgozatlan hús színének fenntartására szolgáló, készítmény forgalomból való kivonására. Ezek márkaneve : Salox-Red, Primox és Evered. Mindhárom készítmény C-vitamint és nikotinsavat tartalmaz.

[Die Pharmazeutische Industrie *26*, 53 (1964).]

H. Gy.

Kordszövet polikarbonátokból

Az amerikai Goodyear cég a General Electric céggel együttműködésben 2 éve kísérletezik a polikarbonátok kordszövetként való alkalmazásával gumiabroncsokban. A cégek közlése szerint az eddigi kísérleti eredmények reményteljesek. Az eddigi tapasztalatok szerint a polikarbonát kordszövet ellenállóképesebb a nylonból vagy poliészterből készültnél. A nylonhoz képest további előny, hogy nedvességre kevésbé érzékeny, nagy teher alatt kevésbé mutat kifáradási jelenségeket, rugalmas formavisszanyerése jobb és formatartása stabilabb.

A polikarbonát kordszövet megfelelő tapadása a gumihoz közelítőleg megoldottnak tekinthető.

A polikarbonátokat az USA-ban csak a General Electric és Mobay Chemicals cégek állítják elő, 1965-re összesen mintegy 12 500 tonna kapacitás épül ki. Az abroncsköpenyek gyártásához az USA-ban évente mintegy 230 000 tonna kordszövetet használnak fel.

[Chemical and Engineering News *42*, No 4, 43 (1964).]

H. Gy.

A negatív kutatási eredmények leközlése

Az amerikai gyógyszeripar képviselői levélben kérték a képviselőház illetékes szakbizottságától, hogy a szövetségi kormány által finanszírozott orvosi- és gyógyszerkutatások negatív eredményeit is rendszeresen tétessék közzé.

A furcsa kérést azzal indokolják, hogy a negatív kutatási eredmények közkinccsé tétele más kutatókat megkímélne attól, hogy eleve kilátástalan kutatási irányokban haladva, energiájukat elfecsélrejék.

A kérés teljesítésének egyik gyakorlati akadályát jelenleg az képezi, hogy a tudományos folyóiratok túlnyomó része negatív eredményeket tartalmazó közleményeket nem hajlandó elfogadni.

[Chemical and Engineering News *42*, No 2, 21 (1964).]

H. Gy.

A levegő és a folyóvizek tisztaságának megőrzésére kutatócsoport alakult

Hollandiában a nagy nyugati olajtársaságok közös nemzetközi kutatócsoportot alakítottak azzal a céllal, hogy vizsgálatokat folytasson és kísérleti berendezéseket tervezzen a levegő és a vizek elszennyeződésének új eljárásokkal és módszerekkel történő megakadályozására. A kutatócsoport alapítvány jellegű, és kezdetben kizárólag az alapító társaságok olajfinomítóinak és petrolkémiai üzemeinek káros kibocsátásaival foglalkozik.

Az egyes vállalatok eddig is végeztek e tárgykörbe tartozó kutatómunkát. A hágai kutatócsoport létrehozatalával ezentúl közös erőfeszítéseket végeznek a légártalom és a vízszennyeződések csökkentésére.

A kutatócsoport megalakítását az alapító társaságok az 1963. évi Frankfurti VI. Világ-Olaj-Kongresszuson jelentették be, és a résztvevők helyeslését bizonyítja, hogy a kongresszus határozataiba is felvették ezt a követendő együttműködést.

A kutató alapítvány a kutatás mellett dokumentációs központ, és felvilágosító iroda, valamint propaganda-szervként is működik, és felveszi a kapcsolatot más olyan szervekkel és intézményekkel, melyek hasonló problémával foglalkoznak.

Bremnstoffchemie 45 W2 (1964/1).

P. J.

Olajfinomítók tervezésének és telepítésének szempontjai Nyugat-Európában

Új nyersolajfinomító létesítését tanulmány készítése előzi meg, aminek során megvizsgálják a termékek mennyisége és minősége iránti igényeket és a fogyasztás földrajzi súlypontját. A vizsgálatok során figyelembe veszik a közlekedési, szállítási, valamint termékelosztási és értékesítési adottságokat is. A vizsgálat eredményeképpen adódik az optimális technológiai és telepítési elképzelés. A végső döntést befolyásoló tényezők közül említésre méltók az alábbiak :

1. Gazdasági tényezők

1.1. Nyersolaj ára

1.2. Nyersolaj szállítási költsége a finomítóig

1.3. Gyártási önköltség

1.4. Termékek szállítási költsége

1.5. Elosztási költség

2. Különleges techológiai tényezők

2.1. A berendezéssel szemben támasztott igények a rugalmas üzemvitel szempontjából, a piac alakulásához való igazodás érdekében.

3. Telepítési tényezők

3.1. Vízellátási lehetőségek

3.2. Vasúti és közúti hálózathoz való kapcsolódás lehetősége

3.3. Terep és talajviszonyok

3.4. A területileg illetékes hatóságok vélekedése az olajfinomító odatelepítéséről.

3.5. Munkaerőellátás lehetőségei

3.6. A dolgozók lakással és különféle szolgáltatásokkal történő ellátásának lehetőségei.

A fenti szempontok érvényesítése a karlsruhei Esso finomító létesítése során az alábbiak szerint alakult :

A néhány évvel ezelőtt végzett becslések olajtermékhiányt jeleztek a Rajna vidéken. Ez a tény új finomító létesítésének szükségességét mutatta. A telepítésre több változat adódott,

a) A Rajna felső folyása mentén a vízi szállítás lehetőségeinek kihasználásával.

b) Kölni olajfinomító bővítése, ami a Wilhelmshafen—Köln közti nyersolajvezeték mentén fekszik.

c) Délebbi telepítés a nyersolajvezeték meghosszabbításával.

Ha a legnagyobb igény a benzin, gázolaj, vagy könnyű tüzelőolaj iránt mutatkozott volna, a *b)* pont szerinti változat lett volna a legkedvezőbb, mert üzembővítés kisebb beruházást jelent, mint új üzem építése. Emellett egy bővített nagyüzem üzemköltsége is általában kedvezőbb, mint egy kisebb új üzemé.

De a legnagyobb hiány Délnyugat-Németországban nehéz fűtőolaj iránt mutatkozott, ami ez idő szerint csővezetéken hosszabb távolságra nem szállítható. Így, bár a könnyű termékek olcsóbban állíthatók elő, és meglevő csővezetéken kiszállíthatók a kölni finomító bővítési változat megvalósítása esetén, a nehéz fűtőolaj szállítási költségtöbblete feleméstette volna ezt a megtakarítást. Ilyen módon *a telepítést eldöntő tényezőnek a nehéz fűtőolaj felhasználás súlypontja* adódott.

Nehézséget jelentett a szakképzett munkaerő előteremtése. Az olajfinomító ipar — összehasonlítva más iparágakkal — a beruházási értékre vetítve, viszonylag kisebb munkaerő igényű. A folyadék halmazállapot folytán nehéz fizikai munkára nincs szükség — ezzel szemben az automatikus és műszerezés iránt nagy igény mutatkozik, mert a kezelő személyzet csak ezek révén értesül a tornyok, kemencék, vezetékek stb. belsejében lejátszódó folyamatok állásáról. Ennek folytán mind nagyobb szakértelem szükséges a kezelőszemélyzet részéről — a fizikai munka szellemi munkára változik. Ezt mutatja a következő adat: az 1 főre eső feldolgozott nyersolajmennyiség az utóbbi 10 év alatt a háromszorosára nőtt Nyugat-Európában. Az 1 főre eső termelési érték növekedése még nagyobb, a növekvő értékű végtermékek — vegyipari nyersanyagok, nagy oktánszámú benzin stb. — miatt.

Az újabb vizsgálatok egyöntetűen azt mutatják, hogy a fogyasztóhoz kell a finomítónak települni. Ennek során az új finomítók nagy városok közelében épülnek. Ez a tény fokozott költséget jelent a szennyeződések kibocsátásának csökkentésére, illetve megakadályozására. A karlsruhei Esso finomító beruházási költségének mintegy 7%-át a szennyvízfeldolgozó és levegőszennyezést megszüntető berendezések létesítési költsége jelentette.

Petróleum 26 *426* (1963/11)

P. J.

Folyamatos szulfonálás kén-trioxiddal

Az amerikai Chemithon Corp. kéntrioxidos folyamatos szulfonálási eljárása, ott ahol az oleum nem hozzáférhető vagy a hulladéksav eltávolítása körülményes, az oleummal végzett szulfonálással egyenértékűnek látszik, anélkül azonban, hogy az oleumot teljesen helyettesíteni volna képes. Az eljárással alkil-aril-vegyületekből, aromásokból és zsíralkoholokból neutrális, szagtalan és kevés sót tartalmazó detergensek, de a szabad szulfonsavak is előállíthatók. Az oleumos szulfonálás termékeivel összehasonlítva ezen eljárás termékei valamivel kevésbé aktívak, továbbá xilol és toluol esetében olyan melléktermékek keletkezhetnek, melyek eltávolítására külön tisztítási lépést kell beiktatni.

Az eljárás szerint száraz levegőt, kén-trioxidot és pl. dodecilbenzolt a szokásos módon összekevernek, a reakcióelegyet lehűtik, a levegőt és a kén-trioxid felesleget eltávolítják, a keletkezett szulfonsavanhidrideket vízzel hidratálják és a nyert terméket nátronlúggal, trietanolaminnal vagy ammóniával semlegesítik. Az eljárás átfutási ideje 30 perc. A berendezést 3 előre szerelt aggregát formájában szállítják. Napi 2500 t nátrium-aralkilszulfonát előállításához évi 3800 munkaóra (ellenőrző vizsgálatokkal együtt), 0,7 millió m^3 hűtővíz és 0,175 millió kWh szükséges. Az üzemeltetési költségek a beruházási ráfordítás 8%-át teszik ki.

[Chemical Engineering *69*, No 5,70 (1962)] *H. Gy.*

A HAZAI KÉMIAI IRODALOMBÓL

A beton kötésének késleltetése. — *Kalmár Istvánné.* — Építőanyag, 15. k. 7. sz. 1963. július. 267—274. old. 1 gr. 9. tábl. 5. bibl.

A nagy-, illetve közepes mértékű kötéskésleltetésre vonatkozó előkísérletek eredményei szerint dextrin és bórax megfelelő arányú keverékének adagolása a hazai 500-as vagy 600-as minőségű portlandcementek kötésének kezdetét 6—12 órára lassítja és egyidejűleg kiküszöböli a cementek eltérő tárolási idejéből eredő kötésidőváltozásokat.

Szén-monoxid réz-formiát-karbonát oldatban való elnyelésének kiszámítása. — *Simonyi E.* — Periodica Polytechnica, Chemical Engineering, 7. k. 2. sz. 1963. 135—145 old. 2 ábra 3 gr. 5 tábl. 10 bibl. (angol nyelven)

Krevelen egyenlete alapul szolgálhat a számításokhoz, azonban az ipari viszonyok lényegesen eltérnek azoktól, amelyeken az egyenlet alapszik. A réz(II)-ionok az elnyelés szempontjából passzív alkatrészekként viselkednek. Réz-karbonát aktív alkatrész, de elnyelési kapacitása a hőmérséklet függvényében nem azonos a réz-formiátéval. Magasabb nyomáson az elnyelés nem követi Henry törvényét, hanem a szén-monoxid parciális nyomásának 4/5. hatványával arányos. Kis nyomásokra (0,1 at) a Henry-féle együttható az eredeti Krevelen-féle egyenletből kiszámítható. Izobar viszonyok között nincs elnyelés. A szén-monoxid mennyisége és nyomása az elnyelés folyamán csökken. A gázelegyben levő kis mennyiségű hidrogén és nitrogén gátolja az elnyelést. Az elnyelésre új egyenletet állít fel.

5,6- ill. 7-helyzetben hidroxi- ill. metoxi-csoportokat tartalmazó természetes flavonok szintézise. — *Major Á.* — Periodica Polytechnika, Chemical Engineering, 7. k. 2. sz. 1963. 117—126. old. 23 bibl. (német nyelven)

Az 5-hidroxi-7,8-dimetoxi-flavon és az 5-hidroxi-7,8-dimetoxi-4'-benziloxi-flavon benzilálásával nyert termék 4%-os kálium-etilát oldattal hevítve a megfelelő dibenzoil-metánokat adja. Ezek katalízises hidrálásával és a kapott vegyületek vákuumban 100°-ra való hevítésével előállította a 7-metil-oroxilin-A-t, ill. 6,7-dimetil-szkutellareint. Az utóbbi demetilálása a természetben előforduló szkutellareint adja. Előállította az 5-metil-vogonint is, amely a természetben található oroxilin-A szintézisének kiindulási anyaga.

Nagy tisztaságú gallium szennyezéseinek neutron-aktivációs vizsgálata. — *Nagy L. Gy.; Bodnár J.; Demjén Z.* stb. — Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 7. k. 2. sz. 1963. 147—167. old. 29. gr. 6 tábl. 11 bibl. (angol nyelven)

Az ún. nem-roncsoló neutron-aktivációs elemzés alkalmas a nagy tisztaságú gallium cink, vas és higany szennyezéseinek kimutatására és megfelelő sztenderek alkalmazásával meghatározására. A gallium nagy részének bomlása után a három szennyezés félideje, elnyelési együtthatója és gamma-sugár spektruma meghatározható.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

***EVEGAL**
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

***SOLOVET N**
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

***SZULFAKTOL 25**
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

***EPIMOL 3,2**
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

***MAVEBIT AZP**
fémfelület zsírtalanításához.

***MAVEBIT VAP**
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

***-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.**



A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

HINOIN

ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA

ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Sz
Ho
Vita
Cyto
Diuretibiotikumok



HUNGÁRIA MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR

BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL

Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL

Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL

Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL

Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

EGYT

TÁPSZEREK

NOVOMALT

ZAMAKO KÉK

ZAMAKO SÁRGA

GYÁRTJA:

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁ

APEST X.

GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

KŐBÁNYAI

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 478-705. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 479-389

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfürdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmény

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk ∴ Telefon: 200—384

A

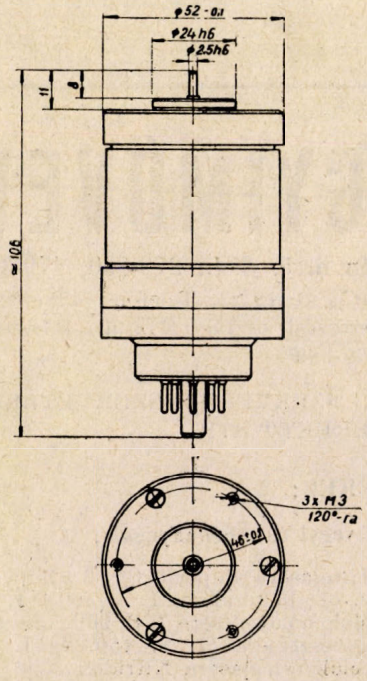
MIGÉRT

az automatizálás célkitűzéseinek elősegítése érdekében felajánlja t. Ügyfeleinek

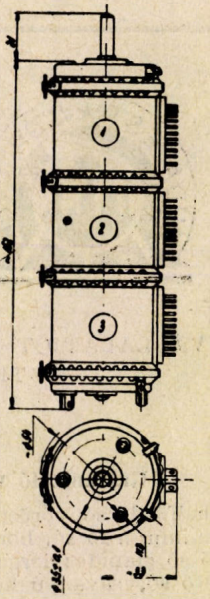
raktárról, azonnali szállításra

az alábbi automatika elemeket:

	Típus	Ár, Ft
Csapolatlan helipot	LP 2510/15 kOhm	1640,—
Csapolt helipot	LPC 3510/4 kOhm	3370,—
Mágneses erősítők	ME 500—1/C1	536,—
	ME 500—5/AB1	1110,—
Kontroll transzformátor	2 S 1—C 3	1530,—
Adószinkró	3 S 1—S 5	1800,—
Differenciál szinkró	3 S 1—D 1	1840,—
	2 S 2—D 1	1710,—
Serleges motorok	MS 322	1030,—
	MS 331	1180,—
	MS 332	1180,—



A fenti családokba tartozó elemekből különféle típusok raktárról, egyéb automatika elemek — nagy választékban — rövid szállítási határidőre rendelhetők.



Felvilágosítás:
Bemutatás:
Szaktanácsadás:

MIGÉRT

MŰSZER- ÉS IRODAGÉPÉRTÉKESÍTŐ VÁLLALAT ELEKTROMOS OSZTÁLYA

Budapest, VI., Bajcsy Zsilinszky út 37. Telefon: 313-944

Ipari nyomástartó edények terhelési fokozatának meghatározása nomogrammal

A G-028 sz. nomogrammal az ipari nyomástartó edények terhelési fokozatát határozhatjuk meg a következő összefüggés alapján:

$$J = V\sqrt{p^3}$$

Jelölések:

J terhelésmutató,
V az edény űrtartalma, m^3
p az edény tervezési nyomása, at.

A nomogram használata (lásd a magyarázó ábrát):

A nyomás és térfogat skáláján megkeressük a megfelelő értéket, azokat összekötve a J skálán leolvassuk a nyomásfokozat értékét. (Ha a térfogatskála jobb oldalán van az adott érték, akkor a nyomásfokozat értéke a skála jobb oldalán olvasható le.)

Megjegyzés:

1. Több nyomásterű edény esetén minden nyomástérre külön kell meghatározni a terhelésmutatót és az edény terhelésmutatóját a legmagyasabb érték határozza meg.
2. Az edény űrtartalmához tartozik a csatlakozó vezetékeknek vagy egyéb csatlakozó készülékeknek a legközelebbi elzáró szerelvényig terjedő szakasza.
3. Ha $J \leq 1$, az edény nincs terhelési fokozatba sorolva.
4. Olyan vákuumedényeknél, ahol az üzemnyomás $p \leq 500$ torr, továbbá olyan túlnyomásos edényeknél, melyeknél a p nyomás 0,7 és 1,0 at közé esik

1 m^3 és 30 m^3 között kisterhelésű,
30 m^3 és 1000 m^3 között középterhelésű,
1000 m^3 felett nagyterhelésű.

Példa:

Kiindulási adatok: $p = 9$ at
$V = 6$ m^3

A kiindulási adatokat a tábla szerinti nomogramon felvíve és a pontokat összekötve a keresett J értéket kapjuk.

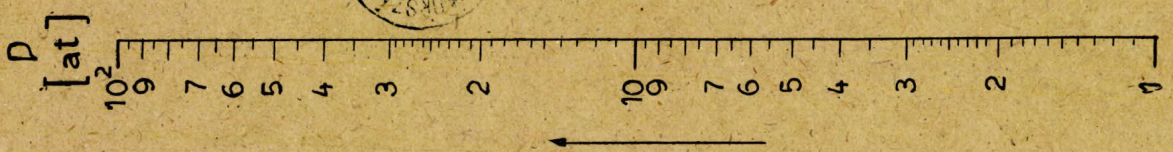
$$J = 160$$

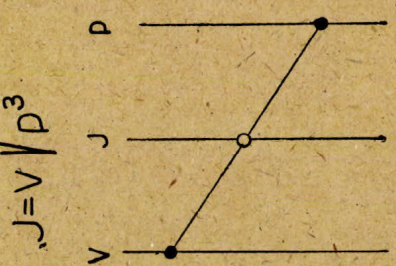
A felhasznált irodalom: KGMSZ 95 150.

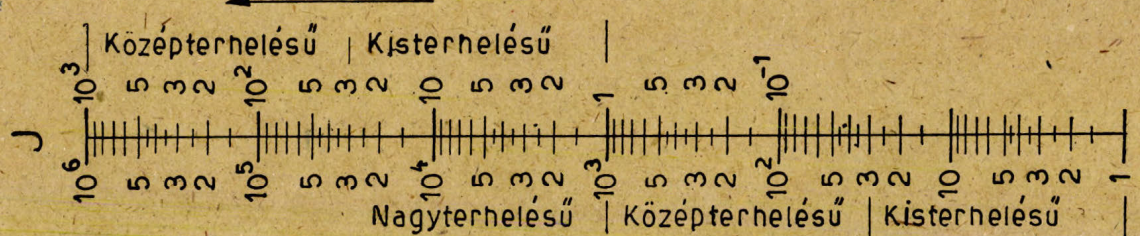
E674

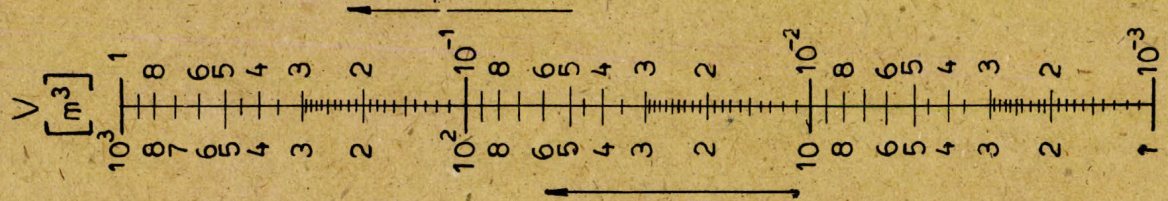
M.K.E vegyipari gépészeti szakosztály.	Ipari nyomástartó edények terhelési fokozatának meghatározása nomogrammal.	G-028

MŰSZAKI KÖNYVTÁR









1964	Szerkesztette: Döbröntei László.	

A Műszaki Könyvkiadó hirdetéseket felvesz az alábbi díjszabás szerint:

Egészoldalas hirdetés ára	1440,—Ft
Féloldalas hirdetés ára	720,— „
Negyedoldalas hirdetés ára	360,— „

HIRDESSEN A

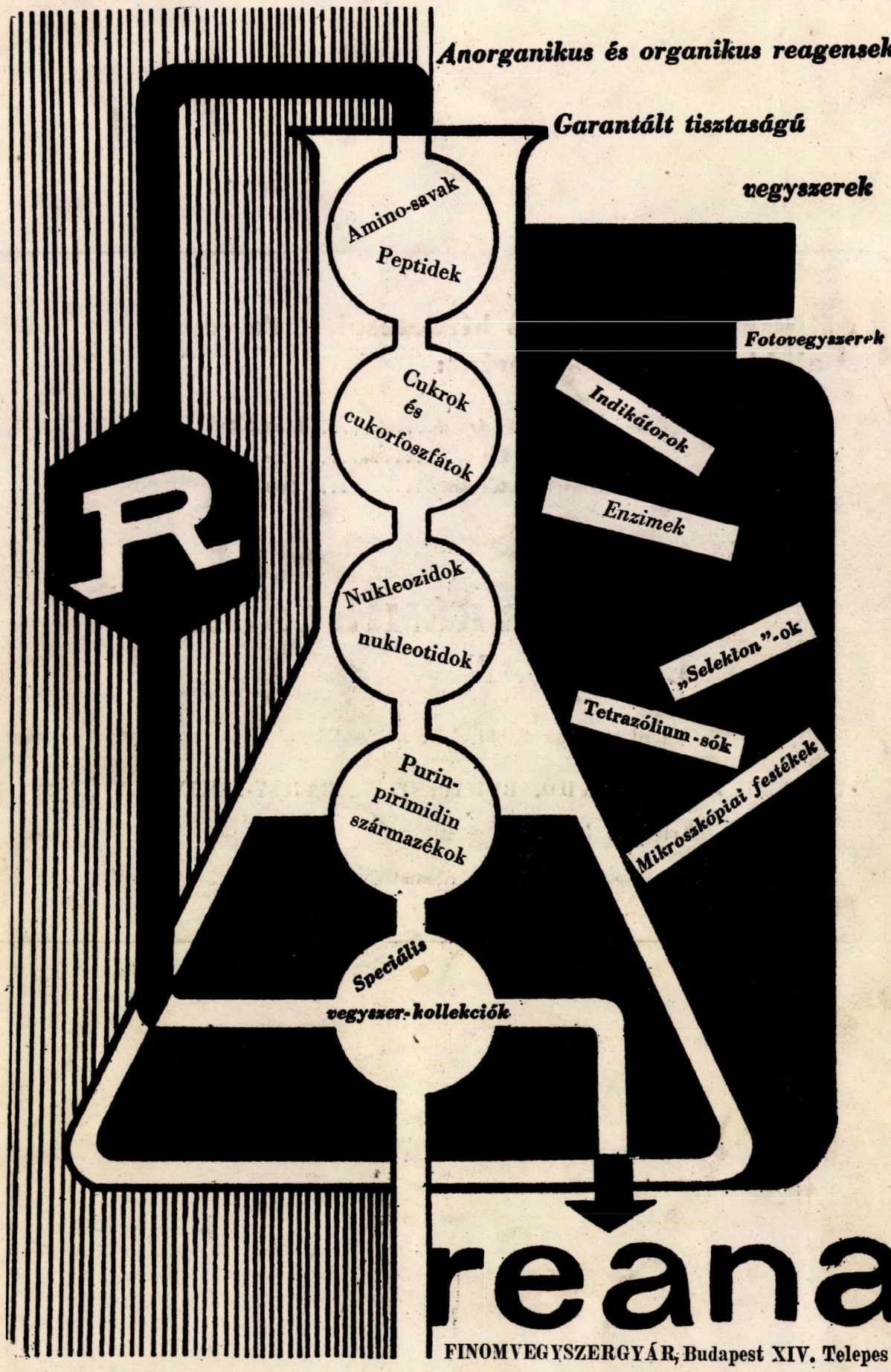
MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, V., BAJCSY-ZSILINSZKY ÚT 22

Telefon: 112-273

Befizetéseket az MNB 46 egyszámlára kérjük

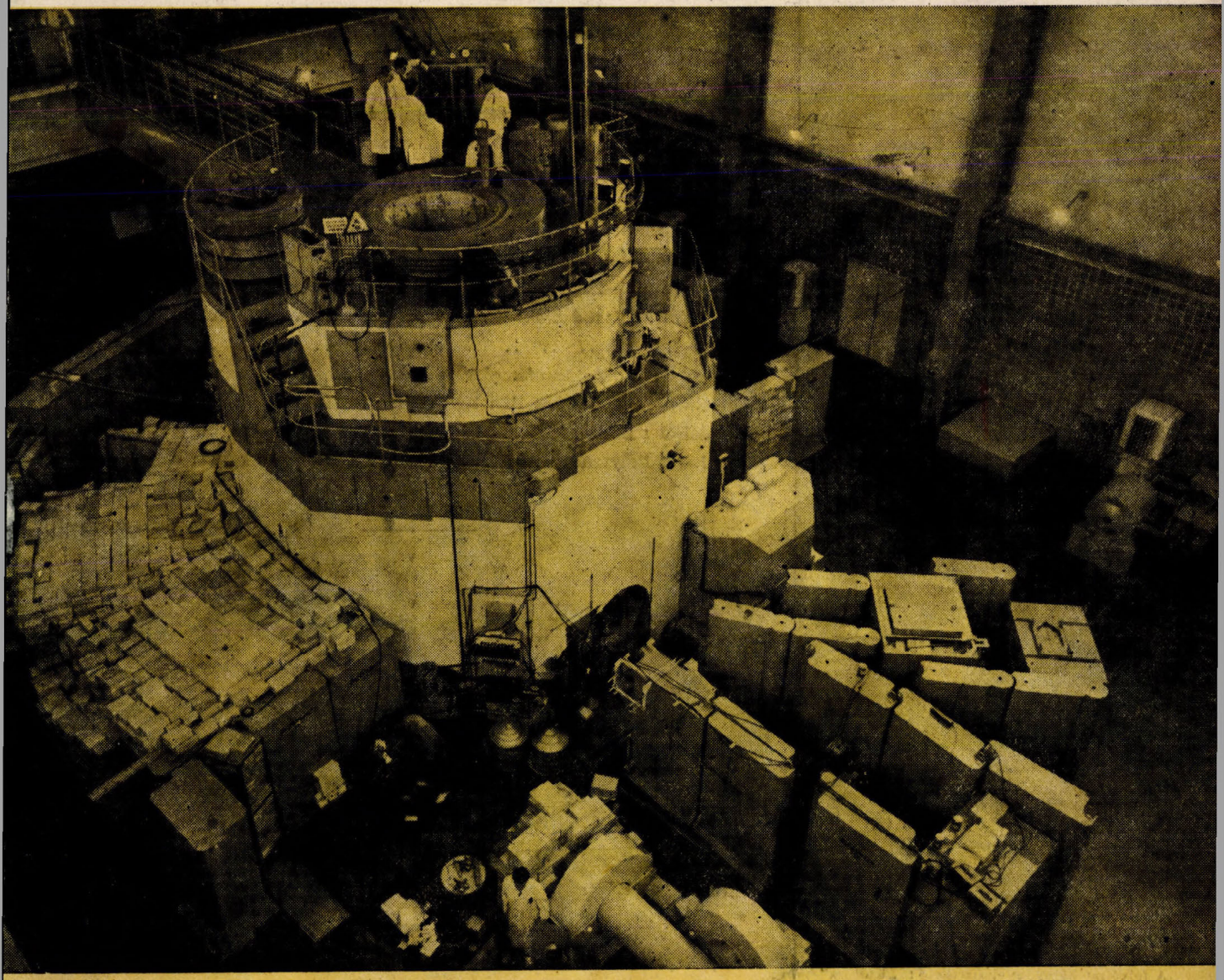


FINOMVEGYSZERGYÁR, Budapest XIV. Telepes u. 53.

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



VVRSZ ATOMREAKTOR A KISÉRLETI HUROK MINTAVEVŐJÉVEL

8

XIX. ÉVFOLYAM 8. SZÁM. 397—452 OLDAL BUDAPEST, 1964. AUGUSZTUS

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS . HARDY GYULA . HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • LIENERTH ALADÁR • 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:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.8-19699 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 8. SZÁM — 1964. AUGUSZTUS

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONTI HÍRLAP IRODA

TARTALOM

Földiák Gábor: Magkémiai kutatások és radioaktív izotópok vegyipari alkalmazása Magyarországon 397

Kiss István—Róder Magda: Sugárkémia és vegyipar 400

Törkő János: Besugárzások a kísérleti atomreaktorban 409

Szabó Elek—Fodor Miklós: Keramikus és diszperziós típusú reaktorfűtőanyagok 413

Szirtes László: A rubidium kémiája és atomreaktorban keletkező radioizotópjai 424

Lengyel Tamás—Somogyi György: ^{99m}Tc előállítása és felhasználása 428

Bakos László—Szabó Elek: Reaktortisztaságú uránvegyületek előállítása 433

Várhegyi Győző: A tisztafémek előállítása és felhasználása a korszerű technika nélkülözhetetlen területein 439

Szabadalmi szemle 447

Nagy Iván: Folytonos működésű folyamatok szabályozásának elemei 447

CÍMKÉPÜNKHÖZ:

VVRSZ atomreaktor a kísérleti hurok mintavevőjével

A kép kapcsolódik *Kiss István—Róder Magda:* „Sugárkémia és vegyipar" című közleményéhez (l. a 400. oldalt)

674

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Földiák Gábor: **Magkémiai kutatások és radioaktív izotópok vegyipari alkalmazása Magyarországon** 397
A magkémiai kutatás, a radioaktív izotópok termelése és vegyipari alkalmazásuk Magyarországon is egyre szélesebb körűvé válik. A radioaktív izotópokat elemi állapotban, továbbá szervetlen és szerves vegyületekben kötött alakban hozzák forgalomba. Sok egyetemi tanszék és kutató intézet foglalkozik magkémiai kísérletekkel, ill. nyomjelzéstechnikai módszerek alkalmazásával pl. reakciókinetikai és adszorpciós kutatások során. Egyes vegyipari műveleteket és készülékeket nagyüzemi körülmények között is nyomjelzéstechnikával vizsgálnak, pl. berendezések kapacitását és optimális keverési időtartamot. Megkezdődött a radioaktív izotópokkal történő szintjelzés, vastagság- és sűrűségmérés vegyiparban való bevezetése is.

Kiss István—Róder Magda: **Sugárkémia és vegyipar** 400
A közlemény összefoglalja az utóbbi évek irodalma alapján a sugárforrásokként használatos atomreaktorral kapcsolatos terveket és a sugárkémia ipari jelentőségűnek látszó legújabb eredményeit. Ismerteti a hasadási termékek energiáját és hasznosító kemonukleáris reaktortípusokat, az atomreaktor neutron- és γ-sugárzását, valamint a reaktor fűtőelemek γ-sugárzását hasznosító berendezéseket. Bemutatja a sugárkémiai eljárások ipari alkalmazásának lehetőségét a szerves vegyületek klórozása, szulfonálása, szulfoklórozása, fluór- és más halogéntartalmú szénhidrogének előállítása terén, az ásványolajipari termékek gyártásában.

Törkő János: **Besugárzások a kísérleti atomreaktorban** 409
A kísérleti atomreaktor beindulása óta végzett besugárzásokkal kapcsolatos tapasztalatainkat foglaltuk össze. Tárgyaltuk a neutronbefogással nyerhető izotóp várható aktivitásának számítására szolgáló matematikai összefüggéseket, valamint a célanyag megválasztásának és a besugárzásra való előkészítésének főbb szempontjait.

Szabó Elek—Fodor Miklós: **Keramikus és diszperziós típusú reaktor-fűtőanyagok** 413
A kerámikus és diszperziós típusú reaktor-fűtőanyagok jelentősége egyre nő, mivel ezek az anyagok az atomerőművek üzemeltetése szempontjából előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek. A közlemény áttekinti a különböző típusú kerámikus-, diszperziós-, kermet- és bevonatos-szemcsés-fűtőanyagok előállítási módszereit és tulajdonságait. Ismerteti a legújabb fejlesztési munkákat és az említett anyagok felhasználási lehetőségeit a különböző reaktor-típusokban.

Szirtes László: **A rubidium kémiája és atomreaktorban keletkező radioizotópjai** 424
A közlemény áttekintést nyújt a rubidiummal kapcsolatos leglényegesebb irodalmi adatokról. Tájékoztat az elem előfordulásáról és kinyeréséről, a főbb vegyületekről és azok fiziko-kémiai tulajdonságairól, a 86 és 88 tömegszámú radioaktív rubidium izotópok VVR-Sz típusú atomreaktorban történő elállításáról, valamint azoknak a gyakorlati életben (gyógyászat, ipar, mezőgazdaság stb.) való alkalmazásáról, hivatkozással a megfelelő munkákra.

Lengyel Tamás—Somogyi György: **^{99m}Tc előállítása és felhasználása** 428
Az orvosi diagnosztikában előnyösen felhasználható ^{99m}Tc előállítására irodalmi adatok és kísérleti eredményeink alapján egy egyszerű módszert és könnyen kezelhető készüléket dolgoztunk ki, amely az izotópos vizsgálatok elvégzését nagymértékben megkönnyíti. A módszer lényege, hogy a besugárzott MoO_3 célanyagot ammónium-hidroxidban oldva Al_2O_3-dal töltött oszlopra visszük, és a leányelemként keletkező technéciumot híg ásványi savval szelektíven eluáltatjuk.

Bakos L.—Szabó E.: **Reaktortisztaságú uránvegyületek előállítása** 433
Technikai uránkoncentrátumból tributilfoszfátos extrakcióval reaktortisztaságú vegyületeket állítottunk elő laboratóriumi méretekben. Méréseket végeztünk a TBP/xilol rendszerben az urán megoszlási hányados változására a vizes fázis salétromsav koncentrációja és uránkoncentrációja függvényében. Tanulmányoztuk az urán reextrakcióját karbamid oldatokkal; vizsgáltuk a szerves-vizes fázis szétválásához szükséges időket. Saját és irodalmi adatok alapján a technikai koncentrátum tisztítására eljárást javasolunk.
Ismertetjük a reaktortisztaságú uránvegyületek előállítására szolgáló kísérleti berendezést, és a termékek összetételét. Az extrakciót és reextrakciót keverő-ülepítő típusú készülékekben végeztük.

Várhegyi Győző: **A tisztafémek előállítása és felhasználása a korszerű technika nélkülözhetetlen területen** 439
A cikk foglalkozik a tisztafém fogalmának meghatározásával és a különböző tisztasági fokok értelmezésével, valamint jelölésével. Ismertetésre kerülnek a tisztaság meghatározására szolgáló kémiai és fizikai módszerek. Majd a tisztafém előállító eljárások rendszerbe foglalt áttekintése után a tisztafémek néhány tulajdonságának és felhasználási területének ismertetése következik.

Nagy Iván: **Folytonos működésű folyamatok szabályozásának elemei** 447
A vegyipari műveletek szerinti csoportosításban tárgyalja a szabályozási kapcsolások elemeit. A mechanikai műveletek automatizálhatósága nagyrészt a gépek és berendezések szerkesztésénél dől el és részben gépesítési, mechanizálási jellegű. Újabban az őrlő és szűrőberendezések önműködő szabályozása lépett előtérbe. A hőátadás szabályozása a hőcserélők, kemencék és hűtőberendezések szabályozására terjed ki. Az anyagátadási műveletek közül az abszorpció, az adszorpció és extrakció műveleteire ad szabályozástechnikai irányelveket. A tipikus eseteket felölelő példák nyomán lehet a gyakorlatban előforduló különleges változatok szabályozási vázlatait összeállítani és az elméleti vizsgálati módszerek alapján ellenőrizni.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Г. Фельдиак: **Ядернохимические исследования и химикопромышленное применение радиоактивных изотопов в Венгрии** 397
Ядернохимическое исследование, производство и химикопромышленное применение радиоактивных изотопов все более и более расширяется и в Венгрии. Радиоактивные изотопы выпускаются в элементарном состоянии, а также в связанном в неорганические и органические соединения виде. Многочисленные кафедры университетов и исследовательские институты занимаются ядернохимическими испытаниями, или же применением методов техники меченых атомов, напр. при реакционно-кинетических и адсорбционных исследованиях. Некоторые химикопромышленные операции и аппаратуры испытываются и в крупнозаводских условиях с помощью техники меченых атомов, так напр. производительность установок и оптимальная продолжительность перемешивания. Началось и внедрение в химическую промышленность индикации уровня, а также измерения толщины и плотности путем применения радиоактивных изотопов.

И. Кишш—М. Родер: **Радиационная химия и химическая промышленность** 400
В сообщении на основе литературных данных последних лет суммируются планы, связанные с использованием ядерных реакторов как источников излучений и новейшие результаты радиационной химии, имеющие промышленные перспективы. Обсуждаются различные типы хемоядерных реакторов, использующие кинетическую энергию осколков в момент деления и устройства, в которых применяются потоки нейтронов и γ — квантов ядерного реактора, а так же γ — излучение осколков в ТВЭЛ-ах. Излагаются возможности промышленного применения радиационно-химических методов окисления, хлорирования, сульфоокисления, сульфохлорирования органических соединений, получения фторо- и бромосодержащих углеводородов и различных продуктов нефтеобрабатывающей промышленности.

Я. Тэркэ: **Облучения в Экспериментальном Ядерном Реакторе** 409
В статье обобщен опыт связанный с облучением мишеней с начала работы Экспериментального Ядерного Реактора. Изложены математические методы расчёта ожидаемых активностей изотопов полученных нейтронным захватом. Кроме того рассмотрены основные положения выбора мишени и её подготовки к облучению.

Э. Сабо, — М. Фодор: **Керамические и дисперсные реакторные топлива** 413
Значение керамических и дисперсных реакторных топлив с точки зрения эксплуатации атомных электростанций все время возрастает благодаря благоприятным свойствам. В статье рассматриваются методы получения и свойства разных типов керамических, дисперсных и порошкообразных топлив, имеющих покрытие. Излагаются новейшие достижения в данной области и возможности использования этих материалов в разных типах реакторов.

Л. Сиртеш: **Химия и радиоактивные изотопы рубидия получающиеся в реакторе** 424
Статья дает обзор важнейших литературных данных связанных с рубидием. Автор дает информацию относительно месторождений и выработки элемента, о важнейших соединениях и об их физико-химических данных, о получении изотопов ^{86}Rb и ^{88}Rb в реакторе ти ВВР-С, и об использований их в практике (л чение, промышленность, сельское хозяйство, и.т.д.), ссылаясь на соответствующие работы.

Т. Лендель—Д. Шомоди: **Получение ^{99m}Tc и его применение** 42
Для получения ^{99m}Tc, преимущественно применяемого в медицинской диагностике, на основе литературных данных и собственных экспериментальных результатов авторами были разработаны простой метод и легко управляемый аппарат, значительно облегчающие выполнение испытаний с радиоактивными изотопами. Сущность метода заключается в том, что облученный целевой материал MoO_3 растворяется в аммиаке и подается на колонну, заполненную с Al_2O_3, и полученный при этом в виде производного элемента технеций избирательно растворяется с помощью разбавленной минеральной кислоты.

Л. Бакош—Э. Сабо: **Получение соединений урана реакторной чистоты** 433
Авторы получили соединения урана реакторной чистоты из концентрата урана экстракцией с трибутилфосфатом в лабораторных масштабах. В системе ТБФ/ксилол были проведены измерения с целью определения коэффициента распределения урана в зависимости от концентрации азотной кислоты и урана водяной фазы. Была изучена реэкстракция урана с помощью мочевых растворов. Были исследованы периоды, необходимые для распределения органической и водяной фаз. На основе полученных авторами и литературных данных предлагается метод для очистки концентрата. Описывается экспериментальная установка для получения соединений урана реакторной чистоты и состав продуктов. Экстракция и реэкстракция проводились в установке типа смеситель-отстойник.

Д. Вархеди: **Производство и потребление металлов высокой чистоты незаменимая область современной техники** 439
В статье дается определение понятия металлов высокой чистоты и степеней различной чистоты, а также их обозначение. Говорится о химических и физических способах определения высокой чистоты. Затем после систематизированного обзора производства чистых металлов следуют описания некоторых свойств и областей применения чистых металлов.

И. Надь: **Элементы регулирования непрерывно действующих процессов** 447
Элементы регулирующих схем обсуждаются автором в группировке по химикопромышленным операциям.
Возможность автоматизации механических операций решается главным образом при расчете машин и установок, и отчасти носит характер механизации. В последнее время ставилась в первый план автоматическая регулировка измельчающих и фильтровальных установок. Регулирование теплопередачи распространяется на регулировку теплообменников, печей и холодильных установок. При обсуждении операций передачи материалов автором даны руководства техники регулировки по операциям абсорбции, адсорбции, экстракции и сушки. На основе примеров, охватывающих типические случаи, можно составить схемы регулировки специальных вариаций, встречающихся в практике, и можно контролировать последние на основе теоретических методов испытания.

SUMMARY

G. Földiák : **The application of nuclear research, and of radioactive isotopes, in the chemical industry of Hungary** 397
Research in the field of nucleonics, production of radioactive isotopes, and the industrial application of the latter, gain an ever widening scope also in Hungary. Fissionable isotopes are put on the market in the form of elements, their inorganic, or organic, compounds. A considerable number of university departments, and research institutes are engaged in experiments with these, or on methods of tracer technique, e.g. in the elucidation of reaction kinetics, or adsorption phenomena. Several chemical processes, also apparatus installed in commercial plants, are studied with the help of tracer techniques, e.g. to establish optimum capacities, or the optimum time of a mixing operation. A start has been made with the application in the chemical industry, of radioactive isotopes for the indication of the level of a liquid in a closed vessel, the measurement of thickness, and density.

I. Kiss and *(Miss) M. Róder :* **Radiation Chemistry and Chemical Industry** 400
The papef is a comprehensive survey of the prospective uses of nuclear reactors as radiation sources and of recent results in radiation chemistry which seem to be important in view of their potential industrial application on the basis of recent and extensive literary data. Various facilities, including chemo-nuclear type reactors exploiting fission product energies, devices for the utilization of the neutron and γ radiations from reactors or the γ radiation from fuel elements, are described. Possible industrial uses of radiation chemical procedures for chlorination, sulfonation, sulfo-chlorination of organics, production of hydrocarbons with fluorine or other halogen content, processing of refinery products are also discussed.

J. Törkö : **Irradiations in the research reactor** ... 409
The experiences obtained in connection with irradiations performed in the research reactor are summarized. The mathematical relations regarding the expectable activity of isotopes produced by nuclear reactions and the principal standpoints of the selection and preparation of targets for irradiation are discussed.

E. Szabó, M. Fodor : **Ceramic and Dispersion Type Fuel for Reactors** 413
The ever increasing interest in ceramic and dispersion type fuels for reactors is due to their particular advantages in the operation of nuclear power stations. A survey is given on the various ceramic, dispersion, cermet and coated particle fuel types considering productions methods and characteristics, including recent developments and possible utilization in a variety of nuclear reactors.

L. Szirtes : **The Chemistry of Rubidium and its Radioisotopes Produced in Nuclear Reactors** .. 424
A review about the basic literature data published on rubidium is given. The occurrence and preparation, the physical chamical behaviour of the element and its compounds are summarized. Based on literature data the production of radioactive Rb^{86} and Rb^{88} in the WWRS reactor and the use of these in different fields of medicine, industry and agronomy are dealt with.

T. Lengyel—G. Somogyi : **Preparation and utilization of ^{99m}Tc** 428
Based on literature data and experimental results a simple method and an assembly easily to be handled have been elaborated for processing ^{99m}Tc which can be used in medicinal diagnosis. The principle of the method is that the irradiated MoO_3 target, dissolved in ammonia is fed to a column filled with alumina and the technetium daughter is selectively eluted by using dilute mineral acid.

L. Bakos, E. Szabó : **Production of reactor grade uranium compounds.** (Central Research Institute of Physics, Budapest.) Laboratory II for Nuclear Chemistry 433
Laboratory scale production of reactor grade uranium compounds from uranium concentrates by tributyl phosphate extraction is described. Results of measurements on variation in uranium distribution coefficient with concentrations of nitric acid and of uranium in the aqueous phase, on reextraction of uranium with urea solutions, on the time required for separation of the organic from the aqueous phase are reported. Description of the experimental apparatus for production of reactor grade uranium compounds and the analytical data of the products are given. Extraction and reextraction is performed in a mixer-settler type device.

G. Várhegyi : **Preparation and application of high purity metals an integral domain of modern technique** 439
The paper is dealing with the definition of concept of high purity metals as well as with their designation. The methods of chemical and physical analysis serving for definition of purity are reviewed. After a systemized survey of preparation methods some properties and fields of application of high purity metals are discussed.

I. Nagy : **Elements of continuous process control** 447
Elements of control schemes are dealt with grouped according to the unit operations and processes in the chemical industry. The possibility of automation of mechanical processes can be settled chiefly during designing of machines and equipments and it is partly of a character of motorization. In recent times the control of the milling and filtering equipments has become conspicuous. Control of heat transport includes heatexchangers, furnaces and refrigerators. From amongst the processes of material transport control technical trends of absorption, adsorption, extraction and drying are acquainted with. On the basis of typical examples it is possible to construct the control sketches of the special variants occurring in the practice and check them on the basis of theoretical methods of examination.

MŰSZAKI KÖNYVNAPOK

1964 október 19—november 5.

KÖNYVNAPI ÚJDONSÁGOK

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ KIADVÁNYAI:

Bányagépek kezelése és karbantartása
II. kötet. Ipari Szakkönyvtár
Bocsánczy—Gózon—Sasvári—Serfőző

Acélhengerlés
Ipari Szakkönyvtár
Komlósy Antal

Öntészeti kézikönyv
Főszerkesztő
Dr. Varga Ferenc

Szállítószalagok — szalaghidak
(Szállítóberendezések)
Galgóczy Gábor szerkesztő

Köszörülés
Ipari Szakkönyvtár
Keller Bence—Radnóti György

Gépműhelyi zsebkönyv
Surowiak, W.

Idomszerkészítés
Ipari Szakkönyvtár
Szilágyi László—Nagy Imre

A gőzturbina gépész
Ipari Szakkönyvtár
Újhelyi Géza

A fotorelé alkalmazása az automatikában
Automatizálás
Litvak V. I.

Szabályozási körök arányos és integrál szabályozókkal
Automatizálás
Schwarze, G.

Körzetszerelők zsebkönyve
Andits Károly—Kiss Elemér—Pintér Sándor

Tranzisztor
„Telefunken"

Fluidizáció
Leva, M.

A vegyészmérnöki tudomány alapjai
Dr. Benedek Pál—dr. László Antal

Termikus fémbevonatok
Korrózióvédelem
Sorozatszerkesztő: *Kiss Béla*

Műanyagok az építőiparban
Beleznay Géza—Reményi Tibor

Üvegipari kézikönyv
Dr. Korányi György—dr. Knapp Oszkár

Tatarozási zsebkönyv
2. átd. bőv. kiadás
Dános György—Hir Alajos

Iskolaépületek
Szerkesztő
Zempléni Antal

Ferde hajlítás és ferde nagy, külpontosságú nyomás
T, I és ⊓ alakú vasbetonkeresztmetszetek méretezése. Új Technika
Konrád Kálmán

Központi fűtés
3. kiadás
Milley—Völgyes

Kötött-hurkolt kelmék szabása és varrása
Hegedüs Margit—Baranyi Péter

Cukoripari zsebkönyv
Wertán Pál

Autótípusok 1964.
Liener György

A hajógyártás technológiája
Ipari Szakkönyvtár
Visi István

Fotoműszerész
Ipari Szakkönyvtár
Botta Dénes

Optika
2. kiadás. Bolyai-könyvek
Brückner János

Ábrázoló geometria I.
Bolyai-könyvek
Edőcs Ottó

Kvantummechanika
2. átdolgozott és bővített kiadás
Marx György

Fizika
2. javított kiadás
Dr. Szalay Béla

1000 kérdés — felelet
a technika világából
Szerkesztő
Pap János

TÁNCSICS KÖNYVKIADÓ KIADVÁNYAI:

Kazánszerkezetek
Kazánok kezelése és karbantartása
Čáha, V.—Mader A.

Lakatosok könyve
Lupták Ernő

Személygépkocsik elektromos berendezései
Fehér Ferenc

Pamutipari alapismeretek
Szemmáry László—Hajós István

Len-, kender- és jutaipari ismeretek
Farkas Károly

AKADÉMIAI KIADÓ

Villamosságtan 3. javított kiadás
Simonyi Károly

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 8. SZÁM

Magkémiai kutatások és radioaktív izotópok vegyipari alkalmazása Magyarországon

FÖLDIÁK GÁBOR*

A magkémia az elmúlt évek során, főként az atomreaktorok gyakorlati szerepének növekedése folytán, túlnőtt az alapkutatáson és technológiai szempontokkal kiegészülve, a kémiai technológia speciális igényű, ha nem is nagy volumenű részévé vált. E változással párhuzamosan módosult a magkémia fogalma is: ma már a szó szoros értelmében vett magkémián kívül (mely a magreakciókkal kapcsolatban fellépő kémiai változásokkal foglalkozik) a szó tágabb értelmében vett magkémia keretébe soroljuk a sugárhatáskémiát, egyes — nyomjelzéstechnikát alkalmazó — kinetikai kutatásokat, sőt bizonyos — részint műveleti, ipari jellegű — izotópalkalmazási feladatokat is.

A hazai magkémiai kutatások nemzetközi viszonylatban is hosszú múltra tekintenek vissza. *Imre Lajos* professzor vonatkozó munkáját már több mint 30 esztendeje kezdte meg: a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Intézete izotóplaboratóriumában jelenleg folyó vizsgálatairól a Magyar Kémikusok Lapja 1964 márciusában számolt be.

A magyarországi jelentősebb mértékű magkémiai kutatás feltételeit a kísérleti atomreaktor üzembehelyezése teremtette meg. Az azóta elmúlt mintegy 5 év alatt a Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézetében, majd az Országos Atomenergia Bizottság Izotóp Intézetében széleskörű kutatótevékenység alakult ki, melynek feladata a hazai izotópgyártás megalapozása volt.

Az Izotóp Intézet jelenleg évi mintegy 65 C aktivitásnak megfelelő, kb. 260 fajta izotópkészítményt állít elő: ezek közül 140 szerves, többi pedig szervetlen vegyületek alakjában, illetve elemi állapotban kerül alkalmazásra. A szervetlen készítmények többsége rövid felezési idejű izotóp, nagy fajlagos aktivitású vagy hordozómentes speciális termék, melyet az orvosi (diagnosztikai és terápiai) gyakorlatban, az iparban, a mezőgazdaságban és a tudományos kutatásban használnak. Emellett jelentős volumenü és állandóan növekvő mértékű az izotópexport is. A radioaktív izotóppal jelzett szerves vegyületek előállításával az Izotóp Intézeten kívül a MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, a Reanal Finomvegyszergyár és a Fréderic Joliot-Curie Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutatóintézet foglalkozik.

A Központi Fizikai Kutató Intézetben és a Izotóp Intézetben korábban folytatott, illetve jelenleg folyó néhány magkémiai kutatásról e szám további közleményei részletesen beszámolnak. Ugyancsak a következőkben tárgyalja a folyóirat azokat a sugárhatáskémiai kutatási eredményeket is, amelyek az elmúlt mintegy két évben, tehát azóta születtek, hogy a Magyar Kémikusok Lapja e kérdéskörrel külön számban foglalkozott.

A fent említett három intézményen kívül folyó viszonylag jelentős hazai magkémiai kutatásokat (a „magkémia" fogalmát a szó tágabb értelmében véve) az alábbiakban ismertetjük.

Az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Tanszéke az oldószerek hatását tanulmányozta az elemi jód és az ezüst-jód-antipirin-rendszerben lejátszódó izotópkicserélődési reakcióra és megállapította milyen hatást gyakorol a folyamatra pl. a hőmérséklet, a nitrocsoport és az azin-nitrogén. Vizsgálták továbbá a cellulóz alapú ioncserélők radiokémiai felhasználási lehetőségét, megállapítva a pH-függést, a rendszer reverzibilitását és ezen belül azt, hogyan reagál a már megkötött ion saját, oldatban levő ionjával.

Az ELTE Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszékén az ionmozgékonyságot és az öndiffúziót

*Országos Atomenergia Bizottság Izotóp Intézete, Budapest.

vizsgálják nátrium-jodid-oldatokban, a radioaktív jód megoszlása alapján.

Az ELTE Ásványtani Tanszékén és az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében a radioaktív aranynak és kobaltnak agyagásványokba történő beépülését tanulmányozzák többek között a kation-csere mechanizmusának tisztázására.

A Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén a kén kicserélődését vizsgálták kéndioxid-kéntrioxid-tartalmú gázok és a vanádium-katalizátor között.

A Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Technológiai Tanszékén telített cinkát-cinkoxid-rendszerben a cink kicserélődését tanulmányozták.

A Budapesti Műszaki Egyetem Általános Kémiai Tanszékén csapadékkicserélődési reakciókkal kis mennyiségű szulfát- és klór-ionokat határoznak meg — az előzőeket radioaktív króm-, az utóbbiakat higany-izotóppal.

A Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Tanszékén ioncserés elválasztással foglalkoznak. Vizsgálják a ritkaföldfém etilén-diamin-tetraacetát-komplexek magkicserélődési reakcióit is.

A Szegedi József Attila Tudományegyetem Központi Izotóplaboratóriumában néhány homogén és heterogén modell-reakciót vizsgálnak nyomjelzéstechnikai módszerrel. Ezek közül megemlítjük az etil- és *i*-propil-benzol, az etil- és sec. butil-benzol, valamint a *n*-heptán és *i*-oktánelegy oxidációját, illetve az ezüst-, palládium- és ólom-jodid, valamint az elemi jód közötti jódkicserélődés tanulmányozását.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem Radiokémiai Tanszékén a mangánércek oldásmechanizmusát és az ioncserélő műgyanták kapacitás-adatait vizsgálják nyomjelzéstechnikával.

A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézetében széleskörű magkémiai kutatások folynak : foglalkoznak vizes- és szerves rendszerek sugárhatáskémiai bomlásának vizsgálatán kívül különféle szerves vegyületek rakciómechanizmusának nyomjelzéstechnikai módszerekkel történő kutatásával, így szerves gyökök pl. metil-, c-hexil-gyök reakcióképességének, ecetsav, propionsav és vajsav dekarboxileződésének, fahéjsav és más vegyületek katalitikus hidratálásának, valamint *i*-butil-alkohol és más alkoholok dehidratálásának kutatásával. Vizsgálatok folynak a radiokromatográfia módszerének kialakításával kapcsolatban is.

Az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézetében — a már említett kationcsere-vizsgálatakon kívül — tanulmányozzák a fluidizált réteg szabadtérfogat tényezőjének izotópokkal történő meghatározását és radioaktív szénizotópot alkalmaznak a gőzadszorpciós izotermák felvételéhez. A gőzadszorpció dinamikus egyensúlyát is hasonló módszerrel tanulmányozzák.

A Nehézvegyipari Kutató Intézetben az ioncserélő kromatográfiában fellépő izotópeffektust vizsgálják, kimutatva egyes esetekben pl. a pH szerepét. Jelentős kutatások folynak egyes korróziós kérdések vizsgálatára is.

Az izotópos nyomjelzéstechnikai munkák vegyipari alkalmazásának sajátos határesetét képviselik a gyógyszermechanizmus kutatások, melyek főként a Chinoin Gyógyszergyárban és a Kőbányai Gyógyszerárugyárban folynak. E vizsgálatok lehetővé teszik a kifejlesztett új gyógyszerkészítmények hatásmechanizmusának gyors megállapítását, a kapott eredmények pedig könnyítik az exportot, növelik a termékekért elérhető árakat stb. — így e vizsgálatoknak igen nagy a gyakorlati jelentőségük. Az ilyen természetű kutatásokra példaként megemlítjük egyes kemoterápiás szerek kiürülésének tanulmányozását, a B_{12}-vitamin, a degranol, a dibrómmannit, egyes szteroidok, vízoldékony prednizolok stb. tanulmányozását.

Ugyancsak a gyógyszergyári kutatást segíti a B_{12}-vitamin bioszintézisének vizsgálata, valamint e készítmény mutációinak radioaktív izotópokkal történő előállítása.

Sajátos kémiai analitikai célokat szolgálnak egyes gyorsvizsgálati módszerek, melyek általában sugárabszorpción vagy reflexión alapulnak. Ilyen kutatásokat végeznek az ELTE Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszékén, a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetben és a Nehézvegyipari Kutató Intézetben — a szénhidrogének hidrogéntartalmának, a kőolajtermékek kéntartalmának, klórozott szénhidrogének klórtartalmának, motorbenzinek ólomtartalmának stb. meghatározására.

Sok laboratóriumban foglalkoznak aktiválásos analízissel, általában nyomelemek mennyiségi meghatározására. Mivel az aktiválásos analízis a magkémia speciális, nagy gyakorlati jelentőségű analitikai ágát képviseli — e kérdéssel külön közlemény foglalkozik.

Mint az előzőekből látható a magkémiai jellegű kutatások vonatkozásában sok kisebb-nagyobb jelentőségű hazai kísérlet folyik. Nem ilyen kedvező azonban a kép a közvetlen ipari izotópalkalmazás területén sem az ipari nyomjelzéstechnikai vizsgálatok, sem a radioaktív izotópokkal működő ipari műszerek alkalmazása vonatkozásában.

Az ipari nyomjelzéstechnikával viszonylag kevés laboratórium foglalkozik. E méréseknek az a céljuk, hogy fényt derítsenek egyes berendezések vagy technológiai rendszerek tényleges kapacitására, adatokat közöljenek anyagoknak reaktorokon és egyéb vegyipari berendezéseken történő áthaladása időtartamára stb.

A Fémipari Kutató Intézet közel 5 éve eredményes nyomjelzéstechnikai munkát végez a timföldgyártási technológiai tanulmányozására részint egyes berendezések működésének alaposabb megismerésére, részint a bauxit-feltárási folyamat egészének követésére. E kutatásnak komoly szerepe volt a folyamatos bauxit-feltárási technológa kialakításában.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet a szuperfoszfátgyártási technológiát vizsgálta elsősorban abból a szempontból, hogy az automatizálás lehetőségeit feltárja.

Az Izotóp Intézet több vegyipari jellegű ipari vizsgálatot végzett : így vizsgálta a műszéngyártás néhány keverési folyamatát, üvegolvadék keveredését, szappangyári folyamatok elszappanosító berendezésének működését, az etilfluid benzinben történő elkeveredését, a higított bitumen előállítási technológiáját stb. Az Intézet korrózióvédelmi célokat szolgáló elektrolizáló eljárások technológiáját is tanulmányozza.

A Csepel Vas- és Fémművek Központi Izotóplaboratóriuma is végzett korábban vegyipari jellegű kutatásokat. Ezek közül megemlítjük egy pakura vákuumdesztilláló torony maximális kapacitásának megállapítására szolgáló vizsgálatukat.

Radioaktív izotóppal működő műszerek közül a magyar vegyiparban egyelőre csak az alaptípusokból alkalmaznak néhány darabot.

A radioaktív izotópos szintjelzők lehetővé teszik pl. zárt, nyomás alatt levő tartályokban annak megállapítását, hogy a folyadék vagy a szemcsés, darabos, szilárd anyag szintje az előírt határokon belül van-e, illetve, hogy a szükségesnél több- vagy kevesebb anyag van-e a tartályban. Ilyen műszerek működnek az Egyesült Vegyiművek rákoskeresztúri telepén, a Kőbányai Gyógyszerárugyárban, az Almásfüzitői Timföldgyárban, valamint pl. a folyékony klór szintjének meghatározására a Borsodi Vegyi Kombinátban és a Hungária Vegyiművekben. A vegyiparban működő szintjelzők száma 20—25-re tehető.

Az izotópos vastagságmérő műszerek lehetővé teszik, hogy fóliák, lemezek vastagságát (négyzetmétersúlyát) roncsolásmentesen folyamatosan mérjük. Így javul a termék minősége azáltal, hogy a fóliák vastagsága egyenletesebbé válik és anyagmegtakarításra is mód nyílik a túlzott ráhagyások elkerülésének lehetősége folytán. Ilyen berendezések egyelőre főleg a gumiiparban és az alumínum hengerművekben működnek, de az Északmagyarországi Vegyiművekben műgyantával itatott papirok vastagságát is ilyen eszközzel mérik.

A γ-sugárabszorpciós sűrűségmérők segítségével $10^{-2}...10^{-3}$ gml^{-1} pontossággal lehet sűrűséget mérni. Az Almásfüzitői Timföldgyárban és a Gyöngyösoroszi Ércdusítónál működik ilyen berendezés — mindkettőt az Izotóp Intézet állította üzembe.

Összefoglalva megállapítható, hogy hazánkban a magkémiai kutatás és a radioaktív izotópok vegyipari alkalmazása területén biztató kezdeti lépések történtek. Ugyanakkor feltétlenül szükséges, hogy e munkák koncentrációját a jövőben biztosítsák és elsősorban a tudományos vagy ipari szempontból fontos témákat műveljék. Elégedetlennek kell lennünk a vegyipari üzemekben folyó nyomjelzéstechnikai munkák ütemével és a radioaktív izotópokkal működő műszerek alkalmazásának elmaradottsága miatt. E területen alapvető javulást csak a Nehézipari Minisztérium és a hazai nukleáris műszeripar együttes határozott lépései hozhatnak.

Sugárkémia és vegyipar

KISS ISTVÁN és RÓDER MAGDA*

Bevezetés

A maghasadáskor felszabaduló energia elektromos vagy hőenergia formában történő hasznosítása egyelőre nem gazdaságos és gazdaságossá válásának 5—10 évvel ezelőtt megjósolt időpontjai eltolódtak. Ezzel párhuzamosan előtérbe kerülnek az atomenergia más, közvetlen felhasználási lehetőségei. A vegyipar rohamos fejlődésének következményeként e lehetőségek között igen jelentős szerepet játszik a sugárzások alkalmazása kémiai energiaforrásként. Mind hatalmasabb méretekben folyik jelenleg világszerte sugárkémiai alapkutatás. Az alkalmazott kutatások eredményeként évről évre szaporodik a szabadalmi bejelentések száma, de ezekhez képest lényegesen kevesebb az ipari alkalmazásra valóban megérett eredmény, vagy a technológiai fejlesztés stádiumában tartó kutatás. Sugárkémiai eljárás üzemesítésére pedig mindössze néhány speciális esetben került sor. Ma már azonban általánosan elismert, hogy az ionizáló sugárzások alkalmazása a kémiában nemcsak egyszerűen új, az eddigieknél gazdaságosabb energiaforrást jelenthet, hanem a szintézisek új útjait nyitja meg és más módszerekkel nem nyerhető különleges tulajdonságú anyagok előállítását is lehetővé teszi.

Bár véleményünk szerint a sugárzások kiterjedtebb nagyipari alkalmazásának feltételei néhány kivételtől eltekintve kb. egyszerre érnek meg az atomerőművek gazdaságossá válásával, még sem érdektelen már most különös figyelemmel kísérni a sugárkémiai kutatások eredményeit. Feltétlenül aktuális ez éppen hazánkban, ahol az elkövetkező évek során a vegyipari létesítmények egész sora épül.

A nagyenergiájú sugárzások kémiai hatásán alapuló vegyipari folyamatokról részletes összeállítás jelent meg a Magyar Kémikusok Lapjában *Hardy Gyula* tollából [1]. E közlemény felöleli az utóbbi majd két évtized nagyüzemi bevezetésre érdemesnek igérkező sugárkémiai eredményeket, melyek között legnagyobb súllyal műanyagipari alkalmazások találhatók. Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy a sugárkémia és a polimer-kémia rohamos fejlődésének korszakai közel egybeestek, másrészt ennek mintegy következményeként elsősorban e területen sikerült sugárzások felhasználásával olyan termékekhez jutni, amelyek előállítására jelenleg más mód nem is ismeretes.

Egyre több eredmény utal azonban a sugárkémiai eljárásoknak a szerves és szervetlen vegyipar más területen történő alkalmazásának lehetőségére is. A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség múlt év májusában rendezett salzburgi Szimpoziuma [2] is arra utal, hogy a sugárkémia a műanyagiparon kívül a szerves alapanyagiparban: a szerves vegyületek klórozása, szulfonálása és szulfoklorozása, fluor- és más halogéntartalmú szénhidrogének előállítása terén, az ásványolajipari termékek gyártásában, a fémorganikus vegyületek szintézisében is új lehetőségeket szolgáltat. Ugyancsak folytatódnak a már kidolgozott technológia tökéletesítésére irányuló reakció-mechanizmus vizsgálatok a levegőből történő nitrogénoxid előállítással, a CO_2 bontással és más gázreakciókkal kapcsolatban.

Az ipari sugárkémiai eljárások gazdaságosságában döntő szerepe van a sugárforrások beruházási és üzemeltetési költségeinek és a sugárzási energia hasznosítási tényezőjének. Ezért a legutóbbi években előtérbe kerültek a sugárzási energia jobb kihasználására irányuló kutatások, így elsősorban a sugárkémiai célokat szolgáló atomreaktorok, vagy a „kemonukleáris reaktorok" tervezésével, a kiégett reaktorfűtőelemek hasznosításával és a besugárzási technika tökéletesítésével foglalkozó vizsgálatok.

A következőkben főleg az utóbbi 2—3 év irodalmának alapján megkíséreljük összefoglalni a sugárforrásokként használatos atomreaktorokkal kapcsolatos terveket és a sugárkémia ipari jelentőségűnek látszó legújabb eredményeit. Nem foglalkozunk a műanyagipari alkalmazásokkal, amelyekről különösen tartalmas áttekintést nyújt a már idézett összefoglalás [1], valamint a sugárzásos sterilizációval, amely inkább a sugárbiológia körébe tartozik. Nem térünk ki a sugárzásoknak a katalizátorokra gyakorolt hatására sem, amelyről ugyancsak található magyar nyelvű áttekintés [1/a].

Atomreaktorok mint sugárforrások

Valamely sugárkémiai reakció ipari alkalmazásának megvalósítása nem korlátozódik a folyamatok megismerésére, a termékek izolálásának kidolgozására. A sugárzási energia technológiai méretekben történő felhasználásának egyik legalapvetőbb kérdése a sugárzási energia minél teljesebb, minél kevesebb veszteséggel történő abszorbeáltatása a besugárzott rendszerben. Az ipari megvalósításra alkalmasnak igérkező sugárkémiai folyamatok számának növekedésével egyre fontosabbá válnak a nagy intenzitású sugárforrások konstruálásának és üzemeltetésének problémái is. Az irodalomban széleskörű vita folyik akörül, hogy a sugárforrások mely fajtái a legmegfelelőbbek (l. pl. [2]). Ennek eldöntése természetesen elsősorban a sugárkémiai folyamattól függ, de számításba jöhetnek különböző gazdaságossági tényezők. Sok esetben éppen a rendelkezésre álló „hulladék" sugárzási energia szolgáltathat jogosultságot sugárkémiai módszerek alkalmazásának.

A kísérleti célokra és az ipari alkalmazáshoz használt sugárzási energia túlnyomó többségét jelenleg közvetve, vagy közvetlenül atomreaktorok szolgáltatják. Kétségtelen, hogy a részecske gyorsító berendezések alkalmazása előtt is nagy jövő áll. Ezek azonban a belőlük nyerhető sugárzások rövid hatótávolsága miatt főleg vékony rétegek

* Központi Fizikai Kutató Intézet

besugárzására, tehát pl. a műanyagiparban, textiliparban kerülhetnek elsősorban felhasználásra.

A maghasadási energia felhasználási módjainak áttekintéséhez vizsgáljuk meg a hasadáskor felszabaduló energia eloszlását a hasadási termékek, illetve azok sugárzásai között [3]. Az 1. táblázatból látható, hogy a hasadáskor felszabaduló, valamint a hasadás következményeként keletkező sugárzási energia 92,5%-a pillanatnyilag keletkezik és az energiának csak 7,5%-nál kisebb hányada hasznosítható a hasadás megtörténte, tehát a reaktor leállítása után. A másik figyelemre méltó tény, hogy az összes energia 84%-a a hasadási termékek kinetikus energiája. A maghasadási energia nagyobb hányada tehát csak a hasadási termékek „sugárzásának" a kémiai reakció elegyben történő elnyeletésével értékesíthető közvetlenül kémiai célokra.

1. táblázat

Hasadáskor felszabaduló energia eloszlása a hasadási termékek között

Megnevezés	Energia, MeV	Az összes energia százalékban
Hasadási termékek kinetikus energiája	168	84,0
Hasadási neutronok	5	2,5
Hasadási γ-sugárzás	5	2,5
Befogási γ-sugárzás	7	3,5
Hasadási termékek radioaktív bomlása		
β-sugárzás	8	4,0
γ-sugárzás	7	3,5

A hasadási termékek energiájának közvetlen hasznosítása más körülmények miatt is érdekesnek látszik. A hasadási termékek rövid hatótávolságán a közegnek átadott energia sűrűsége igen nagy, ezáltal 8—10 000 C° lokális hőmérséklet idézhető elő igen rövid, millimikroszekundumos időtartamra 10^{12} C°/sec nagyságrendű lehűlési sebesség mellett. Várható tehát, hogy az energia teljesebb felhasználásával járó gazdasági előnyökön kívül, e besugárzási mód az extrém nagy energiaigényű folyamatok megvalósítását is lehetővé teszi és minőségileg új szintézisutakat eredményez.

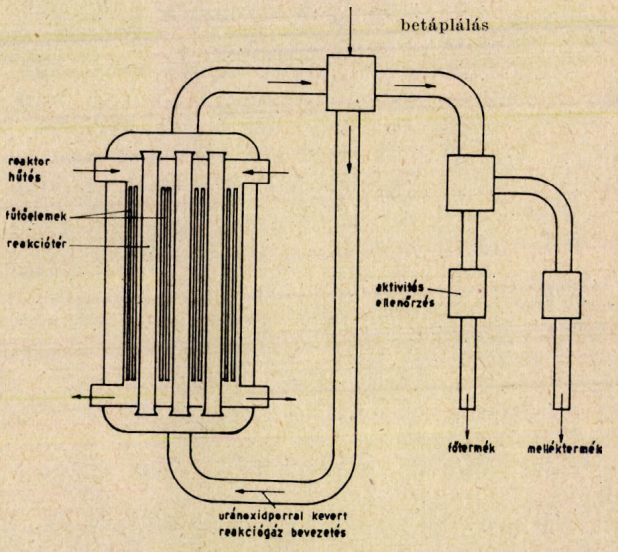
Ugyanakkor a hasadási termékek energiájának közvetlen hasznosítása számos technikai nehézséggel jár. Ezek közül a legsúlyosabb a keletkezett termékek igen gondos dekontaminálása. A hasadási termékek ugyanis keverednek a besugárzott reakcióeleggyel és a sokféle, részben hosszú felezési idejű izotópot tökéletesen ki kell szűrni, különben az előállított termék használhatatlan. A másik legfőbb probléma olyan reaktorfűtőelemek kikísérletezése, amelyekben optimális lehetőség adódik a különösen szilárd közegben igen rövid hatótávolságú hasadási termékek (l. 2. táblázat) energiájának a reakcióelegyben történő elnyelődéséhez. A speciális fűtőelem határozza meg, hogy milyen típusú legyen a reaktor, amelynek tervezésénél a szokásos paramétereken kívül számításba kell venni az aktív zónán keresztül folyamatosan áramló kémiai reagensek reaktorfizikai hatásait is.

2. táblázat

A hasadási termékek átlagos hatótávolsága különböző anyagokban [4]

Anyag megnevezése	Sűrűség, g/cm³	Hatótávolság, μ
U (fém)	18,9	6,7
UO_2	10,9	9,9
Al	2,7	13,7
H_2O (foly.)	1,0	21,0
Levegő 1 atm, 15 C°	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$	22 000
60 atm, 482 C°	$2{,}82 \cdot 10^{-2}$	965

Mindezekből következik, hogy a hasadási termékek energiáját is hasznosító reaktorokat speciálisan e célnak megfelelően kell tervezni. Innen származik a „kemonukleáris reaktor" elnevezés [4]. Természetesen az ilyen reaktorok is termelhetnek más energiát, pl. hőt is, mintegy melléktermékként. Elképzelhető olyan kettős célú energiatermelő reaktor, amelyben a fűtőelemeknek csak egy bizonyos hányada kémiai alkalmazásnak megfelelő kiképzésű.



1. ábra. Kemonukleáris reaktor vázlata

A kemonukleáris reaktorok típusai

Kemonukleáris reaktorok még nem működnek. A különböző fűtőelemkialakítási lehetőségek és dekontaminálási folyamatok vizsgálata egyelőre ampulla-besugárzásokkal és ún. fűtőelem hurkok segítségével történik. A fűtőelemek kialakítására vonatkozóan a legkülönbözőbb elképzelések merültek fel. A hasadási termékek energiája akkor használható fel optimálisan, ha a gázhalmazállapotú hasadó anyag homogén elegyet képez az ugyancsak gázállapotú kémiai reakcióelegygyel. UF_6 gázzal működő kritikus rendszert sikerült már eredményesen üzemeltetni [5]. A kémiai célokra történő alkalmazás azonban az UF_6 gáz nagyfokú reakcióképessége és magasabb hőmérsékleten bekövetkező bomlása, valamint a gázelegyek szétválasztásával járó nehézségek miatt aligha megvalósítható.

Reálisabb elképzelés a folyadékban oldott vagy diszpergált hasadóanyag, tehát ún. homogén reaktorok alkalmazása [3]. Ebben az esetben pl. a vízben oldott uranilsó, vagy folyékony bizmutban oldott urán rendszeren a kémiai gázmosó tornyokhoz hasonlóan buborékol át a reagáló gázelegy, vagy a hasadóanyag-lassító közeg fázissal nem elegyedő folyadék. Az ilyen kétfázisú rendszerekben a sugárzási energia hasznosításának hatásfoka az uránoldat higításától, valamint a fűtőelem-fázis és kémiai reakció fázis diszperzitásától függ.

Kísérleti vizsgálatokat egyelőre szilárd halmazállapotú fűtőelemekkel végeztek. Az egyik javaslat szerint uránoxid, vagy más kémiailag és termikusan ellenálló uránvegyület por lebeg a gázalakú vagy folyadék fázisú reakciókomponensek elegyében, amely ily módon kerül bevezetésre a reaktor aktív zónájába [6, 7]. E megoldás szerint működő kemonukleáris reaktor vázlata látható az 1. ábrán. Ennek a változatnak több előnye, mint pl. az energiaátadásnak a hasadóanyag szemcseméretének változtatásával történő szabályozhatósága mellett, számos hátránya is van. Így pl. uránoxid lerakódások képződése, kritikussági problémák a reaktor aktív zónáján kívül és a lebegő uránoxid szemcsék erózív hatása.

Előbbi hátrányok kiküszöbölhetők fix uránágyas reaktorokban. Az egyik lehetőség urántartalmú üveggyapot alkalmazása. 1 μ átmérőjű 30% U_3O_8 tartalmú üvegszálak esetén a hasadási energia kb. 50%-os kihasználásával lehet számolni [8]. Ennek a megoldásnak nagy előnye az üveggyapot korrózióállósága, hátránya viszont törékenysége, amely miatt tömörülése és porladása is bekövetkezhetik. Sokkal szilárdabb tartású elemek állíthatók elő kis neutronbefogási hatáskeresztmetszetű fémből készült vékony drótok, vagy fóliák uránbevonatával [9]. Ekkor viszont a hasadási termékek energiájának jelentős része az uránhordozó fémben nyelődik el és a bevonat könnyen letöredezik, lepereg a fémfelületről. Megfelelő uránötvözetből készíthetők igen vékonyra hengerelt fóliák. Az elvékonyítással azonban csökken a szerkezeti szilárdság [4, 10]. Végeznek kísérleteket mikropórusos fűtőelemekkel is [11].

Jelenleg számos elméleti és kísérleti munka foglalkozik azzal a kérdéssel hogy miként függ különböző fajta kemonukleáris fűtőelemféleségek hatásfoka azok geometriájától, elrendezésétől, a reakcióelegy anyagi minőségétől stb. [4, 10, 12, 13].

Ismert sugárkémiai folyamathoz a kemonukleáris reaktor méretezésének alapja annak ismerete, hogy az energia milyen hányada adódik át a kémiai reakcióelegynek [4]. Ennek meghatározása történhet közvetlen kísérletek révén ampulla vagy hurok-besugárzásokkal, de a hasadási termékek hatótávolságának ismeretében megfelelő matematikai modell alapján történő számítással is. A sugárkémiai reakció hozamát a 100 eV elnyelt energia hatására keletkező molekulák számával (G) szokás megadni. Egységnyi mennyiségű, M molekulasúlyú termék előállításához szükséges összes termikus reaktorteljesítmény (P), ha az összes hasadási energiának a reakcióelegyben elnyelt hányada f:

$$P = \frac{k}{f \cdot G \cdot M}$$

k tényező értéke 1 tonna/nap hozam esetén, ha P értékét megawatt egységekben adjuk meg:

$$k = 101{,}5$$

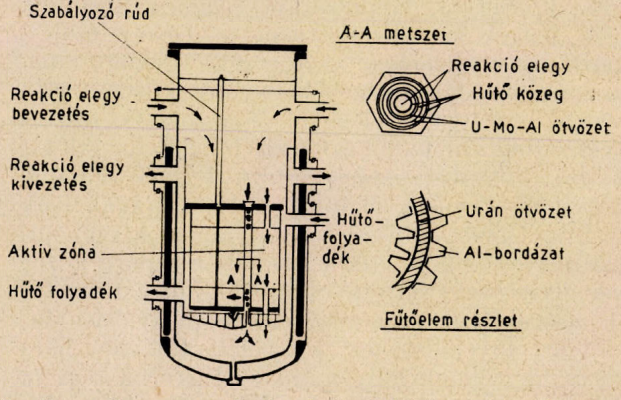
Az összefüggésből könnyen kiszámítható, hogy pl. a levegő besugárzásakor G = 7 mol/100 eV sugárkémiai hozammal keletkező NO_2 napi 100 tonnájának termeléséhez, mintegy 40—45%-os hasadási energia hasznosítással számolva, 60—70 MW, tehát elég tekintélyes reaktorteljesítmény szükséges.

A kemonukleáris reaktorok technikai nehézségeiből következik, hogy azokat csak a nagy energiaigényű, tehát endoterm folyamatokhoz célszerű alkalmazni.

A reaktorok neutron- és gamma-sugárzásának hasznosítása

Mint az 1. táblázatból látható, a hasadási energiának mintegy 15%-a olyan neutron és γ-sugárzás, amelynek jelentős része általában nem az energiát termelő reaktor hűtőközegében, hanem a szerkezeti anyagokban nyelődik el, tehát nem hasznosítódik. A működő reaktorokkal szerzett tapasztalatok, valamint számítások alapján e neutron-gamma-sugárzás kémiai célú hasznosításának hatásfoka kb. 3—4% lehet. Természetesen a reaktor megfelelő konstrukciójával a hatásfok növelhető. Másik lehetősége a hatásfok növelésének bór vegyület keverése a reakcióelegyhez. A bór nagy hatáskeresztmetszetű neutronbefogási reakciója [$^{10}B/n$, $\alpha/^7Li$] révén keletkező rövid hatótávolságú, nagy energiájú α-, ill. Li-ion sugárzás ui. növeli a sugárkémiai hatást.

A 2. ábrán kémiai célú szerves anyag hűtésű reaktor vázlata látható [14]. A reaktor fűtőelemei urán-molibdén-alumínium ötvözetből készült hengeralakú koncentrikusan egymásba helyezett csövek, amelyek között valamint a külső és belső falat borító köpenyben áramlik a neutron-lassító és hőelvezetés célját szolgáló szerves anyag. A fűtőelemcső belsejében és a fűtőelemet körülvevő

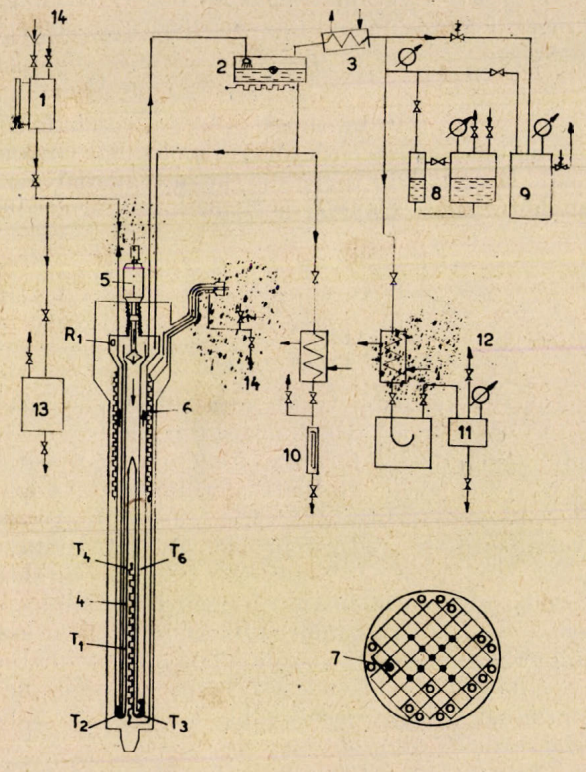


2. ábra. Szerves moderátorú és hűtésű reaktor kémiai célokra

külső köpenyben áramlik a γ-sugárzást és maradék neutron-sugárzást abszorbeáló reakcióelegy.

Kedvezőbb energia abszorpció viszonyok alakíthatók ki, ha maga a kémiai reakcióelegy neutronlassító sajátságú, tehát pl. szénhidrogéngáz, vagy más nagy neutronabszorpciós hatáskeresztmetszetű atomokat nem tartalmazó szerves folyadék. Ilyen esetben a reakcióelegy egyben moderátorként vagy hűtőközegként is felhasználható.

A reaktor kevert neutron-, γ-sugárzásának kémiai hatását ún. zóna-hurokban vizsgálják. Folyadékok besugárzására alkalmas kísérleti hurok működik a magyar kutató reaktorban is [15]. Vázlata a 3. ábrán látható. A folyadékot szabályozható teljesítményű, légmotorral meghajtott búvárszivattyú keringeti a két koncentrikusan egymásba helyezett csőből álló rendszerben. A belső henger középpontjában helyezkedik el az elektromos fűtésű fűtőelem, amely urán-fűtőelemre is kicserélhető. A rendszerből mellékcirkuláció vezet a gáztalanítóba és a tágulási tartályba. Ezen kívül táp- és ürítő-tartály, gáztároló a besugárzás során keletkező gáztermékek mennyiségének mérésére, folyadék- és gáz-mintavevő stb. csatlakozik a berendezéshez, amely 350° C hőmérsékletig és 10 atmoszféra nyomásig használható. A hurokban keringő folyadék összes térfogata 7 l, amelynek a zónában tartózkodó hányad 0,7 l. 2,5 MW reaktorteljesítménynél az egész folyadékmennyiségben abszorbeált átlagos dózisteljesítmény 0,06 W/g.



3. ábra. Kísérleti hurok a magyar VVRSz reaktorban

1 táptartály; 2 gáztalanító; 3 kondenzátor; 4 villamos fűtés; 5 pneumatikus kompresszor; 6 külső villamos fűtés; 7 a hurok helyzete a reaktor aktív zónájában; 8 differenciál manométer; 9 tágulási tartály; 10 folyadék mintavétel; 11 gázmintavétel; 12 vákuum csatlakozás; 13 ürítő edény; T termoelem hőmérők; R ellenállás hőmérő

A reaktor aktív zónájának γ-sugárzási terében tehát jóval kisebb dózisteljesítmény érthető el, mint a kemonukleáris reaktorokban. Ezért ez a megoldás csak nagy G-értékű folyamatokhoz (láncreakciókhoz), vagy nagy molekulasúlyú termékek, polimérek termeléséhez használható.

A reakció elegy szennyeződése radioaktív izotópokkal az ilyen reaktorokban sokkal kisebb mértékű, mint a hasadási termékek közvetlen alkalmazása esetében, de a dekontaminálás problémája itt is fennáll. Tekintettel arra, hogy a besugárzási mód a reaktor más célra nem értékesíthető hulladék energiáját hasznosítja, az atomreaktor neutron-, γ-sugárzási tere az egyik legolcsóbb potenciális sugárforrás.

A reaktor-fűtőelemek γ-sugárzása

A hasadási termékek radioaktív sugárzása kétféle módon hasznosítható. Egyik lehetőség, a hosszú élettartamú termékek, pl. a 33 év felezési idejű ^{137}Cs kinyerése a kiégett reaktor fűtőelemekből. E sugárforrások a kémiai feldolgozással járó költségek mellett a fűtőelemekben rejlő sugárzási energiának csak egy kis hányadát képviselik. A másik, gazdaságosabb mód, a fűtőelemek sugárzásának felhasználása azok feldolgozása (az uránnak belőlük történő regenerálása) előtt. A kémiai feldolgozást ui. csak bizonyos hűtési idő, a rövidebb élettartamú, nagy aktivitást jelentő izotópok lebomlása után célszerű végezni. Ennek a megoldásnak hátránya a sugárzás intenzitásának rohamos csökkenése, amely a *Wigner—Way*-féle képlettel adható meg [17]:

$$P = 0{,}0315\ P(\text{reaktor})\ [t^{-0,2} - (t + t_0)^{-0,2}],$$

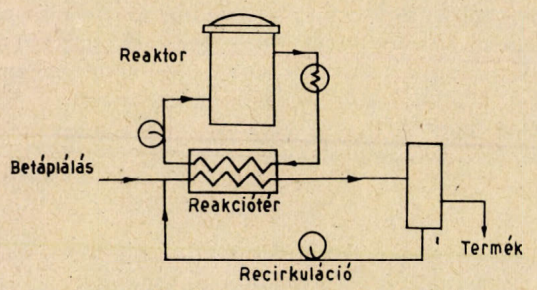
ahol P — a fűtőelemek γ-sugárzása, P(reaktor) — a reaktor teljesítménye azonos egységekben, t_0 — a reaktor üzemideje, t — a fűtőelemek hűtési ideje, sec-ban.

E hátrány kiküszöbölésére született az az elképzelés, amely szerint a nem teljesen kiégett fűtőelemeknek a reaktor és a besugárzó berendezés közötti állandó folyamatos cseréjével történik a hasadási termékek energiájának hasznosítása. Ezáltal a teljesen kiégett fűtőelemek egyszeri felhasználásával nyerhető dózisteljesítménynek mintegy 2,5-szeresét lehet elérni. Egyidejűleg több besugárzó berendezés is ellátható ugyanabból a reaktorból fűtőelemekkel, ami viszont jobb energiakihasználást jelent. *Breger*, *Rjabuhin* és munkatársaik [12, 16] erre a célra olyan szerkezetű atomreaktort javasoltak, amelynek fűtőelemei könnyen áthelyezhetők az aktív zóna fölött levő besugárzó térségbe.

Reaktoron kívüli besugárzásra készülnek az ún. γ-sugárzási hurkok. Ezeknek lényege, hogy bennük olyan nagy neutronabszorpciós hatáskeresztmetszetű folyadék cirkulál, amelyben rövid felezési idejű izotópok képződnek. Így a sugárzási energia folyamatosan szállítódik a reaktorból a besugárzott reakcióelegyhez (4. ábra). Folyékony fémhűtésű reaktorokban maga a hűtőközeg (pl.

Sugárforrások jellemzőinek összehasonlítása *3. táblázat*

Sugárforrás	Sugárzás	Energia	Teljesítmény	Hatótávolság vízben, cm	Ár, DM/kWh
Gyorsító	elektron	KeV—MeV	3—100 kW	~1,0	34—8
Kobalt-60	γ	1,1—1,3 MeV	3— 30 kW	14	38—13
Atomreaktor					
neutrono- γ -sugárzása	neutron, γ	0—5 MeV	1—4 MW	20—40	~0,50—0,05
Kemonukleáris reaktor	hasadási termékek	~84 MeV	~200 MW-ig	30-ig	~0,10—0,02



4. ábra. Atomreaktorban folyamatosan aktivált γ-sugárforrás és folytonos üzemű besugárzó berendezés vázlata

Na—K ötvözet) szolgálhat sugárforrásként, de megfelelőnek bizonyult az indium—gallium ötvözet és az indium-szulfát oldat is [18, 19]. Egyes vélemények szerint [2] γ-hurok létesítése nem előnyösebb a reaktorban előállított hosszú felezési idejű (pl. ^{60}Co) sugárforrások használatánál.

A reaktorban előállított γ-sugárforrásokkal is csak nagy sugárkémiai hozammal végbemenő folyamatok ipari alkalmazása oldható meg.

A különböző sugárforrások teljesítményének, illetve a sugárzás előállítási költségeinek összehasonlításául idézzük az NSzK-ban közölt 3. táblázatot [45].

Vegyipari alkalmazások

Gazdaságossági szempontból általában azok a sugárkémiai folyamatok a legmegfelelőbbek ipari alkalmazásra, amelyekben kis sugárdózis hatására jelentős mennyiségű termék keletkezik, vagy a sugárzási energia jó hatásfokkal konvertálódik kémiai energiává. Ennek mértéke a sugárkémiai hozam, vagy G-érték, illetve a sugárkémiai reakció termikus hatásfoka.

$$\text{A termikus hatásfok} = \frac{G(\text{eff})}{G(\text{max})} \cdot 100 \ \%,$$

ahol G(max) azon molekulák száma, amelyek keletkezése endoterm reakciók esetében a reakcióhő, exoterm reakciók esetében az aktiválási energiák alapján maximálisan lehetséges lenne 100 eV energia hatására. A reakcióhő, illetve aktivitás energia értékét (ΔH) a szokásos Kkal/g mól egységekben megadva:

$$G(\text{max}) = \frac{2{,}307 \cdot 10^3}{\Delta H}$$

G(effektív) pedig a kísérletileg észlelt hozam. Láncreakcióra alkalmazva a definíciót, ahol a primér aktivált molekula további X molekulát aktivál,

$$G(\text{max}) = \frac{2{,}307 \cdot 10^3}{\Delta H} +$$

E közvetlen gazdaságossági tényezőkön túlmenően érdemes lehet a sugárzás alkalmazása, ha a hatására keletkezett termék igen érdekes, ha a sugárzással iniciált reakció specifikus és melléktermékek nem képződnek stb.

Néhány ipari megvalósításra eddig javasolt reakció jellemzőit a 4a és 4b táblázat tartalmazza. A táblázatokba foglalt reakciók közül több már évek óta képezi részletes kutatás tárgyát, mások még csupán egy-egy laboratóriumi kísérlet eredményét tükrözik.

CO_2 — bontás

Az endoterm gázreakciók közül példaként az újabban előtérbe került szén-dioxid-krakkolással foglalkozunk részletesebben közleményünkben.

A szén-dioxid tiszta állapotban rendkívül sugárálló. Ezért is használatos hűtőközegként grafit moderátorú gázhűtésű erőműreaktorokban. Ha azonban a gáz már legalább 0,5% NO_2-t tartalmaz, jelentős mennyiségben disszociál sugárzás hatására:

$$2\,CO_2 \xrightarrow{\sim\sim} 2\,CO + O_2$$

Ennek magyarázata, hogy a sugárzás hatására atomjaikra széteső szén-dioxid molekulák rekombinálódását a nitrogén-dioxid megakadályozza, feltehetően a következő mechanizmus szerint [12]:

$$CO_2 \xrightarrow{\sim\sim} \begin{cases} \rightarrow C + O + O \\ \rightarrow CO + O \end{cases}$$

$$NO_2 + C \rightarrow CO + NO$$
$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$
$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

A CO képződés G-értéke α- illetve hasadási-termék sugárzás alkalmazása mellett: 8—10, ami közel 30% termikus energia-hasznosítást jelent. Megfelelő kísérleti körülmények között sikerült 20 térfogat % CO tartalmú gázelegyet nyerni. E módszer problémája a CO eltávolítása a rendszerből. Nehézsége továbbá az, hogy a rendszert szén-monoxid—oxigén elegy robbanás veszélye miatt valószínűleg nitrogénnel kellene hígítani. Előnyt jelent viszont, hogy a szénből és oxigénből hosszabb felezési idejű izotópok nem képződnek. Szükségessé válik azonban a N-ből keletkező ^{14}C eltávolítása.

Dondes [12] a CO_2 és N_2 elegy besugárzásával kísérletezett abban a reményben, hogy a CO mellett egyben NO_2 is nyerhető. Kiderült azonban, hogy a nitrogén oxidációja ilyen körülmények között nem következik be. A szén-dioxid—levegő (CO_2 + + N_2 + O_2) elegyben viszont szén-monoxid és nitrogén-dioxid is képződik. E három komponensű

4a táblázat

Endoterm reakciók

Reakció	Termék	Reakcióhő, kcal/mól	G (max)	G(eff)	Termikus hatásfok, (%)	Sugárzás
$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2$	H_2O_2	+182,4	12,7	1,7	13,4	H. T.*
$\frac{1}{2}N_2 + O_2 \rightarrow NO_2$	NO_2	+8,1	284	5,0	1,8	H. T.
$CO_2 (+NO_2) \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$	CO	+67,6	34,1	10,0	29,4	H. T. és α
$2NH_3 \rightarrow N_2H_4 + H_2$	Hidrazin	+48,0	48,1	1,9	4,0	H. T.
$2CH_3OH \rightarrow C_2H_4O_2 + H_2$	Etilénglikol	+3,6	640	3	0,47	H. T.
$CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$	Formaldehid	134,7	19,2	0,85	4,4	γ

H. T.* = hasadási termékek

4b táblázat

Exoterm és láncreakciók

Reakció	Termék	G(eff)	Sugárzás
$\frac{1}{2}N_2 + 3H_2 \rightarrow NH_3$	Ammónia	1,0	α
$C_6H_6 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_6H_5OH$	Fenol	33,7	γ
$nC_2H_4 \rightarrow (C_2H_4)_n$	Polietilén	6 500	γ
$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6Cl_6$	Hexaklór-benzol	85 000	γ
$C_2H_4 + HBr \rightarrow C_2H_5Br$	Etil-bromid	~50 000	γ
$3CO \rightarrow C_3O_2 + \frac{1}{2}O_2$	Szén-szuboxid	2	α
$C_6H_{14} + SO_2 + O_2 \rightarrow C_6H_{13}SO_3H$ ..	Hexil-szulfosav	~4 880	γ
$C_6H_{12} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_{11}SO_2Cl$ ..	Ciklohexil-szulfoklorid	~4 000	γ
$C_5H_6Cl_4 + 5Cl_2 \rightarrow C_5Cl_8 + 6HCl$	Oktoklór-ciklopentén	~10 000	γ
$2C_4H_9Br + Sn \rightarrow (C_4H_9)_2SnBr_2$	Dibutilon-dibromid	3 000	γ
$C_6H_{12} + PCl_3 \rightarrow C_6H_5PCl_2$	Diklór-ciklohexil-foszfin	~4	γ

elegy besugárzása azonban a sokféle komponens szétválasztásával járó nehézségek miatt a jelenlegi becslések szerint aligha lehet gazdaságos.

A széndioxid krakkolás különösen alkalmas lehet a természetes forrásokból származó gáz feldolgozására.

Érdekesség kedvéért említjük meg azokat az amerikai terveket, amelyek szerint e módszerrel történhetik a Holdon az oxigén előállítása (feltéve, hogy a Hold felszínén karbonátos kőzetek találhatók). A számítások szerint mintegy 135 főből álló expedíció oxigénszükségletét lehetne fedezni egy 5 MW (termikus) teljesítményű reaktorral [12].

A szénoxidok sugárkémiai termékei közül további feldolgozásra igen alkalmasnak látszó másik vegyület a szén-szuboxid. Ennek előállítása konvencionális módszerekkel meglehetősen nehézkes és költséges. Szén-monoxid besugárzásakor viszont kb. 2—2,5 G-értékkel keletkezik:

$$4\ CO \rightsquigarrow C_3O_2 + CO_2$$

Egyes vélemények szerint e vegyület a szerves szintetikus vegyipar egészen új útjainak lehet kiindulási anyaga.

Ásványolajok feldolgozása

Számos szabadalom és cikk [pl. 20, 21, 22] foglalkozik a különböző ásványolajtermékek sugárkémiai változásainak ipari felhasználásával. Ilyen lehetőségek a krakkolás, kéntelenítés, izomeráció, dehidrogénezés, alkilezés, aromatizálás, polimerizáció, oxidáció, amelyek közül az eddigi vizsgálatok főleg a kenőanyagok előállításával, egyes ásványolajféleségek krakkolásával és oxidációjával kapcsolatosak.

Nagyteljesítményű robbanómotorok és automatagépek kenőanyagául alkalmas, nyíróhatással szemben ellenálló és nagy viszkozitású termékek előállítására pl. a következő módszert dolgozták ki [23]. Különböző 6—20 szénatomszámú normál paraffinolajat jól diszpergált szilárd fém vagy fémoxid katalizátor jelenlétében 170—220 C° hőfokon atomreaktorban besugározták, amíg a kiinduló anyagnak kb. 50%-a polimerizálódott. A desztillációval elválasztott különböző forráspontú frakciók különböző gépféleségek kenőanyagául használhatók. Az eljárás igen gazdaságosnak látszik, mivel viszonylag egyszerűen folyamatos üzemben is megvalósítható.

Ásványolajféleségek sugárkémiai krakkolásának számos szerző tulajdonít előnyt a termikus eljárással szemben [24, 25, 26, 27]. Sugárzás alkalmazása esetén ugyanis kb. 150—200 C°-kal csökken a minimális krakkolási hőmérséklet és a termékekben megnő a telítetlen vegyületek aránya.

Drimus és munkatársai [28, 29] technikai minőségű paraffin (C_{21} — C_{34}) és Diesel olajból karbamiddal extrahált normál paraffin frakció (C_{15}—C_{21}) sugárzásos oxidációját tanulmányozták. A 135—160 C°-on oxigén áramoltatása mellett besugárzott olajok sav, peroxid és szappanosítási indexéből következtettek az oxidáció fokára. A laboratóriumi kísérletek eredményei alapján tervezett félüzemben szerzett tapasztalatok is alátámasztották a sugárkémiai eljárások következő előnyeit:

a) sav-, peroxid-, szappanosítási index nagyobb, mint a katalikus oxidációnál,

b) lényegesen csökken a katalikus oxidációhoz szükséges iniciálási periódus és így az egész folyamat gyorsabban megy végbe,

c) egyszerűsödnek a technológiai feltételek, mert nem szükséges katalizátor hozzáadása, ezáltal a reakcióelegy homogenizálása, valamint a termékek tisztítása.

Szénhidrogének szulfooxidálása és szulfoklórozása

A paraffin szénhidrogének szulfooxidálásának és szulfoklórozásának nagy a gyakorlati jelentősége, mivel a szulfonált vegyületek számos szerves szintézis kiindulási anyagai, Pl. a szintétikus mosószergyártás egyik legfontosabb alapművelete a szulfoklórozás.

Szénhidrogének szulfooxidálását általában kéndioxiddal és oxigénnel kémiai- vagy fotokémiai iniciálással végzik.

Ismeretes, hogy a hosszú szénláncú szénhidrogének fotokémiai szulfooxidálása lassú folyamat, a keletkezett szulfosav gyantásodik és sötétedik. Ezért bizonyos idő múlva a reakció megszűnik, mivel az UV fény így már nem juthat el a reagensekhez. A szulfooxidálás folyamatossá tételéhez vagy el kell távolítani a terméket a reakciótérből, vagy más iniciátor alkalmazása szükséges. Ezért került előtérbe az ionizáló sugárzások felhasználása [30, 31].

Különböző normál és elágazó láncú szénhidrogénnel végzett kísérletek eredményei [32] azt mutatták, hogy a normál telített szénhidrogének szulfooxidálása igen jó hatásfokkal, 4—8000-es G-értékkel megy végbe. Optimális hozam érhető el, ha a kéndioxid—oxigén arány 2:1. Víz jelenlétében a szulfooxidálás sebessége csökken. Elágazó láncú és olefin szénhidrogéneknél a szulfooxidálás hozama jelentősen lecsökken, sőt az olefinek és tercier szénatomot tartalmazó vegyületek a szulfooxidálás inhibitorai. E jelenség alapján a következő reakciómechanizmust tételezik fel:

$$RH \rightsquigarrow \dot{R} + \dot{H}$$
$$\dot{R} + SO_2 \rightarrow R\dot{S}O_2$$
$$\dot{R} + SO_2 + O_2 \rightarrow RSO_2\dot{O}_2$$
$$RSO_2\dot{O}_2 + RH \rightarrow RSO_2O_2H + \dot{R}$$
$$RSO_2O_2H \rightarrow R\dot{S}O_3 + \dot{O}H$$
$$R\dot{S}O_3 + RH \rightarrow RSO_3H + \dot{R}$$
$$\dot{O}H + RH \rightarrow \dot{R} + H_2O$$

Alifás és aromás szénhidrogének szulfo-klórozása is iniciálható sugárzással [30, 33]. A szulfoklórozásnál két párhuzamos reakció lehetséges:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \begin{cases} \rightarrow R\,SO_2Cl \\ \rightarrow R\,Cl \end{cases}$$

A ciklohexánnal végzett vizsgálat alapján megállapították, [34], hogy a szulfoklórozás sebessége kb. 100-szor nagyobb, mint a klórozásé, ha a kéndioxid-klór arány 2:1. A szulfoklórozás hozama a dózisteljesítmény csökkenésével nő, ugyanis a dózisteljesítmény növekedésével a primér gyökhozam és ezzel együtt a gyökrekombináció valószínűsége is megnő. 9 rad/perc dózisteljesítménynél $G = 2 \cdot 10^6$. A folyamat feltételezhető mechanizmusa a következő:

$$C_6H_{12} \rightsquigarrow 2\dot{R} \text{ (ahol } \dot{R} \text{ vagy } \dot{C}_6H_{11} \text{ vagy } \dot{H})$$
$$\dot{R} + SO_2 \rightarrow R\dot{S}O_2$$
$$\dot{R} + Cl_2 \rightarrow R\dot{C}l + Cl$$
$$C_6H_{12} + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}_6H_{11} + HCl$$
$$\dot{C}_6H_{11} + SO_2 \rightarrow C_6H_{11}\dot{S}O_2$$
$$C_6H_{11}\dot{S}O_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_{11}SO_2\,Cl + \dot{C}l$$
$$C_6H_{11}\dot{S}O_2 + \dot{C}l \rightarrow C_6H_{11}SO_2Cl$$

A kísérletek azt mutatták, hogy 40 rad/perc értékig a szulfoklórozás sebessége a sugárintenzitás négyzetével fordítottan arányos. 400 rad/perc felett a reackiósebesség már független a dózisteljesítménytől ($G = 4000$).

Szénhidrogének halogénezése

A szénhidrogének sugárkémiai halogénezése, különösen klórozása azért sokat ígérő, mivel a folyamatok láncreakció szerint mennek végbe.

Benzolból és klórgázból sugárkémiai úton állítható elő a hexaklór-ciklohexán, melynek γ-izomérje hatásos növényvédőszer [35, 36]. Az aromás vegyületeknél a klórozás G-értéke 10^5—10^6. Az oldalláncos aromás vegyületeknél az addíció mellett a klór még helyettesítéssel is beépülhet a vegyületbe. Megállapították, hogy alacsonyabb hőmérsékleten az addició, magasabb hőmérsékleten a helyettesítési reakció dominál [37].

Almásy és *Róna* ciklopentadien származékok sugárkémiai klórozásával foglalkoznak [38]. Oktoklórciklopentént (a hexaklórciklopentadien növényvédőszer alapanyagát) állítottak elő tetraklórciklopentán sugárzással iniciált klórozásával. Megállapították, hogy a konvencionális gázfázisú, magas hőmérsékleten (375—400 C°) végzett, jelentős gyantásodással járó reakció helyett a klórozás ionizáló sugárzás hatására folyadékfázisban 10^2—10^4 G-értékkel 170 C°-on is végbemehet és a konverzió közel 100%-os.

Hexaklór-ciklopentadién előállítását oktoklórciklopentén sugárzással 280 C°-on iniciált deklórozása útján kísérelték meg. Az egyensúlyra vezető folyamatban a hexaklór-ciklopentadién és oktoklórciklopentén aránya 1:3.

A klórozási folyamatok többsége fotokémiai úton is elvégezhető. Többen megállapították, hogy azonos körülmények között végzett sugárkémiai és fotokémiai reakcióknál a termékek hozama és minősége azonos. Ilyen esetekben az iniciálás módjának megválasztásában a technológiai és gazdaságossági szempontok a döntőek.

Különböző fluortartalmú vegyületek is előállíthatók sugárkémiai módszerekkel, bár ellentétben a klórozással a fluorozás nem láncreakció. A módszer előnye, hogy lehetőséget nyújt olyan fluorvegyületek szintézisére, melyek kémiai úton nem állíthatók elő. Továbbá, hogy amíg a kémiai szintézisek, vagy többlépcsős reakciók, vagy igen aktív fluorozó közeggel, pl. elemi fluorral mennek végbe, addig a sugárkémiai előállítás közvetlenül, kedvezőbb feltételek mellett is megvalósítható. Így figyelembe véve a fluorvegyületek magas árát, a sugárkémiai módszer a kis hozamok ellenére is gazdaságos lehet.

Széntetraklorid és különböző szervetlen fluor-

vegyületek, pl. ZnF_2, AlF_3 elegyének besugárzásakor a széntetraklorid klór atomjai fluorra cserélődnek ki [39]. Oxigén jelenléte elősegíti a reakciót. A benzol trifluor-triklóretán ekvimolekuláris elegyének radiolízisekor trifluordiklór-etilbenzol ($C_6H_5C_2F_3Cl_2$) képződik [40]. Benzol és széntetrafluorid elegyének besugárzásakor pedig a következő reakciók mennek végbe:

$$C_6H_6 + CF_4 \rightsquigarrow C_6H_5CF_3 + HF$$
$$C_6H_6 + CF_4 \rightsquigarrow C_6H_5F + CHF_3$$

Etil-bromid előállítás

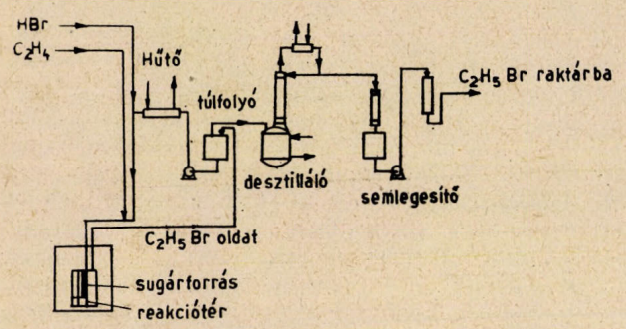
Az első termék, melyet a kémiai alapanyagiparban sugárzásos iniciálás útján nyernek, az etil-bromid [41]. 1963. III. 1-én helyezték üzembe a Dow Chemical Company-nál a Co^{60} γ-forrással működő berendezést, mellyel folyamatos üzemben évi $\sim$ 500 tonna etil-bromidot termelnek.

A cég az etil-bromidot korábban etilalkoholból és hidrogén-bromidból állította elő. A folyamat hátránya, hogy a $C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O$ egyensúlyi reakció, és a reakcióban víz is keletkezik. Lényegesen előnyösebb az etil-bromid előállítása etilénből és hidrogén-bromidból, mivel a kitermelés 100%-os lehet, és az etil-brom idaz egyetlen termék. A

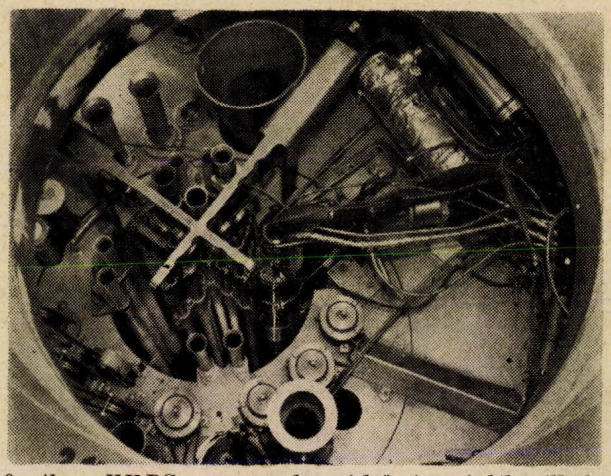
$$HBr \rightarrow \dot{H} + \dot{B}r$$
$$CH_2 = CH_2 + Br \rightarrow BrCH_2 - \dot{C}H_2$$
$$BrCH_2 - \dot{C}H_2 + HBr \rightarrow CH_3 \cdot CH_2Br + \dot{B}r$$

láncreakció sor iniciálására az 1955-ben kezdett vizsgálatok alapján alkalmasabbnak bizonyult a nagyenergiájú sugárzás, mint az UV fény vagy alumínium-bromid katalizátor. A nagyüzemi termelésre a legalkalmasabbnak a kétfázisú gázfolyadék rendszert találták, amelyben a G-érték $5 \cdot 10^4$. A folyamat szkémáját az 5. ábra mutatja. A reakcióedényt a föld alatt vasbetonból készített aknában helyezték el. A kb. 150 l űrtartalmú reaktor nikkelből készült. A ^{60}Co sugárforrást tartó berendezést a reaktor közepébe szerelték. A sugárvédelmet beton,- ólom,- és földréteg biztosítja.

A recirkulációs folyamatos üzemben a keringetett etil-bromidhoz folyamatosan etilén és hidrogén-bromidgázt adagolnak és a nyers terméket túlfolyással eltávolítják. Az $\sim$ 500 tonna évenkénti termelést 1800 curies sugárforrás alkalmazásával érik el. Mivel a ^{60}Co izotóp felezési ideje kb. 5,3 év, évenként kb. 20% új ^{60}Co izotóp hozzáadásával tartják állandó szinten a sugárintenzitást. A pót-



5. ábra. Az etil-bromid előállítás technológiai szkémája



6. ábra. VVRSz atom reaktor felső része fedél nélkül a kísérleti hurokkal

lás ára évenként 360 dollár, kevesebb, mint a folyamat katalitikus megvalósításhoz szükséges katalizátor ára.

Szerves ón és foszfor vegyületek előállítása

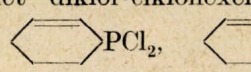
A közelmúltban fedezték fel, hogy egyes fémorganikus vegyületek előállítása is megvalósítható sugárkémiai folyamatok révén. Többek között [42] R_2SnX_2 típusú vegyületeket állítottak elő, amelyeket a műanyagiparban katalizátorként és stabilizátorként használnak.

Szerves ónvegyületek szintézise közvetlen úton csak 200 C°-on, és kis szénatomszámú alkilgyökökkel (metil, etil) valósítható meg. Poralakú fém és brómalkil vegyület elegyében sugárzás hatására hosszú szénláncú alkilgyökökből is képződik dialkil-ón-dibromid.

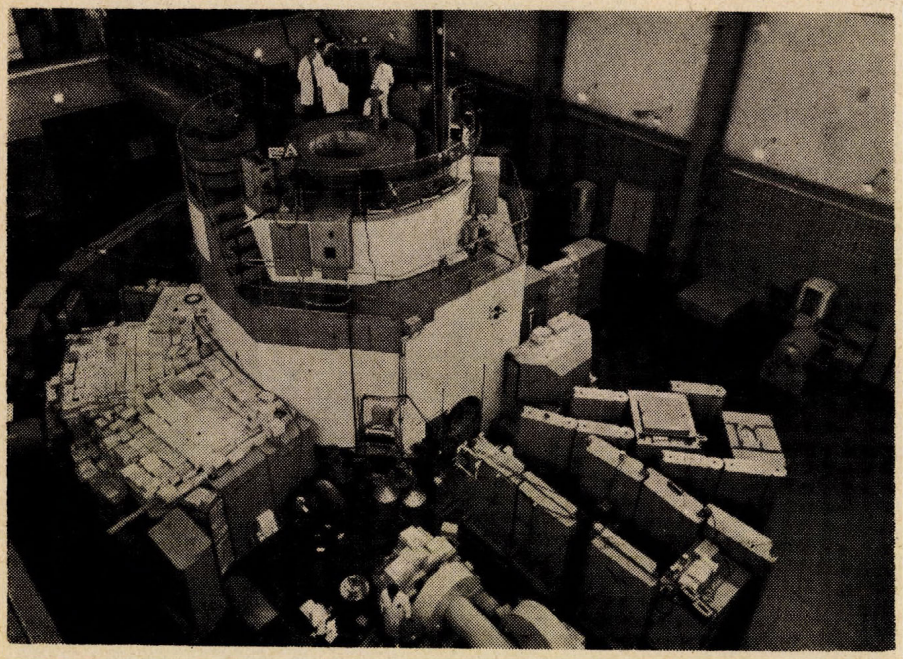
Butilbromid és ónpor 80 C°-on történő besugárzásakor a főtermék, a dibutil-ón-dibromid mellett 10—15%-ban butil-óntribromid is keletkezik. A reakciósebességet nagy mértékben befolyásolja a butil-bromid tisztasága. A szerzők szerint [43] a reakció során a brómbutil molekulák abszorbeálódnak az ón felületén. Sugárzási energia és hőmérséklet elősegíti az abszorbeált molekulák C-Br kötésének disszociációját az ón felületén és erősebb Sn—Br, Sn—Bu kötések kialakulását:

$$\begin{matrix} Bu \\ | \\ Br \end{matrix} + Sn + \begin{matrix} Br \\ | \\ Bu \end{matrix} \rightsquigarrow \begin{matrix} Bu & Br \\ & >Sn< \\ Br & Bu \end{matrix}$$

Alkil-diklór-foszfin kémiai úton dialkilhiganyból és foszfor-trikloridból állítható elő. Ciklohexán és foszfor-triklorid elegyét oxigénmentes közegben besugározva diklór-ciklohexil-foszfin nyerhető. Hasonló módon sikerült ciklohexinből a következő klasszikus kémiai módszerekkel még nem szintetizált két diklór-ciklohexenil-foszfin izomer előállítása:



A reakció, amelynek G-értéke alifás és olefin vegyületeknél kb. 3—4, aromásoknál < 1, általában bármely alifás olefin és aromás szénhidrogénnel megvalósítható.



7. ábra. VVRSz atomreaktor a kísérleti hurok mintavevőjével

Szénhidrogén és $POCl_3$, $SiCl_4$, $AsCl_3$, CCl_4, vagy C_2Cl_6 elegyét besugározva a megfelelő szerves diklórfoszfinoxid, -triklórszilán, -arzéndiklorid, -triklórmetán, -pentakloretán keletkezik. Tehát sugárkémiai úton megvalósítható P—C, C—Si, C—As kötések kialakítása is.

IRODALOM

[1] *Hardy Gy.:* Magyar Kémikusok Lapja. *17*, 52 (1962).

[1a] *Guczi L., Tétényi P.:* MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. *18*, 585 (1962).

[2] Industrial Uses of Large Radiation Sources. Conf. Proc. Salzburg (1963), IAEA.

[3] *Glasstone, S.:* Principles of Nuclear Reactor Engineering, Princeton-New Jersey (1955), 22.

[4] *Steinberg, M.:* Chemonuclear Reactors and Chemical Processing in Advances in Nuclear Science and Technology, ed. by Henly, E. I., Konts, H., Academic Press New York, London (1962), *1*. 247—333.

[5] Proc. IInd. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva (1958) Kikoin, I. K., et al *9*. 528.

[6] Nucleonics *19*, 47 (1961).

[7] *Cusack, J. H., et al.* ASD Report No. 61—7—840 Aerojet-General Nucleonics, San Ramon, California (1961).

[8] *Harteck, P., Dondes, S.:* Nucleonics *15* 94 (1957).

[9] *Edwards, C. G., Moseley, F.:* Report AERE C/R 2710 Gt. Britain (1958).

[10] *Steinberg, M., Manovitz, B.:* The Radiation Processing Research and Development Program at Brookhaven National Laboratory, BNL 6708, New York (1963).

[11] Large Radiation Sources in Industry, Conf. Proc. Warsaw 1959 Coekelbergs, R., et al. *1* (1960) IAEA.

[12] *Manowitz, B. et al.:* A Chemonuclear Program for the USAEC, BNL 804 (T-309), New York (1963).

[13] Trudü II. Vszeszojuznogo Szovescsanyija po Ragyiacionnoj Himii, Ak. Nauk, SzSzSzR, Moszkva (1962). Breger, A. N. 709.

[14] *Crean, L. E.:* Chem. Eng. Progr. *56*, 72 (1960).

[15] *Máté I. Gy., et al.:* Organic In-Pile Loop Experiments. Előadás Atomreaktor Konferencián, Prága, 1963.

[16] *Rjabuhin, J. Sz., Breger, A. N.:* Atomnaja Energia *9*, 132 (1960).

[17] *Wigner, E. P., Way, K.:* Phys. Rev. *70*, 115 (1946).

[18] *Dushabek, M. R.:* Petrol Refiner *36*, 243 (1957).

[19] *Rjabuhin, J. Sz.*, [2] *2*, 175.

[20] ESSO Research, British Patent 802.552 (1958).

[21] *Long, R. B.:* US Patent 2,905.607 (1959).

[22] *Vetter, O.:* Atomwirtschaft *6*, 350 (1963).

[23] ESSO Research, British Patent 823.099 (1959).

[24] *Topcsijev, A. V. et al.:* [13] 305.

[25] *Hardwick, T. J., Nejak, R. P.:* Chem. Eng. Pr. *54*, 72 (1958).

[26] *Lucchesi, P. J., et al:* Ind. Eng. Chem. *50*, 879 (1958)

[27] *Bach, N. A., Tun Tyjan-Cszseny:* DAN SzSzSzR *129*, 604 (1959).

[28] *Drimus, I., et al.* [5] *29*, 152.

[29] *Ioanid, G., et al.*, [12] *2*, 51.

[30] ESSO Research, British Patent 810.574 (1959).

[31] *Dzsagaszpanjan, R. V., et al.*, [13] 390.

[32] *Black, J. F., Baxter, E. F.*, [5] *29*, 162.

[33] *Black, J. F.:* US Patent 2, 974 094 (1961).

[34] *Schneider, A.:* Ind. Eng. Chem. *3*, 164 (1964).

[35] *Zimakov, P. V., et al.:* Trudü I. Vszeszojuznogo Szovescsanyija po Ragyiacionnoj Himii, Ak. Nauk, SzSzSzR, Moszkva (1958), 224.

[36] *Hills, R. P., Roberts, R.:* [11] 2, 61.

[37] *Rosen, J.:* [11] *2*, 97.

[38] *Almásy A., Róna V.:* [2] *1*, 101.

[39] *Zimin, A. V., et al.* [13] 382.

[40] Trudü I. Vszeszojuznogo Szovescsanyija po Ragyiacionnoj. Himii, Ak. Nauk, SzSzSzR, Moszkva (1958). Zimin, A. V. 221.

[41] *Harmer, D. E., et al.:* [2] *2*, 205.

[42] *Abramova, L. V.: et al.* [13] 394.

[43] *Rjabuhin, J. Sz., Abramova, L. V., et al.:* [2] *1*, 83.

[44] *Henglein, A.:* [11] *2*, 142.

[45] *Krausch, H., et al.:* Dechema Mon. *42*, 145 (1962), in Nuclear Engineering Abstracts *4*, 348, 1963 (1964).

Besugárzások a kísérleti atomreaktorban

TÖRKŐ JÁNOS*

A Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete kezelésében működő kísérleti atomreaktor 1959. március 25-én kezdte meg működését. Azóta a reaktort, mint intenzív neutronforrást igénybevevő intézmények száma, illetőleg az ipar és különféle intézetek részére végzett besugárzások mennyisége évről évre növekedett. A sugárzó izotópoknak mind az iparban, mind pedig a tudományos kutatásban való egyre szélesebb körű alkalmazása következtében a jövőt illetően a besugárzási igények további növekedésével kell számolnunk. Ezért célszerűnek mutatkozott az elmúlt évek során az e téren szerzett tapasztalatainkat összefoglalni, amely az általános tájékoztatáson túlmenően remélhetőleg segítségül szolgál azoknak, akik a reaktort besugárzások céljára igénybe kívánják venni.

A kísérleti atomreaktor VVR-Sz típusú, heterogén rendszerű. Fűtőanyaga U-235-ben 10 százalékra dúsított urán-oxid. A reaktor maximális teljesítménye 2 MW. Ilyen teljesítmény mellett az aktív zónában a termikus neutronfluxus értéke $\sim 10^{13} \mathrm{n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}}$, a gyors neutronfluxusé kb. egy nagyságrenddel kisebb [1]. A kísérleti atomreaktor rendeltetése az, hogy elősegítse a hazai magfizikai és magkémiai kutatásokat és — nem utolsó sorban — biztosítsa a különféle, zömében rövid felezési idejű izotópok termelését.

Neutronbefogással képződő izotópok várható aktivitásának számítása

A reaktorban történő besugárzások célja az esetek túlnyomó többségében radioaktív izotóp előállítása. Az első feladat ilyenkor meghatározni egy adott célanyagra a kívánt aktivitás eléréséhez szükséges besugárzási időt, illetőleg a célanyag mennyiségét. A célanyag 1 g-jában Φ neutronfluxus hatására időegység alatt:

$$N^* = N_0 \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \omega$$

aktív mag képződik, ahol N_0 a célanyag súlyegységében foglalt aktiválható atomok számát, σ a reakció atomi hatáskeresztmetszetét, ω pedig a célatom gyakoriságát jelenti az aktiválandó elem természetes izotópkeverékében. (A számításnál N_0-t állandónak tételezzük fel, bár szigorúan véve a célatomok mennyisége a besugárzás folyamán állandóan fogy. Azonban N_0-nak ez a változása olyan kismértékű, hogy az alkalmazott fluxusérték mellett elhanyagolható).

Az aktiválódással egyidőben végbemegy a már képződött aktív magoknak az ismert bomlástörvény szerinti bomlása is. Egy tetszőleges t időben meglevő aktív magok mennyisége tehát, figyelembe véve az aktív atomoknak mind a keletkezését, mind pedig a bomlását is, a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$\mathrm{d}N = (N^* - N\lambda) \cdot \mathrm{d}t$$

ahol λ az illető izotóp bomlási állandója. Ezt a differenciálegyenletet a $t = 0$, $N = 0$ kezdeti feltételekkel megoldva és N^* értékét behelyettesítve kapjuk:

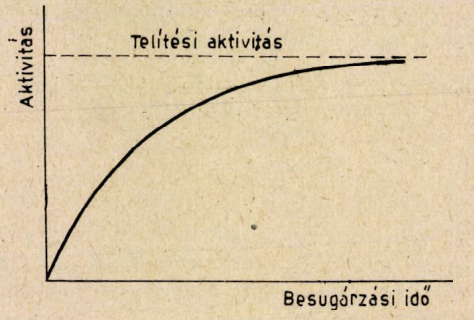
$$N \cdot \lambda = N^* \cdot (1 - e^{-\lambda t}) = N_0 \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \omega \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

Az egyenlet bal oldalán szereplő $N \cdot \lambda$ szorzat az időegység alatt elbomló magok számát jelenti, ez pedig nem más, mint az anyag aktivitásának a mértéke. A gyakorlatban szokásosabb egységekre áttérve, a t ideig tartó besugárzással kapott aktivitásra, amely (tekintettel arra, hogy a célanyag 1 g-jára vonatkoztattuk) egyben a fajlagos aktivitás is, a következő egyenlet adódik:

$$S = \frac{0{,}602 \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \omega}{3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot A} \left(1 - e^{-0{,}693 \frac{t}{T}}\right) \qquad (1)$$

ahol S a fajlagos aktivitás Curie/g-ban,
A az aktiválandó elem atomsúlya,
T a keletkezett izotóp felezési ideje,
t a besugárzás időtartama a felezési idővel azonos egységben mérve,
Φ a termikus neutronfluxus $\mathrm{n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}}$ egységben,
σ a reakció atomi hatáskeresztmetszete barnban (1 barn: 10^{-24} cm^2)

Abban az esetben, ha az aktiválandó elemet valamilyen vegyület formájában sugározzuk be, a fajlagos aktivitásra kapott egyenlet jobb oldalát még szorozni kell az illető elemnek a célmolekulára vonatkoztatott súlyarányával. Az aktivitásra kapott összefüggés az 1. ábrán látható görbe egyenlete. Látható, hogy az aktivitás egy határértékhez tart. Ez a határérték, ahol az időegység alatt keletkező és elbomló atomok száma egymással egyenlő, az ún. telítési aktivitás, amely az aktiválási folyamat legfontosabb jellemzője; ugyanis adott fluxus és célanyag esetén a $t = \infty$ ideig



1. ábra. A célanyag aktivitásának változása a besugárzási idő függvényében

* Országos Atomenergia Bizottság, Izotóp Intézete.

tartó besugárzással maximálisan elérhető fajlagos aktivitást adja meg. A keletkezett izotóp felezési idejéhez viszonyítva hosszú ideig tartó besugárzás esetén az exponenciális tag elhanyagolható, így a várható aktivitás gyakorlatilag a telítési aktivitással egyenlő. Tehát :

$$S = \frac{0{,}602 \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \omega}{3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot A} \quad \text{ha } t \geqq 10 \cdot T \qquad (2)$$

Rövid ideig tartó besugárzás esetén, amikor a besugárzási idő sokkal kisebb a keletkező izotóp felezési idejénél, a várható aktivitásra levezetett egyenlet exponenciális tagja sorbafejthető és az egyenletben szereplő állandók összevonása után a következő kifejezést kapjuk :

$$S = \frac{1{,}127 \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \omega \cdot t}{10^8 \cdot A \cdot T} \qquad (3)$$

Ez az egyenlet használható azokban az esetekben, amikor a besugárzási idő kisebb $0{,}1 \cdot T$-nél.

Példaként nézzük meg, milyen fajlagos aktivitású ^{42}K izotóp állítható elő $10^{13}n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ neutronfluxus mellett 3 órás besugárzással K_2CO_3 célanyag alkalmazása esetén. A lejátszódó magreakció : ^{41}K (n, γ) ^{42}K. A reakció, illetve a keletkezett izotóp jellemzői [2] : T : 12,4 óra, σ : 1,3 barn, a ^{41}K stabil izotóp (célatom) gyakorisága a kálium természetes izotópkeverékében ω : 6,9%. Ezekkel az értékekkel számolva a fajlagos aktivitásra

$$S = \frac{0{,}602 \cdot 10^{13} \cdot 1{,}3 \cdot 0{,}069 \cdot 0{,}565}{3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot 41} \left(1 - e^{-0693 \frac{3}{12{,}4}}\right)$$

$$S = 0{,}032 \text{ Curie/g}$$

értéket kapjuk.

Másodlagos magreakcióval előállított izotóp várható aktivitásának számítása

A lejátszódó magreakció a következőképpen írható fel :

$$\underset{\text{I.}}{A(n, \gamma)\ B}\ \underset{\text{II.}}{(n, \gamma)\ C}$$

Pl. ^{197}Au (n, γ) ^{198}Au(n, γ) ^{199}Au

A reakció második lépcsőjében t ideig tartó besugárzással nyert aktivitás az

$$S = \frac{0{,}602 \cdot \Phi \cdot \sigma_1 \cdot \omega \cdot \sigma_2 \cdot T_1 \cdot 10^{-24}}{3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}693 \cdot A}$$

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} e^{-0{,}693 \frac{t}{T_1}} + \frac{T_2}{T_1 - T_2} e^{-0{,}693 \frac{t}{T_2}}\right) \qquad (4)$$

egyenlettel számolható, ahol T_1 a B, T_2 pedig a C izotóp felezési ideje sec-ban mérve. σ_1 és σ_2 az I. illetve a II. reakcióra vonatkozó hatáskeresztmetszet értékek. A fenti számítás helyett sok esetben elegendő meghatározni a B ill. a C izotóp telítési aktivitásának az arányát. Az 1. és 4. egyenlet felhasználásával az aktivitások arányára kapjuk (ha $t \to \infty$, az exponenciális tagok $\to 0$) :

$$\frac{S_2^*}{S_1^*} = \frac{\Phi \cdot \sigma_2 \cdot T_1}{0{,}693 \cdot 10^{24}} \qquad (5)$$

ahol S_1^* a B izotóp, S_2^* a C izotóp telítési aktivitása. Látható, hogy az aktivitások aránya a C izotópra nézve nagyobb fluxusnál kedvezőbb, mint kisebb fluxus esetén.

A célanyag önabszorpciója

Nagy térfogatú minta esetében, illetve olyan esetekben, amikor a célanyagban levő atomok abszorpciós hatáskeresztmetszet értékei nagyok, pl. Co, Ir, Cd, Au esetében, a várható aktivitás számításánál nem hagyható figyelmen kívül a célanyag belsejében bekövetkező fluxuscsökkenés. A legegyszerűbb esetet vizsgálva, amikor a célanyag egyetlen elemből álló anyagtömb, a célanyag dx vastagságú rétegén áthaladó sugárfluxus gyengülése :

$$d\Phi = -\frac{\Phi \cdot \sigma \cdot \varrho}{m} dx$$

ahol σ a hatáskeresztmetszet, ϱ a célanyag 1 cm^3-ében levő célatomok g-ban kifejezett súlya, m a célanyag 1 atomjának g-ban kifejezett súlya, x a rétegvastagság. Az egyenletet átrendezve és integrálva a fluxus gyengülésére a következő kifejezést kapjuk :

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot \varrho}{m} x}$$

ahol Φ_0 az eredeti sugárfluxus. σ-t barnban behelyettesítve és a célatom atomsúlyát bevezetve :

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot \varrho}{A} x} \qquad (6)$$

ahol A a grammatomsúly.

A célanyag

A besugárzás kivitelezése szempontjából a célanyagok két csoportba sorolhatók :

a) Nem veszélyes célanyagoknak tekinthetők azok az anyagok, amelyek a besugárzás során sem fizikai, sem kémiai tulajdonságaikat nem változtatják meg számottevően. Ilyen anyagok a fémek, fémoxidok, karbonátok, halogenidek.

b) Veszélyes célanyagnak minősülnek az olyan anyagok, amelyek a besugárzás során kisebb-nagyobb mértékű bomlást szenvednek és a bomlás különböző gázok képződésével jár együtt. Tekintettel arra, hogy besugárzáskor a célanyagban előre nem számolható hőeffektusok léphetnek fel, a célanyagból felszabaduló gázok hőtágulása következtében a besugárzó csatornában veszélyes robbanás állhat elő, amely a reaktor primer hűtőkörének elszennyeződését idézheti elő. Ilyen szempontból különösen veszélyesek a perklorátok, nitrátok, ammóniumvegyületek, szerves anyagok. Ugyancsak veszélyes célanyagként kezelendők a folyadékok és gáz halmazállapotú anyagok. Ezek besugárzása csak korlátozott mennyiségben, különleges óvintézkedések betartásával és többszörös biztonsággal méretezett, nem törékeny, lezárt edényben történhet.

A felaktiválásnál igen nagy jelentősége van a célanyag tisztaságának. A célanyagban esetleg jelenlevő mikroszennyeződés is nemkívánatos radioaktív szennyezéshez vezet, amely a későbbi

feldolgozás, illetve felhasználás során zavaró lehet. Különösen vonatkozik ez a gyógyászatban alkalmazott izotópokra, mivel a készítmény radiokémiai tisztaságát illetően az orvosi gyakorlat támasztja a legszigorúbb követelményeket. A célanyag tisztaságával szemben támasztott követelmény illusztrálására elegendő megemlíteni azt, hogy pl. a gyógyászatban elterjedten alkalmazott ^{90}Y izotópnál a célanyagban már 10^{-10} g mennyiségben jelenlevő Dy szennyeződés is teljes biztonsággal kimutatható a Dy-ból keletkező izotópoknak a ^{90}Y izotóptól eltérő sugárzása alapján.

A szennyeződések elkerülése céljából a célanyagot előzetesen alapos tisztításnak kell alávetni. Legcélravezetőbb a különböző tisztítási eljárások (többszöri átkristályosítás, ioncsere, elektrokémiai leválasztás stb.) együttes alkalmazása. Anyagkeverékek esetében a felaktiválást minden komponensre kiterjedő pontos kémiai elemzésnek kell megelőzni és a várható aktivitás számításánál valamennyi komponenst figyelembe kell venni.

Besugárzó edények

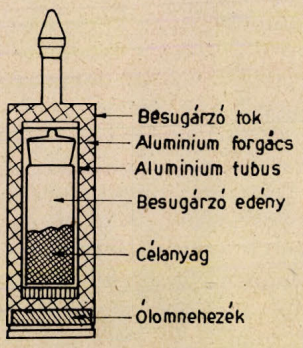
Besugárzó edényként legelterjedtebben a kvarcból készített csiszoltdugós, vagy leforrasztott edények, ampullák használatosak. Széles körű alkalmazásukat az indokolja, hogy a kvarcból neutronok hatására keletkező ^{31}Si izotóp rövid felezési idejű (2,8 óra), ennek következtében a besugárzás befejezése után néhány nappal a besugárzó edény nem rendelkezik számottevő aktivitással, tehát ismételten felhasználható. A kvarcedények hátrányaként kell megemlíteni költséges előállításuk mellett azt, hogy néhány órás besugárzás során erősen elszíneződnek és sokat veszítenek szilárdságukból is. Nem alkalmazható a kvarc olyan anyagok besugárzásánál, amelyek erősen alkálikusak, illetve amelyekből a besugárzás folyamán fluor, illetve hidrogén-fluorid felszabadulása várható.

Fémek, fémoxidok, tablettázott célanyagok nagytisztaságú alumínium edényben, vagy alumíniumfóliában is besugározhatók. Azonban tekintettel arra, hogy az alumínium kis felületi keménysége következtében elkerülhetetlen a célanyag bizonyos fokú elszennyeződése, alumínium besugárzó edény csak olyan esetekben kerül alkalmazásra, amikor a termék tisztasága nem a legfontosabb követelmény. Alkalmaznak besugárzó edényként magas lágyuláspontú, megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező műanyagokat is. Közismerten rossz sugárállékonyságuk miatt azonban nem terjedtek el általánosan és a műanyag besugárzó edények csak néhány speciális esetben nyernek alkalmazást.

Tekintettel arra, hogy a megfelelő tisztaságú kvarc meglehetősen drága importanyag, Intézetünkben megvizsgáltuk néhány műanyag (PVC, polietilén, poli(metil-metakrilát) „Eporesit-K-4") besugárzó edényként történő alkalmazhatóságát. A kísérletek azt mutatták, hogy 20 órát meg nem haladó besugárzás és kismennyiségű (néhány mg) célanyag esetén ezek a műanyagok elszíneződésen kívül egyéb számottevő tulajdonságromlást nem szenvednek. Nagyobb mennyiségű (néhány g) célanyag esetén azonban, amikor a sugárrészecskék abszorpciójából származó hő következtében a céltárgy hőmérséklete 300—400 C°-ot is elérhet, vagy pedig 20 órát meghaladó besugárzásoknál az említett műanyagokból készített besugárzó edények nem használhatók.

A célanyag előkészítése besugárzásra

A besugárzások előkészítésénél a célanyag betokozása nagy gondosságot igénylő művelet. A besugárzandó célanyagot olyan méretű besugárzó edénybe mérjük be, hogy a célanyag az edény térfogatának felét, maximum háromnegyed részét töltse ki. Levegőre érzékeny anyagokat nitrogénatmoszférában ampullába beforrasztják, vagy pedig az ampullát leforrasztás előtt leszívatják. Levegőre nem érzékeny anyagok besugárzása rendszerint csiszoltdugós edényben történik. A besugárzó edényt alumínium tubusba zárják és egy alumínium forgáccsal kibélelt alumínium tokba helyezik, amelyet hidegsajtolással légmentesen lezárnak. Besugárzásra előkészített tok szerkezetét mutatja a 2. ábra.

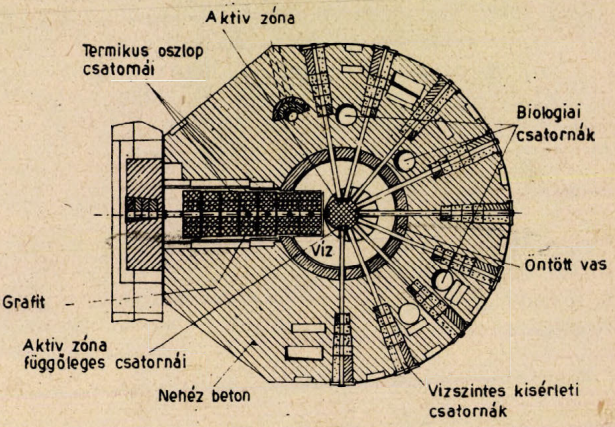


2. ábra. Besugárzáshoz előkészített tok szerkezete

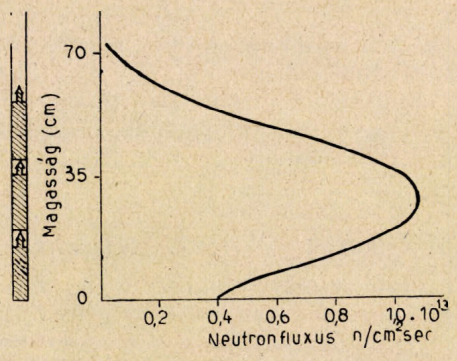
Besugárzás

A 3. ábra a reaktor vízszintes irányú metszetét mutatja a besugárzó csatornák feltüntetésével. A betokozott célanyag a feladat jellegének megfelelően a reaktor különböző helyein sugározható be.

a) Függőleges csatornák. A reaktor aktív magját 8 db 45 mm átmérőjű besugárzó csatorna



3. ábra. A reaktor aktív zónájának vízszintes irányú keresztmetszete



4. ábra. Az egyik besugárzó csatorna fluxusváltozása a csatorna magasságának függvényében

veszi körül. A függőleges csatornákban általában egyszerre három tok sugározható be egyidőben, egymás felett. Ezekben a csatornákban a termikus neutronfluxus értéke 10^{12}—10^{13} $n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ körüli érték. A fluxuseloszlás azonban egy csatornán belül sem állandó. Az egyik csatorna fluxuseloszlását mutatja a 4. ábra. Az ábra mellett a csatornában elhelyezhető besugárzó tokok helyzetét tüntettük fel. Az ábrán látható, hogy az alsó és felső tok esetében a tok két vége közötti fluxuskülönbség ennek következtében természetesen az aktivitáskülönbség is meghaladja az 50%-ot. Az aktivitásnak ez az inhomogenitása nem hagyható figyelmen kívül mindazon esetben, amikor a célanyag nagy térfogatú, tehát gyakorlatilag teljesen kitölti a tokot és a besugárzást nem követi a minta feloldása, így nincs lehetőség az aktivitás egyenletes eloszlására. Különösen fontos ennek figyelembevétele olyan esetekben, amikor egy tokban egyszerre több mintát sugározunk be összehasonlító mérések céljából (pl. aktivációs analízis).

b) Termikus oszlop. A termikus oszlop 3,5 méter hosszú, a reaktor védőrétegén keresztül az aktív zónáig benyúló grafittömb. A grafit kitűnő moderáló tulajdonsága következtében a termikus oszlopban gyors neutronoktól gyakorlatilag mentes termikus neutronokkal végezhető a besugárzás. A termikus oszlopban a neutronfluxus értéke $\sim 10^{10} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$. Ezekben a csatornákban történnek azok a besugárzások, amelyek kisebb fluxust igényelnek, továbbá az olyan anyagok besugárzása, amelyeknél gyors neutronok hatására nemkívánatos magreakciók pl. (n, p)-reakciók játszódnak le.

c) Biológiai csatornák. Biológiai jellegű vizsgálatok céljára történő besugárzások elvégzésére a reaktor védőrétegébe benyúló 3 db 250 mm átmérőjű csatorna szolgál. Ezekben a csatornákban kerülnek besugárzásra azok a kísérleti állatok, amelyek a sugárzásoknak az élő szervezetre gyakorolt hatásait tanulmányozó vizsgálatok tárgyát képezik. A csatornák nagy átmérője következtében ugyancsak itt történik a nagytérfogatú célanyagok (pl. vetőmagminták) besugárzása is.

A célanyagban a besugárzás hatására végbemenő fizikai és kémiai változások

Besugárzás hatására a célanyagban az aktiválódáson túlmenően mélyreható fizikai és kémiai változások is végbemennek. Ezek a tulajdonságváltozások a reaktorban uralkodó aránylag magas hőmérséklet, az intenzív neutron- és gammasugárzás együttes hatásai eredményeképpen jönnek létre. Legszembetűnőbbek a célanyag fizikai tulajdonságaiban bekövetkező változások. Az átlátszó anyagok, pl. az üveg, a kvarc, elvesztik átlátszóságukat, a színtelen anyagok elszíneződnek. A nátrium-klorid tabletta fehér színe pl. már 3 órás besugárzás után is sötétlilára változik. Szembetűnő a mechanikai tulajdonságok romlása is. A besugárzott anyagok rideggé, törékennyé válnak. Hosszú ideig besugárzott üveg pl. a legenyhébb mechanikai igénybevételnél is szinte porrá esik szét.

A fizikai elváltozásokkal párhuzamosan, nagyon sok esetben az anyag szerkezetét érintő kémiai változások is végbemennek. Olyan anyagok besugárzásakor, amelyek molekuláiban szereplő atomok többféle vegyérték-állapotban is létezhetnek, oxidációs, redukciós folyamatok játszódnak le.

Szerves anyagok besugárzásakor csaknem minden esetben gázképződés és kátrányosodás, hosszabb ideig tartó besugárzás esetén pedig teljes elszenesedés figyelhető meg.

Egy adott izotóp előállításához a legmegfelelőbb célanyag megválasztása tehát nagy körültekintést igényel és a körülmények legalaposabb mérlegelése mellett is számolnunk kell olyan zavaró folyamatok fellépésével, amelyek a besugárzás utáni feldolgozást, illetőleg felhasználást megnehezítik, vagy teljességgel lehetetlenné teszik.

IRODALOM

[1] *Kiss I.*: Magyar Kémikusok Lapja *6*, 224 (1959).
[2] *Strominger—Hollander—Seaborg*: Rev. of Modern Phys. *30*, 585 (1958).

HELYREIGAZÍTÁS

„A Magyar Kémikusok Lapja 1964. évi 6. számában megjelent *Hidrokrakk eljárások* című dolgozatot Zalai A. és Jancsó T. a Magyar—Német Varga Tanulmányi Társaságnál készítették, a közlemény lábjegyzete a szerzők jelenlegi munkahelyét tünteti fel."

Keramikus és diszperziós típusú reaktor-fűtőanyagok

SZABÓ ELEK*—FODOR MIKLÓS*

Az utóbbi években a keramikus és diszperziós típusú reaktor fűtőanyagok jelentősége egyre fokozódott [1]. Az atomerőművek hatásfokának növelése megköveteli, hogy a reaktorok magas hőmérsékleten is jó hatásfokkal, biztonságosan üzemeltethetők legyenek. Ebben az esetben fontos követelmény, hogy a fűtőanyagok magas hőmérsékleten is megfelelő szilárdsággal rendelkezzenek, a hőmérsékletváltozásoknak, besugárzási és korróziós hatásoknak ellenálljanak.

A fémes és keramikus üzemanyagok tulajdonságainak összehasonlításából (1. táblázat) kitűnik, hogy a keramikus fűtőanyagok magas hőmérsékleten történő üzemeltetés szempontjából előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek [2—6].

A keramikus anyagok legelőnyösebb tulajdonsága a magas olvadáspont és a kis hőkiterjedés. A hőmérsékletváltozás során nem következik be fázisátalakulás. Általában izotróp kristályszerkezetűek, azaz fizikai tulajdonságaik a különböző irányokban azonosak. Ezzel szemben a fém-urán és -plutónium olvadáspontja alacsony, és különböző hőmérsékleten több (3, illetve 6) kristálymódosulatuk van, ezek általában nem izotróp szerkezetűek, tehát különböző tengelyirányokban eltérőek a fizikai, mechanikai és besugárzási tulajdonságaik. A fázisátalakulásokkal kapcsolatban jelentős méretváltozásokkal kell számolni.

A keramikus anyagok besugárzási tulajdonságai is kedvezőbbek. A lazább kristályszerkezet előnyösebb a hasadási termékek és főleg a hasadási gázok befogadására. Így csökken a hasadási gázok okozta deformáció, és a gázok kiszivárgása.

A keramikus anyagok általában kémiailag ellenállók. Az urán-dioxid például igen jól ellenáll a víznek, és különböző gázoknak (hidrogén, szén-dioxid, hélium). Ez a nagynyomású víz- és gázhűtésű reaktorok esetében jelentős. A tokozóanyagokkal szembeni ellenállóképesség ugyancsak kedvező. Az urán-dioxid még magas hőmérsékleten sem lép reakcióba a tokanyaggal, így elkerülhető a tok elvékonyodása és sérülése.

A keramikus anyagok általában nagyobb tisztaságban és olcsóbban állíthatók elő, mint a fémek. A 2. táblázat az urán-dioxidban megenge-

* Központi Fizikai Kutató Intézet.

1. táblázat

Különböző fűtőanyagok fizikai állandóinak összehasonlítása

Csoport	Megnevezés, összetétel	Fémtartalom		Olvadáspont, C°	Elméleti sűrűség, g/cm³	Hővezetőképesség, cal (sec. cm. C°)			Hasadási és abszorpciós hatáskeresztmetszet arány
		súly %	g/cm³			20°	600°	1200°	
Fémek és ötvözetek	Urán	100		1133	19,00	0,063	0,084		
	Plutónium	100		639	19,81*		0,01		0,12
	Nb—10 súly% U	10	0,96	2400	—		0,0936		
Kerámiák	UO_2	88,22	9,67	2760	10,95	0,11	0,035	0,022	0,55
	UC	95,2	12,9	2400	13,63	0,08	0,055	0,055	0,55
	UN	94,4	13,5	2630	14,32	0,032	0,046	0,058	0,44
	PuC	95,6—96,1	13,0	1650					
Keramikus diszperziók	30% UO_2—70% Al_2O_3		26,54	2030					
	10% UO_2—90% BeO		8,84	2450					
	UO_2 — grafit		45						
Kermetek	Mo—80 térf.% UO_2	70,48	7,32	2625		0,05	0,045		0,44
	Mo—80 térf.% UC	76,16	9,44	2625		0,039	0,036	0,071	0,47
	50% UO_2 — rozsdamentes acél	44,2 U				0,022	0,027	0,032	0,18

*α — fázis

dett szennyezések maximális mennyiségeit tünteti fel. A kiégett keramikus fűtőelemek regenerálása ugyancsak gazdaságosabb.

2. táblázat

UO_2 kerámiák kémiai analízise

(A szennyeződések ppm-ben kifejezve)

Alumínium	15	Magnézium	1
Bárium	3	Mangán	2
Berillium	1	Molibdén	20
Bór	0,5	Nitrogén	200—300
Gadolínium	0,1	Nátrium	100
Diszprózium	0,1	Nikkel	40
Fluor	50	Ólom	1
Foszfor	4—5	Ón	2
Ezüst	4	Réz	5
Kalcium	10	Szén	150—200
Kadmium	0,5	Szilícium	10
Kobalt	2	Titán	2
Króm	75	Vanádium	1
Kálium	5	Vas	150

Az alacsonyabb hővezetőképességből, a kisebb fajlagos urántartalomból, és a hirtelen hőváltozásokkal szembeni kisebb ellenállásból származó hátrányos tulajdonságok ellenére az említett tulajdonságok azok, amelyek a keramikus fűtő elemek jelentőségét növelik.

A nem fémes fűtőelemek három csoportba sorolhatók.

A *keramikus* fűtőanyagok. Ezek közül leggyakrabban az urán-dioxidot alkalmazzák. Kiterjedt vizsgálatokat végeznek a tórium-dioxid és plutónium-dioxid, valamint egyéb vegyületek (karbidok, nitridek, szilicidek) és ezek keverékeinek felhasználhatóságával kapcsolatban.

A diszperziós típusú fűtőanyagok egyik nagy csoportját a *keramikus diszperziós* típusok képezik. Ebben az esetben a kerámiai hasadó anyag (például urán-dioxid vagy urán-karbid)diszpergálva van, valamely oxid (alumínium, berillium, magnézium) vagy grafit alapanyagban.

A fémek kedvezőbb tulajdonságait a *kermet* típusú fűtőanyagoknál használják ki, ahol az egyik komponens kerámia (oxid, karbid, nitrid) a másik pedig fém (molibdén, rozsdamentes acél stb.).

A keramikus és diszperziós fűtőanyagok minőségére több tényező van befolyással. Ebből a szempontból igen lényeges a kiindulási anyag (rendszerint por) fizikai tulajdonsága (szemcseméret, fajlagos felület, porozitás, térfogat-súly, stb.), a kiinduló anyag kémiai összetétele (tisztaság, sztöchiometriai összetétel, adalékanyagok), és a porok tömörítésének, illetve formázásának technológiája (pl. hidegen vagy melegen való préselés).

Keramikus hasadó anyagok

Urán-dioxid fűtőanyagok

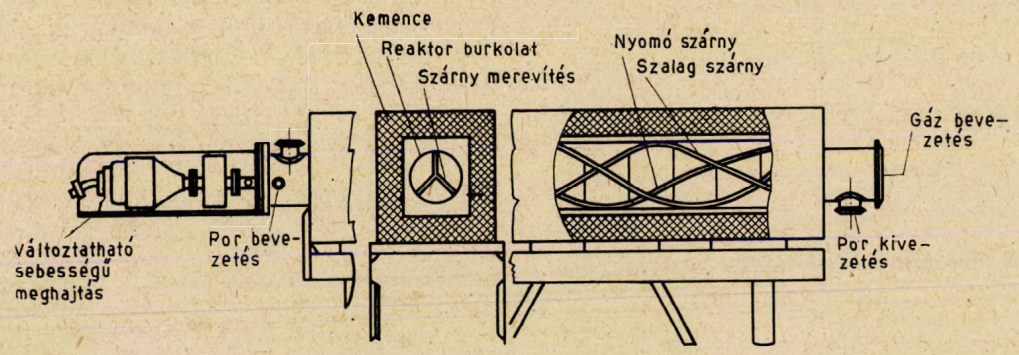
A nagysűrűségű urán-dioxid kerámiákat a szokásos oxidkerámiai, illetve porkohászati módszerekkel lehet előállítani: a megfelelően előkészített és megfelelő tulajdonságú urán-dioxid port különböző módszerekkel tömörítik, és rendszerint magas hőmérsékleten hidrogénben vagy inert atmoszférában zsugorítják [7].

Az urán-dioxid *por előállítására* igen sok lehetőség van (3. táblázat). Az ammónium-

3. táblázat

Urán-dioxid por előállításának különböző módszerei

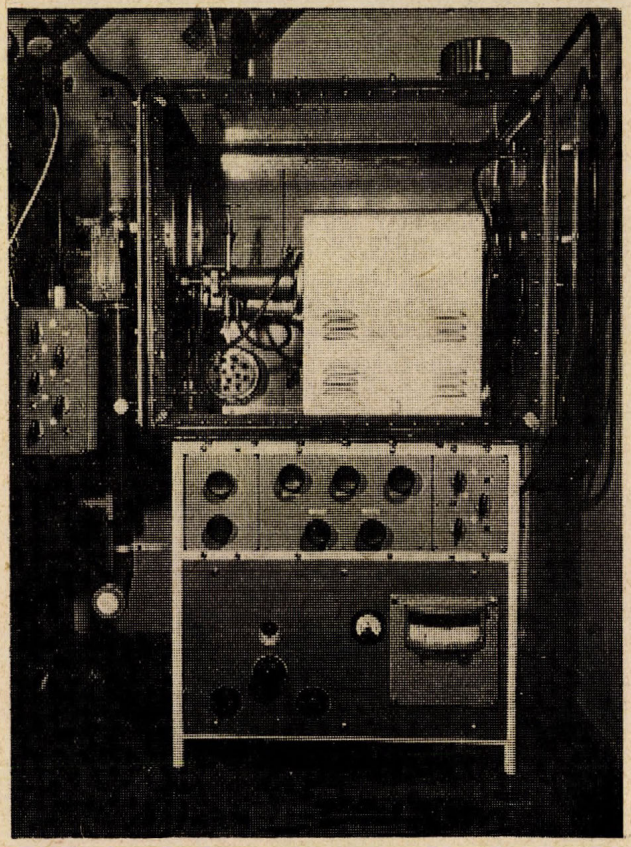
Kiindulási termék és az előállítás módja	Fajlagos felület, m^2/g	Fajsúly, g/cm^3	O/U arány
1. *Uranil-nitrát-hexahidrát* (UNH):			
UNH hőbontása (UO_3-ra) és hidrogénes redukció (800°)	0,5		2,00—2,03
UNH hőbontása fluid rétegben, hidrogénes red. (700°)	2,8		2,07
2. *Ammónium-diuranát* (ADU):			
NH_4OH-val leválasztott ADU; H_2-es redukció (900°, 500°)	3,4	11,11	2,07
NH_4OH-val levál. ADU hevítése levegőn U_3O_8-dá, H_2-es red. (800°)		11,09	2,14
NH_3-mal lecsapott ADU, redukció H_2-vel (900°)	3,7	10,8	2,04
Karbamiddal leválasztott ADU, redukció H_2-vel, (800°)	3,8	10,74	2,08
Karbamiddal lecsapott ADU hevítése levegőn (500°), H_2-es red. (1000°)		10,55	
Ammónium-karbonáttal lecsapott ADU, H_2-es red. (900°)	3,3	10,3	2,05
$(NH_4)_2CO_3$-mal lecsapott ADU hevítése levegőn (1000°) U_3O_8-cá, H_2-es redukció (900°)		10,46	2,02
3. *Oxalát*:			
uranil-oxalát redukciója H_2-vel (900°)	0,7	10,61	2,01
uranil-oxalát hevítése levegőn U_3O_8-cá, majd H_2-es red. (900°)	2,8	10,68	2,03
4. *Peroxid*:			
urán-peroxid hidrogénes redukciója (900°)	1,1	11,00	2,08
urán-peroxid hevítése levegőn (500°) U_3O_8-cá, majd H_2-es red. (900°)	1,1	10,44	2,02
5. *Oxid-hidrátok*:			
$UO_2 \cdot 2H_2O$ H_2-es redukciója (850°)	0,8	10,25	2,01
autoklávban előállított $UO_2 \cdot 2H_2O$ H_2-es redukciója (1700°)	0,01	10,25	2,01
6. *Fémurán oxidációja*:			
urán oxidációja nagynyomású gőzben (340°, 72 óra)	1,2	10,85	1,97
urán oxidációja kisnyomású gőzben (150°, 24 óra)	0,2	10,90	2,02
urán oxidációja hidrogénezett levegőben, majd H_2-es redukció (850°)	0,8	10,40	2,02



1. ábra. Csigás redukciós csőkemence vázlata

diuranátból nyert anyag fajlagos felülete a legnagyobb (3,8 m^2/g), a szemcseméretе pedig kicsi (0,05—1 μ); az autoklávban hidrotermikusan előállított urán-dioxid fajlagos felülete kicsi (0,01 m^2/g), ami a diszperziós típusú fűtőanyagok előállításánál kedvező. A fémuránnak levegővel vagy vízgőzzel történő oxidációjánál hasonló terméket nyernek. A szemcseméret ebben az esetben viszonylag nagy, az anyag kevésbé piroforos [8].

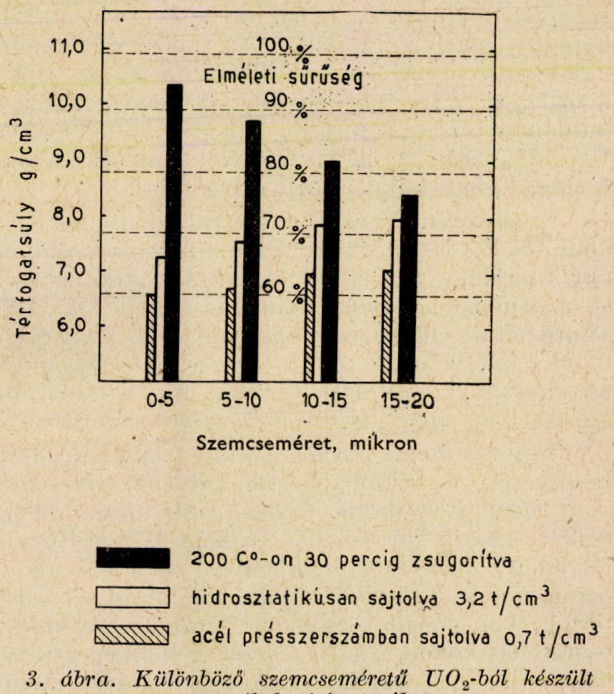
A különböző módon előállított ammónium-uranátokat először levegőn hevítik (300—500 C°-on), majd hidrogénben redukálják. A redukció hőmérséklete (600—800°) és ideje befolyásolja az urán-dioxid por szemcseméretét, oxigéntartalmát, és fajlagos felületét. Az 1. ábrán folyamatosan működő csigás csőkemence vázlata látható. A hetvíthető cső teljes hosszában — a gáz áramlásával ellentétes irányban — csiga szállítja a szilárd port [9]. A gáz és a por érintkezése igen jó. A



2. ábra. Redukciós kemence fényképe

Központi Fizikai Kutató Intézet laboratóriumi redukciós kemencéje a 2. ábrán látható.

A por szemcseméretе igen lényeges. A kerámiai termék sűrűsége annál nagyobb, minél kisebb a szemcseméret. A 3. ábrán különböző szemcsemé-

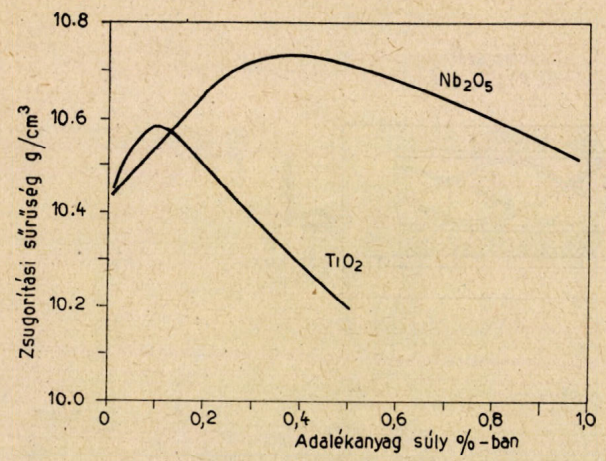


3. ábra. Különböző szemcseméretű UO_2-ból készült termékek térfogatsúlya

retű urán-dioxidból különböző módon előállított termékek térfogatsúlya van feltüntetve. A kívánt szemcseméretet általában csak őrléssel lehet elérni, ezt rendszerint gumival bélelt golyósmalomban, kalapácsosmalomban vagy mikropulverizáló berendezésben végzik. A szemcseméret csökkentésének határt szab a piroforos tulajdonság. Az őrlés módszere és ideje az oxigén/urán arányra is befolyással van.

Az UO_2 levegőn oxigént vesz fel, még akkor is, ha gondosan zárt tartályban tárolják. ADU-ból készült UO_2 O/U aránya egy hónap után (levegőn és szobahőmérsékleten) 2,10-ről 2,24-re változott.

Az urán-dioxid *tömörítése*, formázása leggyakrabban sajtolással, préseléssel történik. A műveleteket hidegen vagy melegen végzik. A sajtolás és zsugorítás elősegítése céljából a porhoz kenő- és kötőanyagokat adnak. A kenőanyagok (pl.

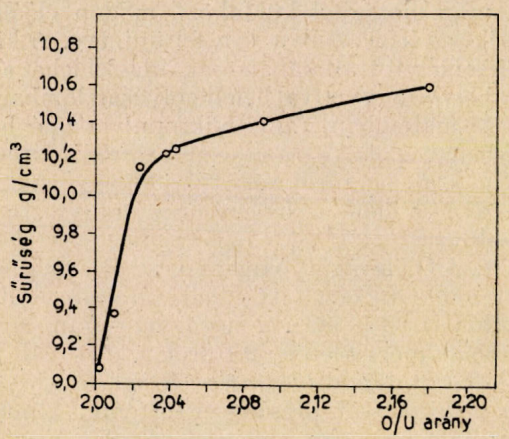


4. ábra. Oxid adalékok befolyása az urán-dioxid zsugorodására

sztearát típusú vegyületek, lágy viasz, kámfor stb.) csökkentik az anyagnak a présszerszám falára tapadását, elősegítik annak kenését. A sajtolási kötőanyagok (poli-etilénglikol, poli-vinilalkohol, kámfor stb.) növelik a pasztillák szilárdságát, csökkentik az UO_2 porlódását. A kenőanyagokat általában 0,1—0,2 súly %-ban, a kötőanyagok 10—12%-os vizes, illetve alkoholos oldatát pedig 2 súly %-ban adják a sajtolandó porhoz.

A sajtolási és zsugorítási tulajdonságokat a kenő- és kötőanyagokon, valamint az urán-dioxid por tulajdonságain kívül a sajtolás körülményei — a sajtolási módszer, nyomás, hőmérséklet, idő atmoszféra — lényegesen befolyásolják. A sajtolási nyomás általában 1—5 Mp/cm². A részecskeméret növelésével a sajtolási sűrűség nő, a durvább szemcsék azonban kisebb sűrűségűvé zsugorodnak.

Nagysűrűségű szilárd anyag előállításához rendszerint a sajtolt pasztillákat, hőkezelésnek, *zsugorításnak* vetik alá. A zsugorítás tulajdonképpen szilárd fázisban végbemenő diffúziós folyamat, amelynek eredményeképpen először a porszemcsék között kötés jön létre, majd a pórustérfogatban beálló csökkenés által sűrűsödés, tömörödés következik be. Ezzel egyidőben átkristályosodás és kristályszemcsenövekedés megy végbe.



5. ábra. Az urán-dioxid sűrűsége az oxigén—urán arány függvényében

A zsugorítási tulajdonságot több változó is befolyásolja, pl. hőmérséklet, idő, atmoszféra, a hevítés és hűtés sebessége és az esetleges adalékanyagok.

A maximális sűrűség elérése érdekében különböző eredetű UO_2 porok zsugorítását különböző körülmények között kell elvégezni. A zsugorítás általában 1400—1700° C-on történik. A felfűtés sebessége 100—300 C°/óra, a zsugorítandó test átmérőjétől függően. A kenő- és kötőanyagok eltávolítása céljából előzsugorítást is szokás alkalmazni (400—800 C° ; 1—4 óra).

UO_2 testek zsogorítását hidrogén vagy inert atmoszférában végzik, mivel levegőn való zsugorítás esetén oxidációval járó súlynövekedés és az anyag töredezése következik be.

Kismennyiségű oxidok hozzáadása elősegíti az UO_2 zsugoríthatóságát. Az adalékanyagok hatására feltehetően az oxigénion mozgékonysága megnő, vagy alacsonyabban olvadó fázis képződik. 0,3 súly% TiO_2-ot vagy CeO_2-ot tartalmazó anyag rendelkezik a legkedvezőbb tulajdonsággal. Nagyobb mennyiség már lerontja a hatást. 1600°-os zsugorítási hőmérsékleten 5 óra alatt hidrogénben 91%os elméleti sűrűséget értek el, míg TiO_2 nélkül azonos körülmények mellett csak 81%-ot.

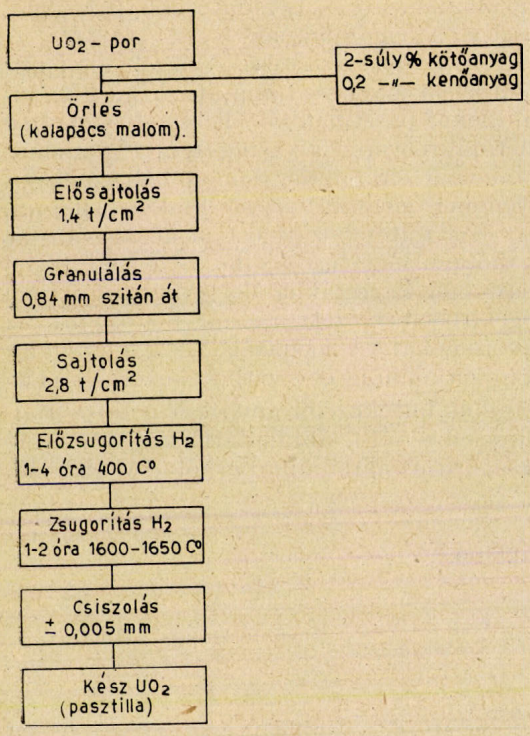
Az urán-dioxidban levő oxigén-többlet a zsugorítás szempontjából kedvező. Az 5. ábrán az UO_2 por oxigéntartalmának függvényében (2,005—2,20) tünteti fel 1450 C°-on 2 órán keresztül argon-atmoszférában zsugorított termék sűrűségét. Egyes esetekben az oxigéntartalom növelésére előzetes termikus kezeléssel (100—140°, 3—16 óra) az O/U arányt 2,20—2,30-ra állítják be. Az urán-dioxid ilyen állapotban alacsonyabb hőfokon zsugorítható. A zsugorított pasztillák 94—97%-os elméleti sűrűségűek. A zsugorítás folyamán az oxigén-többlet is lecsökken, a végtermékben az U/O arány 2,00—2,02.

A zsugorítási hőmérséklet csökkenthető vízgőz (nedves hidrogén vagy nedves inert gáz) jelenlétében. Ilyen módszerrel 1400—1500 C°-on 96%-os elméleti sűrűséget értek el.

A hidegsajtolással előállított UO_2 pasztillagyártás egyes műveletei a 6. ábrán láthatók. Nagysűrűségű UO_2 állítható elő melegen történő sajtolással is.

Az urán-dioxid porok és zsugorított testek előállítására vonatkozóan a Központi Fizikai Kutató Intézetben is elővizsgálatokat végeztek [10], melynek eredményeképpen 95%-osnál nagyobb elméleti sűrűségű terméket sikerült előállítani. A 7. ábrán az ezen vizsgálatok céljára berendezett laboratórium látható. A porok kémiai és sugárzási toxicitása, valamint piroforossága miatt célszerű a műveleteket elszívás alatt α-fülkében végezni. A fűtőelem előállítás korszerűsítésében megfigyelhető az a törekvés, hogy a sajtolást és zsugorítást elkerüljék.

Az urán-dioxid-por tömörítését *vibrációs módszerrel* is végzik. A kiindulási anyag részecskeméretének — durva (35—100 mesh) és finom (> 400 mesh) frakciókeverék arányának — megfelelő megválasztásával, vibrációs tömörítéssel 90%-os elméleti sűrűség is elérhető. A vibráció időtarta-

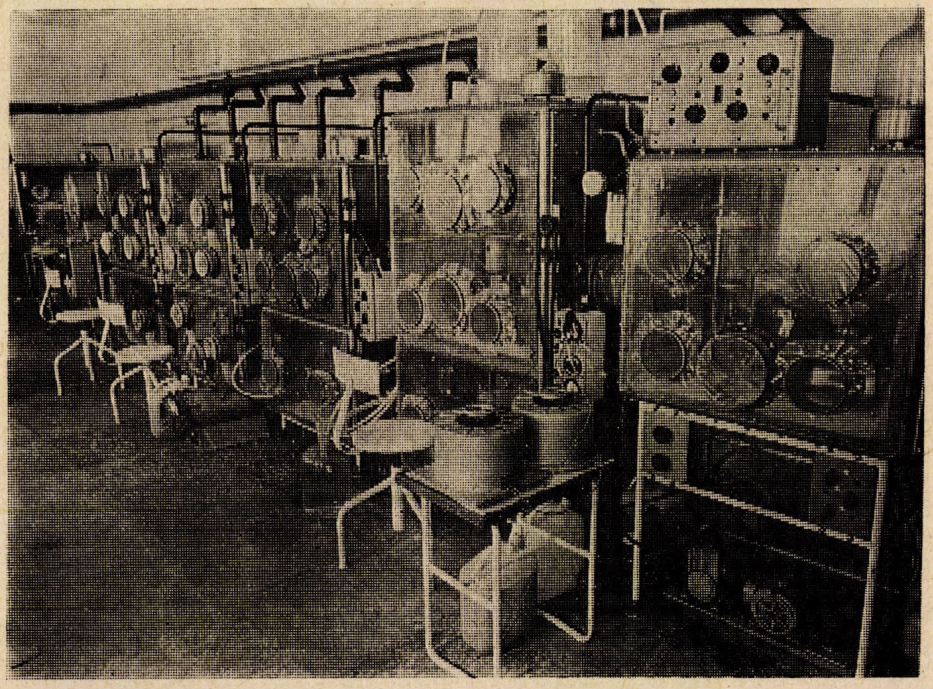


6. ábra. Urán-dioxid pasztillák gyártásának folyamatábrája

Az urán-dioxid besugárzás-közbeni viselkedése kedvezőbb, mint a fémuráné vagy ötvözeteké. A zsugorított urán-dioxid pasztillák hosszú ideig magas kiégési hatásfokkal üzemeltethetők, anélkül, hogy a fűtőelem lényeges alakváltozást szenvedne.

A 8. ábra az urán-dioxid és urán-cirkónium ötvözet térfogatnövekedését tünteti fel a kiégés fokától függően. 1%-os kiégési fokra vonatkoztatott térfogatváltozás az ötvözet esetében 4%, az UO_2 esetében azonban csak 0,33%, azaz 12-szer kisebb. A besugárzás hatására azonban az urán-dioxidban bizonyos változások következnek be. A zsugorított urán-dioxid alacsony hővezetőképessége a besugárzás hatására jelentősen csökken (kb. 25%-kal). Ez a hatás hátrányos, mivel a fűtőelem hőmérséklete hirtelen megnő, hőfeszültségek lépnek fel, ennek hatására az anyag megreped, kisebb darabkák letöredeznek. Kis átmérőjű pasztillák és alacsony hőteljesítmény esetében ez a károsodás minimálisra csökken.

A besugárzás hatására a szemcseméretek megnőnek. A nem sztöchiometrikus UO_2 esetében lényegesen nagyobb a szemcsenövekedés, mint a sztöchiometrikusnál. A burkoló tokba helyezett, előzőleg nem zsugorított UO_2 por a sugárzás hatására már viszonylag alacsony hőmérsékleten (900 C°) zsugorodni kezd, ebben az esetben is repedések, középen üregek képződnek.

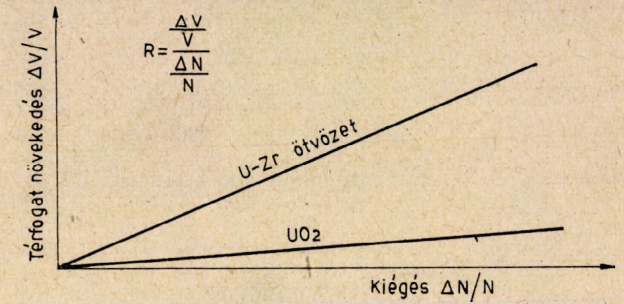


7. ábra. A Központi Fizikai Kutató Intézet urán-dioxid laboratóriuma

mának, amplitudójának és frekvenciájának változtatása az UO_2 sűrűséget lényegesen befolyásolja.

Szokásos a rozsdamentes acélcsőbe vibrációsan betöltött UO_2 port — lezárás és evakuálás után — forgókovácsolással tovább tömöríteni. Ez még megnöveli a keramikus fűtőanyag sűrűségét, és elősegíti a fűtőanyagok és tok közötti szoros érintkezést.

Öntéses módszerrel ugyancsak kiküszöbölhető a sajtolás. Az öntőmassza pH-ját, és viszkozitását, valamint az urán-dioxid-porrészecskeméretét helyesen megválasztva, kedvező termék állítható elő.



8. ábra. Urán-dioxid és urán—cirkónium ötvözet térfogatnövekedése a kiégéstől függően

A hasadáskor keletkező gázok egyrésze visszamarad az urán-dioxid rácsban, a gáz többi része pedig a hasadó és burkoló anyag közötti hézagokban helyezkedik el. Az itt levő gáz hatására a fűtőelemben levő belső nyomás megnövekszik. A tokozóanyag meghibásodása súlyos következménnyel járhat—a radioaktív gázok bekerülhetnek a hűtőközegbe. A gázok leronthatják a hasadóanyag és a tok közötti hőátadást, ami a fűtőelem hőmérsékletének növekedéséhez vezet. Ez a károsodás csökkenthető a fűtőanyag szemcsék át nem eresztő réteggel történő bevonásával. Ezekről a későbbiekben bővebben is szó lesz.

A 4. táblázatból látható, hogy ma már sok országban nemcsak kísérleti reaktorok, hanem erőművek is urán-dioxid fűtőelemekkel működnek [11]. A fűtőanyagok különböző formában kerülnek alkalmazásra. Legfontosabbak a rúd, gyűrű, cső és a lemezalakúak.

VVER szovjet vízhűtéses, vízzel moderált reaktor fűtőelem magja 8,8 mm átmérőjű zsugorított urán-dioxid pasztillákból áll, amelyeket 10,2 mm átmérőjű, 0,6 mm falvastagságú, 1% niobiumot tartalmazó cirkónium csőben helyeznek el. A fűtőelemmel megtöltött cső hossza 246 cm.

A fal és a töltet között 0,1 m hézag van, az anyagok hőtágulását figyelembe véve. A fűtőelemeket hatszögű kazettákba helyezik, a középen és a végeken elhelyezett rácsok biztosítják az adott távolságokat. A kazetták 2,5% nióbiumot tartalmazó cirkónium ötvözetből készülnek [12].

Organikus hűtőközegű amerikai reaktor rúdalakú fűtőeleme a 10. ábrán látható. A burkoló köpeny zsugorított alumíniumporból (SAP) készül.

4. táblázat

Urán-dioxid fűtőelemű atomreaktorok

Reaktor	Hely és üzembehelyezés	Hőtelesítmény, MW	Dúsitás	Fűtőanyag alakja	Burkolóanyag	Hűtőközeg
AGR	Windscale (Anglia) 1962	100	2,5	pasztilla	berillium és rozsdamentes acél	szén-dioxid
Big Rock Point	Charlevoix (USA) 1962	157	2,8—3,2	pasztilla	rozsdamentes acél	víz
BONUS	Punta Hignera (USA) 1963	50	1,8	pasztilla	Zirkaloy-2 és rozsdamentes acél	víz
BR—3	Mol (Belgium) 1962	41	3,7—4,4	pasztilla	rozsdamentes acél	víz
CANDU	Douglas Point (Canada) 1964	693	természetes	pasztilla	Zirkaloy—2	nehézvíz
CVTR	Parr (USA) 1962	65	1,5	pasztilla	Zirkaloy—4	nehézvíz
DRESDEN	Dresden (USA) 1959	625	1,5	pasztilla	cirkónium ötv.	víz
EGCR	Oak Ridge (USA) 1962	85	2,5	gyűrű	rozsdamentes acél	hélium
HUMBOLDT BAY	Eureka (USA) 1962	165	2,6	pasztilla	rozsdamentes acél	víz
JPDR	Tokai-Mura (Japán) 1963	45	2,5	pasztilla	cirkónium ötv.	víz
KAHL/MAIN	Kahl Main (NSZK) 1960	60	2,6	pasztilla	Zirkaloy—2	víz
NPD	Des Joachims (Canada) 1962	83	természetes	pasztilla	Zirkaloy—2	nehézvíz
R—3/ADAM	Agesta (Svéd) 1963	65	természetes	pasztilla	Zirkaloy—2	nehézvíz
SAXTON	Saxton (USA) 1962	20	5,7	pasztilla	rozsdamentes acél	víz
ULJANOVSZK	Uljanovszk (SZU) 1962	250	1,5	pasztilla	cirkónium ötv.	víz
VBWR	Pleasanton (USA) 1957	50	2,0—5,0	pasztilla	Zirkaloy—2 és rozsdamentes acél	víz
VVER	Voronyezs (SZU) 1962	2 × 760	1,5	pasztilla	cirkónium ötv.	víz
YANKEE	Rowe (USA) 1960	485	3,4	pasztilla	rozsdamentes acél	víz
PRTR	Richland (USA) 1960	70	természetes + Pu ötv.	rúd, cső	Zirkaloy—2	nehézvíz
LENIN jégtörő	Szovjetunió 1959	180	5,0	pasztilla	cirkónium ötv.	víz
SAVANNAH teherszállító	(USA) 1961	69	4,4	pasztilla	rozsdamentes acél	víz

Egyéb uránvegyületek, mint hőálló fűtőanyagok

Az urán-dioxid annak ellenére, hogy széles körben használatos keramikus fűtőanyag, több olyan tulajdonsággal rendelkezik, amelyek korlátozzák felhasználását (alacsony hővezetőképesség, kis fajlagos urántartalom). Széleskörű kutatómunka folyik egyéb uránvegyületek (urán-karbidok, -boridok, -nitridek, -szilicidek, stb.) előállítására, és felhasználhatóságuk tisztázására. Néhány szempontból az urán-karbid előnyös tulajdonságokkal rendelkezik.

Az *urán-karbidok* közül az urán-monokarbid a legstabilabb. Még magasabb hőmérsékleten is jó hővezetőképességgel rendelkezik. Korrózióra azonban hajlamos, levegővel és vízzel reakcióba lép.

Az urán-karbid előállítására több lehetőség van. Az egyik esetben kiindulási anyagul fémuránt, a másik esetben urán-dioxidot használnak.

A fémurán karbiddá való átalakítását metánnal, vagy egyéb szénhidrogénnel végzik :

$$U + CH_4 \rightarrow UC + 2\ H_2$$

A reakció 600—900°-on megy végbe. Igen finom diszperzitású UC por állítható elő, amelyből vagy hideg préseléssel és zsugorítással, vagy meleg préseléssel állítható elő a nagysűrűségű (98%-os) pasztilla. Bizonyos mennyiségű UC_2 is keletkezik, ami vákuumban történő termikus kezeléssel UC-dá alakítható.

Fémurán és grafitpor sztöchiometrikus keverékéből

$$U + C = UC$$

1000°-on való sajtolással is előállítható urán-karbid. A kapott anyag sűrűsége az elméleti sűrűség 98%-át is eléri.

Urán és grafit ívfénykemencében való olvasztásával, grafit vagy volfram elektródokat használva, többszöri átolvasztással 98—99% elméleti sűrűségű, nagy tisztaságú anyag állítható elő. A többszöri átolvasztás azonban jelentősen megnöveli az előállítás költségeit.

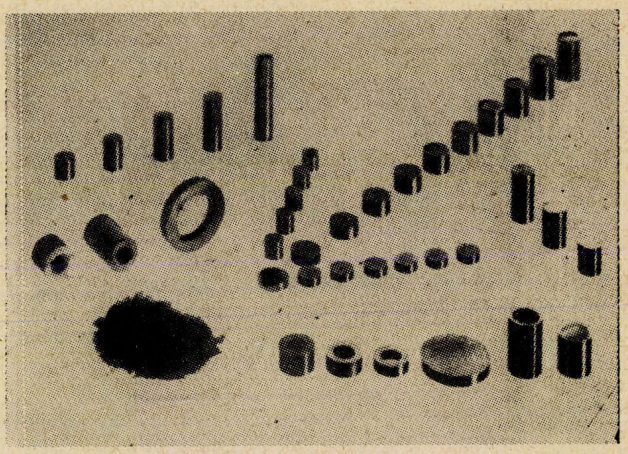
A másik csoportba az urán-dioxidból történő előállítások sorolhatók :

Karbid állítható elő urán-dioxid és szénpor közvetlen redukciójával :

$$UO_2 + 3C \rightarrow UC + 2CO$$
$$UO_2 + 4C \rightarrow UC_2 + 2CO$$

Az UC képződés kb. 1300°-on indul meg, 1800°-on kb. 1 óra alatt befejeződik. Az UC_2 képződése 1900°-on kezdődik, és 2400°-on megy végbe. A kiindulási anyagok jó érintkezése érdekében az anyagokat előzőleg hidegen préselik. A zsugorítást 1700—1800°-on vákuumban végzik. A szénmennyiség valamivel kevesebb, mint a sztöchiometrikusnak megfelelő 4,8% súly %), így elkerülhető az UC_2 képződés. Az urán-karbid jelenléte hátrányos, mivel vízzel és vízgőzzel hevesen reakcióba lép. Az előállított idomdarabok sűrűsége (12,4—12,55 g/cm³) alacsonyabb, mint a fémuránból előállított termékeké.

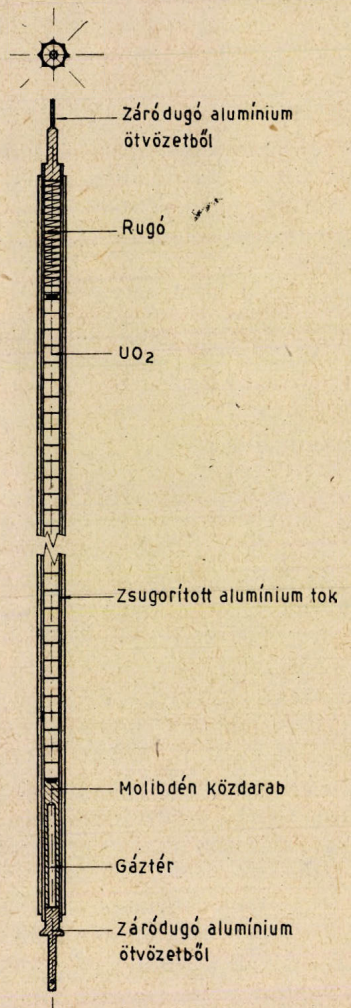
Különböző oxidkeverékek szénnel történő redukciójával uránkarbid és egyéb fémkarbidok (pl. UC-PuC) homogén, egyfázisú szilárd oldatai



9. ábra. Urán-dioxid por és különböző alakú zsugorított urán-dioxid pasztillák

állíthatók elő. Ezek a típusok különösen a gyors reaktorok üzemeltetésénél jelentősek.

Az UC hővezetőképessége a hőmérséklet emelésével kevésbé csökken (lásd az 1. táblázatot). Lehetőség van arra, hogy nagyobb átmérőjű rudak és vastagabb lemezek készüljenek, mint pl. urán-dioxidból. Kevesebb burkolófémre van szükség. Burkolóanyagul tantál, berillium, molibdén



10. ábra. Organikus reaktor fűtőeleme

és nióbium alkalmas. Burkolóanyagul nem alkalmas a nikkel, titán, cirkónium, alumínium és rozsdamentes acél, mert azok az urán-karbiddal reakcióba lépnek.

A korróziós vizsgálatok szerint az urán-karbid jól alkalmazható organikus moderátorú és hűtőközegű reaktorokhoz. Kedvező eredményt kaptak a folyékony nátriumfém és inert gáz hűtésű reaktorok esetében is.

Urán-mononitrid állítható elő fémurán por 800—850°-on nitrogénben való hevítésével. A reakciótermék összetétele $UN_{1,5}$—$UN_{1,8}$. A lehűtött anyagot vákuumkemencében (1300—1600°-ra) hevítve, urán-nitrid képződik. Vákuumban történő kezelés helyett az átalakítás 1450°-on argon atmoszférában, hosszabb ideig tartó kezeléssel is elvégezhető.

Urán-dioxid és szén sztöchiometrikus keverékének nitrogénáramban, 1700°-on hosszabb ideig történő hevítésével ugyancsak urán-nitrid állítható elő. Ilyen módszerrel előállított anyag minősége nem rosszabb a fémuránból előállítottnál. Igen finom UN por felhasználása esetében 1800°-on való zsugorítással 91—92% elméleti sűrűségnek megfelelő nitrid állítható elő.

Ma már a keramikus fűtőanyagok előállítási módszerei jól kidolgozottak. Az urán-dioxid mellett urán-karbid és urán-nitrid is alkalmazást nyerhet, amennyiben a besugárzás közbeni tulajdonsága is megfelelőnek bizonyul.

Diszperziós típusú fűtőanyagok

Az előzőkben megismert keramikus fűtőanyagok esetében a hasadó anyag tiszta keramikus formában került felhasználásra. A diszperziós típusú fűtőelemeknél a hasadó anyag egyenletesen van diszpergálva a hasadó anyaggal kémiai reakcióba nem lépő alapanyagban (matrixban).

A diszperziós fázis és a mátrix anyag megválasztása több tényezőtől függ, elsősorban a reaktorrendszertől, a reaktor üzemi hőmérsékletétől, a hűtőanyagtól stb.

Diszpergált fázisként rendszerint keramikus hasadóanyag (UO_2, UO_2+PUO_2 vagy UC) szolgál. A matrix anyagául pedig vagy keramikus anyag (Al_2O_3, MgO, SiO_2 vagy BeO, illetve grafit) vagy pedig fém (alumínium, nikkel, acél, cirkónium) használható. Készülnek olyan fűtőelemek is, amelyekben a keramikus hasadóanyag fémalakú hasadó, illetve tenyésztő anyagban van diszpergálva. (PuO_2 — fémtórium, UC és fémurán). Az utóbbi két típust kermeteknek (kerámia-fém), a kerámia alapanyagú fűtőelemeket pedig keramikus-diszperziós fűtőelemeknek is szokás nevezni.

A diszperziós típusú fűtőelemeknek előnye, hogy a fűtőanyag és a hígító-fém arány változtatásával a fizikai és mechanikai tulajdonságok kedvezően befolyásolhatók.

A diszperziós típusú fűtőelemek másik kedvező tulajdonsága, hogy működési idejük hosszabb, a hasadási termékek a diszperz fázisban lokalizálódnak, és ezáltal a szerkezeti anyagok sugárkárosodása lényegesen csökken.

Fém alapanyagú, diszperziós típusú fűtőanyagok

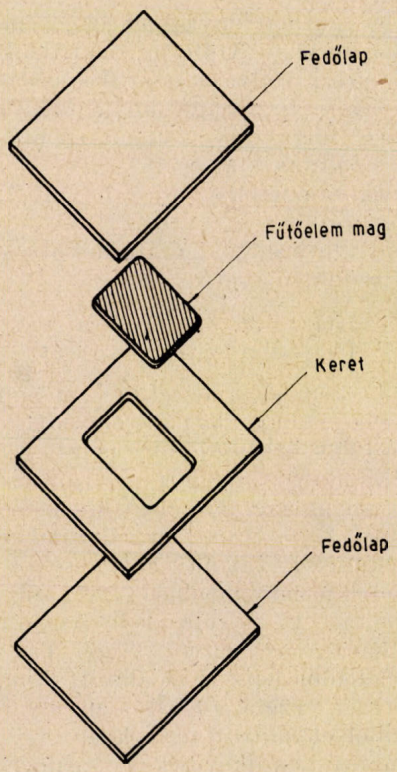
A kermet típusú fűtőanyagok egyesítik a fém és a kerámikus fűtőanyagok előnyös tulajdonságait, így pl. a fémek jó hővezetőképességét és a keramikus anyagok hőállóságát. Az ilyen típusú fűtőelemeknél előnyt jelent az is, hogy a fém mátrix esetében a fűtőelem fémtechnológiai módszerekkel is megmunkálható.

A kisebb fajsúly és a mátrix neutron elnyeléséből származó hátrány ellensúlyozására az ilyen típusú fűtőelemeknél rendszerint nagyobb dúsítású uránt alkalmaznak.

A hasadó anyag (pl. UO_2) és a fém mátrix részecskék, homogén eloszlása érdekében gondosan összekeverik a rendszerint nagyobb szemcseméretű UO_2-t (75—100 μ), és a finomabb szemcseméretű (< 60 μ) fémport. Az urán-dioxid mennyisége 10—60 súly% között változik a fűtőelem típusától és az urán dúsítási fokától függően.

A fűtőelemek gyártása általában a szokásos metallurgiai módszerekkel történhet. A porok összekeverése után több úton alakíthatók ki a fűtőtestek, pl. a hideg sajtolás és az ezt követő zsugorítás útján; mérsékelt vagy magas hőmérsékleten történő sajtolással, esetleg melegen történő csősajtolással, illetve forgókovácsolással.

A fűtőelemeket lemez, rúd vagy cső alakban állítják elő. A 11. ábrán lemezalakú diszperziós fűtőelem különböző tartozékai láthatók. A méretre készített fűtőelem-magot fémkeretbe helyezik, fedőlapokkal lezárva, az egyes darabokat összehegesztik. A kívánt vastagságot meleg vagy hideg hengerléssel érik el. Az előállítás, valamint a besugárzás alatt a hasadó anyag és a fém mátrix



11. ábra. Lemez alakú diszperziós fűtőelem különböző tartozékai

(alumínium, cirkónium, rozsdamentes acél) között reakció nem megy végbe. A két komponens között tisztán mechanikai kötés létesül. A fűtőelemek kialakításánál fontos követelmény, hogy a kermettest és a burkolóanyag között szoros érintkezés legyen.

Legfontosabb kermet fűtőelem az alumíniumban, vagy rozsdamentes acélban egyenletesen diszpergált urán-dioxid. A rozsdamentes acél alapú urán-karbid fűtőelemek előállításában is biztató eredményeket értek el.

Az urán-dioxid-alumínium kermet lapokat 1,5 t/cm² nyomással készítik, és ezekből 600°-on alumíniumlemezek között meleg hengerléssel állítják elő a fűtőelemegységet. A gyártás hőfokának megállapítására általános szabály, hogy a fém kellően plasztikus legyen, a sajtolás közben a keramikus anyag repedése, töredezése ne következzék be. Az alumínium mátrix alapanyagú fűtőelemek 500°-ig használhatók.

A cirkónium alapanyagú elemek készítése a megfelelő kötés kialakítása végett magasabb hőfokon történik. Üzemi hőmérsékletük ebben az esetben sem haladhatja meg az 500°-ot, mivel e hőmérséklet felett a cirkónium plasztikusan folyóssá válik.

Magas üzemi hőmérsékletű reaktorok esetében számbajöhető fémek neutron befogási hatáskeresztmetszete nagy, ezért nem használhatók. Ebben az esetben keramikus anyagok alkalmazása célravezető.

Keramikus alapanyagú diszperziós fűtőanyagok

Az oxid formában levő hasadó anyagok esetében általában oxid alapú keramikus mátrixokat használnak. Jó tulajdonságokkal rendelkeznek a berillium-oxid és urán-dioxid rendszerek, ezek egymásban nem oldódnak, így ideális diszperziós rendszert képeznek.

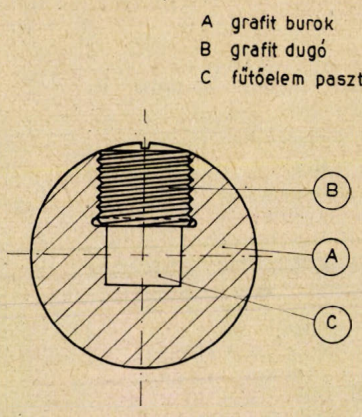
A berillium-oxidnak aránylag jó a hővezetőképessége is. Sugárzás hatására bekövetkező károsodás csak 1000 C° felett jelentkezik.

A magnézium-oxid ugyancsak felhasználható, bár hővezetőképessége és a hőingadozásokkal szembeni állóképessége kisebb a berillium-oxidénál. Nagy urán-dioxid tartalom esetén szilárd oldatképződés is fellép. A hasadási termékek 600 C° felett — erős neutronbesugárzás esetén — károsodást okoznak.

Az alumínium-oxid szintén megfelelő mátrix anyag. Urán-dioxiddal nem képez szilárd oldatot, termikus neutronok lényeges alakváltozást nem idéznek elő. 800 C°-ig használható.

A cirkónium-oxid nem megfelelő, mivel az urán-dioxiddal tág határok között képez szilárd oldatot.

A karbid-bázisú hasadó anyagok esetében mátrixként számításba jöhet a berillium-, az alumínium- és szilíciumkarbid. A berillium- és alumínium-karbid nedves levegőn gyorsan korrodálódik. A szilícium-karbid kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik, jó a hővezetőképessége, a hőingadozásokkal szemben is ellenállóbb.



12. ábra. Gömb alakú grafit fűtőelem

A *grafit* ugyancsak rendkívül előnyös karbid-bázisú hasadó anyagok esetében, mivel a grafit egyidejűleg lassítóanyagul is szolgál.

Az angol Dragon-reaktor [1] gyűrű alakú urán-karbid fűtőelemei grafittartókra vannak felerősítve, az egészet grafit burkolat veszi körül. A grafit felületén a hőmérséklet kb. 1000 C°.

A nyugatnémet Brown—Boveri—Krupp-reaktorban 6 cm átmérőjű, gömbalakú grafit — urán-karbid fűtőanyag keverékét kívánják használni [1, 13]. A fűtőelemek két típusát dolgozták ki. Az egyik esetben az urán-karbid — grafit pasztillát hengeralakú nyílásba helyezik, melyet grafitdugóval lezárnak (12. ábra) (heterogén típus). A másik megoldásnál a hasadó anyag (oxid vagy karbid) egyenletesen van elosztva a grafittömbben (homogén típus). Az előállítás úgy történik, hogy a grafitot uránsó oldattal itatják át, majd ízzítják. Az urán ekkor oxiddá, illetve karbiddá alakul. A másik módszer szerint az urán-oxid, illetve karbid port grafittal, és valamilyen kötőanyaggal keverik össze, ebből alakítják ki a gömböket, majd zsugorítják. Megfigyelték, hogy a grafit-gömbök impregnálása kedvezően befolyásolja a besugárzási tulajdonságokat. Az urán-karbid—grafit keverék magas hőmérsékleten (2000 C°) is igen ellenálló.

Az 5. táblázat diszperziós típusú fűtőanyaggal működő reaktor néhány jellemző adatát tünteti fel.

Bevonatos, szemcsés fűtőanyagok

A legutóbbi időben széleskörű vizsgálatok folynak a bevonatokkal ellátott szemcsés fűtőanyagok előállításával kapcsolatban [1, 13, 14]. Ezek a bevonatok a felhasználás céljától függően különböző anyagból készülhetnek, így például igen alkalmasak a szénbevonatok, de védőbevonatul szolgálhatnak különböző fémek és kerámiai anyagok (oxidok, karbidok) is.

Ezek a bevont szemcsék tulajdonképpen mint miniatűr fűtőelemek is számításba jöhetnek, ahol a bevonat egy hasadási termékeket visszatartó burkolatként szerepel, és így pl. gázhűtésű reaktorok esetében közvetlenül felhasználható. A bevont szemcsék előnyösen alkalmazhatók a kermetek előállításánál is. A bevonat tömörszerkezetű termék kialakítását segíti elő, és meg-

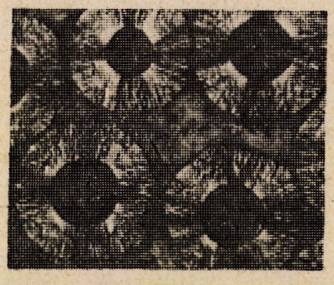
Diszperziós típusú fűtőelemekkel működő atomreaktorok *5. táblázat*

Reaktor	Hely és üzembehelyezés	Hőtelj., MW	Dúsítás	Hasadóanyag	Matrix-anyag	Fűtő-anyag alakja	Burkoló-anyag	Hűtőközeg
RPT	Moszkva (SZU) 1952	15—20	90	UO_2	alumínium	cső	alumínium	víz
VVR—M*	Leningrád (SZU) 1959	10	20	UO_2	alumínium	gyűrű	alumínium	víz
IRT**	Moszkva (SZU) 1957	2	10	UO_2	magnézium	rúd	alumínium	víz
SM—1	Ford Belvoir (USA) 1957	10	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	víz
SM—1A	Fort Greely (USA) 1962	20	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	víz
PM—1	Sundance (USA) 1962	9,4	93	UO_2	rozsdamentes acél	cső	rozsdamentes acél	víz
PM—2A	Camp Century (Grönland) 1960	10	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	víz
BORAX—5	NRTS (USA) 1957	20	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	víz
BSR—2	ORNL (USA) 1959	750	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	víz
EOCR	Idaho (USA) 1961	40	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	Santowax
OMRE	Idaho (USA) 1958	6—12	93	UO_2	rozsdamentes acél	lemez	rozsdamentes acél	terfenil
AVR	Julich (NSZK 1964	50	20	UC	szén	gömb	szén	He, He—Ne
Dragon OEEC	Winfrith Heath (Anglia) 1963	20	90	UC—ThC	szén	gyűrű	szén	He
HTGR	Peach Botton (USA) 1963	124		U—Th karbid	szén	henger	szén	He
CETR	Indian Pt (USA) 1961	585	93	UO_2—ThO_2	rozsdamentes acél	pasztilla	rozsdamentes acél	víz

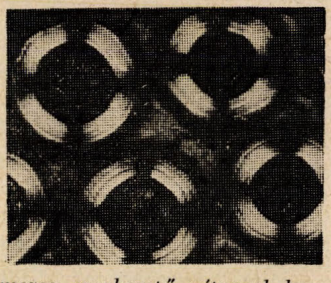
* Azonos a VVR—C és VVR—Z reaktorokkal (Szovjetunió)
** Azonos az IRT—A—B—C—D—E—F reaktorokkal (Szovjetunió)

akadályozza, hogy szilárd reakció következzék be a fűtőanyagszemcsék, és a fém matrix között.

A bevonatok tehát több szempontból hasznosak. Így például visszatartják a hasadási termékeket, és ezáltal lényegesen lecsökkenthetők a védelmi és fenntartási költségek. Magas hőmérsékleten történő besugárzás esetén minimálisra csökkentik a fűtőanyagok roncsolódását, és diffúzióját. Megvédik a diszperziós fűtőanyagok mátrixát a hasadási termékek károsodásától. Tórium- és plutónium-karbid tartalmú fűtőanyagok esetén megakadályozzák a levegő nedvességtartalma folytán bekövetkező hidrolízist.



13. ábra. Oszlopos réteggel bevont fűtőanyag szemcsék



14. ábra. Lemezes szerkezetű réteggel bevont fűtőanyag szemcsék

A bevonatok készítése számos módszerrel történhet. A legtöbb esetben a fluidágyban levő fűtőanyagszemcsékre gőzfázisból történő leválasztással állítják elő a bevonatot. Így például fémbevonatok készítésénél fémkloridok elgőzölögtetését, majd az ezt követő hidrogénes redukciót alkalmazzák. Oxid bevonatokat fémkloridoknak — a fluid ágyban — vízgőzzel történő hidrolízisével állítják elő. Azonban számos más módszerrel, így elektrolitikus és elektrosztatikus úton, oldatokból lecsapással és polimerizációval, vákuumleválasztással is állítanak elő bevonatokat.

Szénbevonatok előállítása is leggyakrabban fluidizált ágyban történik, szerves anyagok (metán, acetilén, propán, hexán, benol stb.) termikus bontásával. A bevonatkészítést 950—2000 C° között végzik, de a legmegfelelőbbnek az 1400 C°-ot tartják. A bevonat szerkezete erősen függ a réteg-kialakulás sebességétől, kisebb (10 μ/h) lerakodási sebesség esetében oszlopos (13. ábra), még nagyobb sebesség esetében (50 μ/h) lemezes szerkezetű lerakódás képződik (14. ábra). A pirolitikus szénbevonatok kristályszemcse mérete is a folyamat hőmérsékletétől és a sebességtől függően változik. Igen jó tulajdonságokkal rendelkeznek az ún. kettős rétegű bevonatok, amikor a vékonyabb (20 μ-os) belső lemezes rétegre egy 80 μ-os fedőréteget alakítanak ki. Ezt a bevonatot úgy állítják elő, hogy kezdetben viszonylag alacsony hőmérsékletet (1400 C°) és viszonylag nagy lerakódási sebességet (50 μ/h) alkalmaznak, és a fedőréteget viszonylag magas hőmérsékleten (1800 C°-on) és mérsékelt sebességgel (25 μ/h) alakítják ki. Az ilyen típusú bevonatos szemcsék még 28%-os uránkiégés esetén is jó hasadási termék visszatartást mutatnak.

A bevonatok és a fűtőanyag technológia megfelelő megválasztásával számos fűtőanyag-kombináció hozható létre, egy úgy látszik, ez a módszer a legalkalmasabb arra, hogy a fűtőanyagok tulajdonságait előnyösen befolyásolják, és az előállítási költségeket csökkentsék. Mindezek az előnyök azonban csak az ilyen típusú fűtőanyagokkal működő reaktorok tapasztalataiból levont következtetések után nyerhetnek bizonyítást.

A fűtőelemek fejlesztése során elért eredmények azt bizonyítják, hogy a keramikus és diszperziós típusú fűtőanyagok jelentősége egyre nő. Az urán-dioxid alapanyagú fűtőelemek változatlanul az érdeklődés középpontjában állnak, és már számos ilyen típusú fűtőelemmel működő reaktor tapasztalatai bizonyítják eredményes felhasználásukat. A karbidok fejlesztése elsődleges fontosságú a nátrium és szerves folyadék hűtésű reaktorok fejlesztése szempontjából. A diszperziós fűtőelemek — különösen az át nem eresztő szénbevonatú, szemcsés diszperziók — a gázhűtésű reaktorok fejlesztésénél biztatók. E típusok felhasználhatóságát azonban véglegesen majd csak a reaktorok működése során nyert tapasztalatok fogják eldönteni.

IRODALOM

[1] Conference on New Nuclear Materials Technology, Including Non-Metallic Fuel Elements, Prague, 1—5 July 1963 (International Atomic Energy Agency, Vienna) 1963.

[2] *Kopelman, B.:* Materials for Nuclear Reactors. New York—London, McGraw-Hill Book Company, 1959.

[3] *Hauser, N. N.:* Nuclear Fuel Elements New-York, Reinhold Publishing Corporation, 1959.

[4] *Tipton, C. R.* (Ed.): Reactor Handbook, Vol. I. Materials Second Editions. New York, Interscience Publishers, 1960.

[5] *McIntosh—Heal:* Materials for Nuclear Engineers London, Temple Press Linited, 1960.

[6] *Kaufmann, A. R.* (Ed.): Nuclear Reactor Fuel Elements, Metallurgy and Fabrication. New York—London, Interscience Publishers, 1962.

[7] *Hausner, H. H.:* Powder Metallurgy in Nuclear Reactor Construction. Vienna, International Atomic Energy Agency, Review N°11, 1961.

[8] *Chalder—Bright—Paterson —Watson:* Proceedings of International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. New York, United Nations, Vol. 9. 1956.

[9] *Harrington—Ruehle:* Uranium Production Technology. Toronto—New York—London, Van Nostrand, 1959.

[10] *Kachalova—Fodor:* Proceedings of the Sixth Conference on the Silicate Industry. Budapest, Akadémiai Kiadó (1963) 199. old.

[11] Directory of Nuclear Reactors. Vol. IV. Vienna, International Atomic Energy Agency (1962).

[12] *Zajnovszkij—Kalasnikov—Golovnin:* Tyeplavüdeljajuscsije elementü atomnüch reaktorov, Moszkva, Gosz. Atom. Izdat (1962).

[13] *Matz, G.:* Fabrication of Fuel Elements. Vienna, International Atomic Energy Agency, Review Series N° 25 (1962).

[14] *Oxley, J. H.:* Reaktor Materials *6* (2) 1 (1963).

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

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

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

A rubidium kémiája és atomreaktorban keletkező radioizotópjai

SZIRTES LÁSZLÓ*

A radioaktiv rubidium felhasználásának növekedése felhívta a figyelmet erre a viszonylag kevéssé ismert elemre.

A rubidium előfordulása, kinyerése

A rubidium a természetben csak más alkáli fémekkel együtt fordul elő [1]; pl. a lepidolit nem több mint 1%, a carnolit pedig kb. 0,015% rubidiumot tartalmaz.

A fém rubidium puha, ezüstfehér színű fém. Sűrűsége $1{,}52^{15°}$, olvadáspontja 39C° és forráspontja 696 C°. A rubidium levegőn fénytelenné válik, vízzel igen reakcióképes. Folyékony ammóniában egyszerűen oldódik, egyenes reakcióba lép a nitrogénnel és robbanásszerűen egyesül az oxigénnel. A rubidium a többi alkáli fémhez hasonlóan

* Országos Atomenergia Bizottság Izotóp Intézete.

Az Rb izotópjai *1. táblázat*

Mag	Felezési idő	Bomlás neme	A sugárzás energiája, MeV		Előállítás módja	Befogási keresztmetszet termikus neutronokra, barn
^{81}Rb	4,7 óra	elektronbef. $\beta+$	$\beta+$:0,99	γ:0,95	Br→(α—2n)	
^{82m}Rb	1,25 perc	$\beta+$		—	^{82}Sr leányeleme	
^{82}Rb	6,3 óra	elektronbef.	$\beta+$:0,775	γ: 0,188	Br→(α, n);	
		$\beta+$	$\beta+$:0,175	0,248	Ker→(d—2n)	
				0,322		
				0,390		
				0,690		
				0,423		
				1,314		
				0,465		
				0,558		
				0,610		
				0,768		
				0,818		
				1,020		
				1,464		
^{83}Rb	83 nap	elektronbef.		γ: 0,45	Br→(α—2n)	
				0,15		
^{84m}Rb	23 perc	elektronbef., izomer átm.		γ: 0,463		
				0,239	Br→(α, n);	
				0,890	Rb(n, 2n)	
^{84}Rb	34 nap	elektronbef., $\beta+$, $\beta-$.	$\beta+$ 1,629	γ: 0,89	Br→(α, n),	
			0,822		Kr→(α, pn)	
			0,373		Rb→(n, 2n),	
					Sr→(d, α)	
^{85m}Rb	$0{,}9\times10^{6}$ mperc	elektronbef., izomer átm.		γ: 0,513	^{85}Sr leányeleme	
^{86m}Rb	0,99 perc	elektronbef., izomer átm.		γ: 0,57	Rb (n, γ),	
				0,78	Rb(n, 2n)	
^{86}Rb	19,5 nap	$\beta-$	$\beta-$: 1,77	γ: 1,081	Rb (n, γ)	
			0,696		Rb (γ, n)	0,91
					Sr (d, α)	
					U hasadvány	
^{87}Rb	6×10^{10} év	$\beta-$	$\beta-$: 0,275		U hasadvány (előfordulása a természetben 27, 85%)	
^{88}Rb	17,8 perc	$\beta-$	$\beta-$: 5,3		Rb (n, γ); ^{88}Kr leányeleme Th—U—Pa hasadvány	
			3,6			
			2,5			0,12
^{89}Rb	15,4 perc	$\beta-$	$\beta-$: 4,5	γ: 2,8	U hasadvány	
				1,86		
				0,9		
^{90}Rb	2,74 perc	$\beta-$	$\beta-$: 5,7		U hasadvány	
^{91}Rb	1,64 perc	$\beta-$	$\beta-$: 4,6		U hasadvány	
^{91}Rb	14 perc	$\beta-$	$\beta-$: 3		U hasadvány	
^{92}Rb	80 sec	$\beta-$			U hasadvány	
^{93}Rb	rövid	$\beta-$			U hasadvány	
^{94}Rb	rövid	$\beta-$			U hasadvány	
^{95}Rb	rövid	$\beta-$			U hasadvány	
^{97}Rb	rövid	$\beta-$			U hasadvány	
^{85}Rb	stabil (előfordulás 72,15%)					

oxidálható; más kémiai tulajdonságai szintén megegyeznek, vagy igen közeliek, az alkáli fémekével.

A rubidium fémet többnyire hidroxidjaiból állítják elő hidrogén áramban, fémmagnéziummal történő hevítés útján; vagy fémkalcium mellett vakuumban nyerik [2]. Előállítható még bárium-aziddal kevert klórvegyületeiből vákuumban történő melegítés útján.

A magkémia szempontjából érdekes radioaktív rubidium-magok felsorolását az 1. táblázat tartalmazza. A táblázatban levő adatok Strominger és mások [3], Schwarz [4, 5], és A. Flamersfeld [6] cikkeiben találhatók.

A rubidium kémiája, vegyületei, fontosabb fizikai tulajdonságai

A Rb néhány fontosabb, ill. sűrűbben előforduló vegyületeit [7] a következőkben ismertetjük:

Rubidium-hidrid (RbH) melegítés hatására közvetlenül egyesül a hidrogén gázzal, nem olyan stabil mint a LiH.

Rubidium-oxid (Rb_2O), előállítható rubidium-nitrid és rubidium-azid levegőáramban történő melegítésekor; a fém közvetlen oxidációja alkalmából előbb RbO_2 keletkezik, amely általában könnyen olvasztható, melegítésekor leadja oxigénjét és RbO_2-dá alakul.

Rubidium-hidroxid (RbOH), előállítható RbCl vizes oldatából elektrolízis, oldás vagy Rb_2SO_4-nak $BaOH)_2$-dal való reagáltatása útján. Nagyon higroszkópos, vízben és alkoholban igen jól oldódik. Kémiai viselkedése megegyezik a KOH-dal. *Nitrogénnel* rubidium-nitrid (Rb_3N) vagy rubidium-azid (RbN_3) keletkezik. A rubidium-nitrát ($RbNO_3$) kémiai tulajdonságait nézve igen közel áll a kálium-nitráthoz.

A rubidium *kénnel* különböző arányokban egyesülve szulfid-sort alkot: Rb_2S, Rb_2S_2, Rb_2S_3, Rb_2S_5,Rb_2S_6. A szulfid vegyületek nagyrésze oldódik vagy bomlik vízben és alkoholban. A rubidium-szulfát (Rb_2SO_4) tulajdonságait illetően megegyezik a K_2SO_4-tal. Alumíniummal, vassal és kétértékű fémekkel kevert sókat alkot; vízben oldódik.

A rubidium főbb halogén vegyületei: a rubidium-fluorid, amely hidrogén-fluoridnak rubidium-hidroxiddal történő semlegesítése révén nyerhető. A rubidium-klorid karbonát semlegesítése vagy kloroplatinát égetése útján nyerhető. Forró kloridoldatot brómmal vagy jóddal érintkeztetve rubidium-bromidot vagy jodidot kapunk. A rubidium halogénsói nagymértékben ionizálhatók és már szobahőfokon jól oldódnak vízben. A rubidium-klorát- és perklorát a káliumsókhoz hasonlóan készíthetők. *Foszforsavval* reakcióba lépve a kálium-hidroxidhoz hasonlóan a rubidium-hidroxid is foszfátokat alkot, ezek vízben igen jól oldódnak. Ezek közül legfontosabb a rubidium-foszfát (Rb_3PO_4).

Rubidium-karbonát a következőképpen állítható elő: Rb_2SO_4-ot reagáltatunk bárium-hidroxiddal, majd ammónium-karbonátot párologtatunk

2. táblázat

A gyakoribb rubidiumvegyületek fizikai-kémiai állandói

Vegyület	Kristály forma, szín, refrakció index	Mólsúly	Sűrűség	Olv. pont, C°	Forráspont, C°	Oldhatóság vízben hideg	Oldhatóság vízben forró	Más oldószerekben
RbBr	Köbös, színes 1,5530	165,4	f. $2{,}79^{730}$	682	1340	98^{35}	$205{,}2^{113{,}5}$	kevéssé acetonban, alkoholban nem
$RbBrO_3$	—	13,40	$3{,}68$	430	—	$2{,}93^{25}$	$5{,}08^{40}$	—
$RbBr_3$	Rombos	325,23	—	boml. 140	—	—	—	—
RbCl	Köbös, színes 1,493	120,94	f. $2{,}088^{750}$	715	1390	77, $91{,}2^{20}$	$138{,}9^{100}$	alkoholban nem, igen kevéssé NH_3-ban
$RbClO_3$	—	168,94	$3{,}19$	—	—	5^{18}	$62{,}8^{100}$	—
$RbClO_4$	Rombos	184,94	$2{,}9$	egyesül	bomlik	$0{,}5^{0}$	18^{100}	alkoholban nem
$RbJO_3$	Köbös v. monok	260,40	$4{,}33^{19{,}5}$	bomlik	—	$2{,}1^{23}$	—	—
$RbJO_4$	Tetraéderes	276,40	$3{,}918^{16}$	—	—	$0{,}65^{13}$	—	—
RbJ	Köbös, színes 1,6474	212,40	f. $2{,}87^{925}$	642	1300	152^{17}	jól old.	$0{,}674^{25}$ aceton
RbJ_3	Rombos	466,24	$4{,}03$	190	—	oldható	—	HNO_3-ban jól, acetonban oldódik
$RbNO_3$	1,51	147,49	f. $2{,}395^{400}$	310	—	$3{,}48^{20}$	452^{100}	—
Rb_2O	Sárga színű, köbös	186,96	$3{,}72$	boml. 400	tetr-romb. 219	old. boml.	old. boml.	—
Rb_2O_2	Sárga színű, köbös	202,96	$3{,}65^{0}$	600	—	boml.	—	—
Rb_2O_3	Sárga színű, köbös	218,96	$3{,}53$	< 500	—	old. boml.	—	—
RbO_2	Sárga	117,48	$3{,}05^{0}$	280	—	boml.	—	—
Rb_2CO_3	Folyosódó színes krist.	230,97	—	837	boml. 740	$RbOH + H_2O_2 + O_2$	—	—
Rb_2S	—	203,03	$2{,}912$	boml. 512	—	450^{20}	—	—
Rb_2S_2	Vörös krist.	235,09	—	420	párolog 850	jól old.	jól old.	—
Rb_2S_3	Sárgásvörös krist.	267,16	—	213	—	—	—	—
Rb_2S_5	Vörös romb. krist.	331,29	$2{,}618^{15}$	225	—	—	—	70% alkoholban oldh. oldhatatlan éter és kloroformban
Rb_2S_6	Barnásvörös krist.	363,36	—	201	—	bomlik	bomlik	—
Rb_2SO_4	Romb. 1,513	267,03	f. 253^{1100}	1060	—	—	$81{,}8^{100}$	—
			$3{,}613$	—	—	$42{,}4^{19}$	—	—
Rb_3PO_4	—	—	—	—	—	jól old.	jól old.	—

át rajta; vagy RbCl felett többször elpárologtatunk kb. HNO_3-at, majd a keletkezett nitrátra számított négyszeres mennyiségű oxálsavval vesszük fel és izzítjuk, míg az oxalát Rb_2CO_3-dá bomlik [8]. Hidrokarbonát nyerhető, ha rubidium-karbonát telített oldata felett széndioxid gázt engedünk át vagy ugyanezt tesszük rubidium-szulfát és aktívszén keverékével. Fentieken kívül ismertebbek még a *rubidium-permanganát, -kromát, -dikromát, -hexaklórplatinát* és a *-hidrogéntartarát.*

A gyakoribb rubidium vegyületek fizikokémiai állandóit a 2. táblázat tartalmazza [9].

A rubidium gravimetrikus úton meghatározható RbCl $RbClO_4$, Rb_2SO_4 vagy $Rb_2(PtCl_6)$ formájában [10], kolorimetrikusan pedig hexanitrazobenzol segítségével [11]. A természetben előforduló elemek, közöttük a rubidium kimutatására *Gazzi* [12] jó, általánosan alkalmazható módszernek tartja a lángfotometriás meghatározást; *A. Smales* [13] pedig elsősorban kőzetekben és tengervízben előforduló rubidium kimutatására, a tömegspektroszkópos izotóp analízis módszerét ajánlja. A rubidium meghatározásának módszerei közül legrégebbi a színképelemzés, melynek felfedezését is köszönheti (Bunsen és Kirchoff 1861-ben az általuk vizsgált spektrumban két sötétvörös vonalat találtak, melyről az „okozó" elemet *rubidus*-nak nevezték) [14].

A rubidium elválasztása megvalósítható olyan analitikai módszerekkel mint az ülepítés, oldószeres extrakció és kromatográfia [15,16]; közülük legmodernebb az ioncserélő gyantán történő elválasztás. Egyes szerzők [17, 18] Dowex-50 gyantát és 0,15 *n*, ill. 0,7 *n* HCl eluáló oldatot használnak; míg mások [19, 20] Amberlite-100 gyantát használnak. Ez esetben a nátriumot és káliumot 0,1 *n*, a céziumot 1 *n* HCl-el eluálják. Említésre méltó még az a módszer, mely szerint a rubidiumból Dowex-1 és 0,13 *m* etilén-diamin-tetraecetsav segítségével távolítható el a kálium és cézium [21].

A radioaktív rubidium keletkezése és felhasználása

A rendelkezésünkre álló VVR—2 típusú reaktorban termelt lassú (termikus) neutronok hatására (n, γ) magreakcióval keletkeznek a rubidium 86 és 88-as tömegszámú radioaktív izotópjai; 0,91 barn, ill. 0,12 barn hatáskeresztmetszettel.

A fajlagos aktivitásnak besugárzási idő függvényében észlelt (10^{13} n/cm^2 sec fluxus esetén) növekedéseit az 1. ábra tünteti fel.

A reaktor normál üzemi körülményei nem kedveznek a többi lehetséges magreakciónak; következésképpen a 3. táblázatban felsorolt radioaktív izotópok közül [22] csak a (n, γ) reakció során keletkezők fellelhetők a besugárzott anyagban.

3. táblázat

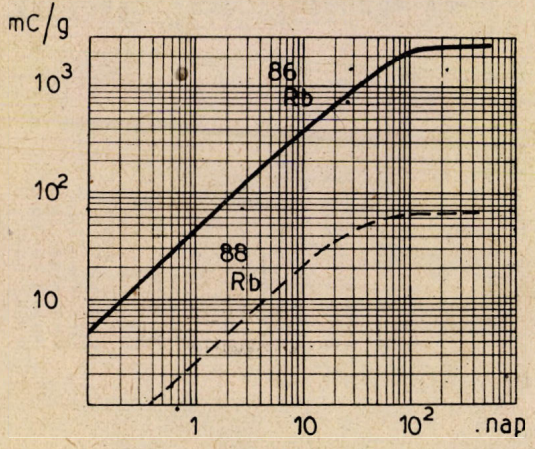
A ^{85}Rb és ^{87}Rb-ből a lehetséges magreakciókkal keletkező radioaktív izotópok

Keletkezett izotóp	Magreakció
^{82}Br	^{85}Rb (n, α)
^{85}Kr	^{85}Rb (n, p)
^{87}Kr	^{87}Rb (n, p)
^{84}Rb	^{85}Rb (n, 2n)
^{86}Rb	^{85}Rb (n, γ) ^{87}Rb (γ, n)
^{88}Rb	^{87}Rb (n, γ)
^{85m}Sr	^{85}Rb (p, n)
^{85}Sr	^{85}Rb (d, 2n)
^{87m}Y	^{85}Rb (α, 2n)
^{87}Y	^{85}Rb (α, n)
^{89}Y	^{87}Rb (α, n)

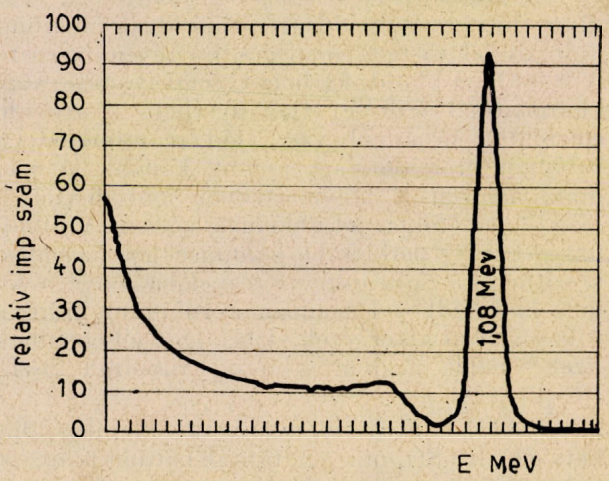
A rubidium számottevő izotópjai a ^{86}Rb (19,5 nap) a ^{87}Rb ($6 \cdot 10^{10}$ év) és a ^{88}Rb (17,8 perc), közülük a ^{87}Rb a természetben található. Tulajdonságai (felezési idő, sugárzás fajtája és spektruma) miatt gyakorlatilag a ^{86}Rb izotópot alkalmazzák amelynek gamma sugárzása spektrumát a 2. ábra mutatja [23]. A radioizotóp sugárzási jellemzői lehetővé teszik a GM csöves, vagy proporcionális számlálás, ill. a szcintillációs gamma spektroszkópia alkalmazását aktivitás mérésére [24, 25, 26, 27].

A ^{86}Rb radioizotóp gyakorlati alkalmazása, fentebb felsorolt tulajdonságai miatt, igen sokrétű, szerteágazó.

Az orvosi célra történő felhasználáshoz — elsősorban vérállandók meghatározásához, vizsgálatokhoz a vértestecskék biológiájában, vércirkulográfiás vizsgálatokhoz és ásványi anyagcsere vizsgálatokhoz [28, 29] — a már előbb említett



1. ábra. A ^{86}Rb aktivitásának növekedése a besugárzási idő függvényében



2. ábra. A ^{86}Rb radioizotóp „gamma spektruma"

módszerek egyikével tisztított cézium mentes rubidium-karbonátot alkalmaznak alapanyagként. A besugárzás után ebből állítják elő a használatos rubidium-klorid izotónizált, sterilezett oldatát.

A gyógyászatban történő alkalmazáson túlmenően a *kutatásban*, egyes rendszerek tulajdonságainak vizsgálatára [30]; *a mezőgazdaságban*, a növények gyökérrendszerében végbemenő anyagcsere vizsgálatokhoz [31]; *a technikában* vízáramlás nyomjelzésére [32, 33]; *a régészetben és geológiában*, Rb—Sr-rendsz ersegítségével, kőzetkorok [34] elsősorban csillám korának [35] meghatározására, azonosítására alkalmazzák a rubidium izotópot.

A rubidium radioizotóp fenti területeken történő alkalmazását szükségszerűvé teszi, hogy egyrészt nem helyettesíthető más izotópokkal (pl. geológiai alkalmazás), másrészt a gamma sugárzás energiája, az izotóp felezési ideje előnyöket biztosít, többek között a nátrium-24 izotóppal szemben is, a ^{86}Rb izotóp részére.

IRODALOM

[1—2] *Remy, H.:* Treatise on Inorganic Chemistry. Amsterdam, Elsevier 1956. Vol. I. 166, 181.
[3] *Srominger—Hollander—Seaborg:* Rev. Mod. Phys. *30*, 654 (1958).
[4] *Schwarz, R. B.:* Phys. Rev. *91*, 883 (1953).
[5] *Hughes—Schwarz:* Neutron Cross Section New-York (1958).
[6] *Flamersfeld, A.:* Z. Naturforsch. *6a*, 559 (1951).
[7] The Radiochemistry of Rubidium NAS—NS 3053. U. S. AEC. Nucl. Sci. Ser. New-York (1962).
[8] *Brauer, G.:* Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart, Enke Verlag (1960) Band I. 873.
[9] *Hodgman, C. D.:* Handbook of Chemistry and Physics Cleveland, The Chemical Rubber Publ. Co. 43th edition 1961—62.
[10] *Duval, C.:* Inorganic Thermogravimetric Analysis, Amsterdam, Elsevier (1953) 305—309.
[11] *Cserkaszov, A. I.:* Ucsonie Zapiszi. Szaratov. Univ. *42*, 85 (1955).
[12] *Gazzi, V.:* Met. Ital. *50*, 305 (1958).
[13] *Smales—Webster:* Anal. Chim. Acta. *18*, 582 (1958).
[14] *Sherwood—Taylor:* Inorganic and Theoretical Chemistry. London, W. Heinemann Ltd. (1946).
[15] *Bock-Hoppe:* XV. Intern. Cong. of Pure a. Applied Chemistry. Lisbon (1956).
[16] *Sztyepina—Piscsev—Lepeskova:* Zs. Nyeorg. Him. *8*, 487 (1963).
[17] *Cohn—Kohn:* J. A. C. S. *70*, 1986 (1948).
[18] *Benkenkamp—Rieman:* Anal. Chem. *22*, 582 (1950).
[19] *Brooksbank—Laddincotte:* J. Phys. Chem. *57*, 819 (1953).
[20] *Kayas, G. J.:* Chem. Phys. *47*, 408 (1950).
[21] *Nelson, F.:* J. A. C. S. *77*, 813 (1955).
[22] Handbuch der Chemikers, 176. Berlin, VEB Verlag Technik 1956.
[23] *Fine—Hendee:* Nucleonics *13*, 36 (1955).
[24] *Reynolds, S. A.:* Record of Chemical Progress *16*, 99 (1955).
[25] *Price, W. J.:* Nuclear Radiation Detection. New-York, McGraw-Hill (1958).
[26] *Siegbahn, K.:* Beta- and Gamma-Ray Spectrometry. New-York, Interscience (1955).
[27] *Crouthhamel, C.:* Applied Gamma-ray Spectrometry. New-York, Pergamon (1960).
[28] *Walder, D. N.:* Proc. Radioisotope Conf. *1*, 174 (1954).
[29] *Burch, G. E.:* Proc. Intern. Conf. Genf, 1955. 10. 458.
[30] *Nyeszmejanov—Szazonov:* Zs. Nyeorg. Him. *2*, 946 (1957).
[31] *Burr, G. O. et. al.:* Proc. Intern. Conf. Genf (1955). 12. 177.
[32] *Moser—Neumaier:* Atomkernenergie *2*, 26 (1950).
[33] *Dempsey, J. C. et. al.:* Producers Monthly *22*, N° 12. 24 (1958).
[34] *Polkanov—Gerling:* A. N. Sz. Sz. Sz. R. (Leningrád) [Trans. Am. Geophys. Union *39*, 713 (1958)].
[35] *Wetherill, G. W.:* Science *126*, 545 (1957).

Lapunk 9. száma október közepén jelenik meg

^{99m}Tc előállítása és felhasználása

LENGYEL TAMÁS* és SOMOGYI GYÖRGY**

Bevezetés

A radioaktív izotópok orvosi diagnosztikában való felhasználásának egyik alapvető problémája a beteget érő sugárdózis csökkentése, amelyre két lehetőség kínálkozik :

a) Rövid felezési idejű izotópok alkalmazása. A rövid felezési idejű izotópok közül elsősorban a ^{24}Na és a ^{42}K kerül felhasználásra ; ezeknek közös hátránya, hogy viszonylag nagy energiájú γ-fotonokat emittálnak, és ezért a mérésekhez jelentős vastagságú ólomkollimálás szükséges

b) Kis energiájú γ-sugárzó izotópok alkalmazása. Ebből a csoportból az utóbbi időben a ^{125}I alkalmazása lépett előtérbe, azonban költséges volta és viszonylag hosszú felezési ideje hátrányául róható fel.

Diagnosztikai célokra a magukban mindkét csoport előnyeit egyesítő izotópok ígérkeznek a legalkalmasabbaknak. E feltételeknek felel meg a 6,04 órás felezési idejű, 141 keV energiájú γ-fotonokat emittáló ^{99m}Tc, amely anyaelemétől, a ^{99}Mo-tól a felhasználás helyén hordozómentesen választható el.

Minthogy a ^{99m}Tc felezési ideje rövidebb, mint az anyaelemé, a készítmény aktivitása a radioaktív egyensúly elérése után lényegében a anyaelem 67 órás felezési idejével csökken, és így kb. 24 óránként friss ^{99m}Tc csapolható.

A ^{99m}Tc előállításának elvi alapjai

A két izotóp fontosabb adatait az 1. táblázat tünteti fel [1] :

1. táblázat

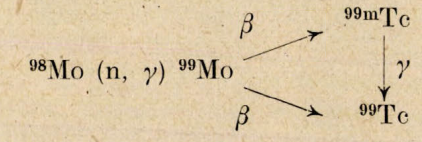
^{99}Mo és ^{99m}Tc izotóp jellemző adatai

Izotóp	Felezési idő	Sugárzás neme	β-részecskék energiája, MeV	γ-fotonok energiája MeV
^{99}Mo	67,0 h	β, γ	0,41 (14%) 0,80 (3%) 1,18 (83%)	0,04 0,18 0,37 0,74 0,78
^{99m}Tc	6,04 h	γ	—	0,411

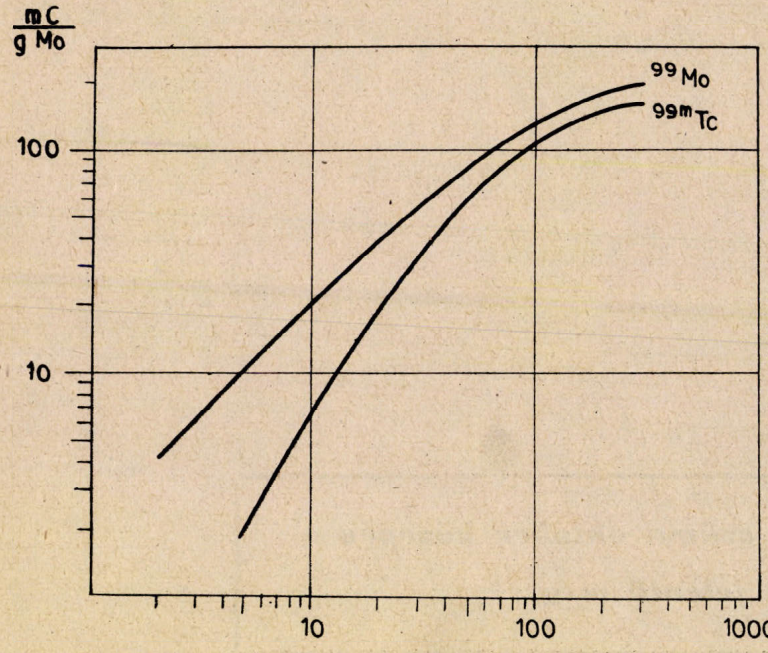
A ^{99m}Tc előállítására két lehetőség kínálkozik :

a) elkülönítés a hasadási terméktől,

b) előállítás Mo-ból az alábbi magreakciók értelmében :



A termék tisztasága szempontjából a *b)* pontnak megfelelő eljárás látszik megnyugatóbbnak [2]. A természetben előforduló molibdén a 92, 94, 95, 96, 97, 98 és 100 tömegszámú izotópok keveréke. Termikus neutronokkal való besugárzás esetén a ^{99}Mo mellett nyomnyi mennyiségben ^{93}Mo és ^{99m}Mo, valamint ^{101}Mo keletkezik, utóbbi azonban 14,6 perces felezési ideje folytán mintegy 2 óra alatt gyakorlatilag teljesen lebomlik. A fő reakció tehát a 23,78%-ban jelenlevő ^{90}Mo aktivá-



1. ábra. ^{99}Mo és ^{99m}Tc aktivitásának változása a besugárzási idő függvényében

* OAB Izotóp Intézete.
** BOTE II. Belgyógyászati Klinika.

lódása, amelyre nézve az aktiválási hatáskeresztmetszet 0,51 barn. Az 1. ábra a ^{99}Mo és a ^{99m}Tc leányelem keletkezésének menetét mutatja a besugárzási idő függvényében, 10^{13} neutronfluxus esetén.

Az ábrából kitűnik, hogy a Tc és Mo aktivitásának aránya mintegy 60 órás besugárzás után már lényegesen nem változik, ugyanakkor a telítési aktivitás megközelítése érdekében célszerű hosszabb aktiválási időt választani, hogy a besugárzást követő szétválasztási folyamatban minél kisebb anyagmennyiségekkel dolgozhassunk. A két szempont együttes mérlegelése alapján arra a megállapításra juthatunk, hogy gazdaságos termelés érdekében a besugárzási időt 150 óra körül kell megválasztanunk.

A Tc és Mo szétválasztási lehetőségei

A besugárzást az előzőekben említettek értelmében olyan feldolgozási folyamatnak kell követnie, amely a felhasználás helyén lehetőleg minél egyszerűbb módon teszi lehetővé a molibdén izotópoknak a technéciumtól — gyakorlatilag a ^{99m}Tc-tól — való elkülönítését.

A szétválasztásra az irodalom több módszert ismertet: koprecipitálás, oldószeres extrakció, ioncserés-, elektrolitikus- valamint adszorpciós-deszorpciós szétválasztás [3—9]. Ezek közül az elektrokémiai szétválasztás elve nem ítélhető alkalmasnak, mert az ionok elkülönítése után további műveletek mutatkoznak szükségesnek ; a molibdénnek ólom-nitráttal történő koprecipitálása nem ad megfelelően tiszta termékeket, a metil-etil-ketonos, vagy kloroformos extrakciós szétválasztás pedig a felhasználó szempontjából hosszadalmas és nehézkes, ugyanakkor nem jelent kvantitatív módszert.

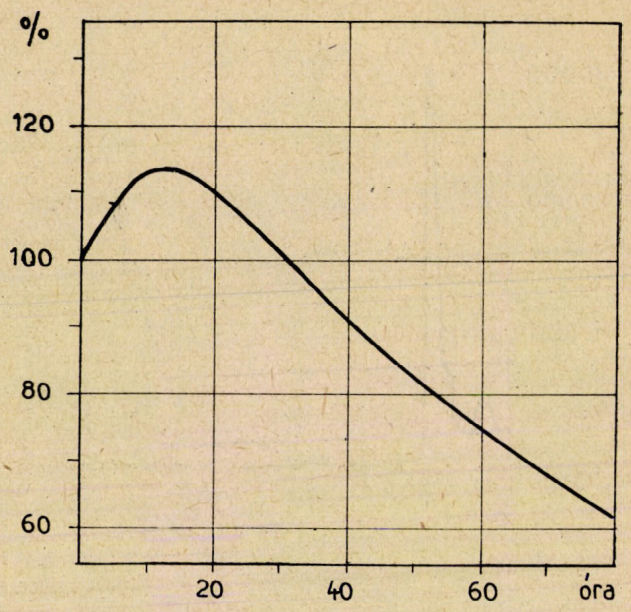
Az előbbiekben említett hátrányok folytán kivitelezhető lehetőségként az ioncserés és az adszorpciós szétválasztás mutatkozott.

Az ioncserés módszernél az (OH) formában levő anioncserélő gyantával töltött oszlopra öntik fel a besugárzott célanyag vizes oldatát, és a pertechnekát ionok szelektív elúcióját tömény ásványi savval valósítják meg [6].

Bár ez az eljárás viszonylag egyszerűen kivitelezhető, hátránya, hogy erősen savanyú oldatot szolgáltat, amelynek intravénás alkalmazása nem lehetséges, ezért előzetesen további kémai műveleteket igényel.

Hasonlóan erősen savanyú oldatot szolgáltat a kationcserélő gyantán történő szétválasztás is, így ennek kivitelezése is nehézségekbe ütközik [9].

Egyedül megfelelő megoldásnak a Brookhaven National Laboratory-ban kidolgozott adszorpciós-deszorpciós elválasztás mutatkozik [10, 11], amelynél az aktív ^{99}Mo-t és ^{99m}Tc-ot egy kromatográfiás célokra szolgáló Al_2O_3-dal töltött oszlopra visszük, és a megfelelően kialakított berendezést a szükséges sugárvédelemmel a felhasználás helyére szállítva, az elválasztást és az injektálható preparátum elkészítését maga a felhasználó végezheti el ; ez híg salétromsavas elucióból és az eluátumhoz KOH-, valamint KNO_3-oldatnak hozzáadásából áll. Az így kapott preparátum hordozómentes ^{99m}Tc kation, izotóniás KNO_3-oldatban.



2. ábra. Elúcióval kinyerhető ^{99m}Tc aktivitás az idő függvényében

A Tc-generátornak nevezhető berendezésben a Tc aktivitásának alakulását 100 óra besugárzást követően a 2. ábra, míg az eluáltatható ^{99m}Tc aktivitás-mennyiségének változását az idő függvényében a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat

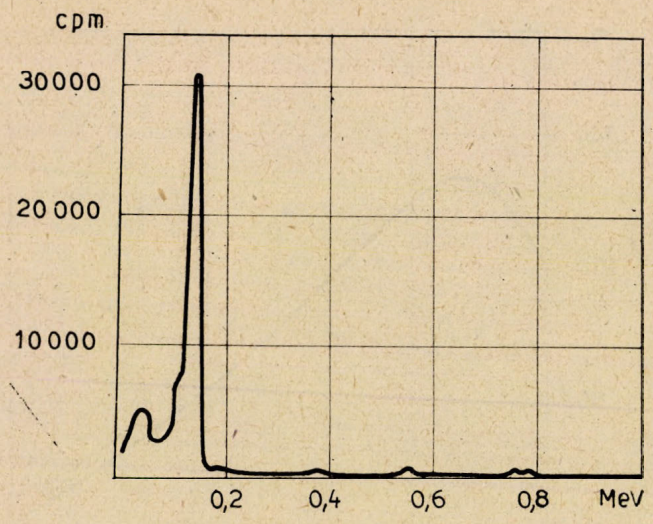
^{99m}Tc aktivitásának változása az idő függvényében

Idő, h	100 mg 100 óráig besugárzott Mo-ből eluáltatható ^{99m}Tc aktivitása, mC
0	10,45
24	10,48
48	8,82
72	6,93
96	5,41
120	4,22
144	3,29
168	2,57
192	2,01
216	1,57
240	1,22

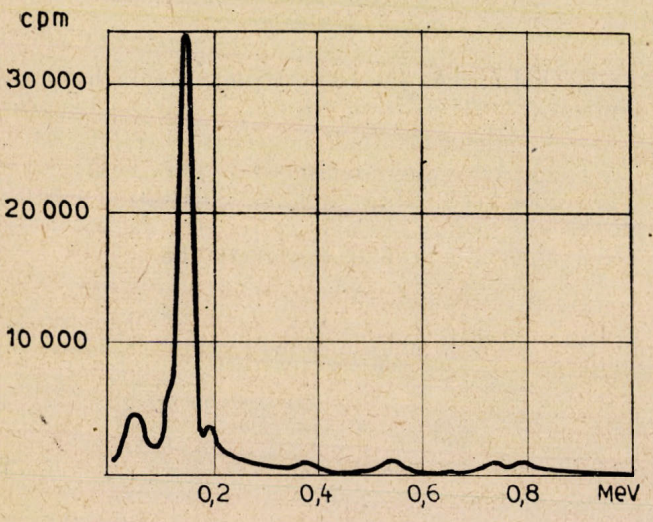
A 2. ábrából az tűnik ki, hogy a Tc leválasztását 24 óránként célszerű megismételni, mert megközelítően ennyi idő (pontosabban 23,1 óra) szükséges ahhoz, hogy az egyensúlyi helyzet beálljon.

Kísérleti rész

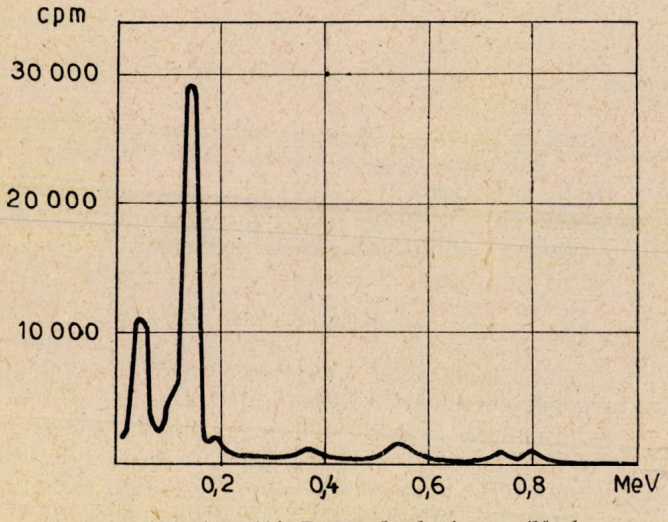
Az elválasztási kísérleteknél azokat a lehetőségeket vettük tekintetbe, amelyek a felhasználás szempontjából egyszerűen és gyorsan kivitelezhető eljárást jelentettek. Ezek közül az irodalomban ismertetett szempontok alapján az ioncserés és adszorpciós eljárásokat vizsgáltuk meg tüzetesebben.



3. ábra. Cl^- formájú Dowex-1 anioncserélővel elkülönített ^{99m}Tc γ-spektruma



4. ábra. $(OH)^-$ formájú Dowex-1 anioncserélővel elkülönített ^{99m}Tc γ-spektruma



5. ábra. H^+ formájú Dowex-50 kationcserélővel elkülönített ^{99m}Tc γ-spektruma

A kísérleteknél Merck p.a. minőségű NH_4MoO_4 ből indultunk ki, amelyet tömény salétromsavval lefüstölve és szárítószekrényben 24 óráig 160 °C-on szárítva MoO_3-dá alakítottuk. Az így előállított termék 150 milligrammját 24 óráig sugároztuk be a Központi Fizikai Kutató Intézet VVRSZ típusú reaktorában. A célanyag mellé helyezett aranymonitor segítségével meghatározott termikus neutronfluxus $1{,}11 \cdot 10^{13}$ n/cm²/sec-nak adódott, így a besugárzás végén a két főtermék aktivitásaként 5,11 mC ^{99}Mo, ill. 2,84 mC ^{99m}Tc volt számítható. A melléktermékek lebomlása után a két főtermék aktivitása 2,95 mC-re (^{99}Mo), ill. 3,24 mC-re (^{99m}Tc) csökkent, ill. növekedett, és az elválasztási kísérletekre ilyen aktivitás-értékek mellett került sor.

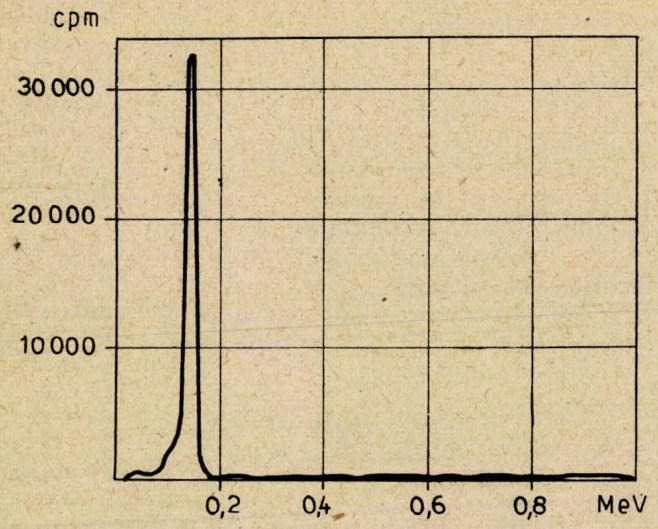
A besugárzott célanyagot 3 ml 1 mólos ammónium-hidroxidban oldottuk, és az így kapott törzsoldatból 0,5 ml-es mennyiségeket használtunk fel. Az I. kísérletnél 6 *n* sósavval Cl^- formában hozott Dowex-1-50 jelű anioncserélővel, a II. kísérletnél 6 *n* nátrium-hidroxidos kezeléssel előállított OH^- formájú Dowex-1-50-nel, a III. kísérletnél 6 n sósavval H^+ formára hozott Dowex-50-W×8 kationcserélővel, a IV. kísérletnél 0,01 *n* salétromsavval előkezelt, kromatográfiás alumínium-oxiddal töltött oszlopot alkalmaztunk. Az oszlopok mérete az ioncserélő gyanták esetében 10 mm×100 mm, az Al_2O_3 esetében 35×20 mm volt.

Az oszlopokra a törzsoldat 0,5 ml-ét felvive 0,5 ml/perc sebességgel végeztük az eluciót, az I. kísérletnél 20 ml 6 *n* sósavval, a II. kísérletnél 20 ml 6 *n* salétromsavval, a III. kísérletnél 20 ml 0,01 *n* sósavval, a IV. kísérletnél 20 ml 0,1 n salétromsavval. Az eluátumokból 1—1 ml-es mintákat vettünk, és ezeket a szokásos 20 mm átmérőjű alumíniumtálkákon infraégőkkel pároltuk be.

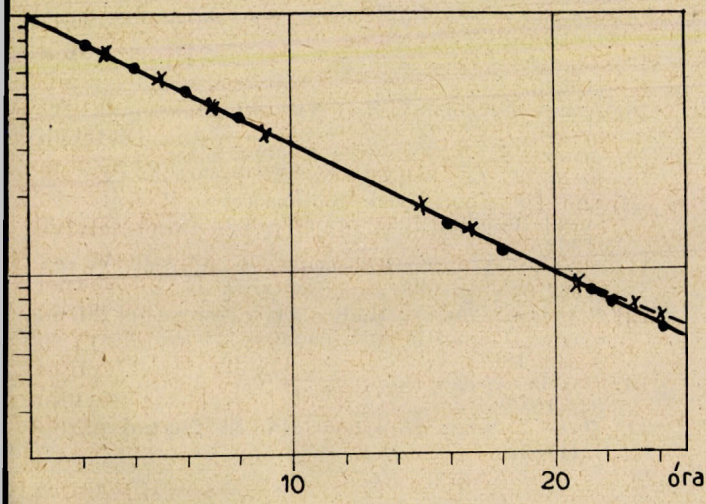
A minták aktivitását Gamma H5-1M szcintillációs mérőfejjel és EMG 1873 típusú scalerrel határoztuk meg, majd 128 csatornás KFKI Y-5-2-R típusú amplitudó-analizátorral felvettük a termék gamma-spektrumát. Az analizátor linearitását, ill. a gamma csúcsok identifikálását ^{51}Cr és ^{137}Cs etalonokkal végzett kalibrációval ellenőriztük, ill. biztosítottuk.

Az analizátorral felvett spektrumokat a 3—6. ábra mutatja be. Az ábrákból kitűnik, hogy a IV. kísérlet teljesen tiszta ^{99m}Tc-ot szolgáltat, de az I. kísérlet eluátuma is csak kis mértékben tartalmaz szennyezéseket. E két mintából ^{51}Cr standarddel történt összehasonlítás alapján fixtérszöges „abszolút"-aktivitást, valamint felezési idő meghatározást is végeztünk. Az eredményeket a 3. táblázat, valamint a 7. ábra tünteti fel. Ezekből az a következtetés vonható le, hogy bár az I. kísérlet termékének tisztasága felezési idő szempontjából is kielégítő lenne, az adott eluenstérfogat a ^{99m}Tc aktivitásnak csak kis részét szorítja le az oszlopról, nagyobb térfogat alkalmazása viszont a termék túlzott hígulásához vezetne.

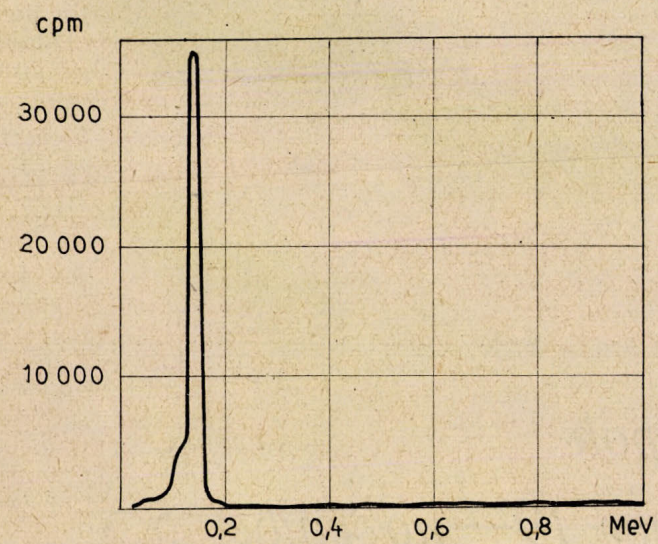
Fentiek alapján tehát az Al_2O_3-oszlop mutatkozott legmegfelelőbbnek. További kísérleteket



. ábra. Al_2O_3-oszlopon elkülönített ^{99m}Tc γ-spektruma



7. ábra. Al_2O_3-oszlopon elkülönített ^{99m}Tc felezési idő görbéje



8. ábra. Al_2O_3-oszlopról harmadik alkalommal eluált ^{89m}Tc γ-spektruma

3. táblázat

Számított és mért ^{99m}Tc aktivitások az eluátumban

Kísérlet száma	^{99m}Tc aktivitása, μC		Kihasználás, %
	számított	mért	
I.	540	62	11,5
IV.	540	516	95,5

folytattunk annak tisztázására, hogy a ^{99m}Tc többszöri „csapolása" során az elméletileg számítható aktivitások eluáltathatók-e. Háromszor 24 óránként végzett elució eredményét a 4. táblázat tünteti fel; az utolsó „csapolás" spektrumát a 8. ábra mutatja be.

4. táblázat

Ismételt elúció hatásfoka ^{99m}Tc-generátor esetében

Idő (h)	^{99m}Tc aktivitása az eluátumban, μC		Kihasználás, %
	számított	mért	
0	100,0	95,5	95,5
24	71,6	69,2	96,5
48	55,9	54,5	97,5
72	43,7	41,0	93,8

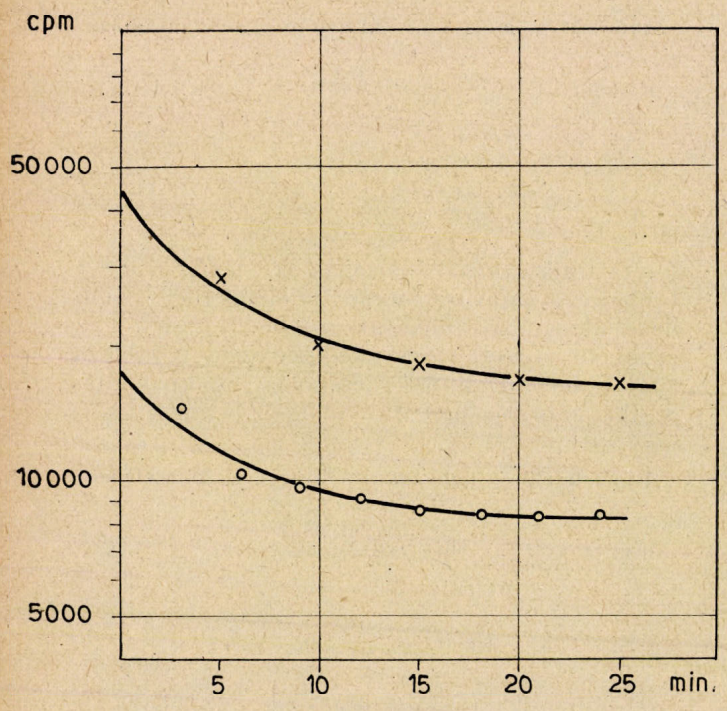
Azonos eredményeket kaptunk akkor, ha az elúciót 0,2 *n* kénsavval végeztük.

A ^{99m}Tc felhasználása

Minthogy a cirkulográfiás felhasználás során az izotóp intravénás injektálásra kerül, az eluátumot izotóniás, semleges kémhatású oldattá kell alakítani. Miután a kísérletek tanúsága szerint a 0,1 *n* salétromsav pH-változás nélkül folyik át az oszlopon, a semlegesítéshez 2 ml 1 *n* káliumhidroxid hozzáadása szükséges. Az így kapott 7-es pH-jú oldat kálium-nitrátra nézve 0,92%-os lenne az izotóniás 1,75%-os kálium-nitrát oldattal szemben, ezért a közömbösítésre felhasznált 2 ml 1 n KOH-oldattal még 0,183 g kálium-nitrátot is be kell vinnünk. Az így kapott készítmény radiokémiailag tiszta, hordozómentes ^{99m}Tc, izotóniás kálium-nitrát oldatban. A Tc-generátor viszonylag hosszabb időn át tárolható, ill. többszörösen csapolható, ugyanakkor azonban diagnosztikai felhasználását a ^{99m}Tc 6,04 órás felezési ideje és lágy, monoenergetikus γ-sugárzása — gyakorlatilag sugárártalom előidézése nélkül — nagyon indokolttá teszi.

A Tc biológiai hatásairól aránylag keveset tudunk. Érthető, hogy rövid felezési ideje és meglehetősen lágy γ-sugárzása következtében a Nemzetközi Sugárvédelmi Bizottság (ICRP) a legkevésbé veszélyes „D" kategóriába sorolta [12].

Patkányokkal lefolytatott kísérletek azt mutatják, hogy a Tc a vizelettel gyorsan kiürül a szervezetből [13]; a kritikus szerv a bélrendszer [14]. Diagnosztikai felhasználását indokolja az a tény, hogy mint a Mn-csoportba tartozó, a réniumhoz hasonló elem, vénába juttatva nem cserélődik ki gyorsan a test szöveteivel, ugyan-



9. ábra. Intravénásan beadott ^{99m}Tc aktivitás változása a vérben az idő függvényében (két kutyával lefolytatott állatkísérletek)

akkor monoenergetikus lágy γ-sugárzása szcintillációs mérőfejjel különösebb ólomárnyékolás nélkül szűk területre lokalizálva is jól mérhető.

Az előzőekben ismertettet módszerrel előállított ^{99m}Tc-mal két állatkísérletet végeztünk, 8—10 kg-os kutyákkal. A vérvétel az első kísérlet alkalmával 5 percenként, a második esetben 3 percenként történt. Eredményeinket a 9. ábra mutatja. Az ábrából kitűnik, hogy az intravénásan beadott ^{99m}Tc aktivitás a vérben rohamosan csökken. 10 perc után bizonyos egyensúlyi helyzet áll be a vér és a szövetek aktivitása között; 15—25 perc alatt a vizelettel a beadott összaktivitás 1—1,5%-a ürül ki. A szív felett elhelyezett Gamma F-35 detektor segítségével a ^{99m}Tc áthaladását megfelelően regisztrálni tudtuk és a radiocirkulográfiában szokásos két-maximumos görbét kaptuk.

Bár kisszámú vizsgálataink alapján nem látszik valószínűnek, hogy a ^{99m}Tc perctérfogat meghatározására alkalmas legyen, a klinikai felhasználásra vonatkozó további vizsgálataink folyamatban vannak.

IRODALOM

[1] *Strominger—Hollander—Seaborg:* Rev. Mod. Phys. *30*, 585 (1958).
[2] International Directory of Radioisotopes. Vienna, IAEA (1962).
[3] *Rudenko—Pasztukova:* Radiohimija *1*, 277 (1959)
[4] *Catalán—Rico:* An. real soc. espan. fis. y quim. *53 A*, 85 (1957).
[5] *Boyd—Larson—Motta:* J. Am. Chem. Soc. *82*, 809 (1960).
[6] *Ichikawa, F.:* Bull. Chem. Soc. Japan *32*, 1126 (1959).
[7] *Nyefedov—Toropova:* Zs. Nyeorg. Him. *3*, 231 (1958).
[8] *Kuzina—Szpicin:* Zs. Nyeorg. Him. *5*, 1006 (1960).
[9] *Münze, R.:* Kernenergie *4*, 808 (1961).
[10] *Stang, L. G.:* Seminar on the Practical Applications of Short-lived Radioisotopes Produced in Small Research Reactors. SM-32/1, Vienna, IAEA (1962).
[11] *Tucker—Greene—Murrenhoff:* Atompraxis *8*, 163 (1962).
[12] *Schwiegk—Turba:* Radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie. Berlin, Springer Verl. (1961).
[13] *Durbin—Scott—Hamilton:* Publs. Pharmacol. *3*, 34 (1957).
[14] *Durbin—Scott—Hamilton:* Publs. Pharmacol. *3*, 1 (1957).

Műszaki Könyvnapok

1964. október 19—november 5.

Reaktortisztaságú uránvegyületek előállítása

BAKOS LÁSZLÓ*, SZABÓ ELEK*

Technikai uránkoncentrátumból tributil-foszfátos extrakcióval reaktortisztaságú vegyületeket állítottunk elő laboratóriumi méretekben. Méréseket végeztünk a TBP/xilol rendszerben az urán megoszlási hányados változására a vizes fázis salétromsav koncentrációja és uránkoncentrációja függvényében. Tanulmányoztuk az urán visszaoldását karbamid oldatokkal; vizsgáltuk a szerves-vizes fázis szétválásához szükséges időket. Saját és irodalmi adatok alapján a technikai koncentrátum tisztítására eljárást javasolunk.

Ismertetjük a reaktortisztaságú uránvegyületek előállítására szolgáló kísérleti berendezést, és a termékek összetételét. Az extrakciót és reextrakciót keverő-ülepítő típusú készülékekben végeztük.

Ismeretes [1], hogy a reaktortechnikában megkívánt tisztaságú uránvegyületek előállítására több lehetőség kínálkozik: a frakcionált kristályosítás, szerves oldószeres extrakció, illékony gázvegyületek útján történő tisztítás. Ezek közül részünkre legkedvezőbbnek az extrakciós módszerek látszottak. Az uránvegyületek oldószeres extrakcióval történő tisztításánál éter (etiléter, butiléter), keton (metil-izobutil-keton), észter (etilacetát, tributil-foszfát) típusú vegyületeket szokás alkalmazni, melyek közül ma a tributil-foszfát a legelterjedtebb urán extrahálószer [2, 3]. Egyaránt használják az érc koncentrátumok tisztításánál és a kiégett fűtőelemek újra feldolgozásánál. A tributil-foszfát ilyen irányú alkalmazására 1949—1951. években indultak meg a kísérletek. A félüzemi jellegű kísérletek (1953—1954) sikere után a módszer gyorsan elterjedt. A telített jellegű szénhidrogénekben oldott TBP gyors elterjedését a kedvező urán extrakciós sajátságain kívül elősegítette az, hogy üzembiztonsági szempontból is kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik, mint az előzők (pl. etiléter, metil-izobutil-keton) [3, 4, 5].

A TBP extrakciós sajátságaira vonatkozó széleskörű irodalom és saját kísérleteink alapján választottuk meg az uránlisztítás körülményeit. Ipari méretekben használt eljárások legtöbbször petróleumot, vagy xilolt alkalmaznak hígítószerül, azonban a leírások alapján egyik rendszer sem részesíthető előnyben. Az uranil-nitrát — TBP/petróleum — salétromsav-rendszer uránmegoszlási hányadosait magas urán extrahálószer és savkoncentrációnál is megmérték, míg xilollal hígított TBP esetében ilyen adatok csak részben álltak rendelkezésünkre [4, 5, 7, 8]. Ezért mértük meg 0,09 és 0,63 mól uranil-nitrát — 38% TBP/xilol rendszerek megoszlási kányadosának változását a salétromsav koncentráció függvényében.

A kísérletekhez használt anyagok

A tributil-foszfátot *K. Alcock* módszere szerint tisztítottuk [8, 9]. Az extrakcióhoz felhasznált $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ és HNO_3 p. a. minőségű volt.

* Központi Fizikai Kutató Intézet.

Az uránmeghatározás dibenzoil-metánnal spektrofotometriás módszerrel történt mind a szerves, mind a vizes fázisban [10]. A megoszlási hányados meghatározása előtt a szerves oldószert 1,5 pH-jú salétromsavval hoztuk egyensúlyba.

A megoszlási hányados számításánál az esetleges térfogatváltozásokat nem vettük figyelembe. A kísérleteknél a fázisarány 1 : 1 volt.

Urán megoszlási hányadosának meghatározása TBP/xilol-rendszerben

A tributil-foszfát salétromsavas közegből az uranil-nitrátot mint szolvatált molekulát extrahálja:

$$UO_2(NO_3)_{2\,(vizes)} + 2TBP_{\,(szerves)} \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TPB_{\,(szerves)}$$

Mivel az egyes molekulafajták megoszlását külön-külön nem tudjuk megmérni, így mérjük a szerves és a vizes fázis fémtartalmát. E kettő viszonya adja a fém („látszólagos") megoszlását:

$$D = \frac{\text{urán koncentráció a szerves fázisban}}{\text{urán koncentráció a vizes fázisban}}$$

Az urántisztítás szempontjából a rendszerben uralkodó viszonyokról szemléletesebb képet kapunk, ha a salétromsav koncentráció függvényében nemcsak a megoszlási hányadost, hanem a szerves fázisba átextrahált uránmennyiség százalékát is

1. táblázat

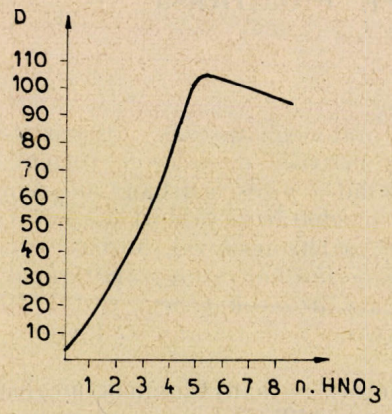
$UO_2(NO_3)_2$—HNO_3—38% TBP/xilol rendszerben mért urán megoszlási értékek

HNO_3	47,5 g	$UO_2(NO_3)_2$ g/l	319,0 g	$UO_2(NO_3)_2$ g/l
n	*D*	%	*D*	%
0,9	14	93,5	4,7	82,4
1,9	31	96,9	5,2	83,9
2,8	47	97,9	5,6	84,6
3,7	67	98,5	6,5	86,6
4,6	98	98,9	6,2	85,2
5,0	105	99,1	6,0	85,7
6,4	102	99,0	5,4	84,4
8,2	97,0	98,9	4,0	80,0

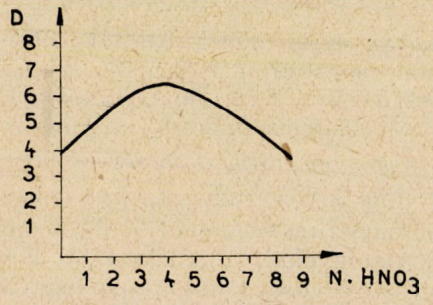
figyelembe vesszük. Az 1. táblázatban, 1. és 2. ábrákon 38% TBP/xilol-rendszerben mért urán megoszlási értékek vannak feltüntetve különböző (47,5 g $UO_2(NO_3)_2$/ liter, azaz — 0,094 mól — és 319 g/l azaz 0,63 mól) kiindulási koncentrációknál.

Az irodalomban az uranil-nitrát — 40 % TBP/petróleum-rendszerre közölt adatok [4] és a saját mérési eredményeink között jelenleg csak hozzávetőleges összehasonlítás tehető. Ennek alapján látható, hogy a xilollal hígított tributil-foszfát extrahálószerrel lényegesen jobb megoszlás érhető el, mint amilyen értéket a 40% TBP/petróleum-rendszerre az irodalomban közölnek (3. ábra).

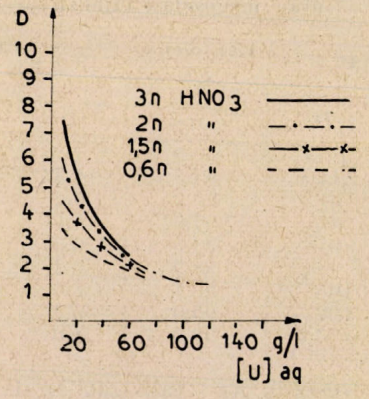
Ugyancsak összehasonlításul közöljük a 38% TBP/xilol és 19% TBP/petróleum [5] extraháló-

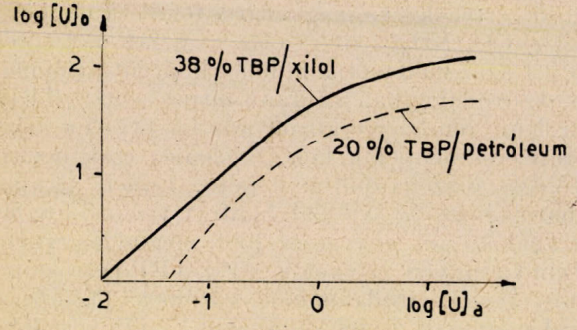


1. ábra. A megoszlási hányados függése a kiindulási savkoncentrációtól 47,5 g/l kiindulási uranil-nitrát-koncentrációnál

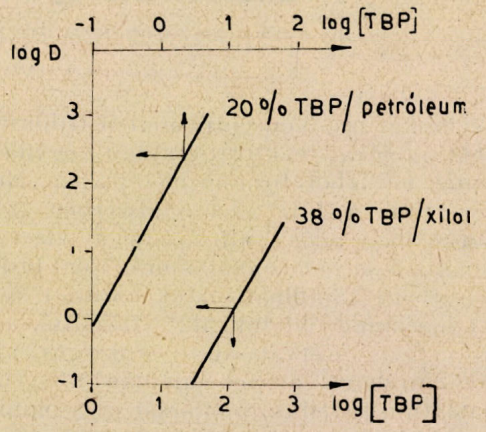


2. ábra. A megoszlási hányados függése a kiindulási savkoncentrációtól 319 g/l kiindulási uranil-nitrát-koncentrációnál





3. ábra. Urán megoszlási hányadosok az egyensúlyi oldatok urán- és savkoncentrációjának függvényében



4. ábra. A megoszlási hányados függése az egyensúlyi szabad extrahálószer koncentrációjától

szerekkel mért urán megoszlási adatokat. Itt a szerves fázis egyensúlyi uránkoncentrációját a vizes fázis egyensúlyi uránkoncentrációjának függvényében ábrázoljuk.

Ismeretes, hogyha a megoszlási hányados logaritmusát az egyensúlyi szabad extrahálószer koncentráció logaritmusának a függvényében feltüntetjük, az egyenes iránytangense megadja a szolvát-számot. A 4. ábrából látható, hogy mérési eredményeket ábrázolva, $n = 1{,}8$ értéket kapjuk. Ez jól egyezik az irodalomban megadott értékekkel

Megállapítható tehát, hogy a salétromsav-koncentráció növelése az urán extrahálhatósága szempontjából nem játszik döntő szerepet, illetve az urán alacsony salétromsav koncentráció (1 m) mellett is jól extrahálható, továbbá, hogy a feldolgozásra kerülő uránoldatok töménysége növelhető, az extrakció a 150 g urán/liter oldatoknál még 85—86%.

Visszaoldási vizsgálatok

Az első — főleg az urán visszaoldásával, sztrippelésével kapcsolatos tájékozódó jellegű — kísérleteinket 100 g/l urántartalmú salétromsavas oldatokkal kezdtük. A koncentrátum oldásához 6 *n* salétromsavat használtunk. Az első kirázásokat 1 : 10—1 : 1 fázisarány mellett, választótölcsérekben végeztük. A visszarázást Na_2CO_3 20%-os oldatával kíséreltük meg. Az uránnal telített tributilfoszfát és a nátrium-karbonát oldat a visszarázásnál a szerves oldat uránkoncentrációjától és a fázisaránytól függően emulziót, csapadékot vagy oldatot képez.

A visszarázást úgy vezettük, hogy emulzió ne keletkezzék. A nátrium-karbonát oldatban levő komplexet savval megbontottuk, majd 40%-os nátronlúggal leválasztottuk az uránt. Akár közvetlenül a szerves oldatból akár a vizes oldatból választottuk le a csapadékot, szűrése és mosása nehéz. A különböző pH-nál leválasztott anyagok színe, fajsúlya egymástól eltérő, urántartalmuk 56—68% között változik.

A nátrium-karbonát oldatokkal végzett előkísérletek eredményeit felhasználva, további sztrippelési módokat kerestünk .Lengyel irodalmi ada-

2. táblázat

4 lépcsős extrakció és reextrakció különböző fázisainak urántartalma mg U/ml-ben kifejezve

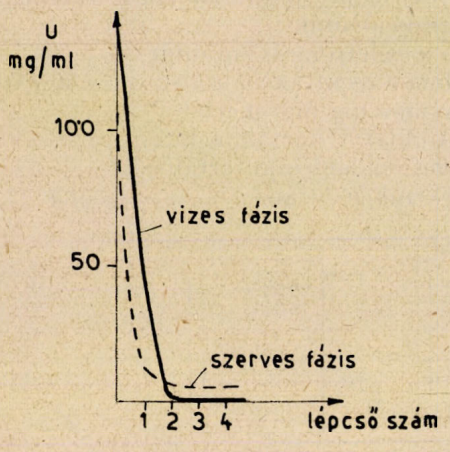
Oldószer		1	2	3	4	Kiindulás
		lépcsők száma				
Extrakció	38% TBP/xilol	102	13	6	6	6
	6 *m* HNO_3 koncentrátum	41,0	0,157	0,071	0,071	153
Re-extrakció	38% TBP/xilol	3,4	3,7	4,2	5,9	102
	8 *m* karbamidoldat	0,29	0,39	2,5	81	0
	38% TBP/xilol	5,8	5,8	6,6	21,7	102
	4 *m* karbamid	0,06	0,09	16,1	89,8	0

tok [11] alapján kíséreltük meg az uránt — 10 : 1 szerves-vizes fázisaránynál történő vizes mosás után — a szerves oldatból közvetlenül ammóniagázzal leválasztani. Az így nyert csapadék szintén nehezen szűrhető, és extrahálószert is visz magával, amitől nehéz megszabadítani.

Az előzőeknél jobb visszaoldószernek bizonyult a desztillált víz. Ezt 1 : 2—1 : 4 fázisarány mellett használtuk. Hátránya az aránylag hosszú elválási idő, valamint az a tulajdonsága, hogy a vizes fázisban az extrahálószer cseppjei, a szerves fázisban pedig a vízcseppek tapadnak fel az edény falára. Ezek a saját fázisukkal nehezen egyesíthetők. A fáziselválás valamelyest javul, ha desztillált víz helyett híg salétromsavas oldatot használunk.

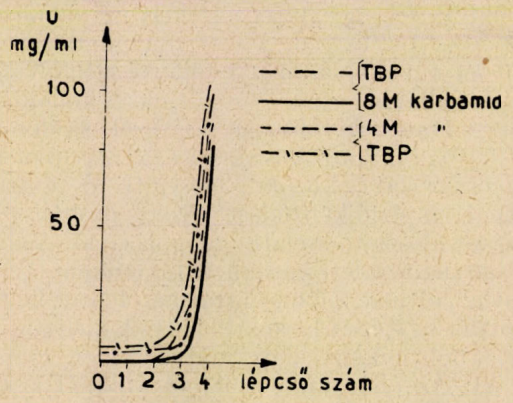
A vízzel történő reextrakció elválási idejének csökkentése, valamint az urándioxid előállításához szükséges kiindulási anyagok választékának növelése miatt további visszarázási módokat kerestünk. A karbamid oldatban oldott uranil-nitrátból kapott termék az urándioxid kerámiák előállításával kapcsolatban kedvező sajátságokat mutatott. Megpróbáltuk az uranil-nitrátot a 38% TBP/xilol-oldatból karbamid oldattal visszanyerni.

A vizsgálatokhoz a 38% TBP/xilol extrahálószert urántartalmú oldatokkal telítettük, 1,6 : 1 fázisaránynál. A kapott 102 g/l uránt tartalmazó TBP/xilol oldat visszarázását 8 *m* illetve 4 *m* karbamid oldattal végeztük 1 : 1 fázisaránynál. A kirázásokat a *Watanabe—Morikawa* módszer [12] szerint hajtottuk végre, az egyensúly elérése után az egyes fázisokban meghatároztuk az urántartalmakat, amelyeket az 5., 6. ábrákon és a 2. táblázatban tüntettünk fel (5. ábrán a telítés, 6. ábrán a visszarázás értékei). A szerves fázis áramlási iránya 4 → 1, a vizes fázisé 1 → 4.



5. ábra. 38% TBP/xilol urántartalma különböző lépcsőkben

A fázisok szétválásához szükséges idő a vízzel végzett visszarázásnál tapasztalt elválási időnek kb. 1/10—1/20 részére csökken. A jelentős időcsökkenés mellett további előnyt jelent az, hogy az egyik fázisban sem találjuk meg a másik fázis



6. ábra. 38% TBP/xilol sztrippelése karbamid oldatokkal

cseppjeit, hanem tisztán elvált fázisokat nyerünk. Mint az előbbi táblázatból kitűnik, 8 *m* karbamid oldattal a 38% TBP/xilolban található urán 97,2%, a 4 *m* karbamid oldattal 95,1% vihető át a vizes fázisba.

3. táblázat

Különböző lépcsőkben a fázisok szétválásához szükséges idők (sec-ban)

Visszarázó oldat	1	2	3	4
	lépcsők száma			
8 *m* karbamid	42	42	52	37
4 *m* karbamid	60	58	67	26

A vizes fázisból az urán kinyerését hidrolízis útján is és lecsapással is megpróbáltuk. Forralással történő bontást visszafolyós hűtővel és hőmérővel ellátott lombikban végeztünk. 96 C° belső hőmérsékletnél kezdett az oldatból csapadék kiválni. A forralás időtartama, a hőmérsékletemelés sebessége szerint más és más urántartalmú termékhez jutottunk. A kapott termékek urántartalma 37—63% között változott. Az urántartalom alapján számított molekulasúly magas kiindulási uránkoncentráció (310 g/l) és kétórás forralási idő

mellett nyert minta esetén 1% eltéréssel eléri a karbamid-uranát molekulasúlyát. Egy másik mintánál, melyet 50 g/l kiindulási uránkoncentrációjú oldat 4 órás forralásával állítottunk elő, olyan urántartalmat találtunk, mint az ammóniás leválasztásnál kapott terméknél. A 8 *m* karbamid oldatból karbamid-uranátot próbáltunk leválasztani [3]. Az oldat uránkoncentrációját 400 g/l urántartalomra emeltük fel, és ammónia-oldattal választottuk le a karbamid-uranátot. Az így nyert termék urántartalma 3%-kal alacsonyabb, mint a sztöchiometrikus karbamid-uranáté.

Tehát az urán visszarázásához karbamid-oldatokat használva, a mennyiségi viszonyok, az elválási idő kedvező irányba tolódik, azonban nehéz az azonos összetételű végtermék előállítása.

Technológiai törzsfa Kísérleti berendezések

Az irodalmi adatok és saját méréseink alapján a technikai koncentrátum tizstításánál a következő technológiai törzsfát követjük :

A technikai koncentrátumot 5,5—6 *n* HNO_3-ban oldjuk fel, úgy, hogy az oldat uránkoncentrációja 200 g/U/l legyen. A savban oldhatatlan részt szűréssel távolítjuk el. Az oldatot néhány napig (10—14) állni hagyjuk — öregítjük. A kolloidálisan oldott kovasav kiválik, és szűréssel elkülönítjük. Az oldatban maradt kovasav az extrakció menetében zavarokat okozhat, elősegíti az extrakció közbeni emulzió-képződést. Ezért próbálkoztunk a szűrést elősegítő zselatin adagolásával. Az oldáshoz használt salétromsavhoz literenként 120 mg zselatint adtunk, a koncentrátum oldatot 90 C°-on tartottuk egy órán keresztül [14]. A melegen szűrt oldatokból néhány nap múlva ismét csapadék vált ki. Az állás után szűrt oldatoknál a szűrés sebessége lényegesen meggyorsul.

Az uránszegény tributil-foszfát oldatot extrahálás előtt 6 *n* salétromsavval rázzuk össze, 1 : 1 fázisaránynál. A salétromsavat az eredeti tömény-ségére kiegészítve, a technikai uránkoncentrátum oldására használhatjuk.

Az uránkoncentrátum tisztításához *laboratóriumi kísérleti berendezést készítettünk*. 4 alfa fülkében (1 db egyszintes, a többi pedig kétszintes) helyeztük el az egyes kísérleti berendezéseket (7. ábra). A műveletek folyamatosan végezhetők, a folyadékok egyik fülkéből a másikba levegőnyomással továbbíthatók.

Az első fülkében a felső szinten levő táramérleg az oldásra kerülő koncentrátum mérésére, az alsó szinten levő golyósmalom pedig az időnkénti analízisre kerülő koncentrátum őrlésére szolgál. A második fülkében a koncentrátum feloldása történik. Az extrakcióra kerülő oldat urántartalma 200 g/l, nitráttartalma 372 g/l. Az extrakciót 40%-os TBP—petróleum, vagy 40% TBP—xilol oldattal végezzük. A hígítóul használt petróleumot kénsavas, majd nátrium-karbonát oldatos mosással tisztítjuk. A harmadik fülkében végezzük az extrakciót, és a reextrakciót.

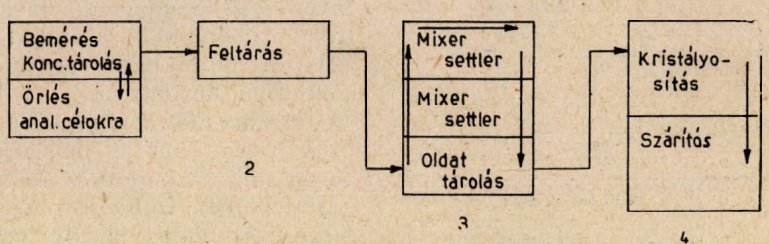
A 8. ábrán az extrakció és reextrakció különböző egységeinek csatlakozási vázlata látható. A felső *10* tárolóból *4* mágneses adagolóval az uránmentes TBP az extrahálóberendezésbe *1* kerül. Az urántartalmú salétromsavas oldat pedig a *11* tárolóból a *3* adagolószivattyúval továbbítható az extrakciós egységbe. Az uránmentes raffinátum az *5* lefolyón távolítható el a berendezésből. Az uránnal telített TBP-t *12* tárolóból, vagy közvetlenül a keverő-ülepítő készülékből — a reextraháló *2* berendezésbe juttatjuk. A reextraháló 0,01 *n* HNO_3 a *14* tárolóból a *4* mágneses adagolóval továbbítható a reextrakcióhoz. A tisztított uránoldat a *13*, az urántalanított TBP pedig a *10* tárolóedénybe jut.

Az adagolószivattyúink közül a mágneses rendszerűek jól beváltak [16], a kisteljesítményű dugattyús szivattyúink részben szerkezeti anyaguk, részben teljesítménycsökkenésük miatt nem voltak üzembiztosak.

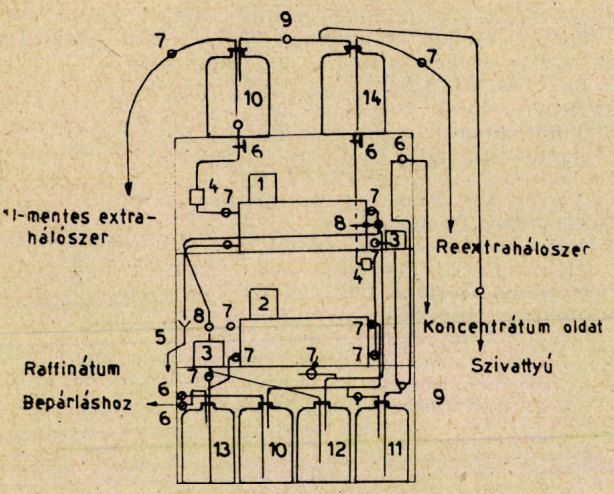
Az ellenáramba kapcsolt gravitációs típusú keverő-ülepítő berendezés [15] összes folyadékátbocsátása 13 l/óra. A desztillált vízzel végzett visszarázásnál megfelelő (kb. 99%) uránhozam elérésére 12 egységből álló keverő-ülepítőre lenne szükség. A jelenlegi 7 egységű keverő-ülepítőnkben a szerves oldatban jelentős mennyiségű urán marad vissza. Ennek visszanyerésére iktattuk be az — ammónium-uranil-trikarbonáttal telített — 1 *m* ammónium-hidrokrabonát oldattal történő kezelést (1 : 1 fázisaránynál).

Az oldatok átlagos urántartalma a következő :

A feltárási oldat urántartalma extrakció előtt	200 g U/l
A feltárási oldat urántartalma extrakció után	0,02 g U/l
A szerves oldat urántartalma extrakció előtt	0,1 g U/l
A szerves oldat urántartalma extrakció után	100 g U/l
A 0,01 *n* salétromsav urántartalma a reextrakció után ..	50—60 g U/l
1 *m* ammónium-hidrokarbonát-oldat U-tartalma	8—9 g U/l
A szerves oldat urántartalma reextrakció után	0,5—2 g U/l



7. ábra. Kísérleti berendezések elhelyezésének vázlata



8. ábra. Extrakciós és reextrakciós berendezés különböző egységeinek csatlakozási vázlata

1. Mixer-settler extrakcióhoz. 2. Mixer-settler reextrakcióhoz. 3. Adagolószivattyú. 4. Mágneses adagolószelepek. 5. Lefolyó a raffinátum részére. 6. A fülke áteresztő csapjai. 7. Egyenes áteresztő csap. 8. Háromágú csap, kétfuratú dugóval. 9. Farkas csap. 10. Uránmentes TBP tárolóedénye. 11. Koncentrátum oldat tárolóedénye. 12. Uránnal telített TBP tárolóedénye. 13. Tisztított urán tároló. 14. Reextraháló oldat

A reextrakciónál nyert uranil-nitrát oldat a további feldolgozáshoz nem elég tömény. Az oldatot villamos fűtésű üvegdesztilláló készülékben töményítjük a negyedik fülkében. Az uránoldat 60 g/l-ről 150 g/l-re töményíthető. A desztillálás során visszakapott vizet újra felhasználjuk, így a tisztított termékbe bekerülő szennyezések mennyiségét csökkenhetjük.

A tisztításnál adódó oldószerveszteség nagyságát két tényező befolyásolja. Az egyik az oldószer „elragadása", amelynek nagysága a készüléktől és üzemeltetésének körülményeitől függ. Az oldószerveszteségnek ez a része a raffinátum ülepítésével és hígítóval végzett extrakcióval csökkenthető. Az oldószerveszteség másik része az oldószer vízben való oldhatóságából adódik. Ennek nagyságát a tributil-foszfát vízoldhatósága és a feldolgozásra kerülő savas oldat mennyisége határozza meg. Az irodalomban közölt adatok szerint a tiszta TBP vízben való oldhatósága 0,380 g/l (22 C°), újabban 0,288 g/l ($1{,}08 \cdot 10^{-3}$ *m*). Saját mérések alapján [17] megállapítottuk, hogy a TBP oldhatósága csökken, ha hígító és a vizes fázisban salétromsav is jelen van. Az oldószerveszteség tovább csökkenthető a raffinátum ülepítésével és a raffinátumnak a hígítóval végzett extrakciójával.

Egyes előállított termékeink félkvantitatív spektroszkópiai analízisét a 4. táblázatban adjuk meg.

A táblázatban szereplő anyagok extrakciója 40% TBP—xilol oldattal történt. Az E-131 jelzésű uranil-nitrát visszarázását 0,01 *n* salétromsavval, az E-132 ammónium-uranil-trikarbonátot friss ammónium-hidrokarbonát oldattal, az E-142 jelzésű ammónium-uranil-trikarbonátot pedig uranil-nitráttal telített, reextrakcióra már felhasznált ammónium-hidrokarbonáttal végeztük.

4. táblázat

Tiszta uránvegyületek szennyezései

Vegyület	Ag	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn
1. E—131 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	—	(+)	—	—	+	—
2. E—132 $(NH_4)_4\ UO_2(CO_3)_3$	—	(ny)	—	—	+	—
3. E—142 $(NH_4)_4\ UO_2(CO_3)_3$	—	ny	—	—	+	—

Vegyület	Mo	Ni	Si	V	Dy	Gd
1. E—131 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	—	—	+	—	—	—
2. E—132 $(NH_4)_4\ UO_2(CO_3)_3$	—	—	+	—	—	—
3. E—142 $(NH_4)_4\ UO_2(CO_3)_3$	—	—	—	—	—	—

A táblázat adataiból látható, hogy a fontos kadmiumszennyezés mértéke ammónium-hidrokarbonát oldattal végzett visszamérésnél kedvezőbb, mint a híg salétromsavasnál. A reextraháló ammónium-hidrokarbonát oldat újbóli felhasználása a tisztítást kissé rontja.

A 0,01 *n* salétromsavval reextrahált uránoldatot 1,5 fajsúlyú oldattá pároltuk be, majd kristályosítottuk. A kristályos terméket denitrálva UO_3-má alakítottuk át, és szennyezéseire megvizsgáltuk. Az így nyert termékre és az UO_3 (ún. „narancs-oxid") termékre megengedhető egyes szennyezés értékeket [18] az 5. táblázatban hasonlítottuk össze.

5. táblázat

Reaktortisztaságú urán-trioxid szennyezései

Összetevők	Irodalmi adatok [18]	Hazai koncentrátumból nyert UO_3*
nitrát	0,85 % (max.)	0,07%
HCl oldhatatlan	1% (max.)	0,1%
víz	1% (max.)	0,05%
szén	100 ppm (max.)	
fluor	250 ppm	
ezüst	1 ppm	
bór	0,2 ppm	0,1 ppm
kadmium	0,2 ppm	1 ppm
króm	10 ppm	0,3 ppm
réz	50 ppm	10,0 ppm
vas	30 ppm	10,0 ppm
mangán	5 ppm	
molibdén	1 ppm	5,0 ppm
nikkel	15 ppm	
foszfor	50 ppm	
szilícium	20 ppm	10—20 ppm
kén	50 ppm	
vanádium	30 ppm	
gadolínium	0,05 ppm	
diszprózium	0,1 ppm	

*Az analíziseket klasszikus, spektroszkópiai és aktivációs elemzési módszerekkel végeztük [19]

IRODALOM

[1] *Galkin, N. P.:* Technologija pererabotka koncentratov urana. Atomizdat. (1960).
[2] *Kiss—Bakos—András:* Magyar Kémikusok Lapja. *8*, 341—350 (1961).
[3] *Burger—Mc Jardino:* II. UNIC. *4*, 3—9 (1958).

[4] *Goldschmidt—Requant—Prevot:* I. UNIC. *9*, 492—7 (1956).
[5] *Saito, T.:* J. Inorg. Nucl. Chem. *6*, 334—7 (1958).
[6] *Alcock—Best—Hosford—McKay:* J. Inorg. Nucl. Chem. *6*, 328—333 (1958).
[7] *Dizdar—Rajnvajn—Gal:* Bull. of the Inst. of Nuclear Sci. „Boris Kidrich". *8*, 59—66 (1958).
[8] *Alcock — Grimley — Healy — Kennedy — McKay:* Trans. of Faraday Soc. *52*, 39—47 (1956).
[9] *Irving—Edgington:* J. Inorg. Nucl. Chem., *10*, 306—318 (1958).
[10] *Bakos—András:* Kismennyiségű urán meghatározása dibenzoilmetánnal spektrofotometriás úton. KFKI Magkémia II. Labor. Beszámoló (1960).
[11] *Korpak—Deptula:* Report. No 33/IV. Polish Akademy of Science, Institute of Nuclear Research. Warsaw, August, 1958.
[12] *Hecker, E.:* Verteilungsverfahren im Laboratorium. Verlag Chemie. Weinheim (1955).
[13] *Gentile—Talley—Collopy:* J. Inorg. Nucl. Chem. *10*, 110—3 (1959).
[14] Reactor Fuel Processing. *3*, No. 2, 21. old. (1960).
[15] *Vályi-Nagy J.:* Keverő-ülepítő típusú extraháló berendezés. KFKI Műszaki Főosztály 1961. évi jelentése.
[16] *Vorsatz B.:* Mérés és Automatika. 2. évf. *11.* sz. 344—345 (1954).
[17] *Pokó—Szabó:* Tributil-foszfát oldhatóságának vizsgálata P—32 alkalmazásával. KFKI Magkémia II. Laboratórium 1961. évi beszámolója.
[18] Reactor Handbook. Vol. *I*, 97. Interscience Publishers. New York, London (1960).
[19] *Vorsatz—Csada—Ördögh:* Urántrioxid nyomszennyezéseinek vizsgálata. KFKI. Magkémia II. Laboratórium 1961—62. évi beszámolója.

Hírek

Vegyipari munkásvédelmi szaktanácskozás

Vegyipari munkásvédelmi szaktanácskozást rendezett július 27. és augusztus 1 között a Nehézipari Minisztérium, a Vegyipari Dolgozók Szakszervezete és a Magyar Kémikusok Egyesülete. Ez volt hazánkban az első ilyen tárgyú megbeszélés, amelyen külföldi szakemberek is részt vettek. Küldöttség képviselte az NDK, Csehszlovákia, és Jugoszlávia vegyiparát. Budapesten a Technika Házában *Gál László*, a SZOT titkára nyitotta meg a tanácskozást. A bevezető előadást *Hont Frigyes*, a NIM csoportvezetője tartotta az új munkásvédelmi törvény hatásáról a vegyipari balesetelhárítás megszervezésében. Összesen hét előadás hangzott el. A külföldi szakemberek közül *Harry Schuster*, *Gotthard Würker és Johannes Schindler* — mindhárman az NDK Műszaki Kamarájának elnökségi tagjai — tartottak előadást a Kamara munkásvédelmi tevékenységéről. A magyar előadók *Szepessy Sándor*, az Erősáramú Gyártmányfejlesztési Intézet főmérnöke, *Eff János*, a Vegyipari Biztonságtechnikai Szakértői Felügyelet szakértője és Bükkösy Isttván, a Vegyipari Szakszervezet osztályvezetője a vegyipari üzemekben a szindinamikával elért eredményekről, a vegyipari villamosberendezések biztonságtechnikájáról, illetve a szakszervezet munkásvédelmi nevelő és ellenőrző tevékenységéről, a baleseti sérültek kártalanításáról szólottak előadásukban.

Magyar gyógyszerspecialitások Indonéziában

A MEDIMPEX Gyógyszerkülkereskedelmi Vállalat a nyáron első ízben rendezett kiállítást Indonéziában, ahova addig csak alapanyagokat exportáltak a magyar gyógyszergyárak, kis mennyiségben. A kiállításon, amelyet dr. Satrir indonéz egészségügyi miniszter nyitott meg, a magyar gyógyszeripar 150-féle, népegészségügyi szempontból fontos cikkét mutatta be, köztük antibiotikumokat, vitaminokat, hormonokat, nyugtatókat, állatgyógyászati készítményeket, oltóanyagokat. Bemutatták az eredeti magyar gyógyszerspecialitásokat is. A kiállításon részt vett magyar külkereskedelmi és ipari küldöttség több mint száz láda mintát, valamint irodalmat vitt magával. A minták klinikai kipróbálása nyomban megkezdődött az indonéz egészségügyi intézményekben. Tárgyalások kezdődtek az eddiginél nagyobb indonéz gyógyszervásárlásokról. A magyar szakemberek előadásokat is tartottak a dzsakartai orvostudományi egyetemen a magyar gyógyszerekről.

*

Üvegszálas poliészter bevonatú PVC-cső

Az Országos Gumiipari Vállalat műszaki gumi gyáregységének PVC-üzemében két évvel ezelőtt kezdték meg a PVC-ből előállított vegyipari berendezések bevonását üvegszálas poliészterrel, hogy ezzel szilárdságukat ellenállóképességüket növeljék. Főleg tároló-edényeket, elszívó- és szállító berendezéseket vonnak be üvegszálas poliészterrel. A közeljövőben újítási eredményként újabb gyártmány sorozatgyártását kezdik el. PVC-csöveket burkolnak üvegszálas poliészterrel. Az eddigi próbák szerint 15—20 légköri nyomást és 100 C° meleget is kibírnak az ily módon előállított csövek.

*

Az ISO Műanyagbizottságának ülése Magyarországon

A Nemzetközi Szabványügyi Szervezet 61. „Műanyagok" Műszaki Bizottság (ISO/TC 61) ez évben okt. 5—10-ig Budapesten tartja 14. ülését. A bizottságban eddig harmincnégy ajánlást és huszonegy ajánlástervezetet dolgoztak ki műanyagok fizikai, mechanikai, fizikai-kémiai, kémiai, termikus és villamos tulajdonságainak vizsgálata, műanyag próbatestek készítése, vizsgálati atmoszféra és a különböző nyelveken egyenértékű műanyagipari szakkifejezései tárgyában.

Az ISO/TC 61-ben tíz munkacsoport működik. (Nomenklatúra, mechanikai tulajdonságok, laboratmoszféra, termikus tulajdonságok, fizikai-kémiai jellemzők, öregedés és klímaállóság, próbatestek, villamos tulajdonságok, specifikációk, habanyagok).

A budapesti ülés többek között a következő témákkal foglalkozik:

Műanyagok egységes rövid jelölése, klasszifikációs kérdések, különböző műanyagféleségek definiciója; torziós vizsgálat, húzóvizsgálat, nyomóvizsgálat, keménységmérés, rétegelt anyagok hasítószilárdsága, hajlítóvizsgálat, poliamidok kondicionálása, polietilén és polipropilén folyási száma, műanyagok gyúlékonysága, műanyag fóliák hőmérséklet-változás miatt bekövetkezett alakváltozásainak vizsgálata, hőre keményedő műanyagok folyóképességének vizsgálata, poliamidok lágyulláspontja, különféle vegyelemzési módszerek, viszkozitásmérési módszerek, műanyagok biológiai hatásokkal szembeni ellenállóképességének vizsgálata, fényállóság vizsgálati módszerei, fenoplasztok specifikációi, habanyagok vizsgálati módszerei.

Az ülésen tizenöt ország több mint száz kiküldöttje vesz részt, köztük számos neves kutató, tudós, műanyagipari szakértő.

A tisztafémek előállítása és felhasználása a korszerű technika nélkülözhetetlen területein

VÁRHEGYI GYŐZŐ* a műszaki tudományok kandidátusa

Az atomenergia felhasználásának, az elektronikus műszereknek, a híradástechnikának és rakétatechnikának fejlődése egyre tisztább fémek előállítását kívánta meg. A fontosabb tisztafém előállítási módszerek, a különleges tulajdonságok és felhasználási területek általános ismertetése előtt célszerű a tisztafém fogalmának tisztázása, valamint a tisztaság meghatározására szolgáló módszerek áttekintése. A szövegben előforduló irodalmi hivatkozások rendeltetése elsősorban az, hogy az érdeklődők számára további tanulmányozásra támpontul szolgáljanak.

A tisztafém fogalma

Tisztafémekkel kapcsolatban a legkülönbözőbb elnevezések használatosak (nagytisztaságú, szupertiszta, ultratiszta stb.), a magyar nyelv sajátosságát figyelembe véve azonban legkifejezőbb az egyszerű „tiszta" megjelölés [1].

A tisztafémek a ritkafémek egyik csoportjának tekinthetők. A ritkafém fogalom alá tartozás ugyanis, bár több tényező együttes hatásának következménye, annak a fém ára a legfőbb és egyértelmű jellemzője [2]. Tisztafém alatt elméletben érthetnénk azt a fémet, amely nem tartalmaz kimutatható szennyezőket [3]. A gyakorlatban azonban tisztafémen 99,99%-osnál tisztább fémet értünk. Ez nem önkényesen felvett határ, hanem az előállítási technológia, valamint a kémiai elemzés által nyújtott lehetőségekből adódik. A kémiai analitika általánosan használt módszereivel ugyanis az alapfémet 10^{-1}—10^{-2} % pontossággal tudjuk meghatározni. Ez azt jelenti, hogy egy fémről közvetlen analitikai meghatározással meg tudjuk állapítani, hogy az 99,9%-ban, vagy esetleg 99,99%-ban tartalmazza az alapfémet, tehát 99,9%, illetőleg 99,99%-os tisztaságú. Ennél nagyobb tisztaság közvetlen meghatározása a módszerek korlátozott pontossága miatt nem lehetséges.

A 99,99%-nál nagyobb tisztaság esetén tehát a minősítés csupán az összes szennyező elemek meghatározásával és 100%-ból való levonásával történhet. Ekkor azonban már figyelembe kell venni azt a körülményt, hogy a tisztaság fokát a vizsgálati eljárás érzékenysége és pontossága határozza meg. A közkedvelt „spektráltiszta" elnevezés tehát csak színképelemzéssel ki nem mutatható, elemenként különböző nagyságú szennyezőmennyiség értékét meg nem haladó tisztaságot jelzi. Színképelemzésnél érzékenyebb módszerek (pl. aktivációs elemzés) segítségével végezve a szennyezőmeghatározást, a spektráltiszta anyag esetleg csak 99,9—99,99%-os tisztaságúnak értékelhető [4, 5]. Helyesebb ezért, ha a tisztaságot nem az alapfémmel, hanem a meghatározási módszer feltüntetése mellett a kimutatott szennyezők mennyiségével jellemezzük. Pl. 99,99%-os tisztaság jelölése helyett célszerűbb azt megadni, hogy a szennyezők mennyisége nem több, mint 100 ppm (milliomod rész, vagyis 10^{-4}%). A „kilencesekkel" történő minősítés tehát ott egyértelmű, ahol az anyagban levő főalkotó közvetlen meghatározására mód nyílik, egyéb esetben csupán feltételes jellegű. A fémek tisztaságával kapcsolatos jelöléseket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Fémek tisztaságának jelölése

Alapkomponens, %	Szennyezők összmennyisége		Alapanyag szennyező, g/g
	%	ppm (10^{-4}%)	
99	10^{-0}	10 000	10^{-2}
99,9	10^{-1}	1 000	10^{-3}
99,99	10^{-2}	100	10^{-4}
99,999*	10^{-3}	10	10^{-5}
99,9999*	10^{-4}	1	10^{-6}
99,99999*	10^{-5}	0,1	10^{-7}

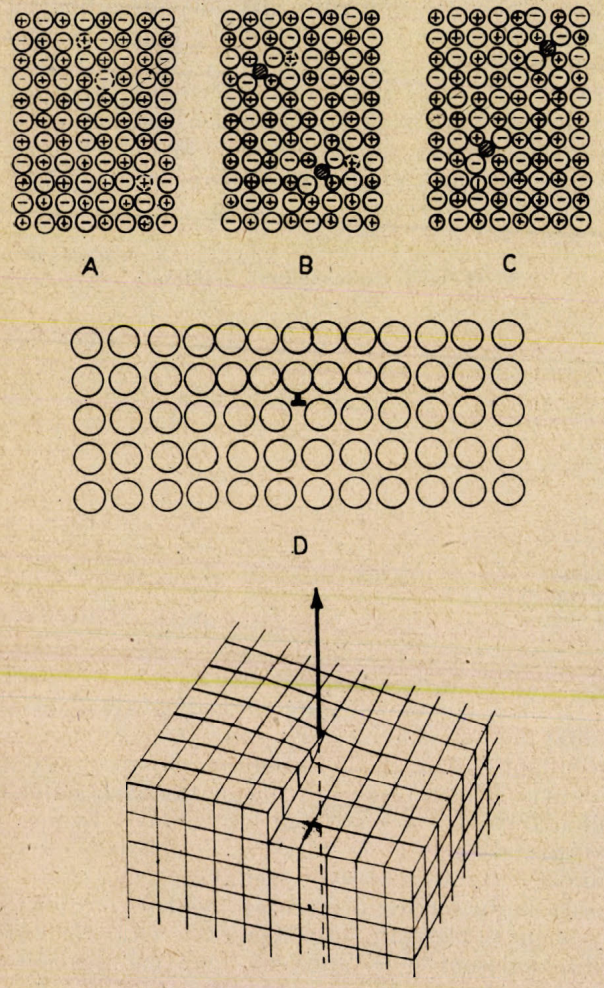
* Feltételes értelmű.

Annak ellenére, hogy a tiszta fémekben egyes fizikai módszerekkel az össz-szennyező mennyiség megállapítható, a gyakorlatban általában az egyes szennyezők mennyiségének meghatározása különkülön történik. A rendkívül kis szennyezők meghatározása nehéz és fáradságos feladat, ezért mindig csak a legfontosabb szennyezők meghatározására kerül sor. Ez a módszer azonban megfelelő eredményt biztosít, mivel adott célra történő felhasználásnál nem minden szennyező jelenléte káros. Atomtechnikai célra pl. a fémekkel szemben az a legfontosabb követelmény, hogy ne tartalmazzanak nagy neutron befogási keresztmetszetű (neutronelnyelő) anyagokat. A „reaktor tisztaságú" cirkónium (hatáskeresztmetszete 0,18 barn) tehát a legminimálisabb mennyiségű hafniummal (115 barn) lehet csak szennyezve. Az alakíthatóság szempontjából viszont más elemek jelenléte káros. Az oxigén, nitrogén, szén és hidrogén kb. 0,02 súly%-nyi mennyisége pl. rideggé teszi a titánt, cirkóniumot, tantált, nióbiumot, vanádiumot. A „félvezető tisztaság" a félvezető sajátságokat károsan befolyásoló szennyezők távollétét kívánja meg. Elsősorban tehát ezeknek a szennyezőknek mennyiségét kell ilyenkor megállapítani. A tisztaság megadásánál pedig okvetlen fel kell tüntetni.

* Fémipari Kutató Intézet

hogy a vizsgálat mely szennyező elemek meghatározására terjedt ki [6].

Az eddigiekben kizárólag a fém kémiai tisztaságát vizsgáltuk. Nem volna teljes a kép, ha a „fizikai szennyezőket" figyelmen kívül hagynánk. A tisztafémek nagy része mint egykristály kerül felhasználásra és a kristályrácsban jelenlevő minden rendellenesség erősen kihat a félvezetős, mechanikai stb. tulajdonságokra. A rendellenességek okozói a beépült idegen atomokon kívül különböző rácshibák (pl. diszlokációk, üres helyek stb.) lehetnek [7]. A rácshibák figyelembe vétele szorosan hozzátartozik a tisztafém fogalmához. Néhány rácshiba típusát az 1. ábra mutatja be.



1. ábra. Néhány rácshiba vázlatos ábrázolása [7]
A. Schottky-hiba, B. Frenkel-hiba, C. Rácsközi beépülés, D. Taylor-diszlokáció, E. Burgers-diszlokáció

A tisztaság meghatározására szolgáló módszerek

A módszerek annak megfelelően csoportosíthatók, hogy kémiai szennyezők vagy fizikai rendellenességek meghatározására szolgálnak. A kémiai analitikai módszerek közül az emissziós spektrográfia (színképelemzés), fotometria és polarográfia közismertek [8—10]. A tömegspektrográfia [11] nagy vákuumban az anyagot ionizálja és a létrehozott különböző súlyú ionokat választja szét felgyorsítás után elektromos és mágneses mező segítségével, majd regisztrálja azokat. A radioaktivizációs analízis [12, 13] a minta többnyire atomreaktorban termikus neutronokkal történő besugárzásából, majd az aktivált minta által kibocsátott gamma-fotonok (esetleg protonok, alfarészek stb.) spektrumának meghatározásából áll. Tisztafémek elemzésénél fontos szerepet tölt be a fémek által elnyelt gázok minőségének és mennyiségének megállapítása. Elsősorban a fémekben oldott hidrogén, nitrogén, oxigén a leggyakoribb szennyező. Gyakran erre a vizsgálatra nem fordítanak kellő figyelmet, pedig kedvezőtlen esetben 100 g fém által elnyelt gáz több literre emelkedhet [14]. A meghatározásokra használatos vákuum-extrakciós módszer magas hőmérséklet és vákuum alkalmazásával szabadítja fel a gázt a fémből és állapítja meg az összetételét [15, 21]. Egyik legújabban kifejlesztett módszer az elektronikus szonda (electron probe, X-ray microanalyzer, vagy scanning microanalyzer) alkalmazása, mellyel 1 μ^3 térfogat kvantitatív elemzése végezhető el. Mérési elve az, hogy a fémmintát antikatódnak alkalmazva nagyenergiájú elektronokkal bombázzák, ekkor a keletkezett röntgensugarak a fémben jelenlevő összes szennyezőelemek jellegzetes sugárzását tartalmazzák. Az emittált sugárzást spektrométerrel analizálva, a hullámhosszból, illetve az intenzitásból a jelenlevő elemek (12-es atomszám felett) és azok mennyisége megállapítható [16—18].

A felsorolt elemzési módszerek érzékenységének határát a 2. táblázat tartalmazza. A módszerek közül a polarográfia és színképelemzés érzékenysége 1—2 nagyságrenddel megnövelhető előzetes dúsításos módszerek alkalmazásával. Előzetes dúsításként szóba jöhet zónaolvasztás, elektroforézis, magas hőmérsékletű szublimáció, halogénes extrakció stb. [24—26]. Az elektronikus szonda kis érzékenysége csak látszólagos. Figyelembe kell venni, hogy 1—3 μ^3 térfogatban történik az elemzés, tehát 10^{-14} és 15^{-15} g mennyiségben jelenlevő anyagok is kimutathatók segítségével. Ennek megfelelően elsősorban mikroszegregációs jelenségek, oxidációmechanizmusok, diffúzió stb. tanulmányozására, zárványok, mikroinhomogenitások meghatározására alkalmas.

2. táblázat

Analitikai módszerek érzékenységének összehasonlítása [19—23]

Módszer	Átlagos érzékenység max. határa
Nedves klasszikus	10^{-3}%
Emissziós színkép	10^{-3}—10^{-4}%
Röntgen-spektroszkópia	10^{-4}—10^{-5}%
Tömegspektrográfia	10^{-3}—10^{-5}%
Polarográfia	10^{-4}—$10^{-5.0}$%
Fotometria	10^{-4}—10^{-6}%
Kromatográfia	10^{-5}%
Aktivációs elemzés	10^{-5}—$10^{-8.0}$%
Vákuum extrakció	10^{-3}—10^{-4}%
Elektronikus mikroszonda (Maradékellenállás)	10^{-1}—10^{-2}% (10^{-8}% felett)

Az eddigiekből látható, hogy a módszerek többségének érzékenysége 10^{-5}% körül mozog. Annak ellenére, hogy 1 g anyag analízise esetén ez 0,1 γ nagyságú mennyiségek meghatározhatóságát

jelenti, ez ma már többnyire, pl. a félvezetőtechnika alapanyagai esetében nem elegendő. A jövőben az érzékenység nagymértékű fokozására van szükség. Ez elérhető speciális reagensek kialakításával, a készülékek érzékenységének fokozásával és újabb eljárások kifejlesztésével, mint pl. katalitikus reakciók alkalmazása, fluoreszcencia, coulometriai eljárás, amalgám polarográfia, ultramikroanalízis, protonrezonancia, elektronspinrezonancia stb. [27—29].

A fizikai módszerek közül az ellenállásmérés a legelterjedtebb. Segítségével nemcsak a kémiai szennyeződések, hanem a fizikai hibák is kimutathatók. A valódi fémek elektromos ellenállása ugyanis a hőmérséklet emelkedésével nő és három, egymástól első megközelítésben független tényezőből adódik össze.

$$\varrho = \varrho_{hőm} + \varrho_{kém} + \varrho_{fiz}$$

Ezek a rács hőmérséklet okozta rezgéséből, a kémiai szennyeződésekből és más fizikai rendellenességekből adódó ellenállások [30]. Az első tényező kiküszöbölése érdekében kis, célszerűen a folyékony hélium hőmérsékletén (4,2 K°) dolgoznak. Ezáltal az ún. maradékellenállás a fizikai és kémiai szennyezők koncentrációjának összegével arányos. Az alaktényező kiküszöbölése érdekében [31] két különböző hőmérsékleten mért érték arányát adják meg. A leggyakrabban használt $\frac{R_{298K^\circ}}{R_{4,2K^\circ}}$ azaz $\frac{R_T}{R_O}$ arány egy ipari minőségű rézhuzalra 100, míg az eddig előállított legtisztább rézkristály esetén közel 10 000 [32].

A kémiai szennyezők és rácshibák között bizonyos kölcsönös összefüggés fennáll, jelen összefoglalóban ennek részletezésétől azonban el lehet tekinteni. A rácshibák lényegében két nagyobb csoportra oszthatók: diszlokációk és pontszerű hibák. A diszlokációk kimutatása terén szép eredményeket értek el, annak ellenére, hogy felfedezésük alig két évtizeddel ezelőtt történt. Hamarosan felismerték, hogy a diszlokációk helyén az anyag nagyobb reaktivitású és ez módot nyújt kimutatásukra. A fémfelületek kémiai maratása, majd a diszlokációk és a felület metszéspontjában keletkező maratási gödrök mikroszkópos megszámlálása ma a félvezető anyagokban levő diszlokációsűrűség meghatározására általánosan használt módszer [33]. A legújabban kifejlesztett eljárások közül a röntgendiffrakciós módszer segítségével a diszlokáció árnyéka leképezhető; hasonlóképpen kimutathatók a rácshibák az elektronmikroszkópos vizsgálat és a moiré jelenség kombinációjával, valamint a diffrakciós kontraszt elektronmikroszkópia alkalmazásával [34]. Hasonlóképpen felhasználhatók a rugalmassági modulusz változások és belső súrlódás vizsgálatok a diszlokációsűrűségre vonatkozó számszerű következtetések levonására [35]. Érdemes megemlíteni, hogy egy szokásos fémkristály diszlokációsűrűsége általában $10^8/cm^2$ érték körül van.

A pontszerű rácshibák: üres helyek és rácspontok közötti térben elhelyezkedő atomok stb. kimutatása is lehetővé vált már a modern technika vívmányainak felhasználásával. Míg sókristályokban a szín, vagy F-centrumok képzésével csak a rácsponthibák jelenlétét lehetséges kimutatni [37], fémek esetén az ionmikroszkóp segítségével a rácsban helyetfoglaló egyedi atomok és hibák közvetlen megfigyelésére nyílik mód [36]. *E. W. Müller* adatai szerint egy 1800 K°-ról hirtelen lehűtött platinakristályban $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ üres hely/atom koncentráció volt kimutatható [37]. Ezen a területen biztosít lehetőséget az elektronspinrezonancia alkalmazása is [34, 38]. Végül megemlíthető, hogy félvezető anyagok szokásos vizsgálatánál az ún. élettartam és a pl. Hall-effektus méréssel meghatározott mozgékonysági adatok alapján is következtethetnek a geometriai kristályhibák sűrűségére, illetve az idegen szennyező anyag koncentrációjának nagyságára [39, 40].

Tisztafémek előállítására szolgáló módszerek

A szokásos módszerekkel előállított fémek minősége nem felel meg a tisztafém fogalmával jelölt követelményeknek. Így a szokásos kohászati, tűzi eljárások általában 99,9%-os minőségű, a hidrometallurgia, ill. kémiai technológia módszerei pedig 99,99%-os minőségű fém előállítását teszik lehetővé [41].

Tisztafémek előállítása érdekében különleges tisztító műveleteket kell alkalmazni. Sok esetben a tisztító műveletek egész sorozatának alkalmazására van szükség. Ezek közös jellemzője az, hogy egy-egy lépésben egy szennyezőt, vagy a szennye-

3. táblázat

Tisztafémek előállítására szolgáló műveletek csoportosítása

1. Eltérő gőznyomáson alapuló módszerek
   - 1.1 vegyületek
     - 1.1.1 (frakc.) desztillálás
   - 1.2 fémek
     - 1.2.1 (frakc.) desztillálás
     - 1.2.2 (frakc.) kondenzálás
     - 1.2.3 rektifikálás
     - 1.2.4 vákuumos olvasztás

2. Folyadék és szilárd fázisok közötti megoszlási hányados különbözőségét felhasználó módszerek
   - 2.1 vegyületek
     - 2.1.1 ioncsere
     - 2.1.2 extrakció
     - 2.1.3 frakc. kristályosítás
   - 2.2 fémek
     - 2.2.1 kristályosítás (egykristályhúzás)
     - 2.2.2 zónás olvasztás

3. Vegyületek képződési hajlama közötti eltérést hasznosító módszerek
   - 3.1 karbonil
   - 3.2 halogén
     - 3.2.1 jodid-eljárás
     - 3.2.2 szubhalogenides eljárás
   - 3.3 metalloorganikus
   - 3.4 elektrolitikus raffinálás
     - 3.4.1 oldatban
     - 3.4.2 olvadékban
     - 3.4.3 amalgám-technika

4. Tisztafém előállító módszerek
   - 4.1 fémtermiás
   - 4.2 pirolízis
   - 4.3 fotolízis
   - 4.4 hidrogenolízis
   - 4.5 elektrolízis

zők egy csoportját a tisztítandó fém főtömegét tartalmazó fázisból más fázisba viszik át, ugyanakkor lehetőséget biztosítanak a két fázis kielégítő szétválasztására is.

Tisztítás elvégezhető elvben a szokásos módszerekkel előállított fémen is, gyakran azonban előnyösnek mutatkozik az előállítási technológia által nyújtott lehetőségek kihasználása. A kémiai vegyületek nagy száma, néhány elem többféle vegyértéke szintén megnöveli a nemfémes alakban történő tisztítás esélyét, annyira, hogy több esetben a fémet újra vegyületekké alakítják a hatásos tisztítás érdekében. A fémes állapotban történő tisztítás pedig elsősorban mint egy műveletsorozat utolsó lépcsője kap jelentőséget.

A műveleteknek a fentiekben ismertetett elv alapján való csoportosítását a 3. táblázat tartalmazza. A csoportosítás negyedik tagja a megtisztított vegyületekből történő fémelőállító módszereket foglalja össze ; gondosan megválasztott feltételek mellett a szinitás során további szennyezések kiküszöbölése lehetséges. Ismételten ki kell hangsúlyozni, hogy egy adott ritkafém előállításához szükséges technológia a táblázatban adott műveletek célszerű kombinációjából adódik. A továbbiakban a felsorolt műveletek szemléltetésére néhány példát sorolok fel.

Az 1. csoportba sorolt műveletek az alapanyag és a szennyezők között levő gőznyomáskülönbséget használják fel tisztításra, vagyis gőz-folyadék, gőz-szilárd fáziseloszlás különbségen alapulnak. Előnyösen tisztíthatók desztillációval [42] az alacsony olvadáspontú és nagy gőznyomással rendelkező fémek (Na, Ca, Mg, Cd, Zn, Hg) kevésbé illékony szennyezőiktől [43]. — Ha az alapfém és szennyező gőznyomása egymáshoz közel áll, sikerrel alkalmazható a desztillálás és frakcionált kondenzálás ismételt összekapcsolásából álló rektifikálás [44, 45] ; esetleg vegyület alakban történő frakcionált desztillálás jöhet számításba. Utóbbira példa a bizmut és ólom, amelyeknek gőznyomása klorid-alakban már jelentős eltérést mutat a fémes állapothoz képest [41]. — A fémelőállítási technológiába jól illeszkedik bele a germánium klorid-alakban történő desztillációs tisztítása [46], valamint a vanádium-klorid frakcionált kondenzációja és desztillációs tisztítása [47]. — A vákuumolvasztás különböző fajtái : nagyfrekvenciás, ívolvasztás, elektronsugárolvasztás stb. szemben a felsorolt műveletekkel a könnyebben illó szennyezők eltávolítását teszi lehetővé [48, 49].

A 2. csoport műveletei között felsorolt frakcionált kristályosítás kémiailag egymáshoz hasonló vegyületek, pl. tórium—ritkaföldfémek, cirkónium—hafnium, nióbium—tantál szétválasztására alkalmas [50]. — A különböző ioncserélő műgyanták és szerves extrahálószerek kifejlesztésével párhuzamosan utóbbi műveletek egyre fontosabb szerepet kapnak ezen a területen és sok nagytisztaságban előállításra kerülő fém (U, Nb, Ta, Zr, Hf, Re ritkaföld- és platinafémek stb.) technológiájában nélkülözhetetlenek [51—53]. — A fémes állapotban történő tisztítás közül a *Czochralski*-féle egykristályhúzás [54] érdemel említést. — A zónás tisztítás legkülönbözőbb fajtái pedig a leggyakrabban használt utolsó lépcsők a tisztafémek előállításában [54, 55]. A legtöbb fém pl. Cu, Sb, Sn, Al, Gd, Ge, Si megfelelő tisztaságban való előállítása ezzel a módszerrel történik.

A 3. csoportba sorolt műveletek jellemzője, hogy a szokásos eljárásokkal előállított fémből kiindulva az alapanyag és a szennyezők különböző elemekkel, vagy vegyületekkel szemben tanúsított eltérő affinitását hasznosítják. — A karbonil eljárás szénmonoxiddal történő vegyületképződésen alapul [56]. A nikkel, vas, molibdén tisztításán kívül újabban sikerrel alkalmazták titán, cirkónium, hafnium, cérium, tórium stb. tiszta alakban történő előállítására. — A halogéneljárások közül, eltekintve ezúttal több ritkafém ily módszerrel történő előállítási technológiájától [46], a jodid-eljárást kell kiemelni. Legelőnyösebb tulajdonsága, hogy a leggyakoribb szennyező elemek : oxigén, nitrogén, hidrogén, szén stb. kiküszöbölését teszi lehetővé. Jodidos úton lehet előállítani tiszta formában a következő fémeket : Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Cu, Ag, Fe, B, Ge, Y, Ni, U, W, Pa, Si [57, 58]. Ebbe a csoportba tartozik a szubhalogenides eljárás, mely elsősorban alumínium tisztítására alkalmas. Szilícium, ólom, magnézium, mangán szintén tisztítható segítségével, utóbbiak tisztítására azonban olcsóbb és termelékenyebb módszerek is ismeretesek [44, 59]. — Az ionos, vagy kovalens jellegű fémorganikus vegyületeken keresztül történő tisztítás ma már szintén az elterjedt műveletek közé tartozik [60]. Előnyösen tisztíthatók ilyen módon többek között a következő fémek : Hg, Mg, Ga, Re, Al, Pb [61]. — Az elektrolízissel történő fémtisztítás területén három esetet különböztethetünk meg. Legismertebb az oldatban (Zn, Cd, Cu, Tl) és olvadékban (Al, Be, Ti, V, Cr, Mo, U) végrehajtott tisztítás [62], de egyre inkább szerepet kap az amalgám-technikán [63] alapuló elektrolízis (Ga, Zn, In).

A megtisztított vegyületeket ezután redukálják a 4. csoportba sorolt műveletek valamelyikével. Legelterjedtebb, de viszonylag mérsékelt tisztaságot biztosít a fémtermikus redukció. Kiterjedten használják V, Be, Nb, Ta, Zr, Ti, Re, U előállítására. Kiinduló anyag az illető fém klorid-, fluoridsója, esetleg oxidja ; redukáló fémként Na, Ca, Mg használható fel [46, 64]. — A pirolízis módszerei között elsősorban a diszproporcionálást és a termikus disszociációt kell megemlíteni. Előbbin egy vegyület hő hatására bekövetkező más vegyületté való elbontását értjük, míg a disszociáció a vegyület alkotó elemeire való bomlását jelenti [65]. Diszproporcionáláson alapulnak a szubhalogenides eljárások [44] a disszociáció tipikus képviselőjeként pedig a jodidos eljárás említhető meg [57]. — Fotolízisre, vagyis ultraibolya fény hatására bekövetkező szintézisre a fémorganikus vegyületeknél találunk példát [61]. — Fontos eljárás a hidrogenolízis, amely hidrogén redukáló hatását használja fel. Sok fémet redukálnak ezzel az eljárással gyakran nikkel katalizátor jelenlétében [46, 66]. Így állítanak elő pl. W, Mo, B, V, Re fémeket. — Az elektrolitikus fémelőállításra lényegében az elektrolitikus raffinálásnál elmondottak érvényesek.

Tisztításnál azonban nemcsak a szennyezők eltávolítását kell szem előtt tartanunk, hanem a különböző eljárások során a vegyszerek, védőgáz-atmoszféra, edényzet anyagával, ill. kísérőelemeivel való szennyeződést is. Egy adott szennyezőelemre nézve ezeknek a segédanyagoknak egy-két nagyságrenddel tisztábbnak kell lenniök, mint az előállítani kívánt fém. Különösen lényeges ez a félvezetők esetén, ahol a félvezető eszközök előállításánál az alapanyagot 100—200-szoros mennyiségű különféle vegyszerrel kell érintkezésbe hozni. Igen gyakran a szennyeződés kiküszöbölésére mesterségesen előállított kvarcból készült edényzetet használnak. Nagyon nehéz fémek olvadásakor a megfelelő ellenálló edényzet kiválasztása. A 4. táblázat a megfelelő tégelyanyagokról nyújt

4. táblázat

Tégelyanyagok fémek olvasztására [67]

Fém	Tégely	Fém	Tégely
Alkáli	MgO, BeO	Mg	Al_2O_3
Al	ZrO_2, BeO	Mn	Al_2O_3, ThO_2
Be	BeO	Ni	MgO, BeO
Bi	Al_2O_3	Pt	ThO_2, ZrO_2, MgO
Ca	CaO, BeO	Rh	ZrO_2
Ce	BeO	Si	SiO_2, BeO
Cr	Al_2O_3	Ag	MgO, Al_2O_3
Cu	Al_2O_3, MgO	Ti	ThO_2
Au	MgO, Al_2O_3	U	UO_2, BeO
Hf	ThO_2	V	BeO, Al_2O_3
Fe	MgO, BeO, Al_2O_3	Zr	ZrO_2, ThO_2
Pb	MgO, Al_2O_3		

tájékoztatást [67], gyakran azonban minden edényzettel való érintkezést célszerű kiküszöbölni. Ennek érdekében dolgozták ki a zónás eljárás különböző változatait [54] és az ún lebegő állapotban végzett olvasztást [54, 68].

Tisztafémek tulajdonságai és felhasználási területük

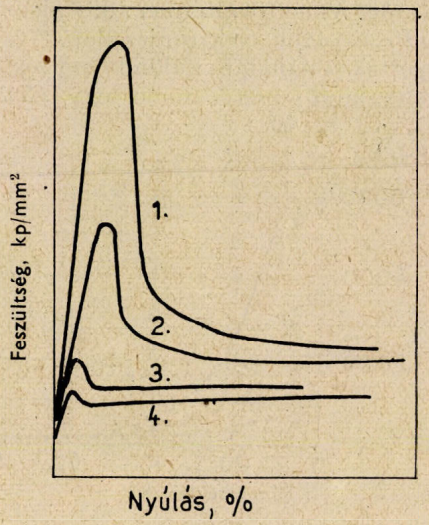
A fémek tulajdonságait általában szerkezetérzékeny és szerkezetérzéketlen sajátságokra osztják. Az 5. táblázat feltüntet néhány ilyen módon csoportosított sajátságot [69]. A két csoport elsősorban abban különbözik, hogy míg a szerkezetérzéketlen tulajdonságokat nem, vagy csak kevéssé befolyásolja a fém szerkezetének megváltozása, addig a második csoport tulajdonságai az ilyen változásokra érzékenyen reagálnak. A kísérleti úton mért értékek ebben az esetben több nagyságrenddel különböznek az elméletileg várható értékektől. Ezt az eltérést a rácshibák okozzák, melyek közé jelen esetben a fémet alkotó kristályok szemnagyságát is beleértjük. Ezeket a tulajdonságokat tehát a kémiai szennyezők, kristályhibák erősen befolyásolják. Eltérőek ezek a tulajdonságok a különböző kristálytani irányokban is. Mivel gyakorlatilag szennyező- és diszlokációmentes alakban ez ideig csak germániumkristályt és néhány kisméretű fémtüske-egykristályt sikerült előállítani, ezért legtöbb fémnek a második csoportba tartozó valódi tulajdonságait alig ismerjük.

5. táblázat

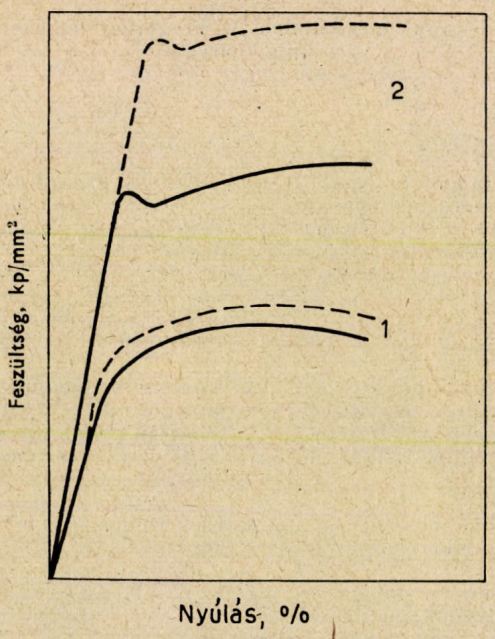
Fémek szerkezetérzéketlen [I] és szerkezetérzékeny [II] tulajdonságai

I.	II
1. Térfogat és ezzel összefüggő rácsparaméter és hőtágulási együttható	1. Minden szilárdsági és szívóssági sajátság, pl. alakíthatóság, keménység, folyási határ, szakítószilárdság, nyúlás, kontrakció, fajlagos ütőmunka, tartós szilárdság, lengő kifáradási szilárdság
2. Hőtartalom, entrópia és ezzel összefüggő termodinamikai sajátságok	2. Minden ferromágneses sajátság a telítés kivételével, tehát pl. remanencia, koercitív erő és permeabilitás
3. Rugalmassági modulus	3. Elektromos és hővezetőképesség
4. Nem ferromágneses anyagok mágneses szuszceptibilitása	4. Kopásállóság
5. Ferromágneses anyagok mágneses telítése	5. Korrózióállóság
	6. Kinetikai jelenségek, pl. diffúzióellenállás, átalakulási sebesség, elektronemisszió

Legutóbbi idők vizsgálatainak eredményeképpen megállapítható, hogy a nyomokban jelenlevő szennyezők is nagy hatást gyakorolnak a fémek gyakorlati felhasználás szempontjából olyan fontos tulajdonságaira, mint szilárdság, alakíthatóság. A szennyező-tartalom csökkenésével általában csökken a fémek szilárdsága és mindig nő az alakíthatósága [70]. Ezt az általános törvényszerűséget jól érzékelteti a 2. ábra. A szabályos rendszerű felületen középpontos kristályszerkezetű fémekhez képest (Cu, Al, Au, Ti, Be) — ez a hatás nagyság-



2. ábra. Fémegykristály feszültség—nyúlás görbéjének alakulása a diszlokáció sűrűség függvényében
1. diszlokációmentes, *2.* 10^{-3}/cm², *3.* 10^{-6}cm², *4.* 10^{-6}/cm² diszlokáció sűrűségű fémkristály

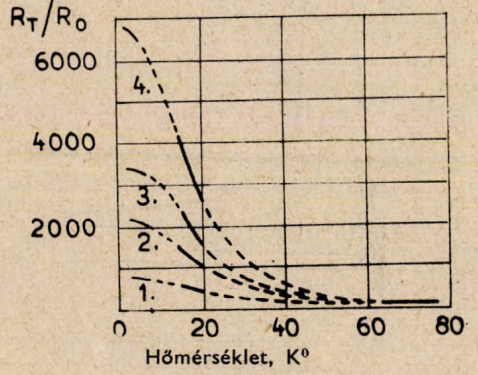


3. ábra. Szabályos rendszerű felületen középpontos (1) és térben középpontos (2) rácsszerkezetű fémek feszültség—nyúlás görbéje. A szaggatott vonal alacsony hőmérsékletre vonatkozik [72]

renddel nagyobb mértékű a szabályos rendszerű térben középpontos rácsszerkezetű fémeknél (Fe, Mo, W, Nb, Ta, V, Cr). Ugyanakkor a hőmérséklet csökkenésével bekövetkező szilárdságnövekedés is erőteljesebb az előbbiekben említett fémekhez képest (3. ábra). Ennek a körülménynek tudható be, hogy csak a legutóbbi időben sikerült néhány eleve ridegnek tekintett fémet jól megmunkálható alakban előállítani (W, Cr, V, Nb).

A fémek sokféle tulajdonsága közül még az elektromos tulajdonságokról célszerű néhány szót ejteni. A tisztaságtól függően változnak pl. a termoelektromos, a mágneses sajátságok, valamint a villamos vezetőképesség. Utóbbi szemléltetésére a 4. ábra az alumínium maradékellenállásának alakulását mutatja be a tisztaság függvényében.

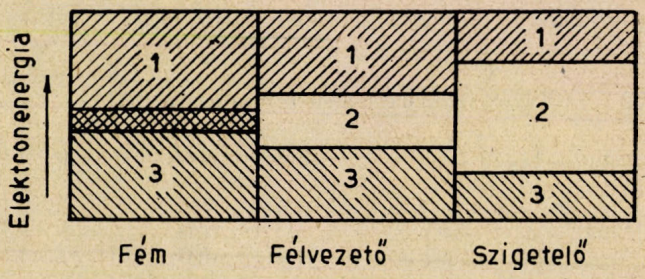
A valódi fémektől eltérően a kovalens kötéssel rendelkező anyagok elektronjai kötve vannak az ún. vegyérték zónában és külön hőmérsékletemelés szükséges ahhoz, hogy innen egy elektront a



4. ábra. Különböző tisztaságú alumínium-minták R_T/R_0 értéke [32]

1. 99,99%-os alumínium, *2.* 99,998%-os alumínium, *3.* 99,998% os alumínium három zónázás után, *4.* 99,998%-os alumínium kilenc zónázás után

nagyobb energiaszintű vezetési zónába emeljünk. Ha ez a szükséges hőmérsékletnövelés kicsi, akkor félvezetővel, ellenkező esetben szigetelővel van dolgunk (5. ábra). Félvezetőknél ez a sajátvezetés esete. A hőmérsékletnövelés helyett különböző szennyezők jelenléte is javítja a vezetőképességet azáltal, hogy az anyagtól eltérő vegyértékű szennyező elektronfelesleget (n-vezetés), vagy elektronhiányt (p- vagy ún. lyukvezetés) hoz létre [73]. Ennek a hatásnak megfelelően bizonyos szennyezők jelentéktelen mennyisége váratlanul nagy elektromos hatást okoz. Pl. egy rész nikkel 10^{10} rész germániumban könnyen kimutatható szennyezést jelent villamos tulajdonságok mérése útján.



5. ábra. Különböző anyagok energiasáv ábrázolása.
1. vezetési zóna, *2.* tiltott zóna, *3.* vegyértékzóna

A tisztafém előállítása, minősítése terén fennálló nehézségek természetesen az anyagok árában is híven tükröződik. A tisztaság növekedésével a fémek ára ugrásszerűen nő (6. táblázat).

6. táblázat

Különböző tisztaságú fémek ára [46, 74, 75]

Tisztaság, %	Fémek ára, dFt/kg					
	Al	As	Ga	Bi	Fe	Mn
99,9	7	16	—	58	146	164
99,99	—	—	13 100	130	—	490
99,999	390	3280	14 700	590	3280	—
99,9999	3600	9170	35 000	1130	—	—

Ennek megfelelően a tisztafémek felhasználása csak speciális területeken gazdaságos. A továbbiakban a jelenlegi felhasználási területekre, valamint a jövő lehetőségeire mutatok rá néhány példával.

A repülő- és rakétatechnika elsősorban az alacsony és magas hőmérsékleten is kellő szilárdságú fémek felé fordította a figyelmet (Nb, Mo, Ta, V, Zr, Ti). Ezen a területen felhasználásra kerülő fémek tisztasága, bár általában csak ritkán múlja felül a 99,9—99,99% tisztaságot, néhány szennyezőre, elsősorban a gázokra nézve 10^{-5} % a megkívánt határ [21]. A szükséglet nagy, egyes közlések szerint pl. a világ molibdéntermelésének felét erre a célra fordítják [76].

A felhasznált tisztafém mennyisége szempontjából az atomenergiaipar a következő fontos terület. Miként a fentiekben már említettem, a szennyezők itt elsősorban neutronfizikai tulajdonságaik alapján kerülnek megítélésre. Egyes, nagy neutronelnyelő tulajdonságú elemek (Li, Hf, B, Cd, ritkaföldfémek) koncentrációja 10^{-5} —10^{-6}% alatt,

mások (O, F stb.) 10^{-3}—10^{-4}% alatt engedhető meg a felhasznált anyagokban [77]. Az alapanyagok közül az urán és tórium, a szerkezeti anyagok közül a cirkónium, berillium, nátrium, vanádium, gallium említhető elsősorban [78, 79]. A kísérleti célokra szolgáló radioaktív izotóptermelés igénye sokrétű, mennyiségre nézve azonban jelentéktelen [80].

Jelentőségben talán a legfontosabb terület a híradástechnika, ill. a félvezetőipar. Az anyaggal szemben támasztott követelmények itt a legnagyobbak. Az összes szennyezőnek megengedett összege 10^{-5}—10^{-6}% alatti érték ; egyes szennyezőkre nézve pedig 10^{-6}—10^{-8}% koncentráció az előírás [21]. Egyes esetekben újabban 10^{-10}—10^{-11}% max. szennyező tartalmat kívánnak meg. A felhasznált anyagok közül a germánium és szilícium a legfontosabb, melyeket a megfelelő tulajdonságok biztosítása érdekében bizonyos fémekkel szennyeznek. Erre az ún. doppolásra felhasznált anyagok közül az alumínium, gallium, antimon, arzén, kalcium, cink érdemel említést [81]. Újabban kezdenek tért hódítani [82] a periódikus rendszer III., ill. V., ritkábban a II. és VI. oszlopának elemeiből készített intermetallikus vegyületek (InSb, GaAs, GaP, AlAs). A félvezető eszközök sokféle felhasználási területével (szabályozástechnika, híradástechnika, energiatermelés stb.) nagyszámú irodalom foglalkozik. A sok újabb felhasználási terület közül csak századunk egyik legnagyobb felfedezésével kapcsolatos felhasználási lehetőséget ismertetem : Ma már nyilvánvaló, hogy az ún. „lézer"-ek (Laser) a segítségükkel előállítható koherens fénynyaláb felhasználása révén [83] forradalmasítani fogják a híradástechnika, energiaközlés néhány területét. A széleskörű elterjedést akadályozó néhány műszaki probléma közül a koherens fénynyaláb egyszerű modulációja legújabban GaAs és GaP diódák alkalmazásával megoldódott [84].

Végül néhány kisebb felhasználási formát figyelmen kívül hagyva (redukcióra használt fémek, hőelemek stb.) a szilárd test kutatási területet kell megemlíteni. A fémek elektronszerkezetének tisztázásához, a valódi tulajdonságok feltárásához kiterjedt alapkutatásra van szükség. Minél tisztább a vizsgált fém, annál közelebb juthatunk ehhez a célkitűzéshez és annál inkább módunkban áll a tisztafémek széleskörű felhasználási lehetőségeiről képet alkotnunk.

Ma még nemcsak a kutatás, hanem a különböző felhasználási terület által igényelt tisztaság biztosítása is sok esetben nehézségbe ütközik. Új tisztafém előállítási módszerekre, a meglevő technológiák tökéletesítésére és nem utolsó sorban a vizsgálati eljárások nagymértékű fejlesztésére van szükség.

IRODALOM

[1] *Tompa J.:* A mai magyar nyelv rendszere. Leíró nyelvtan I., Budapest, (1961) 525.
[2] *Várhegyi Gy.:* Koh. Lapok. *96*, 193 (1963).
[3] *A. E. Van Arkel:* Reine Metalle. Berlin, Springer. (1939).
[4] *Albert—Gaillet:* Application des radioisotopes a l'analyse systematique des impuretes dans les metaux de tres haute purete. Conference sur l'emploi des radioisotopes dans les sciences physiques et dans l'industrie. Copenhague, (1960) RICC/82.
[5] *B. F. Ormont:* Kacsesztve materialov dlja poluprovodnikovoj techniki. Moszkva, Metallurgizdat. (1959).
[6] *Várhegyi Gy.:* Koh. Lapok. *96*, 265 (1963).
[7] *L. V. Azaroff:* Introduction to solids. McGraw-Hill Inc. (1960).
[8] *Mika—Török:* Kémiai emissziós színképelemzés műszaki és egyéb alkalmazása. Budapest, (1954).
[9] *J. A. F. Gidley:* J. Birmingham Metallurgical Soc. *43* (1963) Nr. 1.
[10] *M. Stackelberg:* Polarografische Arbeitsmethoden. Berlin, (1950).
[11] *R. M. Reese:* Anal. Chem. *34*, Nr. 5, 243, R (1962).
[12] *R. C. Koch:* Activation analysis Handbook, (1960).
[13] *Bujdosó—Tóth:* Aktiválásos analízis, Bibliográfia, Nukleáris dok. szolg. (1961) 3. sz.
[14] Primenenie Vakuuma v metallurgii. Izd. AN-SzSzR. (1958).
[15] *R. Lesser:* Transactions the VIII. Nat. Vacuum Symposium. (1961) V. 2. 782.
[16] *J. Philibert:* J. Inst. of Metals. *6*, 7, 241 (1962).
[17] *H. Holdhus:* Tidsskift for Kjemi. Bergvesen og Metallurgi, *22*, 149 (1962).
[18] *D. W. Levinson:* Metal Progress, *81*, Nr. 3, 92 (1962).
[19] *Major G.:* Vegyvizsgálati módszerek fejlődése az alumíniumiparban, Alumínium Konferencia. Budapest, (1963). I. 28.
[20] *W. M. Smit:* Z. Elektrochemie B. Bunsen Ges. Phys. Chem. *66*, 779 (1962).
[21] *V. A. Nazarenko:* Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin, (1963) 57.
[22] *Z. M. Turovceva:* Kacsesztvo materialov dlja poluprov. techn. Moszkva, Metallurgizdat, (1959) 23.
[23] *I. B. Borovszkij:* Kacsesztvo materialov djla poluprov. techn. Moszkva, Metallurgizdat (1959) 81.
[24] *L. V. Lipisz:* Zav. Lab. *24*, 736 (1958).
[25] *A. J. Moses:* Analytical Chemistry of the actinide elements. Perg. (1963).
[26] Analytical Reviews. Anal. Chem. *34*, Nr. 5, 1R—364R (1962).
[27] *L. Meites:* Analytica Chim. Acta. *20*, 456 (1959).
[28] *M. T. Kozlovszkij:* Rtuty i amal'gamü v elektrochimicseszkich metodach analiza. Alma Ata, (1956).
[29] *H. Foster:* Anal. Chem. *34*, Nr. 5, 255 R (1962).
[30] *W. Hume-Rothery:* Elektronok, atomok, fémek és ötvözetek. Budapest, (1955).
[31] *Kunzler—Wernick:* Trans. AIME. *212*, 856 (1958).
[32] *G. Chaudron:* Ultra-high purity metals. AMSM (1962).
[33] *H. G. Bueren:* Imperfections in crystals. Amsterdam, (1960).
[34] *F. S. Stone:* Reactivity of solids. Amsterdam, (1961) 10.
[35] *A. Zetzsche:* Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin, (1963) 267.
[36] *J. Thewlis:* Encyclopaedic Dictionary of Physics, (1961) V 3, 122.
[37] *J. H. De Boer:* Reactivity of solids. Amsterdam, (1961) 4, 685.
[38] *Alexandrov—Szkripov:* Uszpechi fiz. nauk. *75*, 4, 585.
[39] *K. Grauhering:* Halbleiter Bauelemente. Berlin, (1961).
[40] *A. F. Joffe:* Physik der Halbleiter. Berlin, (1958).
[41] *W. Lange:* Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin, (1963).
[42] *Coulson—Herington:* Laboratory distillation Practice. London, George Newness L.
[43] *Amonenko—Kruglüch—Papirov:* Fiz. Metallov i metallovedenie. *11*, 4. 633 (1961).
[44] *Beljajev—Firszanova:* Odnovalentnüj aljuminij v metallurgicseszkich processzach. Moszkva (1959).

[45] *Krapuchin—Povedszkaja—Ersova:* Cvet. Met. 23 (1961).
[46] *C. A. Hampel:* Rare Metals Handbook. Reinhold P. (1961).
[47] *Rostocker:* The Metallurgy of Vanadium. J. Wiley Inc. (1958).
[48] *P. C. Rossin:* Arc melting in high vacuum. Vacuum Metallurgy. (1955) 12.
[49] *H. R. Smith:* Electron bombardment melting technics. Vacuum Metallurgy, N. Y., (1957).
[50] *Várhegyi—Kiss:* Koh. Lapok. *93*, 366 (1960).
[51] *Nachod—Schubert:* Ionexchange technology. N. Y., (1956).
[52] *Gindin—Bobinov:* Razdelenije metallov metodom extrakcii. Osznovü metallurgii, Moszkva, (1961). I/2, 312.
[53] *L. Alders:* Zsidkosztnaja extrakcija. Moszkva, (1957).
[54] *N. L. Parr:* Zone refining and allied technics. London, (1960).
[55] *W. G. Pfann:* Zone melting. N. Y., J. Wiley I. (1958).
[56] *N. A. Belozerszkij:* Osznovü metallurgii. Moszkva, (1961). I/12, 208.
[57] *R. F. Rolsten:* Jodide metals and metal jodids. N. Y., J. Wiley (1961).
[58] *A. C. Loonam:* Probl. szovr. metallurgii, *52*, 4. 54 (1960).
[59] *N. P. Szazsin:* Osznovü metallurgii. Moszkva, 1961. I/2, 331.
[60] Colloque International sur les Organometalliques. Bull. Société Chim. de France. 7 (1963).
[61] *Graham—Gatti—Little:* Ultrapurification of semiconductor materials. N. Y., (1962). 106.
[62] *D. P. Zoszimovics:* Experimental'naja technika i metodü isszl. pri vüszokich temperaturach. Moszkva, (1959).
[63] *G. Jangg:* Metall *13*, 407 (1959).
[64] *Várhegyi Gy.:* Uránkohászat. Miskolc (1961).
[65] *A. E. Van Arkel:* Metallwirtschaft, *13*, 23, 405 (1934).
[66] *W. Schreiter:* Seltene Metalle. Leipzig, (1960—62) I—III.
[67] *Bockris—White:* Physico-Chem. Measurements at high temperatures. Butterworths. (1959) 95.
[68] *A. A. Fogel':* Experimental'naja technika i metodü isszl. pri vüsz. temp. Moszkva, (1959). 478.
[69] *E. Scheil:* Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle. Düsseldorf (1960).
[70] *Smith—Hendrichson:* Ultra-high purity metals. ASM (1962).
[71] *W. G. Pfann:* Ultra-high purity metals. ASM (1962) 7.
[72] *E. Rexer:* Reinstoffe in Wissenschaft und Technik. Berlin, (1963).
[73] *J. N. Shive:* A félvezetők fizikája. Budapest, (1963).
[74] Ultrapure elements single crystals and inorganic compounds. L. Light and Comp. Ltd. Colnbrook katalogus, (1961).
[75] Metall. *15*, 2 (1961).
[76] Mineral Yearbooks. N. Y., (1959).
[77] *Sevcsenko—Szudarikov:* Technologija urana. Moszkva, (1961).
[78] *Várhegyi Gy.:* Az atomenergia békés felhasználásának kohászati vonatkozásai. Miskolc, (1961).
[79] *Finniston—Howe:* Metallurgy and fuels. Perg., (1959).
[80] *Petrova—Shvebelblit:* Radioisotopes in scientific research. Perg. P., (1958) 71.
[81] *Szoboleva—Lichtman:* Cvet. Met. 70 (1962).
[82] *R. O. Grubel:* Metallurgy of elemental and compound semi-conductors. Interscience P., (1961).
[83] *A. L. Schawlow:* Fizikai szemle. *11*, 263 (1961).
[84] *J. E. Hickey:* Electronic Industries. Nr. 2, 47 (1963).

HUNGÁRIA
MŰANYAG- ÉS GUMIÁRUGYÁR
BUDAPEST, XXII., BAROSS GÁBOR TELEP
TELEFON: 469—910

FŐBB TERMÉKEK

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL
Vízvezetéki nyomó- és lefolyócsövek, szerelvények / Gyors kapcsolású mezőgazdasági öntözőcsövek / Elektromos védőcsövek, egészségügyi és műszaki lágycsövek / Granulátumok / Padlóburkoló lemezek / Fóliák / Keménylemezek mélyhúzásra, vákuumformázásra, bélelésre, dekorációs célokra / Fröccsöntött cikkek

POLIETILÉNBŐL
Fóliák / Fóliatömlők / Üreges testek / Fröccsöntött cikkek / Szerelvények

POLISZTIROLBÓL
Fröccsöntött cikkek / „Hungarocel" hő-, hang-, rezgésszigetelő habanyag

GUMIBÓL
Textilgumizás / Gumilábbeli / Egészségügyi cikkek, gyermekápolási cikkek, strandcikkek

EGYÉB MŰANYAGBÓL
Impregnált poliamid alapú esőkabátanyagok

Termékeink szakszerű alkalmazásához, helyes megválasztásához vállalatunk **Műszaki Vevőszolgálata** szaktanáccsal és felvilágosítással áll rendelkezésre

AUTOMATIZÁLÁS A VEGYIPARBAN

Szerkeszti: NAGY IVÁN

Folytonos működésű folyamatok szabályozásának elemei

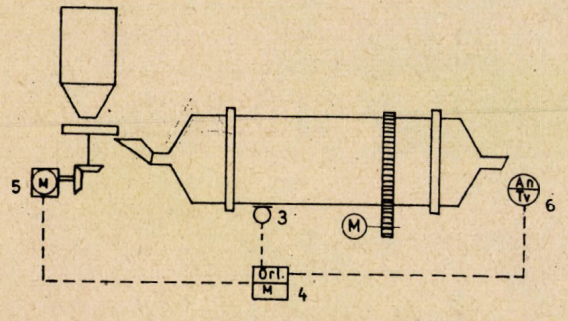
I. rész

NAGY IVÁN*

A folytonos működésű vegyipari üzemek folyamatainak szabályozási kérdéseit azok bonyolultsága és nagy száma miatt csakis az elemek, az alapműveletek és alapeljárások irányítástechnikai vizsgálatával tárgyalhatjuk. Az ilyen tárgyalásmód elve már régebben felmerült [5] és az utóbbi években több ilyen szemléletű munka jelent meg [1, 3]. Az anyagmozgatás és tárolás, folyadékok és gázok áramlásának irányítástechnikai feldolgozásával egyik előző közleményünkben találkoztunk [2], és ennek folytatásaként most a mechanikai műveletek, a hő- és anyagátadás, továbbá a vegyi reaktorok szabályozását fogjuk megvizsgálni.

Mechanikai műveletek

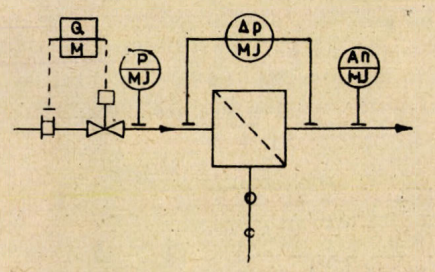
Az aprítás, őrlés, tömörítés, egyesítés, szemcsésítés, szűrés, ülepítés automatizálása a mostohán kezelt kérdések közé tartozik. A mechanikai műveleteknél az automatizálás előfeltétele a gépesítés, mechanizálás még gyakran nincs megoldva és így a következő lépésre az önműködő szabályozásra sem kerülhet sor. Őrlő és törőgépeknél a meghajtómotor teljesítményfelvételével vagy fordulatszámával ellenőrzik a túlterhelés bekövetkezését és az adagolást úgy szabályozzák, hogy ismét helyreálljon a szabályos üzemvitel. Olyan őrlőberendezéseknél, melyeknél a teljesítményfelvétel alig függ az őrleménytől — ilyenek a golyósmalmok — hang mérésével érzékelik az őrlés folyamatát és úgy szabályozzák a gép üzemét. Az 1. ábrán cső-



1. ábra. Csőmalom szabályozása

malom szabályozásának vázlata látható. Az őrlőtestek ütődésének zaját az őrlemény tompítja. Amint a malom kiürül, az őrlőtestek a malom bélésének ütődnek és ez nagy zajt eredményez. A zajt mikrofonnal mérik és a szabályozó ennek alapján növeli vagy csökkenti a betáplálást, az ábrán a tányéros adagoló fordulatszámának változtatásával.

A szűrőberendezéseknél két alapvető mérési feladat adódik, úm. a szűrő eltömődésére jellemző ellenállás és a szűrés jóságára jellemző termékellenőrzés, például zavarosságmérés. Természetesen ez kiegészíthető mennyiségszabályozással és nyomásszabályozással, ha a szűrendő anyag tulajdonságait ismerve meghatározhtó a szűrési menetrend. A 2. ábrán a szűrőberendezések műszerezési elvét tüntettem fel általánosságban. Automatizálható szűrőprésekről legutóbbi lapunk is hírt adott [4].

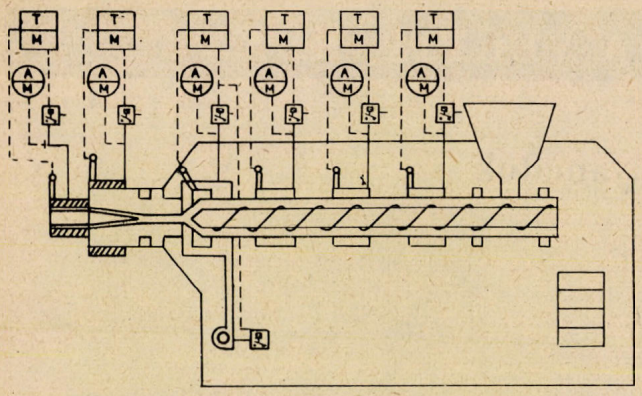


2. ábra. Nyomószűrő műszerezése

Automatizált centrifugák egész sora működik például a cukorgyárakban, de ezek inkább a szakaszos műveletek automatizálásának fogalomkörébe tartoznak. A folytonos üzemű gépek rendszerint beépített automatikával kerülnek forgalomba. Egyébként általában jellemző a mechanikai műveletekre, hogy a szabályozók nagyrészt a gépek tartozékai és nem a folyamat szabályozásával együtt kerülnek kialakításra.

A műanyagfeldolgozó gépek szabályozása tipikus példa erre. A csigaprések, fröccsentő automaták komoly mérő és szabályozóműszerekkel vannak felszerelve és a hőmérsékletszabályozás helyes kialakítása döntő kérdése a jó minőségű termékek előállításának. A 3. ábrán csigás extruder szabályozását láthatjuk. A hőre lágyuló műanyagok feldolgozásánál használatos gépeket rendszerint villamos fűtéssel látják el. Minthogy az anyag hőmérsékletének közvetlen mérése nem valósítható meg, a hengerpalást megfúrásával és kis tehetetlenségű hőelemes érzékelővel mérünk, a szabályozás a fűtőtekercsek ki-be kapcsolásával történik. Amennyiben gyakori fordulatszámváltoztatással vagy anyagminőségváltozással kell

* Vegyiműveket Tervező Vállalat.



3. ábra. Csigás műanyagextruder szabályozása

számolni, hűtésről is kell gondoskodni. A szabályozó ebben az esetben a hűtőközeget szállító ventillátort (léghűtés) vagy szelepet (folyadékhűtés) is működteti.

Hőátadás

A hőközlés módjától függően (közvetett, keveredéses, sugárzásos stb.) más-más szabályozási mód lehet előnyös. Vegyi üzemekben leggyakrabban a falon át történő hőátadást, hőcserélők alkalmazását látjuk. A hőcserélők szabályozásának dinamikus vizsgálatával meglehetősen nagy irodalmi anyag foglalkozik, azonban még az egyszerűbb esetek tárgyalása is igen bonyolult. Példaképpen a 4. ábrán bemutatott egycsöves hőcserélő üzemi viszonyait tüntettem fel. A matematikai leírás az alábbi differenciálegyenletekből indul ki:

$$\varrho_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + G \frac{\partial T_f}{\partial x} + \frac{\pi D h_{fw}}{A c_f}(T_f - T_w) = 0 \quad (1)$$

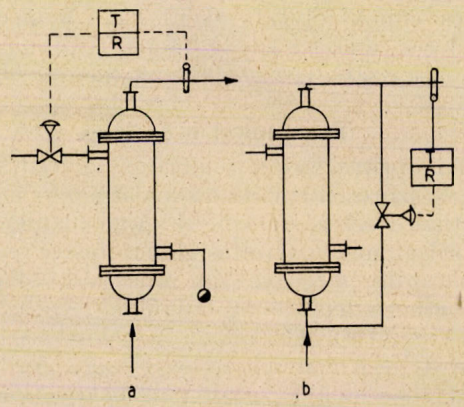
$$\frac{\partial T_w}{\partial t} + \frac{h_{wc}}{\varrho_w c_w x_w}(T_w - T_c) + \frac{h_{fw}}{\varrho_w c_w x_w}(T_w - T_f) = 0 \quad (2)$$

majd egyszerűsítő feltételek és linearizálás után a Laplace transzformáció segítségével felírható a hőcserélő átviteli függvénye Y(s). A részletes levezetés pl. *Campbell* könyvében megtalálható [1].

Csőkötetes hőcserélőkön átáramló anyagok hőmérséklete háromféleképpen szabályozható úm. a hőközlő közeggel bevitt kalóriamennyiség változtatásával, az anyagmennyiség egyrészének megkerülésével és a hőátadó felület változtatásával.

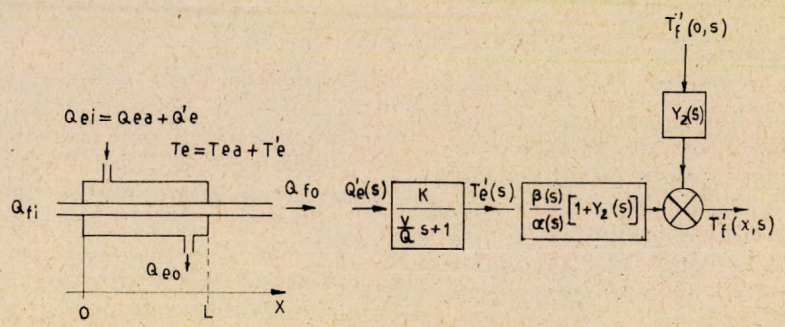
Az 5. ábra gőzfűtésű hőcserélők szabályozását mutatja. A melegítendő közeg áramlását technológiai tényezők szabják meg, ezért abba nem avatkozhatunk be. Az 5*a* ábrán a gőzszelep zárásával vagy nyitásával szabályozzuk a fűtendő közeg hőmérsékletét. Az 5*b* ábrán gyorsabban működő kapcsolást láthatunk, melynél a melegítendő anyag egyrésze megkerüli a hőcserélőt és hidegen áramlik tovább a keverési pontig, ahol a hőcserélőben felmelegedett anyaggal keveredik és a kívánt hőmérséklet beállítható. Látjuk, hogy itt tulajdonképpen kétféle hőátadási módot alkalmaztunk, a nagyobb időkéséses közvetett és a csekély időkéséses közvetlen keveréses hőátadást. Az utóbbit önmagában is alkalmazzák, ha erre a technológia lehetőséget nyújt.

A fűtőfelület változtatását nem a hőcserélő méreteinek üzemközbeni megváltoztatásával érik el, hanem a különböző hőátadási tényezők ésszerű kihasználásával. Köztudott, hogy a kondenzálódásnál elérhető hőátadási tényező sokszorosa a nem mozgó folyadéknál fellépő hőátadási tényezőnek. Ezzel a ténnyel számolnak az elárasztásos kondenzátorszabályozások. A kondenzátummal elárasztott felület gyakorlatilag nem vesz részt a hőátadásban és így a kondenzátor felülete, azaz az elvont hőmennyiség szabályozható. Fordított eset van az elpárologtatóknál, amelyekben a folyadékkal elárasztott felületen forrásban van az anyag és igen jó a hőátadás, a gőztérben csupán a gőz túlhevítése következik be, ami tudvalevően rosszabb hőátadási tényezőt jelent.



5. ábra. Gőzfűtésű hőcserélők szabályozása

Elpárologtató szabályozására mutat példát a



4. ábra. Hőcserélő dinamikus viselkedése

6. ábra hűtőberendezéssel kapcsolatban. A technológiai folyadék (például rézlúgoldat) az elpárologtatón átáramlik és kilépő hőmérsékletét igyekezni kell állandó értéken tartani. A hőmérsékletet az ammóniaelpárologtató belső terében uralkodó nyomás szabja meg, ezért a hőmérsékletszabályozó a szívóvezetékbe épített nyomásszabályozó alapjelét állítja be. A folyékony ammónia betáplálást ugyancsak hőmérsékletszabályozó szabályozza a szívóvezeték hőfoka alapján. Biztonsági okból szintszabályozót is beépítünk, nehogy hirtelen terhelésváltozásnál a betáplálás megnövekedése teljes betáplálást és a folyadéknak a kompresszor(ok) szívóvezetékébe jutását eredményezhesse. Befagyás elkerülésére vészjelző hőmérőt alkalmazunk. A magas hőmérsékleten üzemelő hőközlő berendezéseket, melyeket rendszerint közvetlen tüzeléssel fűtenek és falazott szerkezetűek, kemencének nevezik. A kemencék hőmérsékletszabályozása egyszersmind tüzelésszabályozás is. Villamos fűtésű kemencéket a vegyiparban ritkán használnak. A kemenceszabályozás fő nehézsége a falazat és beépítmények nagy hőkapacitása és az ebből adódó időkésés. A 7. ábra gázbontó csőkemence műszerezési vázlatát mutatja.

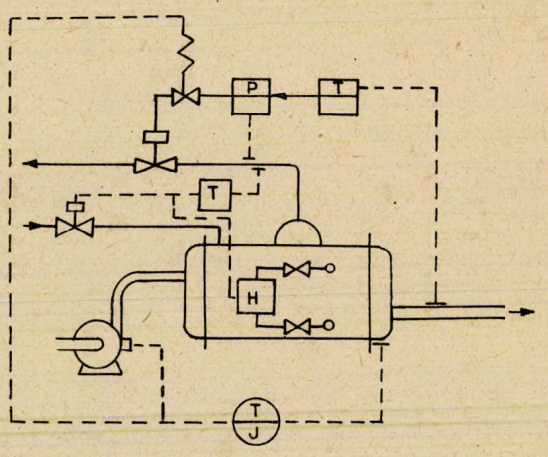
A fűtőgáz—levegő arányt arányszabályozó biztosítja. A kilépő gáz hőmérsékletét a beadott fűtőanyag mennyiségével szabályozzák. Az egyenletes terhelést a beadagolt gáz és gőz mennyiségének állandó értéken tartásával érik el. A gáz-gőz arányt arányszabályozóval is beállíthatjuk, ha gyakori terhelésváltozásra kell számítani, vagy a gáz mennyiségét nem tudjuk állandó értéken tartani. Gázkimaradás esetén az önműködő reteszelő rendszer minden szelepet lezár, csak a gőzszelepet nyitja ki. A tüzelés hatásfokának növelésére a füstgázok oxigéntartalmát elemzik és ezzel korrigálják a levegőfelesleget. Az égők ellenőrzésére lángőrző és gyújtólángbiztosító műszereket kell beépíteni.

Anyagátadás

Az abszorpciós berendezések szabályozása rendszerint ellenáramú oszlopos készülékekre vonatkozik. A szabályozás célja vagy egy gázösszetevő eltávolítása a gázelegyből azért, hogy megfelelő minőségű gázt nyerjünk, vagy a mosófolyadék (abszorbens) dúsítása olyan mértékig, hogy megfelelő minőségű folyadékot nyerjünk. Az első feladat megoldására mutat példát a 8. ábra, amely szintézisgáz CO_2-mentesítésére szolgáló abszorpciós torony szabályozásának vázlatát mutatja. A kilépő gáz elemzésére feltüntetett műszer CO_2-elemző, a többi műszer és szabályozó szerepe az ábrából egyértelműen leolvasható.

Az adszorpciós berendezések túlnyomóan szakaszos üzeműek és önműködő szabályozással csak kevés esetben vannak ellátva. A folyamatos üzemű (pl. hiperszorber) berendezések már csak bonyolult teljes automatikával üzemeltethetők. A fejlődés a szakaszos üzemek automatizálása felé halad, ezért itt foglalkozunk a szakaszosan működő állóágyas adszorberekkel is.

Az állóágyas adszorberek és ioncserélők ve-



6. ábra. Ammóniás hűtő szabályozása

zérlését alapvetően három módszerrel lehet megoldani:

a) időciklus alapján,
b) átfolyt mennyiség alapján,
c) áttörés elemzővel.

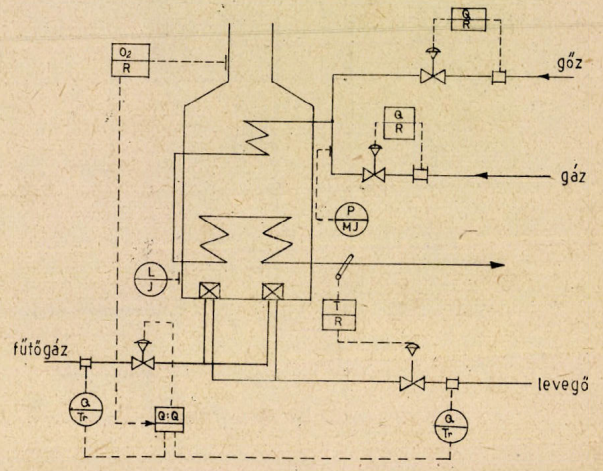
A legegyszerűbben megvalósítható az *a)* változat, sőt nem is mindig kell automatikusan az időciklus szerinti átkapcsolást elindítani. Hátránya, hogy csak állandó üzemmenet és hosszú élettartamú adszorbens esetén megbízható.

A terhelésváltozáshoz jobban igazodik a *b)* módszer, melynél a hibaforrás a belépő anyag összetételváltozásaiból adódik. Legbiztonságosabb a *c)* módszer, melynek a megfelelő elemzők hiánya vagy magas beszerzési és üzemeltetési költsége lehet akadálya.

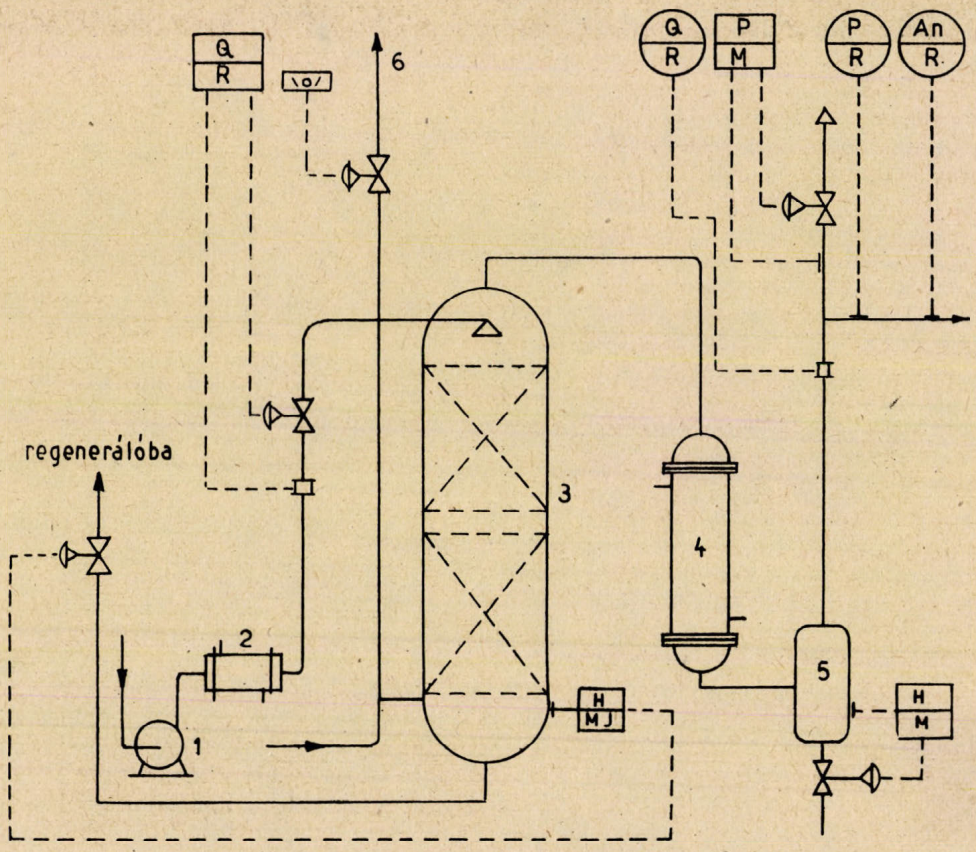
Az extrakciós berendezéseknél külön feladat a szilárd—folyadék és ismét külön feladat a folyadék—folyadék extrakció szabályozása. Az első csoportnál a szilárd anyag szállításának nehézségei miatt az extraktorok automatizálása egyedi és mechanikai szerkezettel összefüggő.

A folyadék—folyadék extrakció nagyüzemi lefolytatása szabályozók nélkül szinte elképzelhetetlen.

A 9. ábra egy extrakciós oszlop szabályozási vázlatát mutatja. A betáplált nyersanyag mennyiségével arányos mennyiségű oldószert ad be az

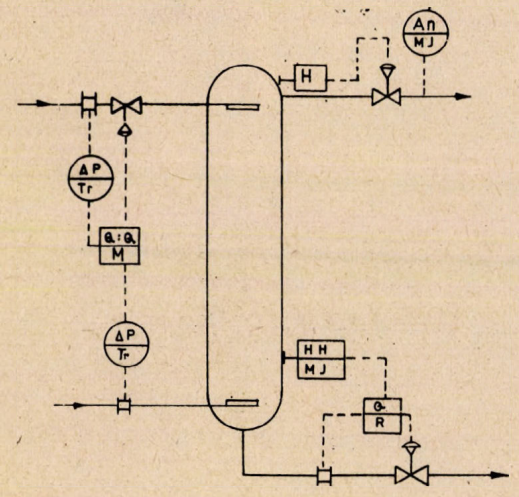


7. ábra. Csőkemence műszerezése



8. ábra. Abszorber szabályozása

arányszabályozó. Állandó nyersanyag minőség mellett elegendő az arány beállítását laboratóriumi elemzések alapján kézzel elvégezni. Az extrakciós oszlop legkényesebb szabályozója a határszint-szabályozó, mely az oszlop alján kialakuló határszint alapján ereszti el a finomítványt egy mennyiségszabályozóval kaszkádba kapcsolva. Az olaj—oldószer érintkezési felületén változó fajsúlyú emulzióréteg alakul ki, melynek rendszerint nincs éles elválasztóvonala. A hidrosztatikus nyomás, illetve nyomáskülönbség elvén működő szabályozók állandó fajsúlyú termékek esetén jól működnek. Kísérletek vannak úszós, radioaktív sugárzással működő és fajsúlymérő műszerekkel is. Az extraktum minőségének ellenőrzésére az oszlop felső részéből kifolyó vezetékbe kolorimétert, fajsúlymérőt vagy egyéb, az anyagra jellemző értéket mérő jelző műszert célszerű beépíteni a hibás működés időben történő felismerésére.



9. ábra. Extrakciós oszlop szabályozása

Nyomás alatt működő extraktornál a felső kieresztővezetéken nyomásszabályozóval biztosítják az állandó nyomást. Atmoszferikus extraktornál szintszabályozást lehet a felső részen is alkalmazni, de ebben az esetben gáztérről is kell gondoskodni.

Teljesen anyagforgalomra épített kapcsolási vázlatot is lehet készíteni, de minőségi és szintellenőrzés ekkor is szükséges.

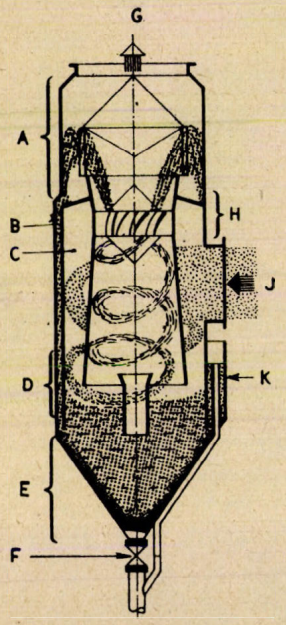
IRODALOM

[1] *Campbell, D. P.:* Process Dynamics. New York (1958).
[2] *Csordás Zoltán:* Magyar Kémikusok Lapja *19*, (1964).
[3] *Finkelstejn, Sz. M.:* Avtomatizacija proizvodsztvennüc processzov. Moszkva (1958). p. 19.
[4] *Juhász—Pénzes:* Magyar Kémikusok Lapja *18*. 276 (1963).
[5] *Nagy Iván:* Mérés és Automatika *1*. 85 (1953).

ÚJ GÉPEK ÉS KÉSZÜLÉKEK

Hidrodinamikus ülepítő és tisztító

Az 1. ábrán látható berendezésnél a szerkesztők a tehetetlenségi nyomaték és az ütődés elvét használták fel. A *J* csonkon belépő gáz először a ciklon-elv felhasználásával a *C* zónában elveszti a 30 mikronnál



1. ábra. Hidrodinamikus ülepítő és tisztító.

A centrifugális nedvesítőzóna, **B** visszavezető, **C** ciklonzóna, **D** nedvesítés és első ütközési zóna, **E** ülepítőzóna, **F** leeresztő szelep, **G** tisztított gáz távozás, **H** gázsebesség-fokozás és másodszori ütközés zónája, **I** tisztítandó gáz belépése, **K** folyadékállás szabályozó, illetve túlfolyó

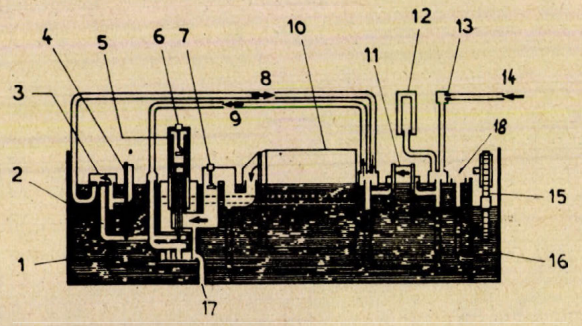
nagyobb részecskéit. A gáz útja tovább a *D* zónába vezet, ahol a nedvesítés és az első ütköztetés történik. A nedvesített gáz a belső csövön keresztül a felső zónába jut. E zónában helyezkedik el a centrifugális ventillátor is. A ventillátor keveri össze a nedvesített gázt. A gáz továbbhaladva a nedves, nagy fajsúlyú szilárd részeit az ütközés miatt elveszti és azok a készülék aljába hullanak. Az említett ütköztetés a *H* zónában történik. Ez tulajdonképpen a második ütköztetés. A tiszta gáz a *G* helyen távozik, míg a nedvesített rész (szennyeződés) a *B* visszavezető zónán keresztül jut az alsó *E* ülepítő zónába. A *E* ülepítő zónából az anyag az *F* szelep nyitásával távolítható el. A készülék megfelelő nedvesítését a *K* folyadék-túlfolyó állításával lehet szabályozni. A készülék kezelést jóformán nem igényel, kialakítása egyszerű. Az egyszerű kialakítás biztosítja, hogy a készülék az igényeknek megfelelően bármilyen szerkezeti anyagból elkészíthető legyen. Az ismertetett készülék folytacélból készült, de nincs akadálya ugyanezen készülék saválló acél vagy gumi bélésű kialakításának.

A mérettől függően a berendezés teljesítménye 7 000 — 100 000 m^3 között változik.
Brit. Chem. Eng. *9*, 64 (1964).

Regisztráló gázkaloriméter

A 2. ábrán látható gázkaloriméter kialakításában merőben eltér az eddig alkalmazott típusoktól. Az eddigi készülékektől eltérően itt nem a leadott kalóriaértéket, illetve ami ezzel egyenértékű, a berendezés hőmérséklet-változását mérik, hanem az elhasznált levegő mennyiségét. A berendezés és a mérési eredmény a fenti okok miatt nem függ a bevitt gázmennyiség hőmérsékletétől és az egyéb helyi viszonyoktól. Ezzel a megoldással elérhető volt, hogy a gáz minden előzetes kezelés nélkül a berendezésbe vihető és hogy a gáz fűtőértéke könnyen meghatározható legyen.

A berendezés a következő értékeket méri és regisztrálja: gáz, gázlevegő cirkulációjának nagysága, a levegő hőátszármaztatása és az égéshez használt levegő áramlása. A berendezés működését az ábra egyértelműen szemlélteti.
Brit. Chem. Eng. *9*, 200 (1964).



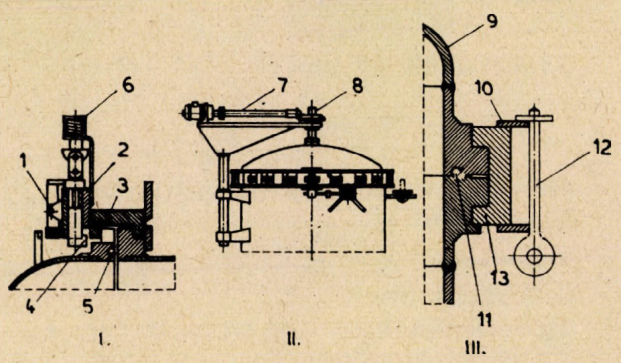
2. ábra. Gázkaloriméter regisztrálóval

1 tartály, **2** másodlagos levegő, **3** elosztó, **4** égési levegő mérő, **5** égőtér, **6** kilépő gáz hőmérséklet mérése, **7** belépő gáz hőmérsékletmérése, **8** elsődleges levegő, **9** gáz-levegőkeverék, **10** levegőhőátszármaztató mérése, **11** gázmérő, **12** fölös gázmennyiség égető, **13** gázreduktor, **14** gáz belépés, **15** keringető szivattyú, **16** segédtartály, **17** kondenz kilépés, **18** túlfolyó

Gyors karimazár

A vegyiparban gyakorta fordul elő olyan művelet, melynél a karima, vagy fedél nyitása, illetve zárása sokszor ismétlődik. Ilyen művelet többek között a nyomószűrésnél a fenék vagy fedél levétele, illetve felrakása és zárása úgy, hogy üzemi nyomáson (néhány att vagy vákuum) jól tömítsen. A fenti követelményekre készítették el a 3. ábrán látható ún. gyors karimazárat. A gyors karimazárnál a fedél, illetve a karimák kiképzése olyan, hogy kis elfordítással zárnak az őket körülvevő *13* jelű összefogózárral. Ez tulajdonképpen a bajonet-zár nagy átmérőjű készülékeknél való alkalmazását jelenti. A zár biztosítására a *10* illetve *4* jelű alkatrészek szolgálnak.

A fenti kialakítással 0,4—3,0 m közötti készülékátmérőig készíthető gyors-zár megoldás. A zár a fenti készülékátmérő esetén 4 att nyomásig biztosan tömít.
Brit. Chem. Eng. *9*, 204 (1964).



3. ábra. Gyors karimazár

1 emelőrúd, **2** nyomórúd, **3** zárógyűrű, **4** biztonsági zár, **5** gőz kieresztő, **6** tekercs elektromos vezérlés esetén, **7** kézi vagy hidraulikus mozgatás, **8** áttétel, **9** tető, **10** zárógyűrű, **11** illesztőcsap, **12** biztosító kézizár, **13** a két részt összefogó zár

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

***EVEGAL**
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

***SOLOVET N**
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

***SZULFAKTOL 25**
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

***EPIMOL 3,2**
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

***MAVEBIT AZP**
fémfelület zsírtalanításához.

***MAVEBIT VAP**
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

***-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.**



A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



Diffuziós együttható
oldatokban.

1964. Átszerkeszette: Jakabos Áron

Oldat hőmérséklete, C°

t_o: 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

$\frac{r_o}{r_v}$ = oldószer párolgáshő / víz párolgáshő

$\frac{r_o}{r_v}$: 1,0 0,5

a

Az oldószer viszkozitása 20 C°-on, cP

μ_o: 10,0 8,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,5 1,0 0,8 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1

Víz hőmérséklete, C°

t_v: 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

$$D = \frac{1{,}4 \times 10^{-4}}{\mu_v \left(1{,}1 \frac{r_o}{r_v}\right) V^{0{,}6} \mu_o}$$

t_o a μ t_v V D

$\frac{r_o}{r_v}$: ① ① ② ② ② ③ ③

A diffundáló anyag moltérfogata, cm^3 / mol

V: 5 10 20 30 50 100 200 300 500 1000

Diffuziós együttható, $cm^2/sec\ 10^5$

D: 10,0 8,0 6,0 5,0 4,0 3,0 2,0 1,0 0,8 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1

E 674



Diffúziós együttható híg oldatokban

Az F-033 nomogram segítségével a diffúziós együttható határozható meg híg oldatokban a

$$D = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-4}}{\mu_v^{(1{,}1 r_0/r_v)} V^{0{,}6} \mu_0}$$

összefüggés segítségével.

Jelölések:

D a diffúziós együttható, $cm^2/sec \cdot 10^5$
r_0 az oldószer párolgáshője
r_v a víz párolgáshője
t_0 az oldat hőmérséklete, C°
t_v a víz hőmérséklete, C°
μ_0 az oldószer 20 C°-on mért viszkozitása, cP
μ_v a víz viszkozitása, cP
V a diffundáló anyag móltérfogata, $cm^3/mól$

A nomogram használata (lásd a magyarázó ábrát):

Az oldat hőmérséklet-skáláján (t_0) felkeressük a megfelelő értéket és összekötve az oldószer és a víz párolgás hő hányadosának (r_0/r_v) skáláján levő értékkel, metszük az a segédskálát. A segédskálán kapott pontot összekötve az oldószer 20 C°-on mért viszkozitásának értékével, metszük a t_v segédskálát. A t_v segédskálán kapott pontot összekötve a diffundáló anyag moltérfogatának (V) értékével, metszve a diffúziós együttható (D) skáláját, leolvassuk a keresett értéket.

Megjegyzés: Ha a diffúzió vízben történik, akkor az utolsó három skálát kell használni. Ez esetben t_v segédskálán felkeresett víz hőmérsékletből kiindulva kell a diffundálandó anyag moltérfogatának (V) értékét összekötni és metszeni a diffúziós együttható skáláját, ahol leolvasható a keresett érték.

Példa:

Kiszámítandó a jód diffúziós együtthatójának értéke széndiszulfidban 16 C°-on.

A széndiszulfid viszkozitása 20 C°-on 0,365 cP, a jód móltérfogata 74,0 $cm^3/mól$, a széndiszulfid és víz párolgáshőjének viszonya 0,59.

A kiindulási adatokat a magyarázó ábra szerint a nomogramba felvive kapjuk a keresett diffúziós együttható D értékét.

$$D = 2{,}80 \cdot 10^{-5} \ cm^2/sec.$$

Irodalom: Ind. End. Chem., *49*, 589 (1953).

GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

KŐBÁNYAI

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)



BUDAPESTI VEGYIMŰVEK

IGAZGATÓSÁG KÖZPONTJA: Bp. IX. Kén u. 5. Tel.: 278-830, 479-300
Anyag- és áruforgalmi főosztály: Bp. IX. Illatos út 19/23. Telefon: 478—987.
Eladási osztály: 478-968, 478-705. Anyagbeszerzési osztály: 478-967, 478-946.
Szállítási osztály: 479-389

A VÁLLALAT ÖT GYÁRTELEPÉN ÁLLÍT ELŐ NEHÉZVEGYIPARI SZERVES ÉS SZERVETLEN TERMÉKEKET, MŰTRÁGYÁT, NÖVÉNYVÉDŐSZEREKET STB.

AZ ORSZÁGBÍRÓ UTCAI ÜZEM TERMÉKEI:

Galvanizáló vegyi segédanyagok:

Nikkelfürdő só, vörösrézfürdő só, sárgarézfürdő só, kadmiumfürdő só, horganyfürdő só, cianidos kiegészítő só cianidos horganyfürdő sóhoz, horganyfürdő vezető só, savanyú horganyfürdő só, fényadalékok

Zsírtalanító anyagok:

Elektrodekapier, Cuprodekapier

Korróziógátló vegyi segédanyagok, húzási és préselési segédanyagok:

Foszfatin 10 A, Foszfatin 10 E, Foszfatin RA, Foszfatin RE melegen foszfátozó szerek, Ferrofixol szobahőfokon alkalmazható foszfátozó anyag, Barnító pác vastárgyak feketére való színezésére.

Edzési vegyi és segédanyagok:

Acéltárgyak cementálására Superit Cy. 3., Superit Cy 1, Superit Cy. 5.; hőkezelésre I. S. 560., I. S. 650.; szerszámacélok hőkezelésére I. S. 900., Superneutral. Acél megeresztésére M. S. 150. és I. S. 400. Acélok nitrálására Nitridex

Cianidok:

Nátrium-ferrocianid, réz-cianid, cink-cianid

Pácolási inhibitorok:

Passahibit., Alumínium színstabilizáló készítmény

Műszaki tájékoztatást ad: Bp. XIII. Országbíró utcai telepünk .·. Telefon: 200—384

Példányonkénti eladási ára: 7,— Ft

reanal

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

„Selekton"-ok

Indikátorok

Biokémiai készítmények:

Amino-savak 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

Kígyómérgek

Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-el, ^{32}P-vel, ^{131}I-el jelzett preparátumok

„REANAL"

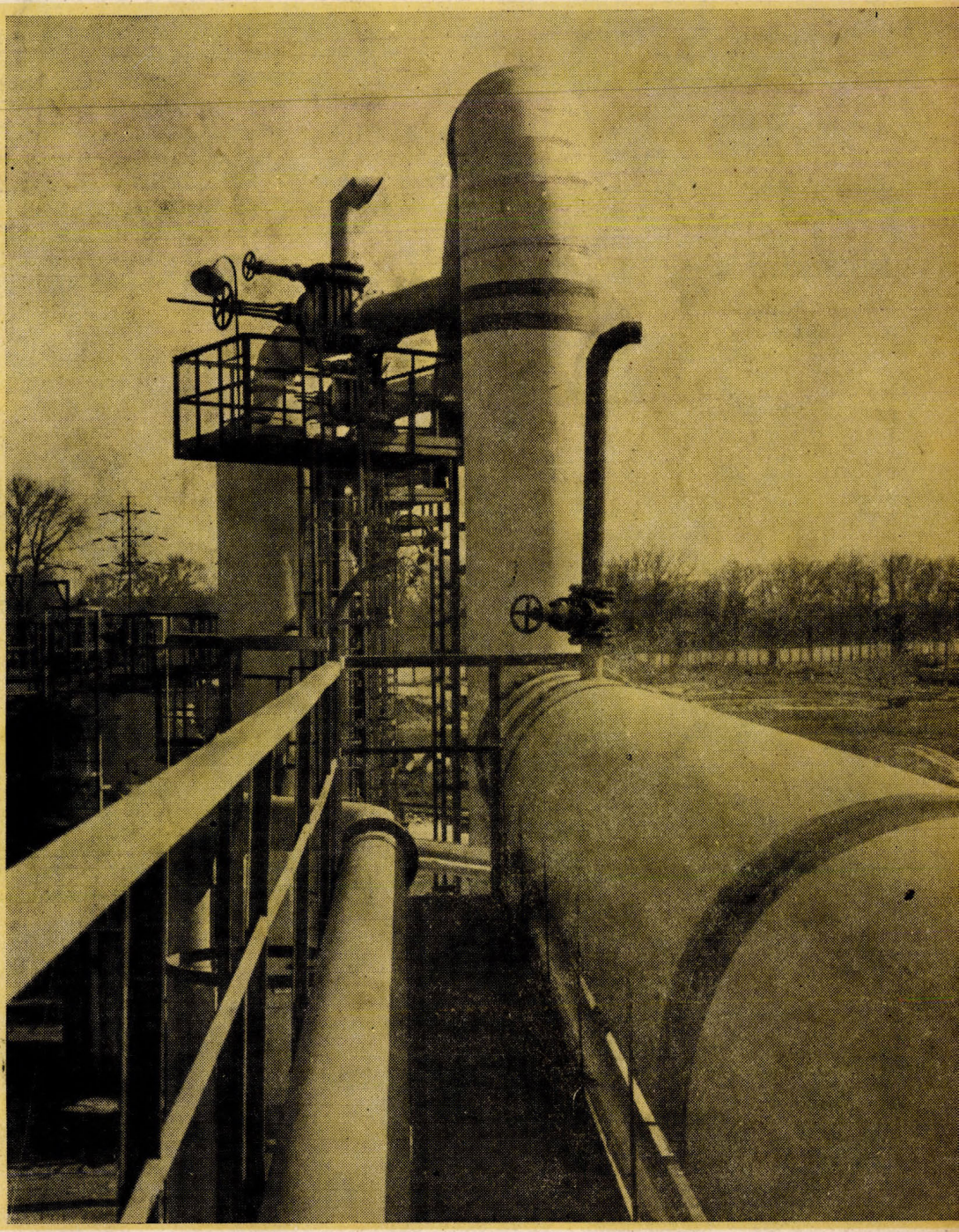
FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.

E674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A FŐVÁROSI GÁZMŰVEK VEGŐS FÖLDGÁZBONTÓ ÜZEME
(FOTO: MTI KÉPSZOLGÁLAT)

9

XIX. ÉVFOLYAM 9. SZÁM. 453—508. OLDAL BUDAPEST, 1964. SZEPTEMBER

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

Szerkesztő:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőségi titkár:
KINDL ERVIN

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS • HARDY GYULA • HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • LIENERTH ALADÁR • 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:
SOLT SÁNDOR

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.9-19909 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 9. SZÁM 1964. SZEPTEMBER

CÍMKÉPÜNKHÖZ:

A Fővárosi Gázművek levegős földgázbontó üzeme

Az üzem az óbudai gázgyárban 1963-ban épült. Terveit a vállalat Műszaki Fejlesztési osztályán készítették csehszlovák tervdokumentáció adatainak és külföldi tanulmányutak tapasztalatainak felhasználásával.

A földgáz levegős, katalizátoros bontásának célja a szabad hidrogén nélküli, nagy égésmelegű, kis égési sebességű, nagy Wobbe-számú földgázt olyan gázzá alakítani, amelynek égésmelege lényegesen kisebb, égési sebessége nagyobb, bizonyos mennyiségű szabad hidrogént tartalmaz és Wobbe-száma kisebb.

A metán bontása — az irodalomból ismert módon — nikkel hatóanyagú katalizátorral töltött közvetlen fűtésű reaktorokban parciális oxidáció révén történik.

Az óbudán épült levegős földgázbontó négy egységből áll, egyenként 4200 Nm^3/h névleges teljesítménnyel, termelése 1336 Nm^3/m^2h.

Egy-egy egység 3 készülékből: reaktorból, előhűtőből, utóhűtőből és a levegőellátást biztosító ventillátorból áll.

A földgáz nyomását Tartarini nyomásszabályozó segítségével 1200—1300 vo. mm nyomásra redukálják; ezután mennyiségi szabályozó tolózáron, biztonsági berendezésen és visszacsapószelepen át jut keverőcsőbe, ahol levegővel keveredik. A földgáz: levegő arány — 1 : 3, 1 : 1,3 —. A biztonsági berendezés mechanikus és a földgáz- vagy levegőszolgáltatásban előálló rendellenesség alkalmával zárja a rendszert.

A reaktorba lépő keverék 900 mm vastag 20—30 mm szemcsenagyságú samott-törmeléken, 300 mm vastag katalizátorhordozó rétegen és kb. 1000 mm vastag RK 21 típusú katalizátorrétegen halad át. Itt folyik le a bomlás 800—900 C° között. A bontott gáz először egyenáramú permetező hűtőben 250 C°, majd ellenáramú, Raschig-gyűrűvel töltött utóhűtőben kb. 25 C°-ra hűl le. A lehűtött bontott gáz biztonsági folyadékzáron át kerül a felhasználási helyre.

A bontott gáz összetétele az alábbi:

CO_2	3—4%
O_2	0—0,2%
CO	16—17%
H_2	29—30%
CH_4	2—3,5%
N_2	50—42,3%
Ém	1600—1800 kcal/Nm^3

E 674

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS MÓDSZERTANI INTÉZET 1883

ÖSSZEFOGLALÁSOK

Farády László,—Matolcsy Kálmán,—Ujhidy Aurél—Babos Barnabás: **Gáz—folyadék kétfázisú áramlása csővezetékben** 454

A rendelkezésre álló irodalmi adatok alapján igyekeztünk áttekintést nyújtani a gáz–folyadék kétfázisú áramlásról, annak típusairól, illetve gyakorlati jelentőségéről. Részletesen tárgyaljuk a kétfázisú áramlásra jellemző paramétereket: az elegyminőséget, a szabad térfogat-tört, a csúszási arányt, a Reynolds-számot és a nyomáscsökkenést. Ismertetünk néhány összefüggést a nyomáscsökkenés számítás útján való megközelítésére. Saját kísérleti adatainkra alapozott példát közlünk a legáltalánosabban használt Lockhart—Martinelli összefüggés alkalmazására.

Horváth Márton: **A hidegtechnika főbb szerkezeti anyagairól** 462

A hidegtechnikában használatos legfontosabb szerkezeti anyagok szilárdsági jellemzőit és az anyagkiválasztás szempontjait soroljuk fel röviden, pusztán azzal az igénnyel, hogy az anyag viselkedését az alacsony hőmérsékleti tartományban ismerve segítségül, szolgáljon az anyag megválasztásához.

Baktay György—Bukoszáné Bárán Mária: **Az aeroszol csomagolás kémiai vonatkozásai** 465

A közlemény általánosságban ismerteti az aeroszol készítményeket, a termelés emelkedését az európai országokban és az egyes készítmények megoszlását, azUSA termelésében, továbbá az aeroszol készítmények előállításához leggyakrabban alkalmazott tartányokat, szelepeket, az aeroszol töltési technológiákat és a gyakoribb hajtógázokat.

Varsányi Iván: **Szilárd polimerfilmek diffúziós tulajdonságainak vizsgálata** 470

Az áteresztőképesség és a diffúzió egyes kérdéseinek vizsgálata során elméleti és gyakorlati tapasztalatokat hasonlítottunk össze szilárd polimerekre vonatkozóan. Vizsgálat tárgyává tettük a diffúziós elmélet egyes idevonatkozó részeit és ennek alapján foglalkoztunk az áteresztőképességgel, mint a műanyag fóliák egyik igen fontos és jellemző tulajdonságával. Röviden érintettük az áteresztőképesség és az anyag szerkezete közötti összefüggéseket, melyek magyarázatát adják adott körülmények között a polimer viselkedésének és egyben meghatározzák ilyen vonatkozásban a legcélszerűbb felhasználást is.

Nagy Iván: **Folytonos működésű folyamatok szabályozásának elemei II.** 475

A legnagyobb jelentőségű anyagátadási művelet a desztilláció, ennek szabályozásával részletesen kell foglalkozni. A szabadsági fok meghatározása után a fejhőfokszabályozó érzékelési helyének meghatározása a legkényesebb kérdés. A szabályozási kapcsolási vázlat felépítéséhez először az elemi szabályozókörökkel foglalkozunk. A termékösszetétel és az anyag- és hőmérleg szabályozás esetei alapvetőek. Újabban előtérbe került a számítógépek alkalmazása.
A vegyipari reaktorok szabályozási problémái három csoportban tárgyalhatók, úm. a nyersanyagok adagolása, a reakció stabil körülményeinek fenntartása, a reakció helyes lefolyásának ellenőrzése. A technológus és a szabályozási szakember szoros együttműködésével alakítható ki a helyes rendszer.

Burger János: **Keverőelemek keverési hatásosságának vizsgálata folyadék—szilárd—gáz-fázis együttes jelenléte esetén** 481

A közlemény négy különböző keverőtípussal végzett keverési hatásosság vizsgálat ismertetését tartalmazza, folyadék—szilárd—gáz-fázis együttes jelenléte esetén.
Megállapítja, hogy a különféle keverési hatásosság mértékeket szét kell választani. Más az egyes keverőelemek gázkeverési és más a szemcseszuszpendáltatási hatásossága. Ennek megfelelő részletezésben táblázatban összefoglalva ismerteti a kísérleti eredményeket.
Befejezésül korábbi hasonló tárgyú kutatómunka tapasztalatainak felhasználásával azt a következtetést vonja le, hogy a fent idézett kettős feladat együttes ellátására, valamint külön-külön is, leggazdaságosabban az egyenes lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő alkalmazható.

Bognár János: **Katalitikus hatáson alapuló elemzési eljárások** 489

Az összefoglaló dolgozat áttekintést nyújt a katalízisen alapuló elemzési eljárások területén. A szerző röviden foglalkozik a katalitikus reakciótípusokkal, reakciómechanizmusokkal, a katalitikus reakciók analitikai kémiai jelentőségével; ismerteti a katalízisen alapuló nyomelem-meghatározási eljárások alapelveit, illetve metodikáját. A szerző példákon mutatja be a tisztán kémiai és a műszeres elveken alapuló módszereket és párhuzamot von a kronometriás és a szimultán-komparációs meghatározási elv között.

Vajda László: **Titán- és alumínium-alkoxidok fémtartalmának meghatározása** 497

Módszert dolgoztunk ki alkoxid-típusú vegyületek titán- és alumíniumtartalmának meghatározására. A vizsgálandó anyagot kénsavval való átnedvesítés után kálium-piroszulfáttal tárjuk fel és a feltárási oldatból a titánt vagy alumíniumot térfogatosan határozzuk meg. Az eljárás előnye, egyéb módszerekkel szemben, hogy a meghatározás igen rövid idő alatt elvégezhető, és a módszer fluortartalmú vegyületek vizsgálatára is alkalmas.

Lovasi József: **Tömény uránoldatok elektrolitikus úton redukált U^{4+}-tartalmának gyors meghatározása** 499

Elektrolitikus úton redukált U^{4+} -tartalmú oldatok esetén, melyekben U^{6+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} és más szennyezők is találhatók, az U^{4+} mennyiségét gyorsan, 5%-os pontosságon belül úgy határozzuk meg, hogy az U^{4+}-t foszforsavas közegben színes komplexxé alakítjuk. A vas foszforsavval színtelen komplexet képez. A fényelnyelés mértékét a 625 mμ-os hullámhosszúságú fény segítségével megállapíthatjuk. Az U^{6+} a 625 mμ fényt nem nyeli el. A módszer igen nagy előnye a gyorsaság, 15 perc alatt 10 oldat U^{4+}-tartalmát vizsgálhatjuk meg.

Mizsei Antal—Iglóy Margit—Veress Gábor: **Kismennyiségű glicerin meghatározása** 503

Eljárást dolgoztunk ki glicerin mennyiségi meghatározására 1—50 γ/ml-es koncentrációban. A meghatározás kromotrópsavval történő színreakció fotometriás mérése útján történik, perjódátos oxidáció után. Ennél az eljárásnál a vicinális glikolcsoportokat szintén tartalmazó cukrok nem zavarnak, a zavaró cukoralkoholoktól pedig cellulózporon történő megoszlási oszlopkromatográfiával választható el a glicerin, 0,2 térf. vízzel telített benzol-butanol 1 : 3 eleggyel eluálva. Ilyen módszerrel határozható meg pl. szorbit, illetve fermentációs folyadékok glicerintartalma.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Л. Фарады—К. Матольчи—А. Уйхиды—Б. Бабош: **Двухфазовое течение газа-жидкости в трубопроводе** 454

На основе имеющихся в распоряжении литературных данных авторы дают обзор двухфазового течения газа-жидкости с описанием разных типов течения и обсуждением практического значения вопроса. Подробно обсуждены характерные для двухфазового течения показатели: фазовое отношение смеси, часть свободного сечения, отношение скольжения, число Рейнольдса и потеря напора. Описаны некоторые соотношения для приближенного вычисления потери напора. На основе собственных опытных данных сообщен пример применения всеобще используемого соотношения Локхарта—Мартинелли.

М. Хорват: **О важнейших конструкционных материалах холодо-техники** 462

В работе кратко перечислены показатели прочности важнейших конструкционных материалов, применяемых в холодо-технике, и точки зрения выбора материалов, с той только претензией, чтобы знав поведение материала в области низких температур была дана помощь при выборе материалов.

Д. Бактаи—Д-р. М. Баран: **Об аэрозолевых препаратах** 465

Б работе дано краткое общее описание аэрозолевых препаратов, и обсуждены химические и технологические вопросы, связанные с их производством. В рамках данного короткого обзора, естественно, невозможно было подробно описать специальные вопросы, связанные с отдельными препаратами. Такие вопросы следует решать в случае каждого препарата при помощи предусмотрительной экспериментальной работы.

И. Варшани: **Следование диффузионных стойств твердых полимерных фильмов** 470

При исследовании отдельных вопросов проницаемости и диффузии были проведены сравнения теоретического и практического опыта касательно твердых полимеров.

Были исследованы отдельные относящиеся сюда проблемы теории диффузии и на основе этого занимались проницаемостью, являющейся самым важным и характерным свойством пластмассовых плёнок. Коротко были затронуты зависимости между проницаемостью и структурой материала, которые при данных условиях дают объяснения по поведению полимеров и указывают на самое целесообразное их применение.

И. Надь: **Элементы регулирования непрерывно действующих процессов, II.** 475

Важнейшей операцией материалопередачи является дестилляция, поэтому следует подробно заниматься ее регулированием. После определения степени свободы самым трудным вопросом является определение места чувствительности регулятора температуры головки. Для разработки накопительной схемы регулирования сначала надо заниматься вопросом элементарных регулирующих циклов. Основными являются вопросы регулировки состава продукта и материального и теплового баланса. В последнее время начинают применять в этой области счетные механизмы.

Проблемы регулирования реакторов химической промышленности могут быть разделены на три группы: подача сырья, обеспечение стабильных условий реакции, контроль за правильным ходом реакции. Правильную систему можно разработать путем тесного сотрудничества технологов и регулировщиков.

Я. Бургер: **Исследование эффективности перемешивания смесительных элементов в случае одновременного присутствия жидкой-твердой-газовой фаз** 481

В работе описано исследование эффективности перемешивания, проведенное с применением четырех разных типов смесителей в случае одновременного присутствия жидкой-твердой-газовой фаз.

Автором установлено, что неовходимо различать разные показатели эффективности перемешивания; эффективность отдельных с месительных элементов по перемешиванию газов является иной, чем эффективность их по суспендированию зерен. В соответствии с этим, разультаты опытов обобщены в таблице, составленной по такой системе.

Наконец, при использовании опытов ранее выполненной исследовательской работы подобной темы автором сделан вывод, заключающийся в том, что для одновременного выполнения указанной выше двойной задачи — а также и в отдельности — наиболее экономично можно применять открытый дисковый турбосмеситель с прямыми лопатами.

Я. Богнар: **Методы анализа, основанные на каталитическом действии** 489

В работе дан обзор в области аналитических методов, основанных на катализе. В частности, автор кратко занимается отдельными типами каталитических реакций, механизмами реакций, значением каталитических реакций в аналитической химии; описаны им основные принципы и методики процессов определения следов элементов, основанных на катализе. По соответствующим примерам показаны чисто химические методы и основанные на инструментальных принципах методы, и кроме того сопоставлены принципы хронометрического и симультан-компарационного методов определения.

Л. Вайда: **Определение содержания алюминия и титана соединений типа „алкоксида“** 497

Разработали метод для определения содержания алюминия и титана соединений типа „алкоксида“. Исследуемое вещество после смачивания при помощи серной кислоты, разлагается пиросульфатом калия, а из раствора разложения титан или алюминий определяется объемным методом. Преимуществом процесса является — по сравнению с другими процессами — тот факт, что определение требует очень мало времени, и пригодно и для исследования соединений, содержащих фтор.

Й. Ловаши: **Скоростный метод определения содержания восстановленного электролитическим путем U^{4+} в концентрированных растворах урана** 499

В случае растворов, содержащих восстановленные электролитическим путем ионы U^{4+} наряду с ионами U^{6+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} и другими примесями, содержание U^{4+} можно быстро определить с точностью до 5% при переведении его в окрашенный комплекс в среде фосфорной кислоты. Железо образует с фосфорной кислотой бесцветный комплекс. Светопоглощение раствора определяется при длине волны 625 ммк. Ионы U^{6+} при такой длине волны не показывают поглощения. Особенно большое преимущество метода заключается в его быстроте: содержание U^{4+} в растворах 10 проб определяется в 15 минут.

A. Мижеи—М. Иглои—Г. Вереш : **Определение небольшого количества глицерина** 503

Авторами разработан метод количественного определения глицерина в пределах концентрации 1—50 мкг/мл. Метод заключается в фотометрическом измерении окрашенного продукта реакции с хромотропной кислотой, после окисления с перйодатом. Определению не мешают сахары, содержащие также смежные гликолевые группы; мешающие сахарные спирты можно удалить с применением хроматографии, при разделении смеси на колонне, заполненной порошком целлюлозы, и растворяя глицерин с помощью смеси бензола с бутанолом в соотношении 1 : 3, насыщенной водой. Указанным методом можно определить содержание глицерина напр. в сорбите, или в бродильных жидкостях.

SUMMARY

L. Farády—K. Matolcsy—A. Újhidy—B. Babos : **Gas-liquid two-phase flow in pipes** 454

Based on available literary data, a survey is given of the gas-liquid two-phase flow, its types, and its practical significance. Parameters characterizing the two-phase flow, i. e. quality of the mixture, void volume fraction, slip ratio, Reynolds number, and pressure drop, are treated in detail. Some empirical relationships for the prediction of the pressure drop are reviewed. Based on experimental data gathered in this laboratory, an example of the application of the widely used correlation of Lockhart and Martinelli is given.

M. Horváth : **Chief materials of construction in the cold technology** 462

Stress characteristics and standpoints of selecting of the respective materials in the case of the most important materials of construction used in the cold technology are shortly specified only with the intention to make acquainted with the behaviour of the materials at low temperatures and to serve here by as an instruction.

G. Baktay — Mrs. Bukosza, M. Bárán : **About aerosol preparations** 465

A short general survey of aerosol preparations and the chemical and technical problems with their production have been given. This summary can not touch upon detailed description of the great many special problems with the single formulations. These are to be elaborated in each case by careful experimental work.

I. Varsányi : **Assays into the diffusion characteristics of solid polymer films.** 470

Practical experience and theoretical considerations in relation to certain aspects of permeability and diffusion in solid polymers are compared. Pertinent aspects of the diffusion theory are surveyed and the permeability, as an important characteristic of plastic films is investigated. The correlation between the structure of the material on one hand and permeability on the other are also touched upon. These correlations have been found to account for behaviour of the polymer and determine its uses.

I. Nagy : **Elements of the control of continuous processes II.** 475

Distillation being the most important mass transfer operation, a detailed study of its control seems to be justified. The degree of freedom being ascertained, the most critical problem is the location of the sensing element for head-temperature regulation. In order to construct a connection diagram, first the prime control circuits must be dealt with. The control of product composition, material balance, and heat balance, is fundamental. Nowadays the application of electronic computers tends to acquire an ever growing importance. In discussions of the problems relating to a control of reactors used in the chemical industry, three groups may be distinguished, viz.: feed control, maintenance of operational stability, and checking of the right course of reactions. A close co-operation between technologists and automation experts is needed for the creation of an adequate control system.

J. Burger : **Investigation of effectivity of mixer elements in the case of simultaneous presence of liquid-solid-gaseous phases** 481

The paper acquaints with the investigation of mixing efficiency of four different mixer types. The necessity of differentiating between the various mixing efficiency scales is stated. The gas mixing and grain suspendnig capacities of the individual mixer elements differ from each other. The experimental results are tabularly summaried in a specification suitable to this fact. Finally with the aid of the experiences of an earlier research of similar scome it is concluded that the use of the open, disk turbomixer with straight blades is the most economical for the simultaneous, but even for the separate accomplishment of the double tastes above mentioned.

J. Bognár : **Analyses on a catalytical basis** 489

This paper surveys the analyses on a catalytical basis. Types of catalytic reactions, the reaction mechanisms and the analytic chemical importance of catalytic reactions are shortly dealt with. Principles of trace element determinations and methodics on the basis of catalysts are acquainted with. Procedures on pure chemical and those on instrumental basis are demonstrated by examples and a parallel is drawn between the principles of determintion by chronometry and simultaneous comparation respectively.

L. Vajda : **Determination of the metal content of alkoxycompounds of titanium, and of aluminium** 497

A method has been devised for the determination of the titanium, or aluminium, content of their alkoxy-compounds. After a thorough moistening with sulphuric acid, the sample is decomposed by fusion with potassium pyrosulphate, subsequently, titanium, or aluminium, is determined volumetrically, Advantages of this method consist in its rapid execution and in its applicability in the analysis of compounds containing fluorine.

J. Lovasi : **Rapid determination of the U^{4+} content of concentrated uranium solutions reduced by electrolysis** 499

In electrolytically reduced solutions which contain U^{4+} ions besides U^{6+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, and other contaminants, U^{4+} can be determined rapidly and within 5% accuracy, by the formation of coloured complex of U^{4+} in a phosphoric acid medium. Iron forms a colourless complex with the phosphoric acid. Absorbancy is measured at 625 nm where no absorbtion by U^{6+} occurs. A great advantage

of the method is its rapidity ; within 15 minutes the U^{4+} content of 10 solutions can be determined.

A. Mizsei, Miss M. Iglóy, and *G. Veress :* **Determination of small amounts of glycerol** 503
A method has been evolved for the determination of glycerol in concentrations of 1 to 50 microgrammes per millilitre. In essence, the method consists of the photometric measurement of a colour intensity produced by chromotropic acid after oxidation with periodate. Sugars with vicinal glycol-groups do not interfere, the sugar alcohols which would interfere are removed by partition chromatography on a column of cellulose powder, glycerol being eluated with a 1 : 3 mixture of benzene and butanol saturated with 0.2 volumes of water. This method allows the determination of glycerol in sorbite, and in formentation liquors

Műszaki Könyvnapok 1964

A Műszaki Könyvkiadó az elmúlt évi sikerek után, ez év október 19. és november 3-a között — az ipari tárcákkal karöltve — ismét megrendezi a Műszaki Könyvnapokat.

Műszaki irodalmunk lassan már hagyományossá váló seregszemléje a szakember és a műszaki könyv kapcsolatának még további elmélyítését célozza. A Könyvnapok rendezvényei két irányban hasznosak: fokozottabban ráterelik a figyelmet a műszaki könyvekre és a kiadók a további munkához segítséget kapnak az olvasóktól.

A Könyvnapok alkalmából 37 új kiadvány lát napvilágot, amelyek zömét — 31 kötetet — a Műszaki Könyvkiadó jelentet meg. A vegyipari műszaki könyvkiadást képviselő művek közül két könyv különösen kiemelkedik a reprezentatív listából. Az első dr. Benedek Pál és dr. László Antal: „A vegyészmérnöki tudomány alapjai" c. műve, amely a modern fizikai-kémia szemszögéből vizsgálja a vegyipari termelés alapvető összefüggéseit. A szerzők a saját vizsgálódásaik eredményeit tartalmazó könyvben kiépítik a tapasztalatok elméletileg igazolt, logikus rendszerét. A másik jelentős vegyipari kiadvány, Leva: „Fluidizáció" c. műve fordítás, a McGraw Hill jól ismert „Chemical Engineering" sorozatából. A vegyipari alapműveletek közé rövid idő alatt betört fluidizáció 15 éves fejlődésének elméleti és gyakorlati eredményeit írja le az üzemi szakember, a kutató és az egyetemi hallgató számára.

A két kiragadott mű jó példa a vegyipari műszaki könyvkiadás egyik alapvető célkitűzésére: elősegíteni az üzemekben, tervező- és kutatóintézetekben dolgozó mérnökök továbbképzését és hasznos segédkönyveket adni az egyetemi hallgatók kezébe.

A vegyipari könyvkiadás további célkitűzései:

— a vegyipar műszaki fejlesztését megfelelő színvonalú könyvek kiadásával támogatni és a távlati tervekben szereplő iparágak (petrolkémiai ipar, műanyag- és műszálipar) szakkönyvigényét kielégíteni;

— a nagyobb iparágak műszaki ismereteit zsebkönyvekben, kézikönyvekben összefoglalni;

— sorozatok kiadásával a gyors műszaki tájékoztatást megvalósítani és egyes nagyobb témakörök szűkebb területeit monografikus jelleggel ismertetni;

— a külföldi műszaki irodalom kiemelkedő alkotásait lefordítani;

— alapfokú szakkönyvek kiadásával a szakmunkásképzést és továbbképzést támogatni.

A felsorolt célkitűzések jegyében születtek meg a nagysikerű, több kiadást megért zsebkönyvek, fordítások, ipari szakkönyvtári kötetek, és indult útnak a Kémiai analitika, az Új Technika és a Műszaki Könyvnapok alkalmából első kötetével jelentkező Korróziós Zsebkönyv sorozat.

Komoly feladatok várnak a vegyipari műszaki könyvkiadásra a távlati időszakban is. A vegyipari termelés gazdaságosságának elősegítése és a vegyipari üzemszervezéssel kapcsolatos ismeretek közkinccsé tétele céljából fokozni kell az üzemi szakemberek és tervezőmérnökök számára ma már nélkülözhetetlen modern matematikai módszerekkel foglalkozó szakkönyvek kiadását. Meg kell ismertetni az üzemmérnököt és tervezőt egyaránt az optimalizálással, valamint a matematikai modellek felállításának módszereivel.

A minőségi fejlődésen túl, a hazai vegyipari könyvkiadás mennyiségi fejlődéséről is érdemes néhány szóval megemlékezni. Az 1960. évi 8 kötettel szemben 1964-ben kb. 30 kötet jelenik meg és a vegyipari könyvek aránya az összes megjelent műszaki könyv számához viszonyítva 15%-ra nőtt.

A magyar vegyésztársadalom az ünnepi alkalomból szeretettel köszönti a tudományos és műszaki könyvkiadás dolgozóit és további eredményeket kíván a vegyipar műszaki fejlődését nagymértékben támogató tevékenységük területén.

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 9. SZÁM

Gáz—folyadék kétfázisú áramlása csővezetékben

FARÁDY LÁSZLÓ—MATOLCSY KÁLMÁN—UJHIDY AURÉL—BABOS BARNABÁS*

Az utóbbi években egyre több olyan tanulmány jelenik meg a külföldi szakirodalomban, mely gázok, illetőleg gőzök és folyadékok csővezetékekben való együttes áramlásával foglalkozik. Mivel a második fázis megjelenése egy adott áramló rendszerben az áramlástani jellemzők — elsősorban a nyomáscsökkenés — ugrásszerű változását eredményezi, ez a probléma gyakorlati szempontból rendkívül fontos lehet csővezetékek vagy gáz—folyadék csőreaktorok méretezésekor. Az említett kétfázisú áramlás természetesen számos — a vegyiparban már kiterjedten alkalmazott — berendezésben is fellép, a kutatók azonban sokáig nem fektettek súlyt e témakör alaposabb vizsgálatára. Különösen a nukleáris reaktorok hűtésének problémája hatott ösztönzőleg az ilyen irányú vizsgálatokra, de az eredmények előnyösen felhasználhatók más berendezések (pl. elgőzölögtetők, hőcserélők, ásványolajipari csőkemencék, gáz-, illetve gőztávvezetékek, kondenzvezetékek stb.) tervezéséhez is. A kétfázisú áramlás bizonyos típusai ezenkívül jól felhasználhatók gáz és folyadék között lejátszódó kémiai reakciók végrehajtására. Mindezekről a hazai irodalomban eddig még nagyon kevés dolgozat jelent meg, s jelen összefoglalás ezt a hiányt igyekszik pótolni.

A dolgozat nem tárgyalja a hőátadással egybekötött kétfázisú áramlást, mivel az áramlási viszonyok itt még bonyolultabbak, mint izoterm esetben, s még kevésbé tisztázottak, amit az e témakörben megjelent cikkek kisebb száma is mutat.

Tekintettel arra, hogy a tárgyalandó témakör magyar nevezéktana még nem alakult ki, az érthetőség kedvéért helyenként az eredeti idegen nyelvű kifejezést is használni fogjuk.

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Szerves Kémia Tanszék

A gáz—folyadék kétfázisú áramlásának típusai

A kétfázisú áramlás válfajai csoportosíthatók *a)* a komponensek száma, *b)* a fázisok áramlásának iránya, *c)* a cső térbeli elhelyezése és *d)* a gázhalmazállapotú fázis fizikai állapota szerint. A gyakorlati szempontból számbajöhető variációkat az 1. táblázatban + jellel tüntettük fel. Megjegyezzük, hogy függőleges csőben határesetként értelmezhető a nyugvó gáz mellett gravitációsan lecsurgó folyadékfilm (falling film) áramlása is.

1. táblázat

Kétfázisú áramlás válfajai

		Egy komponens		Két vagy több komponens	
		Egyenáram	Ellenáram	Egyenáram	Ellenáram
Függőleges cső	Gőz\foly.	+	+	+	+
	Gáz\foly.	−	−	+	+
Vízszintes cső	Gőz\foly.	+	−	+	−
	Gáz\foly.	−	−	+	−

A fázisoknak a csőkeresztmetszetre vonatkoztatott eloszlása, illetve a kialakuló fázishatár nagysága és jellege a két áramló fázis abszolút és relatív áramlási sebességétől egyaránt függ. Ha csőben áramló folyadékhoz bizonyos mennyiségű gázt adunk, a következő effektusokkal kell számolnunk [10, 11]:

a) az egyes fázisok áramlásához rendelkezésre álló keresztmetszet csökken,

b) az áramlási határfelületet — mely eredetileg a relatív sima csőfal volt — részben a

másik fázis fogja alkotni, mely szabálytalan és mozgó határfelületet jelent.

c) A fázisok egymásra hatása a felületi feszültség legyőzéséhez szükséges energiaveszteségben, impulzus-kicserélődésben, illetve a turbulencia növekedésében nyilvánulhat meg. A változások az egyes fázisok energiamérlegében jelentkeznek.

d) A második fázis megjelenése megzavarhatja az áramlás stacionáriusságát.

Adott folyadék-áram mellett a gáz mennyiségének fokozatos növelésekor egymás után jelennek meg a különböző áramlási formák (flow patterns), melyek jellegében bizonyos különbség mutatkozik függőleges, illetve vízszintes csövekben.

Vízszintes csövekben állandó folyadékáram és növekvő gázáram esetén *Alves* [2] szerint rendre a következő áramlási formák figyelhetők meg:

1. *Buborékos áramlás* (bubble flow): különálló gázbuborékok haladnak a csőkeresztmetszet felső részén.

2. *Dugattyús áramlás* (plug flow): a buborékok egyesülve az áramlási keresztmetszet nagy részét elfoglaló gázdugót képeznek.

3. *Rétegezett áramlás* (stratified, layered flow): a gáz felül, a folyadék alul áramlik, egyenletes keresztmetszeten át.

4. *Hullámos áramlás* (wavy flow): a gázsebesség növekedésével növekvő amplitúdójú hullámok keletkeznek a folyadékfázis felületén.

5. *Lüktető vagy tarajos áramlás* (slug flow): a hullám amplitúdója oly nagy, hogy a folyadék egyes helyeken elzárja a csövet, és lökésszerű áramlás alakul ki.

6. *Gyűrűs áramlás* (annular flow): a fázisok közötti erőhatás a gravitáció legyőzésével a csőfalra szorítja ki a folyadékot, vékony film formájában; a cső közepén haladó gáz kevés diszpergált folyadékot visz magával.

7. *Permetes vagy ködös áramlás* (spray, mistened, fog flow): a folyadék teljesen diszpergálódik a gázban.

Az egyes típusokat vázlatosan az 1. ábrán szemléltetjük.

A függőleges csövekben kialakuló kétfázisú áramlási formákat *Kozlov* [24] osztályozta, alulról felfelé való áramlás esetén:



1. ábra. Kétfázisú formák vízszintes csőben (Alves [2] szerint)

1. *Buborékos áramlás:* a gázbuborékok nagyobb sebességgel haladnak felfelé, mint a folyadékfázis.

2. *Dugattyús áramlás:* lövedék formájú gázdugattyúk haladnak felfelé, melyek az egész áramlási keresztmetszetet elfoglalják.

3. *Diszpergált dugós áramlás:* átmeneti jellegű.

4. *Tajtékos áramlás* (froth flow): a két fázis állandóan széteső és kialakuló durva diszperzió formájában áramlik.

5. *Gyűrűs vagy „kúszó-film" áramlás* (climbing film flow): hullámos felületű folyadékfilm halad felfelé a csőfal mentén.

6. *Homogén vagy ködös áramlás:* lényegében azonos a vízszintes csőnél ismertetettel.

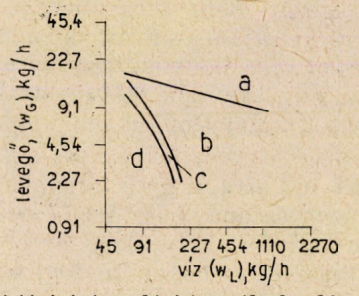
Mindezen típusok természetesen izoterm és nem izoterm áramlásnál egyaránt felléphetnek. Nem izoterm áramlásnál, ha a hőközlés következtében elpárolgás is van, a cső különböző szakaszaiban más és más áramlási forma alakulhat ki, a gáz, illetve gőz fázis-térfogatának és áramlási sebességének fokozatos növekedése következtében.

Természetesen a felsorolt áramlási formák nem mindegyike egyformán stabil. *Bernert* [6] feltételezi, hogy a rétegzett és gyűrűs típus kivételével mindegyik forma metastabilnak tekinthető.

Kosterin [23] szerint az áramlás szerkezetének stabilizációjához szükséges szakasz függőleges csövekben általában kisebb, mint vízszintes csövekben.

Az áramlási formát befolyásoló tényezők

Nyilvánvalóan számos körülmény befolyásolja azt, hogy milyen áramlási forma alakul ki a csőben. Szerepet játszanak többek között a cső geometriai méretei, elhelyezése, a csőfal érdessége, továbbá az áramló komponensek fizikai tulajdonságai (hőmérséklet, viszkozitás, sűrűség, felületi feszültség stb.). Leglényegesebb azonban a kialakuló forma szempontjából az áramló gáz és folyadék mennyisége (w_G és w_L) és aránya. Ha az áramlási formák kialakulását csak ez utóbbi két érték függvényeként vizsgáljuk w_G—w_L koordináta-rendszerben, minden típusnak bizonyos terület fog megfelelni a diagramon. Példaképpen közöljük *Bergelin* és *Gazeley* [5] áramlási forma eloszlási ábráját, mely 1 inch átmérőjű vízszintes rézcsőre vonatkozik (2. ábra; metrikus



2. ábra. A kétfázisú áramlási formák eloszlása Bergelin és Gazley szerint. (Fohrman [15] után)
a Gyűrűs áramlás, *b* tarajos (lüktető) áramlás *c* hullámos áramlás *d* rétegezett áramlás

egységre átszámítva). Az egyes típusok közötti határ a valóságban nem ilyen éles, mivel a betáplálás fokozatos változtatásakor az áramlási forma is fokozatosan megy át egyik típusból a másikba. Ezt számos szerző kísérlete bizonyítja. A nyomásesést a gázáram függvényében állandó folyadékáram mellett ábrázolva [9], vagy a gáz lineáris felületi sebességét a folyadékéval szemben ábrázolva [2, 25] a görbék lefutásában az észlelt áramlási formáknak megfelelő törés nem volt észlelhető.

Nincs megbízható összefüggés, mely lehetővé tenné, hogy a betáplálási viszonyok és fizikai tulajdonságok ismeretében előre megmondjuk a várható áramlási formát. Egyedül *Kozlov* [24] közöl függőleges csövekre tapasztalati összefüggést a gáz térfogatsebességi törtje (C_G) és a közepes Froude-szám között, mellyel az áramlási formák közötti határfeltételek kifejezhetők :

$$C_G = a \cdot Fr_m^b$$

Gyűrűs áramlásra például az alábbi két határegyenletet adja meg :

$$C_G = 0{,}65 \cdot Fr_m^{0.05},$$

illetve

$$C_G = 0{,}85 \cdot Fr_m^{0.02}.$$

(Fr_m meghatározásánál a lineáris sebességet a teljes betáplálás és a két fázis közepes sűrűsége alapján számítja.) Fenti összefüggés kísérletileg még nincs meggyőzően alátámasztva. Érvényességét kétségessé teszi az a tény, hogy a viszkozitás nem szerepel az összefüggésben.

Teljesen egyértelmű összefüggés az áramlási formák és a rendszer jellemző adatai között nem is várható, mivel a fent említett áramlási típusok elhatárolása fényképfelvételek alapján, de szubjektív értékeléssel történt. További nehézséget jelent, hogy az áramlási típusok közötti átmenetkor hiszterézis-jelenség is észlelhető [15].

A kétfázisú áramlás jellemzésére alkalmas adatok

Az angol nyelvű irodalomban használatos jellemző adat a *kétfázisú elegy „minősége"* (quality, x), melyet a tömeg-áramokkal definiálnak [4] :

$$x \equiv \frac{w_G}{w_G + w_L}.$$

A csőtérfogatnak gázzal (R_G) illetve *folyadékkal töltött hányadát* (R_L), mint jellemző adatot *Lockhart* és *Martinelli* [28[használták először. R_L lényegében a folyadék hold-up általánosítása ; számítása a kísérletileg mért hold-up alapján történik. (A hold-up mérésénél *Lockhart* és *Martinelli* a rendszert két végén pillanatszerűen lezárták, a folyadék zömének kieresztése után a falra tapadt maradékot oldószerrel kioldották, majd az oldószer elpárologtatása után a kettőt egyesítették.)

Az R_G-értékkel stacionárius áramlás esetén megegyező értéket szolgáltat a több szerző által használt *szabad-térfogat tört* (void volume fraction, α), definíciószerűen :

$$\alpha \equiv \frac{A_G}{A_T}.$$

Kísérleti meghatározása rendszerint a kétfázisú elegy sűrűségének mérésével történik, radioaktív technikával. Ha a teljes csőkeresztmetszet több diszkrét sávjában mérjük az α értékeket, a kapott adatokból megállapítható a keresztmetszetre vonatkozó *fáziseloszlás*, mely fontos támpontot jelent az áramlási forma elbírálásánál.

Gyűrűs áramlás esetén definiálható a *folyadékfilm vastagsága* is, melynek az áramlásra jellemző egyéb adatokkal való összefüggését számos szerző vizsgálta. A filmvastagság mérésére különböző módszerek használatosak, melyek ellenállás-, illetve kapacitásmérésen, vagy radioaktív technikán alapulnak.

Az áramló fázisok *közepes lineáris sebessége* (V_G és V_L) abszolút és relatív értelemben is fontos jellemzője a kétfázisú áramlásnak. Abszolút értékük az anyagáramok és áramlási keresztmetszetek ismeretében számítható, stacionárius áramlás esetén (pl. gyűrűs áramlásnál). A határfelületi sebességgel együtt fontos szerepük van a sebességprofilok meghatározásában. Relatív értelemben : a közepes lineáris áramlási sebességek különbsége a két fázis egymáshoz képesti elcsúszásának mértéke. A gyakorlatban azonban a relatív sebesség helyett inkább a két lineáris sebesség arányát használják

$$\sigma \equiv \frac{V_G}{V_L}$$

és *csúszási aránynak* (slip ratio) nevezik. Ez az érték az áramlási formával változik, s összefüggésbe hozható a folyadék viszkozitásával, a rendszer nyomásával, az elegy-minőséggel, valamint a cső geometriai méreteivel [15].

Gyakorlati szempontból fontos az áramló fázisok turbulenciája, mely a *Reynolds-szám* segítségével jellemezhető. Utóbbinak függvénye a *csősúrlódási tényező*, ennek pedig a *kétfázisú nyomáscsökkenésben* jelentkező áramlási ellenállás meghatározásakor van nagy jelentősége.

Csúszási arány

A gáz- és folyadékfázis lineáris sebességeinek hányadosa kifejezhető a belépő elegy minőségének (x), a szabad-térfogat törtnek (α) és a fázisok sűrűségének függvényeként [15] :

$$\sigma = \left(\frac{x}{1-x}\right)\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\left(\frac{\varrho_L}{\varrho_G}\right) \qquad (1)$$

σ és α tehát, adott elegy-minőség esetén, a fajsúlyok ismeretében kölcsönösen számíthatók egymásból. Ennek nagy jelentősége van, ha figyelembe vesszük, hogy a csúszási arány más úton is kifejezhető x függvényeként, s így mód nyílik α értékének számítás útján való meghatározására. *Richardson* [31] a következő empirikus összefüggést találta σ és x között :

$$\sigma = 37 \cdot x^{0{,}5}$$

mely — bizonyos határok között — a kísérleti adatokkal ±30%-on belül egyező értékeket szolgáltat. *Fohrman* [15] ezt az összefüggést tovább finomította a viszkozitás függényében végzett kísérletei alapján, bebizonyítva, hogy σ függése a folyadék viszkozitásától nem hanyagolható el. Az általa kapott tapasztalati összefüggés :

$$\sigma = 80 \cdot \mu_L^{0,30} \cdot x^{0,77} \qquad (2)$$

Az összefüggés a kísérletekkel ±10% hibán belül egyezett. *Fohrman* kimutatta, hogy a folyadékviszkozitás növekedésekor a csúszási arány jelentősen nő. 1 cP viszkozitásnál 1,5—4,5 ; 500 cP-nál már 8,5—25 között változik értéke. A gáz kompresszibilitása folytán a gáz és / vagy a folyadék betáplálási sebességének növekedése egyaránt növeli a csúszási arányt. Ugyanilyen hatással van rá az elegy fajsúlyának csökkenése; a sztatikus nyomás növekedése viszont ellenkező értelemben hat. A csőátmérő hatása aránylag kis mértékben jelentkezik, s nagyobb nyomáson kevésbé érvényesül.

Térfogat-törtek

Gáz és folyadék izoterm kétfázisú áramlásánál először *Lockhart* és *Martinelli* [28] állapítottak meg összefüggést a R_L és R_G értékek, valamint a tömegáramok és az egyes fázisok viszkozitása és sűrűsége között, egy X paraméter közvetítésével, mely általános esetben így definiálható :

$$X^2 = \frac{C_L \cdot (Re_G)^m \cdot (w_L)^2 \cdot \varrho_G}{C_G \cdot (Re_L)^n \cdot (w_G)^2 \cdot \varrho_L} = \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_L}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_G} \qquad (3)$$

ahol a C konstansok és az m, n kitevők értéke az áramló fázisok turbulenciájának függvénye. Az R-értékeket X függvényeként ábrázolva olyan összefüggést kapunk, melynek segítségével — nem túl nagy átmérőjű vízszintes csövek esetén — a térfogattörteket közelítő pontossággal meg tudjuk határozni (3. ábra). *Dengler* és *Addoms* [13] függőleges csövekben ±30% eltérést észleltek a Lockhart—Martinelli görbétől. *Richardson* [31] kísérleti úton, a fenti összefüggés alapján vártnál nagyobb R_G-értékeket kapott. *Forhman* [15] a viszkozitás függvényében végzett kísérleteivel bebizonyította, hogy a szabad-térfogat tört valódi értéke növekvő folyadék viszkozitással egyre jobban eltér a Lockhart—Martinelli összefüggéstől. Az R_G-értékeket a (2) tapasztalati összefüggés alapján kapott σ értékekből az (1) egyenlettel számította. Különböző μ_L-értékekhez tartozó R_G—X görbéi a 3. ábrán láthatók. A szabadtérfogat tört értéke növekvő viszkozitással csökken, állandó elegyminőség mellett viszont az anyagáramok növelésével gyakorlatilag nem változik.

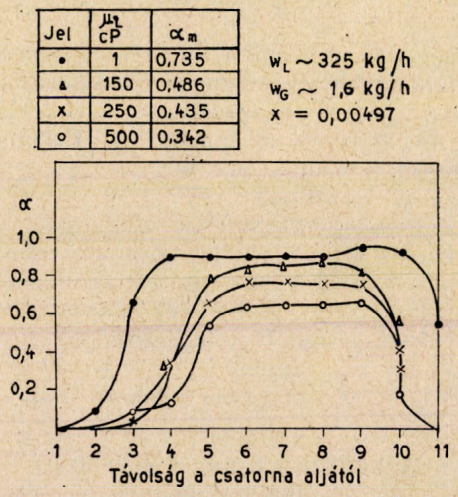
Lieberson [27] szerint függőleges csőben felfelé irányuló turbulens áramlásnál R_L a cső hossz/átmérő arányától is függ :

$$R_L = f\left[X,\ (\varrho_L)^4,\ \left(\frac{L}{D}\right)^{0,7}\right].$$

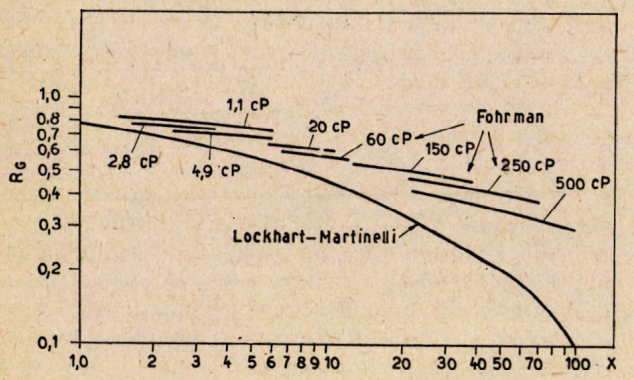
Ez valószínűleg a stacionárius áramlási forma kialakulásához szükséges stabilizációs szakasszal magyarázható, s ilyen értelemben hasonló összefüggés vízszintes csövekre is érvényesnek vehető.

Fáziseloszlás

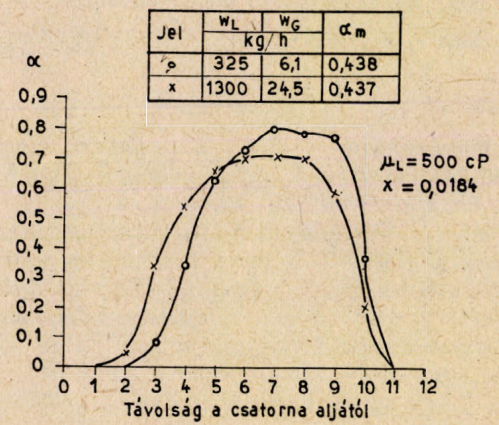
A fázisok eloszlási arányát a csőkeresztmetszetben, kétfázisú kétkomponensű áramlás esetén legbehatóbban *Fohrman* [15] tanulmányozta. A levegőből és különböző viszkozitású vizes glicerin-oldatokból álló áramló elegyek sűrűségét,



4. ábra. Fáziseloszlás négyszögkeresztmetszetű csatornában, különböző folyadék viszkozitásnál (Fohrman [15] szerint)



3. ábra. $R_G = f(X)$ összefüggés Lockhart—Martinelli és Fohrman szerint. (Fohrman [15] után)



5. ábra. Fáziseloszlás különböző anyagáramoknál (Fohrman [15] szerint)

illetve a szabad-térfogat törtet téglalap keresztmetszetű csatorna vízszintes metszeteiben, meghatározott távolságokban mérte γ-sugár elnyelési technikával. Megállapította, hogy a folyadék viszkozitásának növelésekor — azonos anyagáramok és elegyminőség mellett — a fáziseloszlási görbe által határolt terület, illetve az α szabad-térfogattört csökken (4. ábra; w_L és w_G metrikus egységekre átszámítva). Ha a fázisok áramát az elegyminőség változatlanul tartása mellett növelte, kisebb viszkozitás értékeknél az α bizonyos fokú csökkenése és a fáziseloszlási görbe ennek megfelelő eltolódása volt észlelhető. 250—500 cP viszkozitású glicerin-oldatok esetén a kísérleti körülmények ugyanolyan változása csak az eloszlási görbe alakjának torzulását eredményezte, az α szabad-térfogat tört gyakorlatilag változatlan volta mellett (lásd 5. ábra).

Ahhoz, hogy az áramlási formák és a fázisok eloszlása közötti kapcsolatról reális elképzelést alakítsunk ki, sajnos ma még nagyon kevés adat áll rendelkezésre. Különösen érvényes ez körkeresztmetszetű csövekre, melyekben a fáziseloszlás kísérleti meghatározása nagyobb nehézségekbe ütközik.

Turbulencia és Reynolds-szám

Az áramlás turbulens vagy lamináris jellegének kritériumaként kétfázisú áramlásnál is általában a Reynolds-számot fogadják el. Az átmeneti tartománynak megfelelő Re-értékeket azonban az egyes szerzők különböző határok között adják meg. Eltérések vannak továbbá a Reynolds-szám számítására használt összefüggésekben is. A $Re = \frac{D \cdot V \cdot \varrho}{\mu}$ alapvető összefüggés módosítása egyaránt kiterjed az átmérő, az áramlási sebesség és a viszkozitás értékekre. Négyszög keresztmetszetű csövekben az egyenértékű csőátmérőt a klasszikus módon, a hidraulikus sugár segítségével számolták [15]. Körkeresztmetszetű csövekben — függetlenül attól, hogy az egyes fázisok a keresztmetszetnek csak bizonyos hányadát töltik ki — az egyszerűség kedvéért általában a teljes csőátmérővel számolnak. Az így elkövetett hibát az egyes szerzők különböző módon kompenzálják. A kétfázisú áramlás vizsgálatára használt „homogén áramlási modell" szerint a *Re*-szám meghatározásakor súlyozott viszkozitást használnak [4, 21]:

$$\frac{1}{\mu_m} = \frac{x}{\mu_G} + \frac{1-x}{\mu_L} \qquad (4)$$

Chenoweth és *Martin* [10] az egyfázisú súrlódási tényező meghatározására használt fiktív *Re*-érték számításánál az együttes anyagáramot és a folyadék viszkozitását veszik figyelembe:

$$Re_L^* = D \cdot \frac{w_L + w_G}{A \cdot \mu_L} \qquad (5)$$

Davidson és munkatársai [12] víz forralásával kapcsolatos vizsgálataiknál a folyadékfázis viszkozitására alapozott *Re*-számot a be- és kilépés helyén vett elegyfajtérfogatok arányával szorozták. Gyűrűs film-áramlásnál általában a *Nusselt* által javasolt összefüggést alkalmazzák a Reynolds-szám számítására [4]:

$$Re_L = \frac{4\Gamma}{\mu_L} . \qquad (6)$$

ahol:

$$\Gamma = \frac{w_L}{D \cdot \pi}.$$

A Reynolds-szám értéke és az átmeneti tartomány közötti összefüggésre vonatkozóan megemlítjük, hogy *Abramson* [1] vízszintes csőben levegő és víz gyűrűs áramlására vonatkozó vizsgálatai szerint az átmeneti tartomány $Re = 200$—400 határok közé esik. Ugyanakkor függőleges csőben, gravitációs falling film esetén vagy egyenáramú kétfázisú áramlásnál *Dukler* és *Bergelin* [14] koncepciója szerint $Re \geqslant 1080$ értéknél várható a folyadékfilm kifejezetten turbulens áramlása, ami a kísérleti adatokkal jól egyezik. (A *Re* értéket a (6) összefüggés alapján számolták.)

A szerzők általában figyelembe veszik, hogy gyűrűs áramlásnál — elsősorban a folyadékfilm és a gázmag közötti határfelületi nyíróerő következtében — a film felülete már a kritikus alatti *Re*-számnál sem teljesen sima, hanem a *Re* növekedésével fokozatosan nagyobb amplitudójú hullámok észlelhetők. A hullámok megjelenésének alsó határa *Friedmann* és *Miller* [16] szerint $Re = 25$—30, függőleges csőben való áramlásnál. *Grimley* [18] megállapítja, hogy a filmfelület hullámmozgása $Re = 25$—1000 között szabályos. Nagyobb sebességnél szabálytalan szerkezetű, megzavart hullámmozgás lép fel, mely a film belsejében kialakuló örvényekre enged következtetni. *Jackson* [19] gravitációs folyadékfilmekkel kapcsolatos kísérletei eredményeképpen arra a megállapításra jutott, hogy a turbulens hullámok megjelenése ellenére a film zömét képező alsó réteg áramlása lamináris, de bizonyos fokú keveredéssel kell számolni, mivel a hullámok mozgási sebessége nagyobb a film zömének sebességénél.

Az a tény, hogy a film felületi sebességének tényleges értéke nagyon eltérhet a számítottól, *Friedmann* és *Miller* [16], valamint *Brauer* [8] szerint abban az esetben is érvényes, ha a felületi nyíróerő elhanyagolható. A filmfelület hullámossága kétfázisú áramlásnál úgy hat, mintha a gáz önálló fázisként, érdes felületű csőben áramlana. A hullámos felület a folyadék film és a gázáram közti súrlódási erő nagymértékű növekedéséhez vezet. Ezért a folyadékfilmnek a gáz által való felfelé szállítása kisebb gázsebességnél következik be, mint elméletileg várható volna [8]. A súrlódási erőnek ez a megnövekedése is szerepet játszik abban, hogy a kétfázisú áramlásnál a nyomásesés jóval felülmúlja az egyfázisú áramlásra vonatkozó értékeket.

Áramlási ellenállás és nyomáscsökkenés

A nyomáscsökkenésben jelentkező áramlási veszteség függőleges csövekben additíve tevődik össze a súrlódási, gyorsulási és hidrosztatikai

nyomáscsökkenésből [4]:

$$-\Delta P = -\Delta P_s - \Delta P_a - \Delta P_h \qquad (7)$$

lletve

$$-\Delta P = = -\frac{4f \cdot G^2 \cdot v_m (L_2 - L_1)}{2 \cdot g \cdot D} - \frac{G^2}{g} \cdot (v_2 - v_1) - \frac{L_2 - L_1}{v_m} \qquad (8)$$

Vízszintes csövekben ΔP_h, stacionárius jellegű áramlás esetén pedig ΔP_a is elhanyagolható. Tehát a súrlódási ellenállásnak van legfontosabb szerepe a nyomáscsökkenés kialakulásában. A súrlódási tag (8) egyenletbeli kifejezése lényegében a Fanning-formulával azonos. A benne szereplő f súrlódási tényező értékét lamináris esetre a Poiseuille és Fanning egyenletek összevetéséből származó ($f = 16/Re$) összefüggéssel, turbulens áramlásnál az ($f = 0{,}079/Re^{0{,}25}$) Blasius-egyenlettel számolhatjuk ki, vagy a szokásos logaritmikus f—Re diagramról olvashatjuk le. Így egyfázisú áramlás esetén megbízható értéket kapunk. Kétfázisú áramlásnál azonban figyelembe kell venni, hogy az áramló elegyben a két fázis fajsúlya, viszkozitása, tömeg- és lineáris sebessége, áramlási keresztmetszete, valamint Reynolds-száma nem azonos, továbbá, hogy súrlódás nemcsak az egyes fázisokon belül és a csőfal mentén lép fel, hanem a két fázis határfelületén is.

A továbbiakban azokat a módszereket ismertetjük, melyek lehetővé teszik a súrlódási veszteségek számítását kétfázisú áramlásnál.

Nusselt-nek a folyadékfilmek lamináris áramlására vonatkozó elmélete szerint, mely abból a feltételezésből indul ki, hogy a gáz-folyadék határfelületen sem nyíróerő, sem hullámmozgás nem lép fel, a súrlódási tényező:

$$f = \frac{24}{Re_L}$$

a Re_L értéket a (6) összefüggés alapján számolva [30]. *Jens* és *Leppert* [21] a súrlódási tényezőt *Blasius* képletével számolták, a Reynolds-szám kifejezésében a (4) egyenlet szerinti súlyozott viszkozitást használva.

Az ún. „homogén áramlási modell" eljárás feltételezi, hogy a fázisok olyan homogén elegyet alkotnak, mely a bemenő adatokból számítható közepes lineáris sebességgel, viszkozitással, és sűrűséggel rendelkezik, s ezen adatok birtokában a rendszer egyfázisúként kezelhető.

Ezek a megoldások azonban korlátozott érvényűek, mert az utóbbi csak teljesen diszpergált rendszerben szolgáltat jó eredményt, a Nusselt-formula viszont csak gyűrűs filmáramlásra alkalmazható. Érvényességi korlátaik figyelembevételével azonban az említett módszerek lehetővé teszik, hogy a súrlódási tényező ismeretében a súrlódási nyomáscsökkenést a Fanning-egyenlettel számolhassuk:

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = f \cdot \frac{G^2 \cdot v}{2 \cdot r_H} = 2f \cdot \frac{V^2 \cdot \varrho}{D} \qquad (9)$$

A gyakorlati szempontból legjobban használható eredményeket azok a módszerek szolgáltatják, melyek valamilyen — önkényesen megválasztott— dimenziómentes paraméter közvetítésével fejezik ki (rendszerint grafikus formában) a kétfázisú súrlódási nyomásveszteség és az áramló rendszer egyéb jellemző adatai közötti összefüggést. A legelterjedtebben alkalmazott ilyen összefüggést *Lockhart* és *Martinelli* [28] dolgozták ki. Ezen kívül meg kell még említeni *Kosterin* [23], *Bertuzzi* és munkatársai [7], valamint *Chenoweth és Martin* [10] tapasztalati összefüggéseit. Ezek a módszerek lehetővé teszik, hogy a csővezeték, illetve reaktortervezés szempontjából rendkívül lényeges súrlódási nyomáscsökkenést a tervezéskor már rendelkezésre álló vagy felvehető „bemenő" adatok birtokában kielégítő pontossággal kiszámítsuk.

Az ismertetendő összefüggések mind vízszintes csőben való izoterm kétfázisú áramlásra vonatkoznak, tehát a nyomáscsökkenés gyorsulási és hidrosztatikai összetevői elhanyagolhatók. Függőleges csövekre és nem izoterm áramlásra még aránylag kevés összefüggés ismeretes s ezek tárgyalásától eltekintünk.

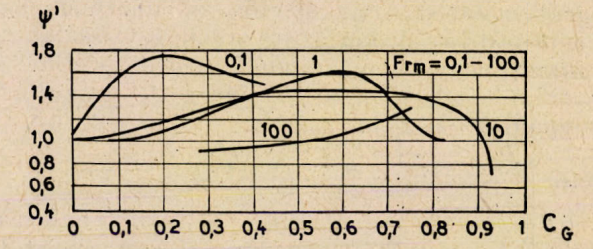
1. Kosterin összefüggése. Kosterin [23] vízszintes csövekben kapott kísérleti nyomáscsökkenés adatainak felhasználásával fiktív súrlódási tényező értéket definiált (f_m), melynek az egyfázisú súrlódási tényezővel alkotott arányát ($\psi' = f_m/f$) a Froude-szám és a gáz térfogatsebességi törtje (C_G) függvényének találta.

$$f_m = 2gD\varrho_m \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{TP} \frac{A^2}{w_T^2},$$

ahol $\varrho_m = C_G\varrho_G + (1 - C_G)\varrho_L$ és $w_T = w_G + w_L$. A ψ'—C_G összefüggést diagramban ábrázolta, a módosított Froude-számot

$$Fr_m = \frac{w_T^2}{gA^2D\varrho_m^2}$$

alkalmazva paraméterként (6. ábra). *Kosterin* vizsgálatai szerint e fiktív súrlódási tényező — mely lehetővé tette a Fanning-egyenlet használatát — számértékben maximálisan +80%-kal tért el a folyadék egyfázisú súrlódási tényezőjétől.



6. ábra. $\psi' = f(C_G)$ összefüggés különböző átlagos Froude-számoknál (Kosterin [23] szerint.)

2. Bertuzzi, Tek és Poettmann összefüggése. Bertuzzi és munkatársai [7] szintén a Fanning-formulával számítják a kétfázisú súrlódási nyomáscsökkenést, egy általuk definiált súrlódási tényező felhasználásával, mely a Re_L és Re_G valamilyen hatványainak szorzatával arányos. A hatványkitevőkben az áramló gáz és folyadék mennyiségé-

nek aránya ($K = w_G/w_L$) szerepel :

$$f = \varphi\left[\left(\frac{D \cdot G_G}{\mu_G}\right)^a \cdot \left(\frac{D \cdot G_L}{\mu_L}\right)^b\right] ,$$

ahol $a = \frac{K}{1+K}$ és $b = \frac{1}{e^{0,1K}}$.

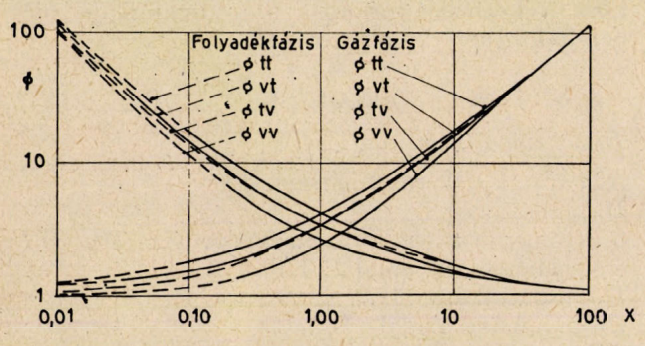
A G_L és G_G tömegsebességeket az egyes fázisok önálló egyfázisú áramlására vonatkoztatják. A súrlódási tényező értékeket ($Re_G^a \cdot Re_L^b$) függvényében ábrázolták, paraméterként K-t alkalmazva. Adott K tartományon belül egy meghatározott ($Re_G^a \cdot Re_L^b$) értékhez két f érték tartozik ; egyik a réteges, hullámos és félgyűrűs áramlásra érvényes, másik a többi áramlási típusra.

Fenti összefüggés — bár igyekszik kapcsolatot létesíteni az áramlási formákkal —, kísérletileg még nincs eléggé alátámasztva.

3. A Lockhart—Martinelli összefüggés. Ez az összefüggés gáz és folyadék kétfázisú izoterm áramlására érvényes, nem túl nagy (<1 inch) átmérőjű vízszintes csővezetékekben. A szerzők által a (3) egyenlet szerint definiált X paraméter kifejezésében $(\Delta P/\Delta L)_L$ és $(\Delta P/\Delta L)_G$ a (9) összefüggéssel számítható nyomáscsökkenést jelenti abban az esetben, ha az illető komponens önálló fázisként áramlana a csőben. X ugyanakkor a Reynolds-számnak, illetve az annak kifejezésében szereplő mennyiségeknek bonyolult függvénye. A kapcsolatot X paraméter és a kétfázisú súrlódási nyomáscsökkenés között egy — mindegyik fázisra külön definiált —Φ paraméter létesíti :

$$\Phi_L^2 \equiv \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{TP}}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_L}, \text{ illetve : } \Phi_G^2 \equiv \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{TP}}{\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_G} \quad (10)$$

A Φ és X paraméterek közötti, megfelelő számú kísérleti adat alapján megállapított összefüggés a 7. ábrán látható. Külön görbék jellemzik azon eseteket, melyeknél a folyadék és a gáz áramlása egyaránt turbulens (tt) vagy viszkózus (vv), illetve csak a folyadék (tv) vagy a gáz (vt) turbulens. Az átlagos görbétől a kísérleti adatok maximálisan ±50%-kal térnek el, noha a fázisok áramlási jellegének (tt, vt stb.) megállapítása szubjektív módon történik, továbbá X azonos értéke mellett a Φ értékek bizonyos fokig függnek az aktuális áramlási formától, ill. áramlási sebességtől [11].



7. ábra. $\Phi = f(x)$ összefüggés Lockhart és Martinelli szerint, a kétfázisú nyomáscsökkenés meghatározásához. (Coates és Pressburg [11] után.)

A Lockhart—Martinelli összefüggés hiányosságaira több szerző is rámutatott. *Gazeley* és *Bergelin* [17] *Jenkins* [20] adataira hivatkozva kifejtették, hogy egyrészt a Φ_G—X diagramban az egyes folyadékáramokhoz tartozó értékeket külön ábrázolva görbesereget kapunk, vagyis Φ_G nem csupán Xfüggvénye ; másrészt az áramlási forma változása fenti görbék lefutásának változásával kapcsolatos. Célszerűbb lenne tehát az összefüggést az önkényes turbulens lamináris zónák helyett az áramlási formákra alapozni. Ezzel összhangban van az, hogy *Baker* [3] tapasztalati összefüggéseket állapított meg az áramlási formák és a Lockhart—Martinelli-féle dimenziómentes paraméterek között. Gyűrűs áramlásra pl. :

$$\Phi_{G_{tt}} = (4{,}8 - 0{,}3125 \cdot D) \cdot X^{0,343 - 0,021 \cdot D}$$

Richardson [31] kísérleti úton mért nyomáscsökkenés adatai jó egyezést mutattak a Lockhart—Martinelli összefüggéssel. *Fohrman* [15] különböző folyadék viszkozitásoknál vizsgálta a Lockhart—Martinelli összefüggés érvényességét. Megállapította, hogy a kísérleti adatok bizonyos viszkozitás határig jó egyezést mutatnak a 7. ábrán látható diagram valamelyik görbéjével. Kísérletei némi támpontot nyújtanak az összefüggés önkényességének csökkentéséhez, amennyiben kimutatta, hogy 1 cP viszkozitásnál az egyezés a (tt) görbével jó ; 2,8—4,9 cP közötti adatai a (tt) és (tv) görbék közé esnek, míg 150 cP viszkozitásnál már a (vt) görbétől is —15% eltérés mutatkozik. *Levy* [26] alátámasztja Lockhart és Martinelli paraméter-választását gyűrűs áramlás esetére, de kiegészítő paraméterek alkalmazását javasolja, ha nincs teljesítve a $0{,}001 < \mu_G/\mu_L < 0{,}005$ feltétel.

Példa a Lockhart—Martinelli összefüggés gyakorlati alkalmazására :

Egy $D = 8{,}1$ mm átmérőjű egyenes üvegcsőben levegő és víz áramlik 13 C° hőmérsékleten. A rendelkezésre álló adatok :

	Víz	Levegő	
Betáplálás	$1{,}97 \cdot 10^{-3}$	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	[kg/sec]
Sűrűség	$1 \cdot 10^{-3}$	1,23	[kg/m³]
Viszkozitás	$1{,}203 \cdot 10^{-3}$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	[kg/m·sec]

A Reynolds-számokat önálló áramlás esetére számoljuk ki, a (6) összefüggés szerint.

$$Re_L = \frac{4 \cdot w_L}{D \cdot \pi \cdot \mu_L} = \frac{4 \cdot 1{,}97 \cdot 10^{-3}}{3{,}14 \cdot 8{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}203 \cdot 10^{-3}} = 258 ,$$

$$Re_G = \frac{4 \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-3}}{3{,}14 \cdot 8{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}} = 10\,320 .$$

A súrlódási tényezőket az f—Re diagramról sima csőre kikeresve: $f_L = 0{,}060$, illetve $f_G = 0{,}0075$. Az egyes fázisok átlagos lineáris sebessége a teljes áramlási keresztmetszetre vonatkoztatva :

$$V_L = \frac{4 \cdot w_L}{D^2 \cdot \pi \cdot \varrho_L} = 0{,}038 \text{ m/sec} ,$$

$$V_G = 18{,}10 \text{ m/sec} .$$

Az egyedi nyomáscsökkenések :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_L = \frac{2f_L \cdot V_L^2 \cdot \varrho_L \cdot 735}{D \cdot g \cdot 10^4} =$$

$$= \frac{2 \cdot 0{,}06 \cdot (0{,}038)^2 \cdot 10^3 \cdot 735}{8{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot 9{,}81 \cdot 10^4} = 0{,}16 \text{ torr/m},$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_G = 5{,}59 \text{ torr/m}.$$

A (3) egyenlet szerint :

$$X = \left(\frac{0{,}16}{5{,}59}\right)^{0{,}5} = 0{,}169.$$

A logaritmikus $\Phi - X$ diagram (vt) görbéiről leolvasva a megfelelő Φ-értékeket :

$$\Phi_L = 10{,}0 \quad \text{és} \quad \Phi_G = 1{,}75.$$

Amiből a (10) definícióegyenletek szerint :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{TP} = \Phi_L^2 \cdot \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_L =$$

$$= 100 \cdot 0{,}16 = 16{,}0 \text{ torr/m},$$

illetve :

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{TP} = \Phi_G^2 \cdot \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_G =$$

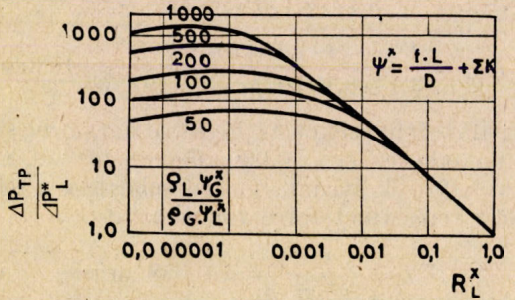
$$= (1{,}75)^2 \cdot 5{,}59 = 17{,}1 \text{ torr/m}.$$

A két nyomáscsökkenés számtani középértéke a jelen dolgozat szerzői által mért 18,2 torr/m nyomáscsökkenéstől —9% eltérést mutat.

A súrlódási nyomáscsökkenés számítására használt előbbi módszert *Martinelli* és *Nelson* [29] kiterjesztették elpárologtatással egybekötött kétfázisú áramlásra is.

4. A Chenoweth—Martin összefüggés Lockhart és Martinelli összefüggése csak 1 inch csőátmérőig és 50 psia (kb. 3,4 ata) sztatikus nyomásig érvényes, *Chenoweth* és *Martin* [10] kísérleteik alapján új összefüggést állapítottak meg, mely turbulens áramlásra 3 inch csőátmérőig és 100 psia nyomásig használható jó eredménnyel. Az összefüggésben csak egy egyfázisú nyomáscsökkenés-adatot használnak fel (ΔP_L^*), melyet az együttes anyagáram ($w_L + w_G$) és a folyadék fizikai adatai segítségével határoznak meg. A kétfázisú nyomáscsökkenésnek a fenti ΔP_L^*-hoz való viszonyát ábrázolják logaritmikus diagramban a folyadék látszólagos térfogattörtje (R_L^*) függvényeként. (Utóbbit az anyagáramok és a fázisok sűrűsége alapján számítják.) Paraméterként a

$$\frac{\Psi_G^* \cdot \varrho_L}{\Psi_L^* \cdot \varrho_G} \left(= \frac{\Delta P_G^*}{\Delta P_L^*}\right)$$



8. ábra. Chenoweth és Martin összefüggése a kétfázisú nyomáscsökkenés meghatározásához [10].

tört szerepel, melyben ($\psi^* = f \cdot L/D + \Sigma K$) mindkét fázisra érvényes. A súrlódási tényező meghatározásához a Reynolds-számot mindkét fázis esetén a teljes csőátmérő, a teljes betáplálás és az egyedi viszkozitások alapján számolták. ΣK a csapok és egyéb szerelvények súrlódási együtthatóinak összegét jelenti.

Az összefüggést diagramban a 8. ábrán tüntettük fel. Látható, hgy $R_L^* = 1$ esetben az összefüggés a folyadék egyfázisú áramlására vonatkozó adatokat szolgáltatja ($\Delta P_{TP}/\Delta P_L^* = 1$). Így az összefüggés egy oldalról az egyfázisú áramláshoz kapcsolódik.

A számítási módszert *Chenoweth* és *Martin* a saját kísérleti adataikkal, valamint *Johnson* és *Abou-Sabe* [22] illetve *Alves* [2] eredményeivel összevetve, átlagosan 20% eltérést észleltek.

Összefoglaló következtetések

A gyakorlat szempontjából egyre nagyobb jelentőségűvé váló kétfázisú gáz—folyadék-áramlás irodalmának tanulmányozása során a következő megállapításokra juthatunk :

1. Folyadék és gáz/gőz együttes áramlása esetén a cső elhelyezésétől, a fázisáramok nagyságától és a fázisok fizikai tulajdonságaitól függően rendkívül változatos áramlási formák alakulhatnak ki, melyek között éles határ nem vonható. Ezen áramlási típusok és a rendszer jellemző adatai között egyértelmű összefüggést — a próbálkozások ellenére — még nem sikerült megállapítani.

2. A kétfázisú áramlás jellemzésére ma már számos — főleg dimenziómentes — adat alkalmas, melyek között az összefüggések többé-kevésbé tisztázottak. Ezen adatok egy része kísérleti úton meghatározható.

3. Az áramló fázisok fizikai jellemzői közül a folyadék viszkozitása mind a hold-up, mind a nyomáscsökkenés szempontjából kiemelkedő jelentőségű.

4. Számos tapasztalati összefüggés ismeretes a kétfázisú súrlódási nyomáscsökkenés és a rendszer egyéb jellemző adataiból számolható dimenziómentes paraméterek között, de érvényességi területük és megbízhatóságuk a tervezés szempontjából, korlátozott.

5. Mindent egybevetve megállapítható, hogy az aránylag nagy volumenű kutató munka ellenére a kétfázisú áramlás hidrodinamikája még nem tekinthető kidolgozottnak.

JELÖLÉSEK

Dimenzionális mennyiségek :

A áramlási keresztmetszet, L^2
D csőátmérő, L
G tömegsebesség (anyagáram-sűrűség), $ML^{-2}T^{-1}$
g nehézségi gyorsulás, LT^{-2}
L csőhosszúság, L
P nyomás, $ML^{-1}T^{-2}$
ΔP nyomáscsökkenés, $ML^{-1}T^{-2}$
q anyagáram (térfogat) L^3T^{-1}
V lineáris áramlási sebesség, LT^{-1}

v fajtérfogat, $M^{-1}L^3$
w anyagáram (tömeg), MT^{-1}
Γ kerületi locsolási intenzitás, $ML^{-1}T^{-1}$
μ dinamikus viszkozitás, $ML^{-1}T^{-1}$
ϱ sűrűség, ML^{-3}

Dimenziónélküli mennyiségek:

$C_G = q_G/(q_G + q_L)$; a gáz térfogat-sebességi törtje
Fr Froude-szám $(V^2/L \cdot g)$
f Fanning-féle súrlódási tényező
R térfogattört (hold-up alapján)
Re Reynolds-szám $(D \cdot V \cdot \varrho/\mu)$ illetve $(4\Gamma/\mu)$
X Lockhart—Martinelli paraméter
x $w_G/(w_G + w_L)$, elegy-minőség
α szabad-térfogat tört (elegysűrűség alapján)
Φ Lockhart—Martinelli paraméter
ψ^* Chenoweth—Martin paraméter
ψ' Kosterin-féle paraméter
σ csúszási arány (V_G/V_L)

Indexek:

a gyorsulási
G gáz
h hidrosztatikai
L folyadék
m közepes
s súrlódási
T teljes
TP kétfázisú

IRODALOM

[1] *Abramson, A. E.:* J. Applied Mechanics, *19*, 267. (1952.)
[2] *Alves, G. E.:* Chem. Engng. Progr, *50*, 449. (1954)
[3] *Baker, O.:* The Oil and Gas Journal, *53*, 185. (1954.)
[4] *Bennett, J. A. R.:* Atomic Energy Research Establishment (G. B.) CE/R 2497. (1958.)
[5] *Bergelin—Gazeley:* Heat Transfer and Fluid Mechanics Inst., Berkeley, California Meeting (ASME kiadás), 5—18. (1949.)
[6] *Bernert, R. E.:* Magánközlés M. J. Fohrman részére (lsd. 15.)
[7] *Bertuzzi—Tek—Poettmann:* J. Petroleum Technology, *8*, 17. (1956.)
[8] *Brauer, H.:* Chem. Ing. Techn. *32*, 719. (1960.)
[9] *Calvert—Williams:* AIChE Journal, *1*, 78 (1955.)
[10] *Chenoweth—Martin:* Petr. Ref. *34*, N° 10. 151. (1955.)
[11] *Coates—Pressburg:* Chem. Engng. *66*, N° 18.153. (1959.)
[12] *Davidson, W. F.* és mtsai: Trans. ASME, *65*. 553. (1943.)
[13] *Dengler—Addoms:* C. E. P. Sympos. Series, „Heat Transfer — Louisville", 52, N° 18. 95. (1956.)
[14] *Dukler—Bergelin:* Chem. Engng. Progr. *48*, 557. (1952)
[15] *Fohrman, M. J.:* U. S. Atomic Energy Comm., ANL-6256. (1960.)
[16] *Friedman—Miller:* Ind. Engng. Chem. *33*, 885. (1941.)
[17] *Gazeley—Bergelin:* Diszkusszió Lockhart és Martinelli cikkéhez (lsd. 28.)
[18] *Grimley, S. S.:* Trans. Inst. Chem. Engrs. *23*, 228. (1945.)
[19] *Jackson, M. L.:* AIChE Journal, *1*, 231. (1955.)
[20] *Jenkins, R.:* N. Ch. E. Thesis, Univ. of Delaware, (1947.)
[21] *Jens—Leppert:* J. Am. Soc. Naval Engineers, *67*, 437. (1955.)
[22] *Johnson—Abou-Sabe:* Trans. ASME, *74*, 977. (1952.)
[23] *Kosterin, Sz. J.:* Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Techn. Nauk, *1949*. N° 12. (1824.)
[24] *Kozlov, B. K.:* Zsur. Tehn. Fiz., *24*, N° 12. 2285. (1954.)
[25] *Krasiakova, L.:* Zsur. Tehn. Fiz. *22*, N° 4. 656. (1952.)
[26] *Levy, S.:* Ohio State Univ. Engng. Esp. Station Bull., N° 149., Proceedings of the Second Midwestern Conference on Fluid Mechanics, 337. (1952.)
[27] *Lieberson, N. G.:* M. S. Thesis, Mass. Inst. Techn. (1952.)
[28] *Lockhart—Martinelli:* Chem. Engng. Progr. *45*, 39. (1949.)
[29] *Martinelli—Nelson:* Trans. ASME, *70*, 695. (1948.)
[30] *Nusselt, W.:* Z. Ver. Deut. Ing., *60*, 569. (1916.)
[31] *Richardson, B. L.:* AEC Research and Development Report, ANL-5949. (1959.)

A hidegtechnika főbb szerkezeti anyagairól

HORVÁTH MÁRTON*

A vegyipari hidegtechnológiák alapvetően két technológiai tartományt ölelnek fel; a gázcsepp-folyósítást és a gázszétválasztást (gáztisztítás). Az első csoport néhány jellegzetes példája a cseppfolyós oxigén, szénmonoxid, hidrogén előállítása, míg a második csoportból szemléltetésre a levegőszétválasztást, a hidrogén—deutérium rektifikálást, vagy a szintézisgáz és az etilén—propilén tisztítását említhetjük.

Ezek a technológiai folyamatok — 100 . . . —250 C° körüli hőmérsékleti tartományban játszódnak le, ezért e különleges szempontoknak megfelelően tekintjük át a technológiai berendezéseknél használatos főbb szerkezeti anyagokat. Előzően röviden megemlítjük azokat a gázszennyezéseket, amelyek akár az anyagkiválasztásra vannak hatással, akár a berendezés konstrukciós kialakításánál játszanak szerepet. Ezekről a szennyezésekről már előljáróban megemlítjük, hogy szobahőmérsékleten lejátszódó folyamatoknál rendszerint semmiféle zavart nem okoznak, hiszen a koncentrációjuk csak ppm nagyságrendű. Alacsony hőmérsékleten azonban a szennyezések parciális nyomása az egyensúlyi gőznyomás fölé emelkedhet, s emiatt a berendezés egyes helyein folyékony, vagy szilárd fázisban kiválnak. Ez a lokális dúsulás a viszonyok kedvezőtlen alakulása mellett a szennyezéseknek valamilyen reakciójához vezethet.

A káros szennyeződések a technológiában szereplő gázok esetében a következők lehetnek :

— hidrogén és deutérium esetében oxigén, szénhidrogének és nitrogénoxidok,

— levegőszétválasztásnál szénhidrogének (elsősorban acetilén), nitrogénoxidok, ózon.

A vizsgálatok, amelyeket a fenti szennyeződésekkel —183 C° hőmérsékleten végeztek, azt mutatják, hogy ózon vagy oxigén jelenlétében megfelelő koncentráció esetén rendszerint lejátszódik valamilyen reakció külső beavatkozás nélkül is [1, 2, 3, 4]. Ehhez természetesen arra van szükség, hogy a berendezésben a reakcióban résztvevő komponensek lokális koncentrációja bekövetkezzék. A berendezések építésénél éppen ezért különös gonddal kerüljük el a lokális dúsulásra alkalmas helyek kialakulását (éles sarkok, áramlásban részt nem vevő holt terek stb.). Mivel oldott állapotban a szennyezések nem veszélyesek, arra törekszünk, hogy a kritikus tartományokban oldatba vigyük a szennyezést. A szénhidrogének oldódási tartománya rendkívül széles, erre példaként 90 K° hőmérsékleten folyékony oxigénben oldható néhány szénhidrogén koncentrációját adjuk meg ppm-ben:

C_2H_2;	C_2H_4;	C_2H_6;	C_3H_6;	C_3H_8;	C_4H_8;	C_4H_{10}
5,6	20000	128000	3600	9800	109	175.

A helyi dúsulás mellett kellemetlen mellékjelenségként lép fel acetilénnél az a körülmény, hogy az acetilén a rézzel könnyen bomló rézacetilidet képez. Számos alacsony hőmérsékletű berendezésben bekövetkezett robbanás oka volt erre visszavezethető. Ezért alapelvként szögezhetjük le, hogy mindazon berendezéseknél, ahol üzemszerűen acetilénszennyezéssel kell számolni, rezet vagy réz-ötvözetet nem alkalmazunk.

* Tiszai Vegyi Kombinát

1/a táblázat

Fémek néhány szilárdsági jellemzője [5]

Anyag	Temperálási hőmérséklet, C°	Folyási határ, σ_F kp/mm² 20°	Folyási határ, σ_F kp/mm² —183°	$\frac{\sigma_F\text{—}183°}{\sigma_F 20°}$	Megjegyzés
Nikkel	350	2320	2740	1,18	
	450	575	700	1,21	
	550	400	495	1,23	
	650	330	400	1,21	
Réz	500	140	169	1,21	
	700	102	122	1,20	
	900	94	117	1,24	
Alumínium	250	460	537	1,17	
	350	105	134	1,27	99,99 %-os
	400	56	68	1,22	
	600	47	68	1,28	
Ólom	150	26,6	39	1,46	
Molibdén	1000	2520	4500	(3)	
Acél	120	1080	3520	13,9	Szennyezés
	850	245	2020	8,3	(C + N_2 +
Titán	700	1180	2450	2,1	+ Mn) <0,03 %
	700	2120	3120	1,5	
Ón	150	68	313	4,6	
	200	53	166	3,1	

Fémek néhány szilárdsági jellemzője [5] *1/b táblázat*

Anyag	Temperálási hőmérséklet, C°	Szakítószilárdság, σ kp/mm² 20°	Szakítószilárdság, σ kp/mm² —183°	$\frac{\sigma\text{—}183°}{\sigma 20°}$	Nyúlás, δ 20°	Nyúlás, δ —183°	$\frac{\delta\text{—}183°}{\delta 20°}$
Nikkel	750	36,6	54,4	1,48	25,2	28,6	1,14
Réz	500	22,8	33,1	1,45	46	57	1,24
Ezüst	800	21,7	28,6	1,32	23	38	1,66
Alumínium	300	8,4	17,4	2,07	29	46,4	1,60
Ólom	150	1,94	4,65	2,4	24,6	34,5	1,40
Molibdén	1100	53,5	76,3	1,43	20	0,2	0,01
Acél	620	25,4	68,3	2,7	34	5,5	0,18
	850	13,7	59,3	4,3	17,3	8,3	0,48
Titán	700	39,1	80	2,05	21,4	33,8	1,58
Ón	150	3,8	11,1	2,9	52,5	3,6	0,07

Különleges acélok szilárdsági tulajdonságai [6] *2. táblázat*

Anyag	Hőmérséklet, C°	Nyúlási határ, kp/mm²	Szakítószilárdság, kp/mm²	Nyúlás, % l=5d	Ütőmunka, mkp/cm² (D. V. M. R.) (Bennek)	Megjegyzés
34Cr4	+ 20	59	72	25,2	21,7 23,1 29,5 30,7	
(C 0,34% ;			71,9	25,2		Olaj
S 0,32% ;	—180	107/103	111,7	32,0	1,4 1,9 19,2 22,1	hűtés
Mn 0,56% ;		109/104	112	28,8		
P 0,018% ;	+ 20	55	70,5	24,4	20,7 21,4 29,9 30,0	
S 0,01% ;		56	71,6	25		Levegő
Cr 1,08% ;	—180	106/102	111,1	19,6	0,9 1,0 2,7 3,4	hűtés
Ni 0,08% ;		106/102	111,8	15,0		
V 0,14%)						
27MnCrV4	+ 20	66/64	71,4	25,4	23,4 23,4 30,5 30,7	Olaj
(C 0,27% ;		66/64	71,3	25,42		hűtés
Si 0,16% ;	—180	113/107	113,4	27,6		
Mn 1,1% ;		113/107	113,4	27,6	1,4 1,6 19,9 23,3	
P 0,017% ;	+ 20	58	69,8	25,8	21,4 22,1 30,8 31,2	Levegő
S 0,01% ;		58	69,4	25,6		hűtés
Cr 0,87% ;	—180	112/104	112	20,2	1,0 1,0 17,3 17,7	
Ni 0,15% ;		112/104	112,0	30,4		
V 0,14%)						

A szerkezeti anyagok kiválasztásánál a szilárdsági jellemző változásának gondos tanulmányozására van szükség. Amint az 1/*b* táblázatból láthatjuk, a szakítószilárdság a hőmérséklet csökkenésével minden fémnél nagymértékben nő. Ez a megnövekedett érték a cseppfolyós oxigén hőmérsékletén, a szobahőmérsékleten mért értéknek a legtöbb fémnél átlagosan a kétszerese. Nem így azonban a fajlagos nyúlás, amely a hőmérséklet csökkenésével egyaránt nőhet, vagy csökkenhet. A csökkenés különösképpen vonatkozik az egyik legfontosabb szerkezeti anyagra, az acélra. Értelemszerűen hasonló a helyzet a fémek kontrakciójánál is. Közönséges szénacélnál (C 0,12% ; Si 0,005% ; Mn 0,016% ; P 0,005% ; S 0,003% ; O_2 0,0004 ; N_2 0,0013%) a maximális kontrakció :

—188 C°	hőmérsékleten	11%;
—147 C°	,,	124%,
— 95 C°	,,	202%,
— 55 C°	,,	240%,
szobahőmérsékleten		280%

Ebből az adatsorból az látható, hogy már a folyékony levegő hőmérsékletén az acél kontrakciója annyira lecsökken, hogy húzó igénybevételnek kitett szerkezetet közönséges acélból készíteni nem szabad. Ha a hőmérsékletet tovább csökkentjük, vagy a széntartalmat növeljük, az anyag igénybevehetősége még kedvezőtlenebb lesz.

A kontrakció és a nyúlás —100 C° hőmérséklet alatt kezd erőteljesen csökkenni. Az acél ebben a hőmérsékleti tartományban hirtelen igénybevétel változás esetén (pl. ütés) ridegtörést szenved. A ridegtörés külső paraméterei igen nagy mértékben változtathatók részben az anyagösszetétellel, részben pedig a hőkezeléssel. A nyúlás és a kontrakció nagymértékű változása miatt célszerű figyelembevenni az ütőmunkát. Szénacéloknál *F. Körber* és *A. Pomp* vizsgálatai alapján azt mondhatjuk, hogy —70 C° hőmérsékleten az ütőmunka már elhanyagolhatóan kicsi. Nem változik a helyzet lényegesen az ötvözött acéloknál sem, csak az ötvöző anyagok hatására módosul az igénybevehető hőmérsékleti tartomány. Amíg ugyanis kis széntartalmú acéloknál kb. —100 C° hőmérsékleten, addig a 34Cr4 és a 27MnCrV4 acéloknál —200 C° hőmérsékleten csökken le az ütőmunka gyakorlatilag nulla értékre (2. táblázat).

Egyes különleges acélok, mint pl. a 30CrNiMo8 ütőmunkája a cseppfolyós hidrogén hőmérsékletén (—250 C°) sem csökken a szobahőmérsékleten mért ütőmunka 1/3-a alá. Ezért ezek a különleges acélok még használhatók a cseppfolyós hidrogén hőmérsékletén is. Különösen kedvező eredményeket adnak az ausztenites nikkel, krómnikkel és krómmangán acélok.

3. táblázat

Vörösréz szilárdsági tulajdonságai

Anyag	Hőmérséklet, C°	Szakító szilárdság, kp/mm²	Fajlagos nyúlás, %	Ütőmunka, mkp/cm²	Megjegyzés
Cu 99,985%	+ 20	22,05	48	5,945	Rúd Ø 1", lágyítva
	— 10	22,50	40		
	— 40	23,80	47	6,221	
	— 80	27,10	47	6,083	
	—120	29,00	45	6,221	
	—180	35,70	58	6,916	
Cu 99,9%	+ 20	23,0	58		Rúd, lágyítva
	—183	35,4	63		
Elektrolitréz	+ 20	24,1	51	10,0	Rúd, 700 C°-on 1 órán át lágyítva
	— 78	29,3	50	9,5	
	—183	36,5	51	9,1	
Elektrolitréz	+ 20	41,2	8	6,6	Hidegen megmunkálva
	— 78	42,5	12	8,0	
	—183	45,7	11	7,4	

A leghasználatosabb szerkezeti anyag a hidegtechnikában a *vörösréz* és *ötvözetei*. Egyéb jótulajdonságai mellett a rezet azért alkalmazzuk szívesen alacsony hőmérsékleten, mivel nem rendelkezik azokkal a kedvezőtlen tulajdonságokkal, amelyekkel az acél. A 3. táblázatban látjuk, hogy a 99,985% tisztaságú vörösréz szakítószilárdsága a folyékony oxigén hőmérsékletén kb. 60%-kal

4. táblázat

Sárgaréz szilárdsági tulajdonságai

Anyag	Hőmérséklet, C°	Szakítószilárdság, kp/mm²	Nyúlás, %	Ütőmunka, mkp/cm²	Megjegyzés
Cu—Zn	+ 20	35,9	49	9,1	Lágyítva
(Zn 30,5 %;	— 10	37,3	49		
Fe 0,1 %)	— 40	38,4	58	9,1	
	— 80	40,2	60	9,5	
	—120	43,0	55	9,8	
	—180	51,6	75	10,9	
Cu—Zn—Pb—Sn	+ 20	50,8	28	2,8	Lágyítva
(Zn 38,85 %;	— 10	49,5	33		
Pb 1,25 %;	— 40	53,0	29	2,9	
Sn 0,92 %;	— 80	53,0	31	3,0	
Mn 1,25 %;	—120	56,8	35	2,9	
Fe 1,08 %;	—180	66,6	37	2,9	
Cu—Zn	+ 20	39	50	14,4	550 C°-on
(Zn 33 %)	— 78	43,0	50	16,9	Lágyítva
	—183	53,6	51	14,2	
Cu—Zn	+ 20	40,6	51	8,6	550 C°-on
(Zn 40 %)	— 78	43,2	53	8,6	Lágyítva
	—183	53,5	55	8,3	
Cu—Zn—Pb	+ 20	37	50	4,4	550, C°-on
(Zn 40 %;	— 78	38,4	50	4,9	Lágyítva
Pb 1,32 %)	—183	48,7	51	4,6	

nagyobb, mint szobahőmérsékleten, ugyanakkor a fajlagos nyúlása több, mint 20%-kal, az ütőmunkája pedig 17%-kal nőtt meg. A hőmérsékletet tovább csökkentve a szilárdsági jellemzők kisebb mértékben bár, de tovább javulnak. Így a hidrogén hőmérsékleten további 10—15%-os növekedéssel számolhatunk a szakítószilárdságnál anélkül, hogy az ütőmunka csökkenne.

A réz szilárdsági jellemzőinek változása a hőmérsékletnek nem monoton függvénye, hanem a jelleggörbéken erőteljes minimumokat találunk, amelyek a felhasználásnál bizonyos óvatosságra intenek. Ilyen helyi minimumok vannak a fajlagos nyúlásnál —10 és —120 C° hőmérsékleten, az ütőmunkánál pedig —80 C° hőmérsékleten. Ezek a szélsőérték helyek a réz szennyezésétől és a hőkezeléstől függően eltolódnak kisebb-nagyobb mértékben, de általánosan kimondhatjuk, hogy —100 C° körüli hőmérsékleten a réz szilárdsági tulajdonságai kedvezőtlenül változnak meg. Ebben a hőmérsékleti tartományban a réz is, az acélhoz hasonlóan, bár kisebb mértékben, de hajlamos a rideg törésre.

Néhány jellegzetes rézötvözet szilárdsági jellemzőit adjuk a 4. és 5. táblázatban.

5. táblázat

Különleges bronzok szilárdsági tulajdonságai [6]

Anyag	Hőmérséklet, C°	Szakítószilárdság, kp/mm²	Nyúlás, %	Ütőmunka, mkp/cm²	Megjegyzés
Foszforbronz					
(Cu 95,7 %;	+ 20	43,3	36		
Sn 4,0 %;					
P 0,3 %;	—183	65,5	56		
Cu 88,42 %;	—253	40,8	18		Öntvény
Sn 10,6 %;					
Zn 1,6 %)					
Cu—Ni	+ 20	36,20	26	10,6	Lágyítva
(Ni 20,58 %;	— 10	39,45	28		
Mn 0,11 %;	— 40	41,80	29	11,2	
Si 0,03 %;	— 80	43,30	29	10,9	
Fe nyom.)	—114	46,50	28	11,6	
	—180	51,75	36	11,8	
Cu—Ni	+ 20	42,2	40	11,1	Lágyítva
(Ni 45,78 %;	— 10	46,5	47		
Mn 0,39 %;	— 40	47,6	43	11,8	
Co 0,26 %;	— 80	50,8	48	11,1	
Si 0,15 %;	—120	54,3	48	11,5	
Fe 0,07 %)	—180	63,0	57	11,9	
Alumíniumbronz	+ 20	54,4	26	3,3	Lágyítva
(Al 7,31 %;	— 10	54,2	33	3,3	
Fe 0,056 %;	— 40	56,0	35	3,3	
Zn 1,02 %;	— 80	58,1	31	2,9	
P 0,018 %)	—120	61,9	32	2,9	
	—180	67,5	29	3,5	
Szilíciumbronz	+ 20	52,2	40		Hidegen
(Si 2,75 %;	0	53,6	31		húzott
Mn 0,97 %;	— 80	58,2	32		
Fe 0,15 %)	—190	70,3	36		
Berilliumbronz	+ 20	131,1	2,6	0,3	
(Be 2,56 %;	— 10	133,2	0,8		
Fe 0,034 %)	— 44	132,9	0,4		
	— 80	141,9	0,4	0,4	
	—120	139,0	0,4	0,3	
	—180	150,7	3,0	0,4	
u. a.	+ 20	53,5	36	5,7	
	— 80	61,0	38	5,5	
	—180	78,8	41	5,5	
Újezüst					
(Zn 18,7 %;	+ 20	45,6	47		
Ni 17,0 %;	—183	58,1	57		
Mn 0,3 %)					
u. a.	+ 20	52,0	22		Hidegen húzva
	—183	65,9	36		

IRODALOM

[1] Chem. Eng. Progress *53*, H. 4 (1957).
[2] *F. G. Kerry:* Chem. Eng. Progress *52*, H. 11 (1956).
[3] *E. Karwat:* Linde Berichte Nr. 10 (1960).
[4] *F. Rottmayr:* Linde Berichte Nr. 7 (1959).
[5] *H. te Gude:* Über das plastische Verhalten der Metalle bei tiefer Temperatur. Metallkundliche Berichte Bd. 3 (1951).
[6] *R. Planck:* Handbuch d. Kältetechnik. Bd. I.

Az aeroszol csomagolás kémiai vonatkozásai

BAKTAY GYÖRGY* és BUKOSZÁNÉ dr. BÁRÁN MÁRIA*

Az aeroszol csomagolás az utóbbi években az egész világon rohamosan elterjedt. Aeroszol-készítmények hazai gyártása üzemszerűen 1962-ben indult meg a Kozmetikai és Háztartásvegyipari Vállalatnál. Az új fajtájú csomagolási mód gyors térhódítása és nagymérvű elterjedése, a hazai gyártás beindulása indokolttá teszi, hogy e korszerű csomagolási formát és az ezzel kapcsolatos kémiai és technológiai vonatkozásokat összefoglaló tájékoztatásban ismertessük.

A kolloidikában aeroszolnak nevezik azt a diszperz rendszert, melyben a diszperziós közeg a levegő, a diszperz rész pedig a folyadék vagy szilárd anyag, olyan finoman eloszlatott állapotban, hogy a folyadék-cseppek, illetve szilárd anyagszemcsék a levegőben lebegve maradnak. Ilyen aeroszol a köd és a füst.

Az utóbbi évtizedekben az aeroszol fogalom új, ipari értelmezést nyert. Ma aeroszolnak azt az újfajtájú csomagolásmódot nevezik, melynél zárt rendszerben nyomás alatt folyékony anyag cseppfolyósított, gázzal van keverve. A rendszert szelep zárja el; a szelep kézi működtetésével a gáz (hajtógáz, hajtóanyag) nyomása a porlasztó- (szóró-) fejen keresztül finoman eloszlatott állapotban szórja ki a hatóanyagot a cseppfolyós hajtógázzal együtt a levegőbe.

Az aeroszol csomagolást először inszekticidek (rovarirtószerek) csomagolására vezették be, majd fokozatosan kiterjesztették a valódi aeroszolköd mellett egyéb porlasztással felhasználandó és habzó termékek csomagolására is.

Rendeltetés, ill. felhasználási cél szerint az aeroszol-készítményeket három csoportba sorolhatjuk:

1. *Valódi aeroszolok* (másnéven térhatású aeroszolok). A csomagolásmód célja a hatóanyag minél finomabb eloszlatása a térben, hogy ott mint ködrészecskék minél nagyobb felületen fejthessék ki hatásukat. Ilyenek pl. a rovarirtószerek, légfrissítő, levegő fertőtlenítőszerek, illatanyagok.

2. *Szóró aeroszolok* (másnéven helyhatású aeroszolok) valamely felület egyenletes bevonására használhatók. Ilyenek pl. a rögzítő lakkok, politúrozószerek, hajlakkok, hajolaj, napolaj, testdezodorálószerek, különféle védőbevonatok.

3. *Hab-aeroszolok:* a hajtógáz feladata, a habképzés a szelepen kiáramló emulzióból. Ilyenek pl. a borotvahab, hajmosóshampoo, egyéb tisztítóhabok, élelmiszerhabok.

A csoportosításban példaként szereplő sokféle készítmény is jelzi már az aeroszol csomagolás nagymérvű elterjedését és a felhasználási lehetőségek még állandóan fokozódnak. Az elterjedés fő oka a hatóanyagok egyszerű felhasználási módja és gazdaságos adagolási lehetősége. Kozmetikai és gyógyászati készítményeknél ehhez járul még a higiénia.

* Kozmetikai és Háztartásvegyipari Vállalat

Az aeroszol-készítmények világhelyzete

Az aeroszol készítmények termelésének felfutását Európában az 1. táblázat mutatja. A táblázatból látható, hogy a magas életszínvonalú, gazdaságilag legfejlettebb országokban érte el a

1. táblázat

Aeroszol-készítmények termelésének fejlődése Európában

Ország	Millió darab		
	1960	1961	1962
Német Szövetségi Köztársaság	40	68	95
Anglia	45	60	72
Franciaország	25	45	51
Olaszország	23,5	35	39
Svájc	4,5	7,5	8
Hollandia	4,5	5,5	6
Svédország	4,3	5,5	6
Belgium	—	4,0	5
Dánia	2,0	3,0	3,5
Norvégia	1,5	2,0	2,2
Finnország	1,5	1,7	2,1
Ausztria	0,7	0,8	1,4
Többi országok	1,35	2,8	3,8

Aerosol report/aer. *7* 100 (1963)

2. táblázat

Aeroszol-készítmények termelésének fejlődése az Egyesült Államokban (élelmiszerek kivételével)

Megnevezés	Millió darab		
	1959	1960	1961
Személyi használatú készítmények	219,9	243,7	304,6
Háztartási vegyipari termékek	137,3	176,8	179,2
Festékek és bevonatok	52,5	67,2	76,8
Rovarirtószerek	65,9	67,5	63,6
Egyéb termékek	22,6	51,8	52,0
Összesen:	498,2	607,0	676,2

Aerosol report/aer. *1* 437 (1962)

3. táblázat

Személyi használatú aeroszol-készítmények termelésének fejlődése az Egyesült Államokban

Megnevezés	Millió darab		
	1959	1960	1961
Hajápolószerek	79,7	111,9	140,2
Borotvakrém	72,6	68,2	82,3
Illatosító készítmények	34,1	39,0	47,5
Gyógyászati készítmények	10,0	11,8	18,0
Egyéb termékek	23,8	12,8	16,5
Összesen:	220,2	243,7	304,5

Aerosol report/aer. *1* 438 (1962)

termelés a legnagyobb színvonalat. Az NSZK-ban pl. a viszonylag nagy 1960. évi termelés mellett is 1962-ben már több mint kétszeresére nőtt a termelés, míg a többi országokban 1960-hoz viszonyítva ilyen számottevő emelkedés nincs. A 2. és 3. táblázat az Egyesület Államok aeroszol termelését mutatja.

A táblázatból látható, hogy a legnagyobb felfutás kozmetikai készítményeknél van, de fokozatos az emelkedés gyógyászati, háztartásvegyipari termékeknél is.

A következőkben rövid áttekintést kívánunk nyújtani az aeroszol csomagoláshoz felhaszált tartányokról és szelepekről, az aeroszol töltési technológiákról, ismertetjük a leggyakrabban használt hajtógázokat és a kiválasztás szempontjait.

Tartányok aeroszol csomagoláshoz

Aeroszol készítmények előállításához fémből, műanyagból vagy üvegből készült nyomásálló palackot alkalmaznak. A 4. táblázat a jelenleg forgalomban levő fémdobozféleségeket mutatja be.

Fémdobozok korrodálódásának elkerülésére a feketelemez és alumínium dobozokat védőbevonattal kell ellátni, esetenként az ónozott acéldobozokat is lakkozzák. Jelenleg még a legelterjedtebb az ónozott acéldobozok alkalmazása, de erősen fokozódik az alumínium dobozok elterjedése is.

A fémdobozok mellett kisebb jelentőségűek az üveg- és műanyag-palackok. Az üvegpalackot rendszerint műanyag (PVC) védőbevonattal látják el, mely felfogja törés esetén az üvegszilánkot. Üvegpalackot elsősorban erősen korrodáló anyagok töltéséhez alkalmaznak, továbbá a kozmetikai iparban a különleges díszes kivitelű készítmények töltésére.

Műanyagpalackok előállítására folytak próbálkozások melamin-gyantával, kisnyomású polietilénnel. Ma az érdeklődés előterében a poliformaldehid (Delrin, Hostaform) áll.

Aeroszol palackokat különböző nyomásálló minőségben állítanak elő. A nyomásállóság fémdobozok esetében a lemez falvastagságával, a fenékrész homorulatának változtatásával, továbbá az illesztési hosszak csökkentésével növelhető. Pl. a húzottpalástú acéldoboznak nagyobb a nyomásállósága mint a varratosnak.

A doboz megválasztásánál korrózió- és nyomásállóság szempontjából számításba kell venni a hatóanyag összetételét, a használni kívánt hajtógáz mennyiségét és minőségét, a felhasználási, ill. tárolási hőmérsékletet és a tárolás idejét.

Általában biztonságos aeroszol csomagolás valósítható meg a 10 att nyomást álló, varrattal ellátott ónozott acéldobozokban (ezt a dobozféleséget alkalmazzák legelterjedtebben), ha normál hőmérsékleten 20—25 C°-on a letöltött dobozban uralkodó nyomás max. 3 att és a nyomás 50—60 C°-on nem emelkedik 6—7 att fölé.

Szelepek aeroszol csomagoláshoz

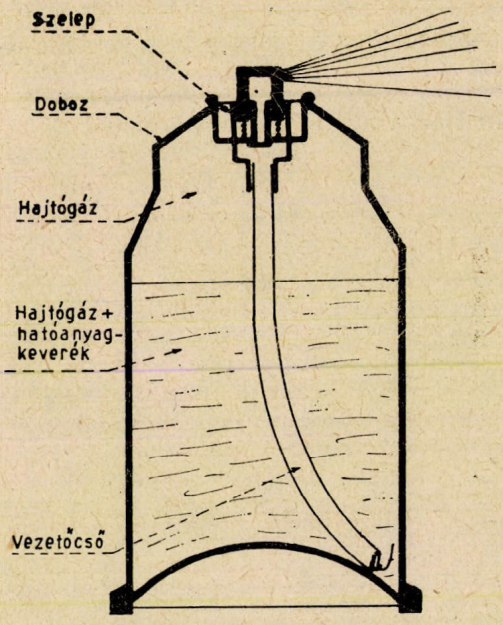
Aeroszol készítményekhez ma már igen sokféle szelep-típust gyártanak. A *normál* aeroszol szelep a szórófej lenyomásával nyílik, a nyomás megszüntetésével zárul. A tulajdonképpeni szelep, szeleptányérba van illesztve. A szeleptányér anyaga ónozott acél vagy lakkozott alumínium, a szelepszár sárgaréz, V2A acél vagy poliamid. A szelepház, szórófej és a vezetőcső leggyakrabban műanyagból (pl. polietilén) készül, a szeleptömítés és a szeleptányér külső tömítése Buna N vagy Neoprene.

Különleges szeleptípusok pl. az *adagoló* és *puder* szelepek. Az adagoló szelepeknél adagoló kamra beépítésével biztosítják, hogy a szelep nyitásakor csak a kamrában levő hatóanyag porlasztható ki, a kamra kiürülésével a szelep automatikusan zárul. A puderszelepek konstrukciója mind ez ideig még nem megfelelő, a szilárd szemcsék a szelepben könnyen eltömődést okozhatnak. A szelepek általában vezetőcsőben végződnek. Használat esetén a dobozt szeleppel felfelé kell tartani. A doboz aljáig leérő vezetőcső a hatóanyag

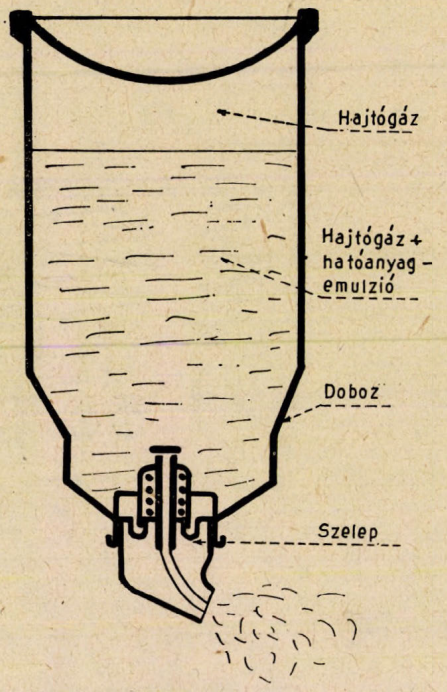
4. táblázat

Fémből készült aeroszol dobozok

Szerkezeti anyag	Fenék kiképzése	Palást kiképzése	Fejrész kiképzése	Méretek térfogat	Méretek nyílás	Megjegyzés
Fekete lemez	ráperemezve	mélyhúzott v. fémnyomott		6—12 oz.	1"	E típusok készülnek
	ráperemezve	varrattal hegesztve	ráperemezve	4—18 oz.	1"	ráperemezett szeleppel is és a fenékrészt
Ónozott lemez	ráperemezve	varrattal forrasztva	ráperemezve	4—18 oz.	1"	zárják rá töltés után
	ráperemezve	varrattal hegesztve	ráperemezve	6—18 oz.	1"	
Rozsdamentes acél	mélyhuzott			csak kis méretben	15—20 mm	Monoblock doboz
Alumínium lakkozott	ráperemezve	mélyhúzott		2—18 oz.	1"	
	mélyhúzott			2—18 oz.	1" 15—20 mm	Monoblock doboz



a



b

1. ábra. Normál aeroszol (a) és különleges hab-aeroszol (b)

teljes kiporlasztását biztosítja. Egyes különleges készítményeknél (pl. hab aeroszol) vezetőcsövet nem alkalmaznak, a dobozt ez esetben szeleppel lefelé kell tartani és a szelepet így kell működésbe hozni (1. ábra).

A szelep helyes megválasztása mellett a készítmény rendeltetésének megfelelő szórófej kiválasztása is lényeges. A szórófej fúvóka-nyílásának méretével, továbbá a szórófejbe épített különleges betétekkel befolyásolni lehet a porlasztás finomságát és hatótávolságát. Habkészítmények szórófejében a fúvóka-nyílás széles csatorna, melyben a habképzés már megindulhat. (1. ábra, *b*)

Töltés

Aeroszol készítmények gyártására kétféle technológia alakult ki: a nyomás alatti töltés és a hideg úton végzett töltés.

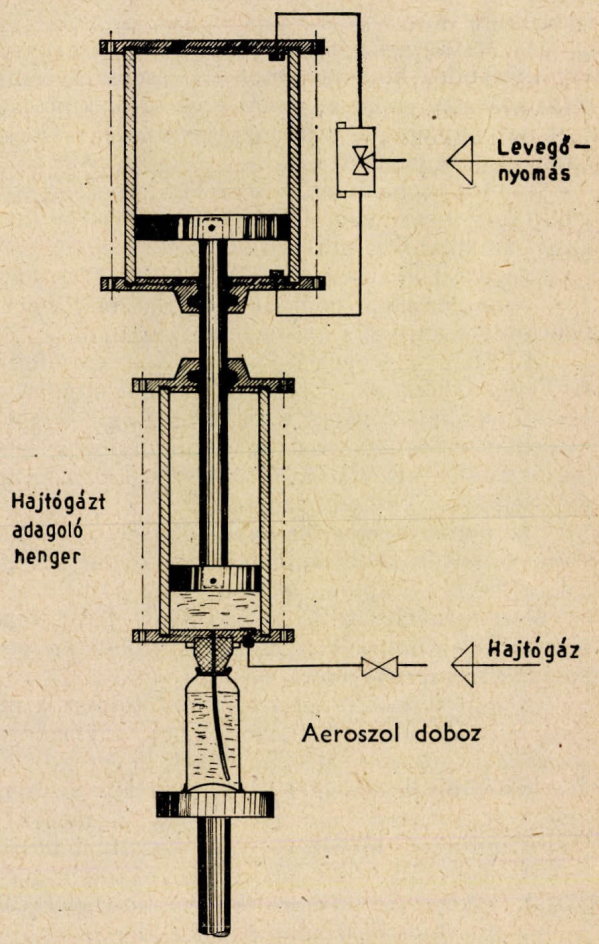
Nyomás alatti töltésnél a hajtógázt nyomás alatt töltik be, a hatóanyagot tartalmazó szeleppel lezárt evakuált tartályba.

Hideg úton végzett töltésnél —45 C°-ra lehűtött hajtógázt töltenek azonos hőmérsékletűre lehűtött hatóanyaghoz.

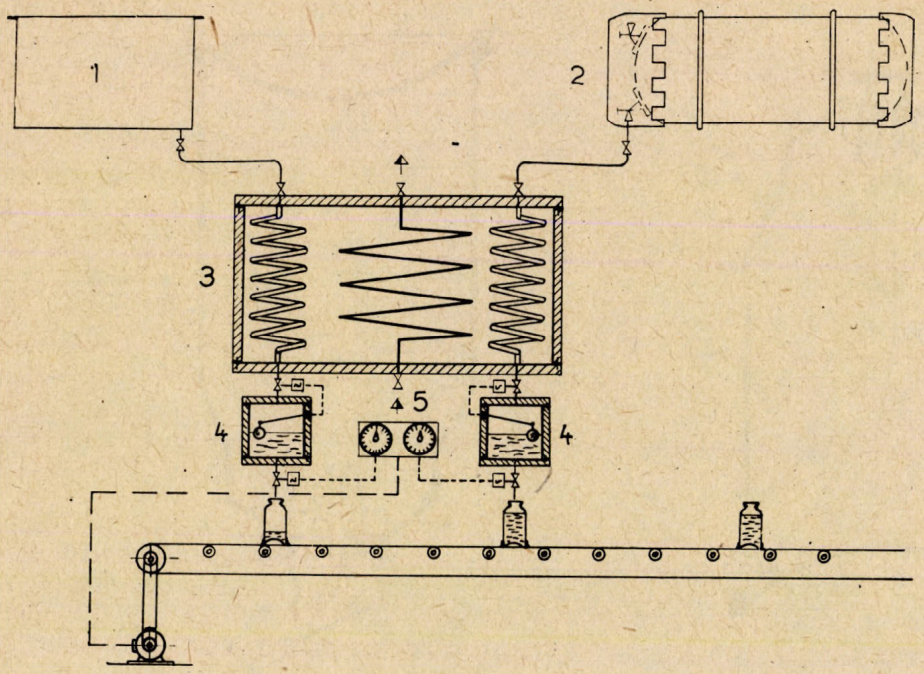
A töltés után minden esetben a dobozokat 50 C°-os vízfürdőben felmelegítik a nyomásállóság ellenőrzése céljából és ellenőrzik a szelep működését.

A 2. és 3. ábra a nyomás alatti töltés, ill. hideg úton végzett töltés folyamatábráját mutatja.

A termék összetétele meghatározza az alkalmazható töltési technológiát, pl. hideg eljárással csak azok a termékek tölthetők, melyek —45 C°-ra változás nélkül lehűthetők. Olyan oldat, amelyből alacsony hőmérsékleten valamely komponens kikristályosodhat, természetesen csak nyomás alatti eljárással tölthető.



2. ábra. Nyomás alatti töltés



3. ábra. Hideg úton végzett töltés
1. Hatóanyag-tartály 2. Hajtógáz-tartály 3. Sólé hűtő (—45 C°) 4. Szintszabályozó. 5. Időrelé

Hajtógázok

A felhasználandó hajtógáz minőségét és mennyiségét is a termék összetétele, illetve rendeltetése határozza meg. A porlasztás finomsága tág határok között változtatható és a következő tényezőktől függ :

1. A hajtógáz nyomásától : minél nagyobb az uralkodó hőmérsékleten a cseppfolyósított hajtógáz gőznyomása, annál erősebb a kiporlasztott hatóanyagot és hajtógázt tartalmazó részecske expanziója a porlasztásnál.

2. A hajtógáz mennyiségétől : minél nagyobb a hajtógáz mennyisége a hatóanyaghoz viszonyítva, annál finomabb a porlasztás.

3. Minél kevésbé oldódik a hajtógáz a hatóanyagban, annál finomabb a porlasztás, mert a nem oldott hajtógáz gyorsabban párolog.

4. Függ a szelep típusától és a szórófejtől. Különféle szelep- és szórófej típusokkal ugyanazon összetételű hatóanyagot, azonos minőségű és mennyiségű hajtógázzal más-más finomságúra lehet porlasztani ; közelhatóan széles szögben, vagy messzehatóan keskeny szögben.

Az aeroszol készítmények töltéséhez ma már számos hajtógáz áll rendelkezésre és egyedi gázokkal is, de általában a hajtógázok kombinációjával szélesskálájú változatokat lehet elérni, mind a termékek célszerűsége, mind a tárolási követelmények szempontjából.

A hajtógázok közül a legjelentősebbek a metán és etán halogén (fluor, klór) származékai, továbbá a nitrogén, propán-bután keverék, szén-dioxid, vinil-klorid, metilén-klorid. Ma az aeroszol készítmények legnagyobb része a metán és etán fluorozott, klórozott származékaival készül.

Az Egyesült Államokban hűtőanyagként használták először a difluor-diklór-metánt (CF_2Cl_2). A hűtőiparban használatos fluor-klór-szénhidrogénekre a Kinetic Chemicals Inc. vezette be a Freon név használatát és azóta ez a név általánosan elterjedt a hajtógázok jelölésére. Az aeroszol-készítmények előállításához inszekticidek gyártásánál a második világháború alatt használták először ezeket a hajtógáz típusokat.

A hajtógázok különféle márka-jelzésekkel, de egységes számjelzéssel kerülnek forgalomba, az egységes számjelzés azonos kémiai összetételt jelez.

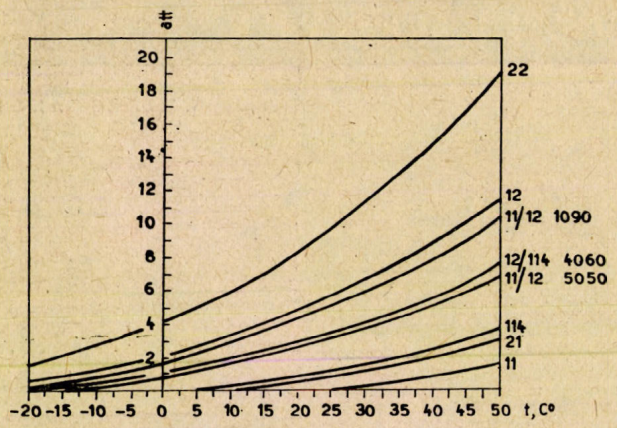
5. táblázat

Fontosabb hajtógázok

Kémiai elnevezés*	Képlet	Számjelzés**
Triklór-monofluor-metán	CCl_3F	11
Diklór-difluor-metán	CCl_2F_2	12
Diklór-monofluor-metán	$CHCL_2F$	21
Monoklór-difluor-metán	$CHClF_2$	22
Triklór-trifluor-metán	$CCl_2F—CClF_2$	113
Diklór-tetrafluor-metán	$CClF_2—CClF_2$	114

* Fontosabb márkák : Freon (Du Pont), Genetron (Allied Chemicals), Frigen (Hoechst), Frigedohn (VEB Fluorwerke Dohna), Algofren (Montecatini), Arcton (ICI), Edifren (Sicedison).

** Az egységes számjelzés kialakítása a következő rendszer szerinti : Az egyes vegyületeket elvben három szám jellemzi. Az első szám jelenti az eggyel csökkentett szénatomok számát, a metán sorozat tagjainál ez 0 lenne és ezt nem írják ki, így a metán sorozat tagjait csak két szám jelzi. A második szám a molekulában levő hidrogénatomok száma eggyel növelve. A harmadik szám a molekulában levő fluoratomok száma. Pl. Arcton 11, metán-sorbeli hajtógáz, mert csak két szám jellemzi, hidrogén-atom nincs benne, mert a második szám 1, továbbá 1 fluor-atomot tartalmaz, mert az utolsó szám szintén 1. Így képlete CCl_3F. Az Algofren 114, etán-sorbeli fluorozott klórszénhidrogén. Első számjegye 1, tehát két szénatomot tartalmaz, második száma 1, az eggyel növelt hidrogénatomok számát jelenti, hidrogén-atom tehát nincs benne, az utolsó szám 4, tehát négy fluor-atomot tartalmaz. A képlete tehát : $CClF_2—CClF_2$.



4. ábra. Hajtógázok nyomása

6. táblázat

Hajtógázok fontosabb fizikai és kémiai állandói

Számjelzés	Mólsúly	Nyomás 20 C°-on, att	Forrás pont, C°	Folyadéksűrűség 30 C°-on
11	137,38	0,9	+23,8	1,464
12	120,92	5,5	—29,8	1,293
22	86,48	9,5	—40,8	1,175
114	170,93	1,8	+ 3,5	1,440

A hajtógáztípusokat a megfelelő márkanevek megjelölésével az 5. táblázat tartalmazza.

A fontosabb hajtógázok fizikai és kémiai állandóit a 6. táblázat foglalja össze. A hajtógázok kombinációjával bármely kívánt nyomás beállítható. A 4. ábra a hajtógázok és keverékeinek nyomását mutatja, a hőmérséklet függvényében.

A leggyakrabban használatos a 11/12 gáz 50—50%-os keveréke, melynek nyomása az ábra szerint 20—25 C°-on kb. 3 att és 50 C°-on sem haladja meg a 7 att-t. Ezzel a gázkeverékkel a 10 att nyomásálló dobozok megfelelő biztonsággal használhatók, közvetlen napfénynél sem haladhatja meg a dobozban uralkodó nyomás a 7 att-t.

Lényeges a hajtógáz minőségének és mennyiségének megválasztásánál azok oldhatósága a különféle oldószerekben, a nyomást csökkentő hatás előzetes megítélése szempontjából. Továbbá különösen víztartalmú termékeknél a hajtógáz korrodáló hatása. A több fluort tartalmazó hajtógázok kevésbé korrodálnak, mint azok, amelyekben a fluoratomok száma azonos vagy kevesebb mint a klóratomok száma. A 11 jelzésű hajtógáz jobban korrodeál, mint a 12 vagy 114 elnevezésű. Ezért a 11 jelzésű hajtógáz csupán vízmentes termékek előállításánál alkalmazható, de a nagyobb nyomás beállítása céljából szükséges 12-es hajtógázzal való keverés. Pl. a vízmentes alkohollal készült hajlakk porlasztásához 11/12 hajtógáz 50—50%-os keveréke a hatóanyaggal azonos mennyiségben alkalmazva megfelelő nyomást biztosít, a termékkel finom porlasztás érhető el, és a keverék nem korrodeálja a fémdobozt. A víztartalmú borotvahab előállításához azonban 12 és 114 jelzésű hajtógáz keveréke szükséges a korrózió kiküszöbölése céljából.

A hajtógáz mennyisége a valódi (térhatású) aeroszoloknál 80—85%. A szóró aeroszoloknál a kívánt részecskeméretttől függően a hajtógáz mennyisége, számításba véve a hajtógáz minőségét (gőznyomást) 70—40%-ig változhat. A hab aeroszoloknál a hajtógáz szerepe a habképzés. A cseppfolyós hajtógázok elpárolgásnál folyadék-térfogatuk 200—300-szorosára terjednek ki, ezért a hab-aeroszol képzéséhez igen kis mennyiségű, 6—12% hajtógáz elegendő.

Az aeroszol-termékek elterjedése mindjobban fokozódik. A speciális és gazdaságos felhasználás számos termék csomagolásánál indokolttá teszi az aeroszol kiszerelést. Az új készítmény bevezetését megelőzően azonban kiterjedt előkísérletekkel kell eldönteni az alkalmazható töltési technológiát, kiválasztani a megfelelő doboz-, szelep-, szórófejtípust, megállapítani a hajtógázzal való összeférhetőséget.

Fentiekben röviden összefoglalva általánosságban ismertettük az aeroszol-készítményeket és az előállításukkal kapcsolatos kémiai és technológiai problémákat. E rövid összefoglalás keretében természetesen nem térhetünk ki az egyedi készítményekkel kapcsolatos igen sok speciális kérdés részletes ismertetésére. Ezeket minden egyes készítménynél körültekintő kísérleti munkával kell megoldani.

IRODALOM

[1] *Marks A.:* Aerosol report/aer *7* 100 (1963)
[2] Aerosol report/aer *1* 437 (1962)
[3] *Bergwein, K.:* Dragoco Berichte *7* 219 (1960)
[4] *Aerosol Praktikum:* Druckschrift der Farbwerke Hoechst AG Cl 380 I. April. (1960).
[5] *Herzka A.*, Pickthall J.: Pressurized Packaging, London Butterworths (1961)
[6] *Shepherd H.:* Aerosols, Science and Technology, Int. Pub. Inc. New-York (1961)
[7] *Hoffmann B,:* Pharm. Ind. *23* 579 (1961)
[8] *Lessenich W.:* Seifen-Öle-Fette-Wachse *8* 182 (1961)

MŰANYAGIPARI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MIKES JÁNOS

Szilárd polimerfilmek diffúziós tulajdonságainak vizsgálata

VARSÁNYI IVÁN*

A nagymolekulájú, szilárd polimerek felhasználása, illetve alkalmazása egyre nagyobb méretűvé válik. A műanyagok elterjedése indokolt, mivel sok olyan előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, melyek nem mondhatók el a már klasszikusnak számító anyagokról, mint amilyenek például a különböző fémek, az üveg, fa, papír stb.

Ahhoz, hogy a megfelelő helyre, a bő választék közül, a legmegfelelőbb műanyag kerüljön, feltétlenül ismerni kell azok tulajdonságait kémiai és fizikai szempontból egyaránt. Jelen tanulmány keretében a szilárd fázisban levő műanyagok áteresztőképességének, illetve diffúziójának azon kérdéseivel kívánunk foglalkozni részletesebben, melyek elsőrendű szempontok a szigetelésre, tárolásra vonatkozóan és sok más egyéb műanyagfelhasználás esetén.

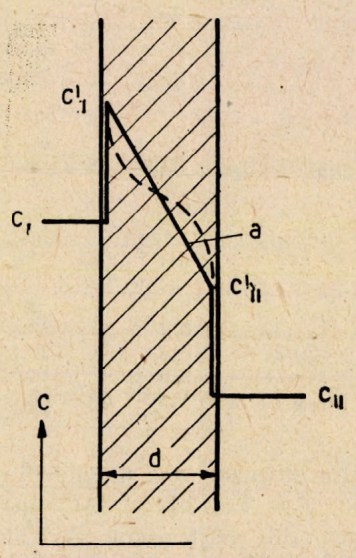
Ezt az igen fontos kérdést természetesen minden szempontból kimerítő részletességgel tárgyalni szinte lehetetlen, messze túllépné e tanulmány keretét, ezért csak néhány fontos tényező befolyására, vizsgálatának szükségességére szeretnénk elsősorban rámutatni.

Áteresztőképesség, diffúzió

Szilárd polimerek áteresztőképességét, diffúziós tulajdonságait éppen jelentőségénél fogva igen sokan vizsgálták és vizsgálják ma is [1, 2, 7, 9]. Ez érthető, mivel a jó záróképesség egyike a legfontosabb — figyelmen kívül nem hagyható — tulajdonságoknak. Más szempontból kiváló anyagokat éppen ennek hiánya tehet alkalmatlanná, adott célra való felhasználásra. Éppen ezért, ennek tanulmányozása az elméleti megfontolásokon túlmenően igen fontos a gyakorlati felhasználás szempontjából is [14].

Áteresztőképességről — vagy más szóval permeabilitásról — esetünkben akkor beszélünk, amikor kismolekulájú, vagy viszonylag kismolekulájú anyagok, mint amilyenek gázok, gőzök, különböző oldószerek stb. nagymolekulájú szilárd polimer anyagon haladnak át. Ez az áthaladás a nagymolekulájú anyagon keresztül a diffúziós folyamattal megegyezően történik, vagyis az áthatoló anyag a fallal érintkezve azon szétterül, a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb koncentrációjú helyre való haladás elvének megfelelően abba behatol, majd a fal másik oldaláról távozik [5].

* Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet.



1. ábra. Az áthaladás mechanizmusának vázlatos ábrázolása [5] c_I, c_{II} a film által kettéosztott térben levő koncentráció, c'_I, c'_{II} koncentráció a film két felületén, „a" konstans diffúziós koefficiens, d a film vastagsága

Vizsgáljunk egy d vastagságú műanyagfóliát (1. ábra) és vizsgáljuk meg a p_I nyomású gáz áthaladását, ha a fólia másik oldalán a nyomás p_{II}. A gázmolekulák a fóliával érintkezve adszorbeálódnak és így annak felületén a gázkoncentráció c'_I lesz. Ez a c'_I koncentráció természetesen függ a p_I nyomástól, illetve a gáztér c_I koncentrációjától változatlan hőmérsékleten. A legegyszerűbb esetben a koncentráció a nyomással egyenesen arányos, amit a Henry-féle törvény ír le.

Gőzök esetében ez az összefüggés bonyolultabb, mivel azok duzzasztó, illetve oldó hatással vannak pl. a műanyagfóliára. Ezt a hatást, amit a gőzök a műanyagfóliára gyakorolnak, szorpciós izotermával írhatjuk le, ahol is

$$c'_I = f_1(p_I), \qquad (1)$$

$$c'_I = f_2(c_I) \qquad (2)$$

Ilyen esetben az áthaladó kismolekulájú anyag oldhatóságáról beszélhetünk a nagymolekulájú műanyagfóliában.

A fóliában „oldott állapotban levő" anyagmolekulák azon áthaladva, a másik oldalon deszorbeálódnak. A deszorpciós folyamatra vonatkozó törvényszerűségek megegyeznek az abszorpcióra

vonatkozó törvényszerűségekkel [5], melyekkel nem kívánunk e helyen részletesebben foglalkozni.

Ezek után, ha az áthaladás sebességét vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy ha a p_I és p_{II} nyomások azonosak és ugyancsak egyenlő a c_I és a c_{II} koncentráció, akkor az abszorpció és a deszorpció sebessége, valamint a fólia belsejében levő diffúzió sebessége megegyezik egymással.

Általában a szorpciók sebessége a diffúzió sebességéhez viszonyítva nagyobb, mivel a szorpciók sebessége a fólia által elválasztott térben levő koncentrációtól, nyomástól és hőmérséklettől függ, így az áthaladás sebességét döntően ezek a körülmények határozzák meg. A műanyagfóliában a diffúzió sebességét *Fick* törvénye segítségével határozhatjuk meg. Esetünkben azonban az áthaladt anyagmennyiség helyett egyszerűbb és célravezetőbb a koncentrációnak az idő szerint való változását mérni, valamint a koncentrációváltozást a hely függvényében, amire *Fick* II. törvénye érvényes.

Ideális esetre vonatkozó feltételezésünk esetében [5], mely szerint egy indukciós periódust stacionárius állapot követ a diffúziós folyamat során, amikor az áthaladás áramának erőssége állandó és ezzel együtt az adszorpció és a deszorpció sebessége, valamint a diffúzió sebessége egymással megegyezik, felírható *Fick* I. törvénye alapján, hogy

$$q_{stac.} = D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \text{konst.} \qquad (3)$$

Az egyenletben szereplő $q_{stac.}$ jelenti az egységnyi felületen, egységnyi idő alatt a fólián stacionárius állapotban áthaladó anyagmennyiséget és ennek segítségével meghatározhatjuk a közepes diffúziós koefficienst ($\bar{D}$)

$$q = \bar{D}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} . \qquad (4)$$

A $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ differenciálhányados, vagyis a fóliában rétegenként történő koncentráció-változás nem mérhető. A 4. egyenlet azonban felírható ilyen formában is

$$q = \bar{D}\frac{c_I - c_{II}}{d} , \qquad (5)$$

ahol d a réteg vastagságát jelenti, melynek két oldalán a koncentráció változását a c_I-t és c_{II}-t mérhetjük. Sokkal egyszerűbb azonban, ha térfogatkoncentrációt, vagy a nyomást mérjük a fóliával elválasztott két gáztérben. Ekkor kapjuk [10] *Fick* törvényének a Henry-féle törvénnyel való összevonása után a következő egyenleteket:

$$q = \bar{D}\frac{k_1(c_I - c_{II})}{d} , \qquad (6)$$

$$q = \bar{D}\frac{k_2(p_I - p_{II})}{d} , \qquad (7)$$

vagy másképpen

$$q = \bar{D}\frac{f_2(c'_I) - f_2(c'_{II})}{d} , \qquad (8)$$

$$q = \bar{D}\frac{f_1(p_I) - f_1(p_{II})}{d} . \qquad (9)$$

Az egyenletben a k_1, illetve a k_2 a Henry-törvényből adódó oldhatósági koefficiens, amit D-vel a diffúziós koefficienssel szorozva kapjuk a permeációs koefficienst, amit P-vel, illetve P'-vel jelölünk. A permeációs koefficiens tehát egy, a folyamatra jellemző értéket ad meg, ami a közepes diffúziós koefficiens és az oldhatósági koefficiens szorzatából adódik. Mivel a gyakorlatban különkülön meghatározni a diffúziós és az oldhatósági koefficienseket hosszadalmas volna, ezért egyszerűbb a könnyebben meghatározható permeációs koefficienssel való számolás. A 6., 8., illetve 7., 9. egyenletek egyszerűsítés után a következőképpen írhatók fel:

$$q = P\frac{c_I - c_{II}}{d} , \qquad (10)$$

$$q = P'\frac{p_I - p_{II}}{d} . \qquad (11)$$

Ehhez az eredményhez jutunk talán szemléletesebb módon akkor is, ha az 5. egyenletet integráljuk a membrán két oldalán levő koncentrációviszonyoknak megfelelően [4]. Azonos betűjeleket alkalmazva felírhatjuk, hogy

$$q\int_{x=0}^{x=d}\mathrm{d}x = -D\int_{c_I}^{c_{II}}\mathrm{d}C .$$

Az integrálást elvégezve:

$$qd = -D(c_{II} - c_I)$$

vagyis

$$q = \frac{D(c_I - c_{II})}{d}$$

Hasonló eredményt kapunk akkor is, ha a műanyag membránt, mint pórusokkal rendelkező anyagot tekintjük és az áramlási törvények oldaláról vizsgáljuk a gázáteresztés mechanizmusát [3].

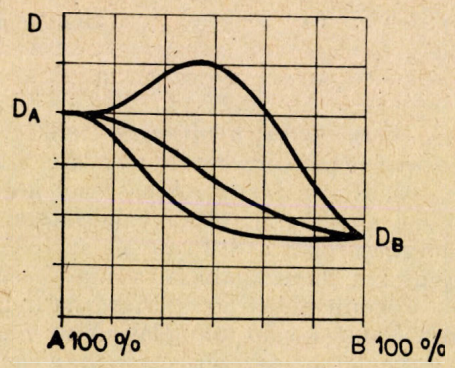
A q dimenziója $\mathrm{g\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}}$, a P, illetve P' dimenziója pedig $\mathrm{cm^2\cdot sec^{-1}}$, megegyezik a D dimenziójával (a k dimenziója $\mathrm{cm^3/cm^3}$).

Miután az áteresztőképességet meghatároztuk, illetve a permeációs koefficienst leírtuk, vizsgáljuk meg közelebbről, hogy a koncentráció és a hőmérséklet hogyan befolyásolja az áteresztőképességet, valamint a diffúziót.

A koncentráció befolyása az áteresztőképességre és a diffúzióra

Ha vizsgáljuk az 1., illetve 2. számú egyenleteket, akkor azt látjuk, hogy az oldott anyag mennyisége a környezet koncentrációjával arányosan növekszik és ugyancsak növekszik az áteresztőképesség is a külső oldal csökkenő koncentrációjának a függvényében, ha a belső oldalon a koncentrációt állandó értéken tartjuk.

Cseppfolyós anyagok áthaladása esetén a diffúziós koefficiens az anyag jellegétől és a koncentrációtól függően két határesettel rendelkezik [5]. Az egyik esetben a műanyagfóliában a maximális koncentráció értéke viszonylag kicsi, a másik esetben viszont — megfelelő körülmények között — a polimer teljesen feloldódik. Az első esetben a D csak kis mértékben függ a koncentrációtól, míg a második esetben a diffúzió kölcsönös



2. ábra. A diffúziós koefficiens változásai két határeset között [5]

és így a második eset további két határeset lehetőségét rejti magában.

A 2. ábra általában a diffúziós koefficiens változásának ezt a két határesetét mutatja be az áthaladó oldószer (A) és a szilárd polimer (B) keverékének függvényében. A D_A érték a teljesen oldatba ment polimer diffúziós koefficiensét, a D_B a polimerben teljesen feloldódott oldószer diffúziós koefficiensét adja meg.

A fólia a gyakorlatban csak igen korlátozott mértékben oldódik, így az első elméleti határesetből a következő törvényszerűséget vonhatjuk le a gyakorlat számára. Amikor a fólia csak bizonyos határig oldódik, akkor a D értékének nagysága szinte kizárólag a koncentrációtól függ. Ezt a függőséget több matematikai egyenlettel is ki lehet fejezni, mint például:

$$D = D_{c=0}e^{bc}, \tag{12}$$

vagy igen híg rendszerekre:

$$D = D_{c=0}(1 + b' \cdot c), \tag{13}$$

Meg kell azonban jegyezni, hogy a 12., 13. egyenletek alig jobbak, mint az interpolációs, grafikus megoldás. A koncentráció befolyása a diffúzióra, azaz a b és b' konstansok értéke a hőmérséklet növekedésével ugyanis gyorsan csökken. Elmondhatjuk tehát, hogy a koncentráció változó hőmérsékletek mellett befolyásolja a diffúziót és ezzel együtt a polimer áteresztőképességét is. A hőmérséklet ingadozása viszont oly nagy mértékben hat ki a jelenségre, hogy amellett a koncentráció változásából adódó eltérések elhanyagolhatóan kicsiknek mutatkoznak.

A hőmérséklet hatása az áteresztőképességre és a diffúzióra

Az előző részben tárgyaltak után nyilvánvaló, hogy a hőmérséklet jelentős mértékben befolyásolja a diffúziót, illetve a polimer áteresztőképességét. Vizsgáljuk meg tehát az összefüggést, ami a diffúzió és a hőmérséklet változása között fennáll. Az áteresztőképességnek a hőmérséklettől függését két tényező határozza meg: az egyik az oldhatóságnak, a másik pedig a tulajdonképpeni diffúziós folyamatnak függése a hőmérséklettől [5]. A diffúzió és az oldhatóság a hőmérséklet változásakor ellentétes viselkedést mutat, az oldhatóság a hőmérséklet emelkedésével csökken, a diffúzió sebessége pedig növekszik. Az áteresztőképesség tehát ezektől a tényezőktől függően csökkenhet, vagy növekedhet. Nagyobb hőmérsékleten csökken az áteresztőképesség, ha az oldhatóság nagy, kisebb oldhatóság esetén azonban ez az érték növekszik. A Fick-törvény diffúziós (D) és a Henry-törvény oldhatósági állandója (k) tehát egyaránt függ a hőmérséklettől. Ezt az összefüggést az Arrhenius-egyenlet segítségével a következőképpen lehet felírni:

$$k = k_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \tag{14}$$

illetve

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, \tag{15}$$

ahol a ΔH a gáz oldáshője a műanyagban E_d pedig a diffúzió aktivitási energiája.

Ezek szerint a P permeációs koefficiens meghatározható és felírható a következőképpen:

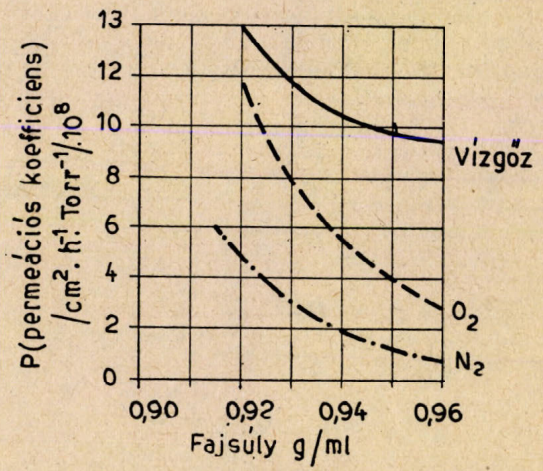
$$P = P_0 e^{-\frac{(E_d - \Delta H)}{RT}} \tag{16}$$

ami azt jelenti, hogy diffúziós koefficiens mindig növekszik a hőmérséklet növekedésével. Gázok esetében a ΔH értéke kicsi és pozitív, tehát a k növekszik a hőmérséklettel, kondenzálódó gőzök esetében a ΔH negatív és ezzel együtt a k értéke is csökken a hőmérséklet növekedésével [4].

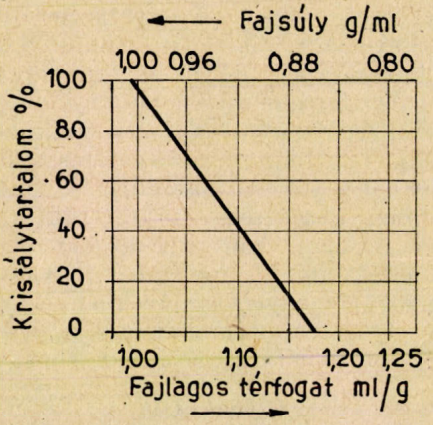
Ezek szerint tehát a hőmérséklet ingadozása nagy mértékben befolyásolja a polimerek áteresztőképességét, éppen ezért célszerű a felhasználással kapcsolatos vizsgálatokat az előfordulható legkisebb és a legnagyobb hőmérsékletek figyelembevételével elvégezni, hogy biztonságosan lehessen a kérdéses műanyagfóliát alkalmazni.

A polimerek szerkezetének befolyása az áteresztőképességre és a diffúzióra

A diffúziót befolyásoló egyes paraméterek vizsgálata után, ha röviden is, de jelentősége miatt foglalkozni kell a polimer szerkezetének az áteresztőképességre gyakorolt hatásával [9, 12], valamint azzal az összefüggéssel, mely az áthaladó anyag szerkezete és az áteresztőképessége között



3. ábra. Gázok diffúziójának változása különböző fajsúlyú polietilének esetében [8]



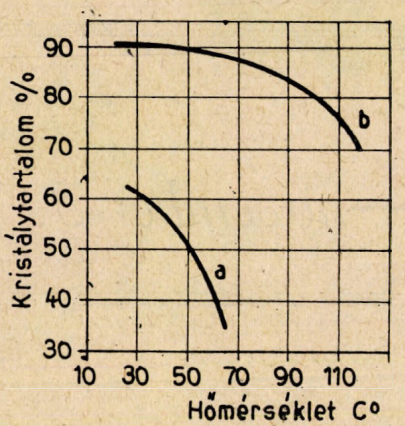
4. ábra. A fajsúly és kristályos-rész tartalom közötti összefüggés polietilén esetében [8]

fennáll [7]. Először is vizsgáljuk meg az anyag szerkezete és az áteresztőképesség közötti összefüggést. Erre a célra legmegfelelőbbek a poliolefinek, ezek közül is a különböző gyártási eljárással készült polietilén fajták. Ezért célszerű vizsgálatunkhoz a polietilént választani, mivel az egyes típusok kristályos—amorf, rendezett—rendezetlen részarányának viszonya és ezzel együtt az áteresztőképesség változása igen szemléltető módon bizonyítja az anyag szerkezete és az áteresztőképesség közötti összefüggéseket.

A kísérleti adatok, valamint az elméleti megfontolások egyaránt azt bizonyítják (3. ábra), hogy az áteresztőképesség fordítottan arányos a polietilén fajsúlyával, ami az anyag kristályossági fokának jó kifejezője [13].

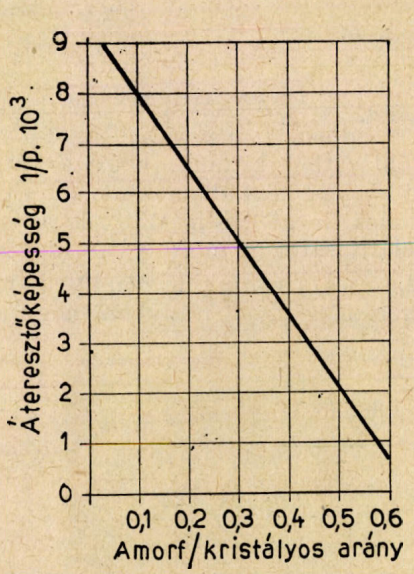
A fajsúly, amint az az ábrából is kitűnik, egyenesen arányos a kristályos-rész tartalommal, tehát minél nagyobb az anyag fajsúlya, annál több rendezett résszel rendelkező anyagról van szó, tehát a nagyfajsúlyú polietilén kristályossági foka a legnagyobb, ennek megfelelően az anyag áteresztőképessége a legkisebb, amint azt a 4. ábra is szemléltetően bizonyítja [8].

Ha a polietilén amorf és kristályos szerkezete közötti arány és az áteresztőképesség közötti összefüggést vizsgáljuk, világosan látszik a fordított arányosság, vagyis a nagy amorf-rész tartalom nagyobb áteresztőképességet is jelent.



5. ábra. Kis- és nagynyomású eljárással készült polietilén (a) és (b) — kristályos-rész tartalmának változása a hőfok függvényében [7]

Érdekes megfigyelni a hőmérséklet befolyását a kristályos-rész tartalom változására. Természetesen az anyag áteresztőképessége is változik a hőmérséklet függvényében, egyrészről az alábbi részben elmondottakból következően, másrészről pedig változás áll be az anyag szerkezetében, az amorf/kristályos-részarány megváltozik [7]. A 4. és 5. ábrákon levő kristálytartalom % megjelöléssel a polimeren belül a rendezett és a rendezetlen, vagyis a kistályos és az amorf jellegű részek arányát kívántuk kifejezni. Az 5. ábrán jól látható ez a változás a kisnyomású eljárással (*a* görbe) és a nagynyomású eljárással (*b* görbe) készült polietilén esetében. Ha az abszcisszán levő értékeket leolvassuk és azokat a 6. ábra ordinátájára felvisszük, megkapjuk a kérdéses anyag adott hőfokhoz tartozó — jelen esetben szén-tetrakloridra vonatkozó — áteresztőképességi értékeit.



6. ábra. Az áteresztőképesség és az amorf/kristályos-részarány közötti kapcsolat polietilén esetében szén-tetraklorid áthaladásakor [7]

Az elmondottakból világosan következik tehát, hogy a nagyobb rendezettséggel, kristályossággal bíró polimereknél az oldékonysági viszonyok kevezőtlenebbek és ennek megfelelően a diffúziós állandó is kisebb, amiből következik, hogy a diffúziós állandó és az oldékonysági együttható, melyek egyenesen arányosak az áteresztőképességgel [(6), (7) illetőleg (10) illetve (11)] fordítottan arányosak a polimer kristályossági fokával.

A másik kérdés, ami szintén szorosan a szerkezettel függ össze, az áthatoló anyag és az áteresztő polimer szerkezetének egymáshoz való viszonya. Az adszorpció mértéke és ezzel együtt az áthatoló anyag diffúziójának mérve függ a diffundáló anyag polaritásától, méretétől, alakjától. A végzett kísérletek itt is egyértelműen igazolták az elvi megfontolásokat [11], melyek értelmében a kevésbbé poláris komponensek átbocsátási viszonya az anyagveszteség szempontjából kedve-

zőbb a nagy kristályossági hányaddal rendelkező polimerek esetében, mint amilyen a polipropilén, az erősen poláris jelleget mutató anyagokhoz képest.

Az 1. táblázatban kisnyomású eljárással készült nagy kristályossági hányaddal rendelkező polietilén (0,96 g/ml) és nagynyomású eljárással előállított kis sűrűségű (0,92 g/ml) polietilén áteresztőképességének számértékeit hasonlítjuk

1. táblázat

Nagy- és kisnyomású eljárással készült polietilén áteresztőképességének összehasonlítása (g/24 óra/625 cm² 0,0025 mm/25 C°) [7]

Az anyag neve	Polietilén	
	kisnyomású	nagynyomású
Anilin	1,09	3,96
Mentaolaj	1,36	3,68
Benzaldehid	2,49	9,67
Etilacetát	13,70	18,20
Benzol	102,90	729,10
Szén-tetraklorid	120,0	580,0

össze néhány szerves anyagra vonatkozóan, növekvő sorrendben.

A táblázatból kitűnik, hogy az átbocsátóképességi hányad nem állandó, hanem a polietilén szerkezetének megfelelően változik az áthaladó anyag polaritásától és mólsúlyától függően.

Befejezésül kívánjuk megemlíteni, hogy kutatás indult meg olyan irányban, hogy a különböző mikroorganizmusok áthaladását vizsgálják [6] műanyag — egyenlőre polietilén — fóliákon és az áthaladt mikróbák számából, szaporodásából következtessenek az anyag szerkezetére, kristályos-rész tartalmára és ebből további következtetéseket vonjanak le az áteresztőképességre.

A polimerek szerkezete és az áteresztőképesség között fennálló sokrétű összefüggés vizsgálatát természetesen közel sem meríthettük ki teljes mértékben, csupán érintettük azokat. Ennek a témának vizsgálata bő anyagánál fogva további tanulmányokat igényel, amelyekben az itt felvetett leglényegesebb szempontok és kérdések részletesebb és bővebb tárgyalása lesz lehetséges.

IRODALOM

[1] *Buchner, N.:* Verpack. Rdsch. *12*, 33 (1961).
[2] *Doyle—Martinovich:* Pack. Engng. *6*, 66 (1961).
[3] *Telegdy Kováts—Szilasné:* Élelmiszerek burkoló csomagolása Budapest, Műszaki Könyvkiadó (1962).
[4] *Phillips—Bartlett:* British Plastics. *34*, 533 (1961).
[5] *Holzmüller—Altenburg:* Physik der Kunststoffe Berlin, Akademie — Verlag (1961).
[6] *Lü—Schwartz:* Kunststoffe. *51*, 317 (1961).
[7] *Martinovich—Boeke:* Mod. Packng *31*, 167 (1957).
[8] *Müller, G.:* Kunststoffe, *51*, 326 (1961).
[9] *Nielsen—Temple:* Pack. Engng. *3*, 21 (1958).
[10] *Csürös Z.:* Műanyagok. Budapest, Tankönyvkiadó (1956).
[11] *Major—Kammermeyer:* Mod. Plastics. *39*, 135 (1962).
[12] *Varsányi I.:* Packng. *34*, 94 (1963).
[13] *Hendus—Schnell:* Kunststoffe, *51*, 69 (1961).
[14] *ASTM.* E 96—53 (1953).

Műszaki Könyvnapok

1964. október 19—november 5.

AUTOMATIZÁLÁS A VEGYIPARBAN

Szerkeszti: NAGY IVÁN

Folytonos működésű folyamatok szabályozásának elemei

II. rész.

NAGY IVÁN*

Desztilláló berendezések szabályozása

Alapfogalmak

Az anyagátadási műveletek közül legbonyolultabb a desztilláló oszlopok szabályozása, ezért ezzel kissé részletesebben foglalkozunk. A desztillálás célja az előírt tisztaságú termék v. termékek minél gazdaságosabb és megfelelő mennyiségben való kihozatala.

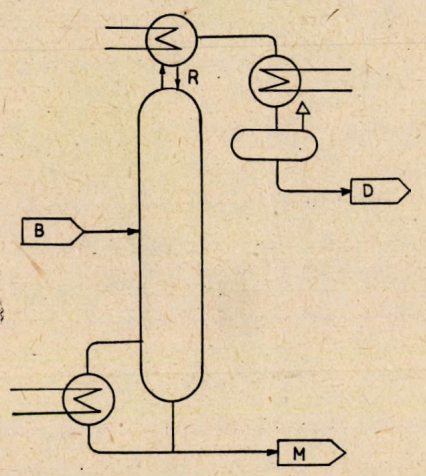
A desztilláló berendezés szabályozási vázlatának kialakításához először a változók meghatározása és azok szabályozás céljára való felhasználása szükséges. Célszerű az oszlop szabadsági fokának meghatározása és ennek segítségével a szabályozók számának megállapítása. A szabadsági fok közismerten a változók és a közöttük fennálló összefüggések számának különbsége. A kétalkotós elegyet desztilláló berendezésre kimutatható, hogy annak szabadsági foka 8, de ezek közül csak 6 alkalmas szabályozási célra [10]. A szabadon választható szabályozott változók száma tehát adott, de azt a kérdést is, hogy mely változókat hogyan szabályozzunk, egyéb megfontolások alapján kell eldönteni.

A termékek összetételének szabályozása közvetlen elemzőműszerek segítségével rendszerint nem valósítható meg, egyrészt a megfelelő elemzőműszerek magas beszerzési ára és bizonytalan, hosszú holtidejű működése miatt, másrészt számos esetben nem áll rendelkezésre elemzési lehetőség az anyagkeverékek definiálatlansága következtében. Fenti okokból kifolyólag leggyakrabban hőmérsékletszabályozást alkalmaznak, ami kétalkotós elegynél állandó nyomáson a fizikai törvények értelmében összetétel-szabályozást jelent.

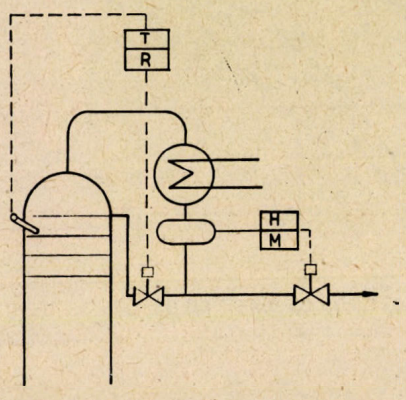
Az oszlop fejtermékének összetételét tehát a fejhőmérséklettel, illetve a fejhőmérsékletet befolyásoló visszafolyással szabályozzák. Az 1. ábrán látható kapcsolásnál ezt a deflegmátorban elvont hőmennyiség változtatásával valósítják meg, teljes kondenzációs kapcsolásnál a visszafolyó vezetékbe épített szeleppel szabályoznak (2. ábra). Az ábra azt is mutatja, hogy a szabályozók száma nem azonos a szabadsági fokkal meghatározható számmal, hanem annál nagyobb is lehet, ha fázishatár miatt szintszabályozásra van szükség. Nyomás alatt vagy vákuumban működő berendezéseknél tehát két szintszabályozó szükséges, egy a fej- és egy a fenéktermékre. Vízgőzdesztillációnál a fejpárlatgyűjtőben két határszint van, egy a víz és párlat, egy a párlat és gőz (gáz) tér között, Itt tehát három szintszabályozóra van szükség : kettő a fejtermékre és egy a fenéktermékre. A fejhőmérsékletszabályozó műszer hőérzékelőjének elhelyezése, az ún. *szabályozó tányér* helyének megállapítása igen fontos a szabályozás jósága szempontjából [1].

Az egyes tányérokon levő folyadékösszetételek ismeretében az oszlop hőmérsékletprofilja megrajzolható. Különböző tápösszetétel vagy változó visszafolyás eseteire megszerkeszthetők az új egyensúlynak megfelelő profilok. Ezekből a görbékből, vagy számítással meghatározható a legnagyobb hőmérsékletváltozás helye. A gőz-folyadék egyensúlyi görbén, melyen a Mc Cabe—Thiele módszerrel szokás a tányérok számát megszerkeszteni, a munkavonallal párhuzamos egyenes érintési pontjánál levő tányéron van a legnagyobb

* Vegyiműveket Tervező Vállalat



1. ábra. Desztilláló berendezés kapcsolási vázlata

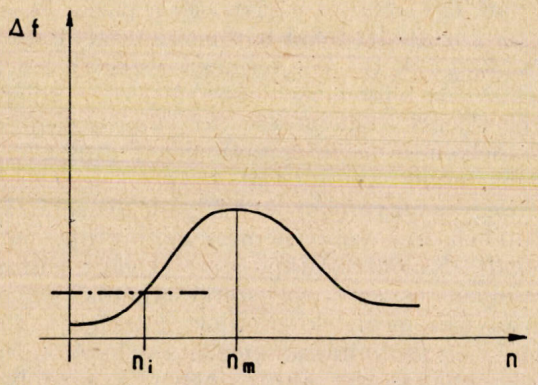


2. ábra. Fejhőmérséklet szabályozása

dúsítás, tehát hőmérsékletváltozás. Egy oszlop hőmérsékletváltozási diagramja a 3. ábrán látható.

A cél : az egyenletes fejpárlatminőség biztonságos elérése érdekében az oszlopot több tányérral építik meg, mint feltétlenül szükséges. A legfelső tányéron tehát a zavarás hatása alig érvényesül. A szabályozó működéséhez hőmérsékleteltérésre van szükség, tehát csak akkor kezd a szabályozó működésbe lépni, ha a fejhőfok már megváltozott. Még pedig olyan mértékű megváltozás után, mely nagyobb a hőérzékelő és mérőmű érzékenységénél. Ennél csekélyebb hőmérsékletváltozást ugyanis a szabályozó nem tud érzékelni. Az ábrán eredményvonallal feltüntetve látszik a műszer érzékenységi határa. A legfelső tányér, amelyre már elhelyezhető az érzékelőt az n_i-edik, a legnagyobb változás helye az n_m-edik ányér. Tekintettel arra, hogy az oszlopban lefelé áramló folyadék korlátozott sebességgel halad és az összetételváltozást még az egyes tányérok folyadéktartalma is befolyásolja, a hidraulikai viszonyok miatti késés a tányérok számával arányosan növekszik. A legkedvezőbb hely a két hatás figyelembevételével, kompromisszummal állapítható meg.

A szabályozótányér szerepe az oszlop működésénél a McCabe—Thiele diagram segítségével szemléltethető. A 4. ábrán a betáplálás hőmérsékletének csökkenéséből eredő zavar hatását kísérhetjük figyelemmel. A benzol és toluol elválasztására szolgáló oszlop állandó forralással működik. A fejpárlat összetételét a visszafolyás mennyiségének változtatásával szabályozzák (4/*a* ábra). A szabályozó tányéron az összetételt változatlannak tartjuk. Zavarás esetén a működési vonalak hajlásszöge megváltozik, mégpedig a dúsító és a lehajtó részek egyenesei ellenkező értelemben változtatják dőlésüket. Az új működési vonalakat (4/*b*. ábra) úgy kell megszerkeszteni, hogy a szabályozó tányér és az oszlop két vége között a tányérok száma változatlan maradjon, hiszen a desztilláló berendezés nem változik meg.



3. ábra. Tányérok hőmérsékletváltozásának diagramja

A betáplálás hőmérsékletének csökkenése következtében (ami azonos hatású a betáplált mennyiség növelésével) a dusító rész működési vonalának hajlásszöge csökken, ami az elválasztás romlását eredményezi. A lehajtó részben csökken a bevitt hőmennyiség és betáplálás aránya, ezért a működési vonal hajlásszöge megnő.

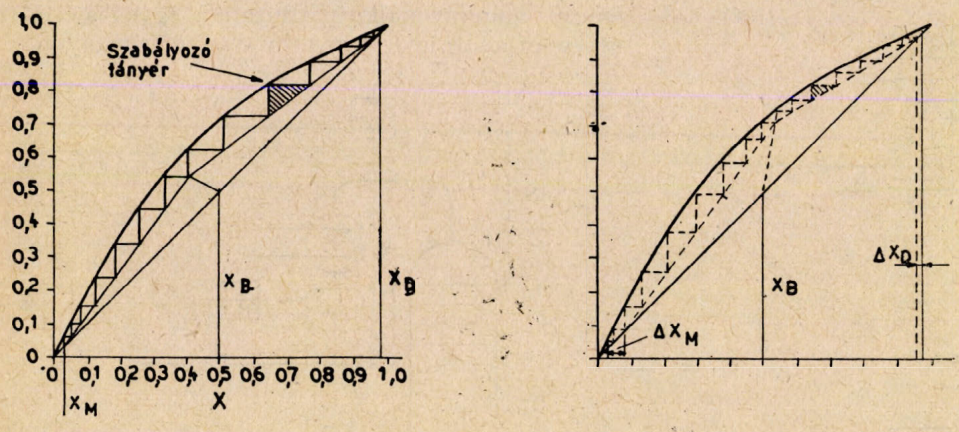
A szabályozók csak az oszlop méretezésekor meghatározott korlátok között képesek szabályozni. Ha a megnövelt visszafolyás, vagy forralás az oszlop elárasztását eredményezi, az elválasztás megszűnik. Ugyancsak korlátozó tényező lehet a visszaforraló vagy a kondenzátor hőátadófelületének nem elegendő mérete. Fentiek is szemléltetik azt a fontos megállapítást, hogy helyes szabályozást csak a készüléktervező, illetve technológus és a műszerező szabályozástechnikus együttes munkájával lehet elérni.

Elemi szabályozókörök

A desztilláló berendezések szabályozási vázlatainak összeállításánál először néhány elemi szabályozókört tárgyalunk és ezután az egész berendezés főbb kapcsolási elveit vizsgáljuk meg.

Az egyik alapvető szabályozókör az oszlop nyomásának szabályozására szolgál. Az atmoszferikus desztilláló berendezés nyomásának szabályozása rendszerint nem igényel szabályozót. Amennyiben a gázok szabadba vezetése, vagy levegő beáramlása technológiai okokból nem engedhető meg, a nyomás alatti oszlopoknál szokásos szabályozások egyikét alkalmazzuk.

A *nyomásszabályozás* módját a betápláló folyadékban levő nemkondenzálódó gáztartalom is befolyásolja. Alapvetően a sok és a csekély



4. ábra. Szabályozótányér szerepének bemutatása Mc Cabe—Thiele diagramon

nemkondenzálódó tartalom esetei fontosak. Előbbi esetben a fejtermék lehet folyadék vagy gázállapotú [4].

A nyomás alatt működő berendezések tipikus nyomásszabályozási rendszereit az 5. ábra mutatja. Az 5*a* ábrán az alapkapcsolást tüntettem fel. Az oszlopban uralkodó nyomást a párlatszedő nyomásával szabályozzuk. Ez a módszer a legegyszerűbb, biztonsági szempontból más szabályozás esetén is alkalmazandó. Hátránya, hogy a páravezeték és kondenzátor ellenállását nem veszi tekintetbe.

Az 5*b* ábrán az oszlop páravezetékébe helyezett beavatkozó szerv közvetlen fojtással szabályozza a nyomást. A nyomásvételi hely megállapítása a többi szabályozó elhelyezésétől függ. A hőmérsékletérzékelő közelében alkalmazott nyomásérzékelés a hőfokmérés hatásosságát növeli.

Az ábrán eredményvonallal van feltüntetve egy kerülővezetékes szabályozás. Ez a megoldás gázmentes terméknél és igen nagy $\left(\frac{R}{D} > 8:1\right)$ refluxaránynál célirányos, beállítása az oszlop stacioner nyomása alatti értékre történik.

A szedőhöz kapcsolt másik nyomásszabályozó ez esetben nagyobb alapértékre beállítva biztonsági célokra szolgál.

Az 5*c* ábrán a hűtőközeg mennyisége, tehát az elvont hőmennyiség szabályozásával tartjuk az oszlop nyomását állandó értéken. Ennek a módszernek hátránya a hőátadás és hőkapacitás miatti jelentős időkésés.

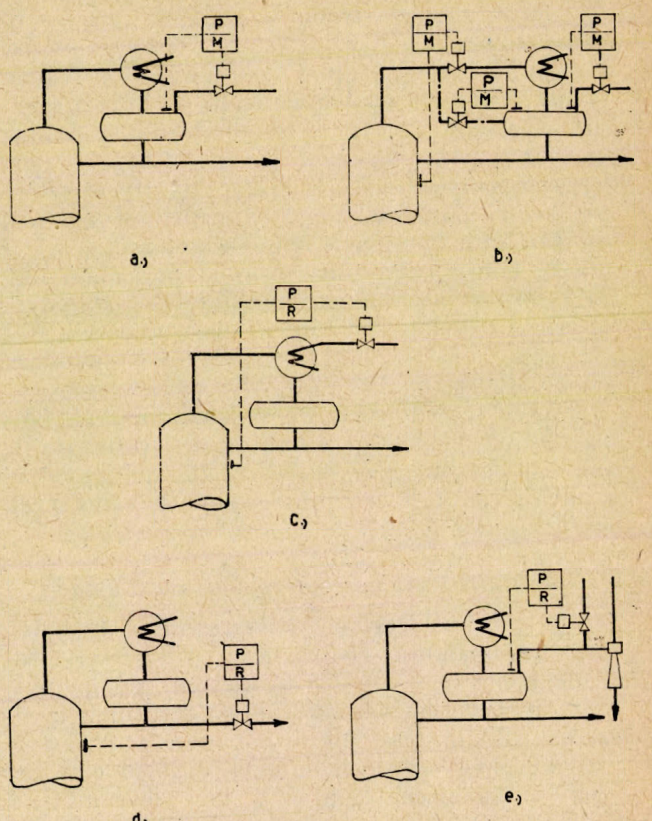
Az 5*d* ábrán a kondenzátor elárasztásával szabályozzuk az elvont hőmennyiséget és így a párák lecsapódását. Az elárasztott kondenzátorfelületek a kondenzáció szempontjából nem jönnek számításba és a hűtőfelületből levonódnak. A módszer nem minden anyag és szerkezet esetén alkalmas nyomásszabályozásra, ezenkívül hátránya, hogy a párlatot túlhűti. A túlhűtött reflux nagy belső refluxot eredményez, a felső tányérok csak hőcserélőként működnek és az átlagos tányérhatásfok csökken.

A vákuumdesztilláló oszlopok nyomásszabályozásánál használatos, ún. vákuumrontásos szabályozás kapcsolása látható az 5*e* ábrán. Ez a módszer nyugodt üzemmenetet biztosít kisebb túlterhelések esetén is. A vákuumszivattyú (ejektor) típusától függően szükséges lehet a tápgőz nyomásának szabályozása is.

A vázolt megoldások a kondenzátorok szerkezeti kialakításától függően alkalmazhatók.

A betáplálás szabályozása

Az egyenletes működés legjobban akkor biztosítható, ha állandó betáplálásról lehet gondoskodni. A betáplálás állandósításának első feltétele az áramlás szabályozása. Villamos motorral hajtott centrifugálszivattyúk beépítése esetén csaknem kizárólagosan a fojtásos szabályozást alkalmazzák. Gőzturbinás meghajtásnál a turbina tápgőzvezetékébe szerelt szeleppel lehet gazdaságosabban szabályozni. A betáplálás állandó hőmérsékletét legegyszerűbb módon hőfokszabályozóval lehet biztosítani. A szokványos hőcserélőszabályozási módokat már tárgyaltuk.

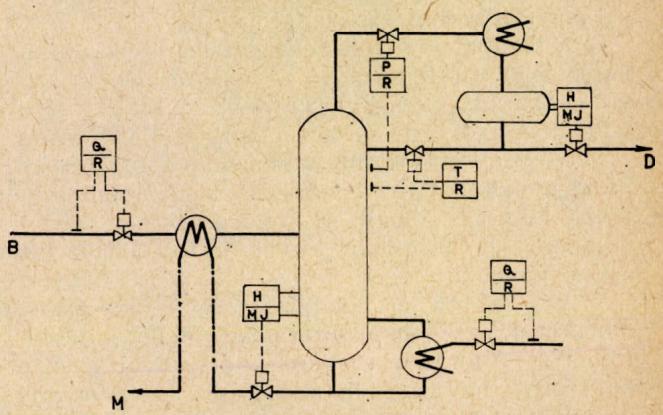


5. ábra. Nyomásszabályozó körök vázlatai

Főbb kapcsolási elvek termékösszetétel szabályozással

A desztilláló berendezés céljától függően a szabályozórendszert felépíthetjük úgy, hogy a fenéktermék vagy a fejtermék tisztaságát kell a betáplálás összetétel változása ellenére biztosítani.

Az összetétel közvetlen mérése helyett rendszerint hőmérsékletet mérünk és így szabályozunk, ami kétkomponensű elegynél állandó nyomáson elméletileg is igazolható. A fejtermék tisztaságát a 6. ábrán vázolt kapcsolás biztosítja. Az ábrán eredményvonallal jeleztük azt a gyakran alkal-



6. ábra. Fejtermék-összetételre szabályozás vázlata

mazott megoldást, amely szerint energiagazdálkodási okokból a betáplálást a távozó termékkel melegítik elő. A zavarási lehetőségek számának ilyen növelése és a folyamat változói között fennálló kapcsolatok (és így kölcsönhatások) számának emelése szabályozástechnikai szemszögből nem célszerű, mert nehezíti a szabályozást. Ilyen esetekben külön póthőcserélővel és szabályozóval kell stabilizálni a betáplálás hőmérsékletét.

A hőmérsékletszabályozás csoportjában foglalkozhatunk a hőmérsékletkülönbség-szabályozással. Az oszlop két tányérjának hőmérsékletét mérve a hőmérsékletgradienst, illetve az összetételgradienst mérhetjük.

A Δt szabályozást sikerrel alkalmazzák kétalkotós elegyeknél és számítógépes változata is van. Többalkotós elegyek desztillálásánál az összetételváltozás többértelműsége miatt nehézségek mutatkoznak.

Analitikai műszerre alapozott szabályozás

A hőmérsékletszabályozás részint a nyomás-, részint többalkotós elegyeknél az összetételváltozások miatt nem mindig ad kielégítő eredményt, ezért a közvetlen vagy közvetett analitikai módszerek alkalmazása mind nagyobb teret nyer.

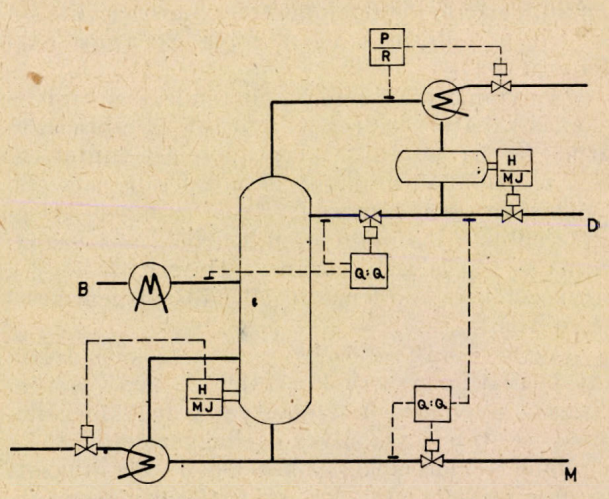
A közvetlen elemzőműszerek közül első helyen a gázkromatográfokat kell megemlíteni. Az új típusú üzemi gázkromatográfok megfelelő csatlakozóberendezésekkel összekapcsolva, desztilláló oszlopok szabályozására is használhatók. Desztillációs végpontmeghatározók, lobbanáspontmeghatározók alkalmazásáról is tudunk. A közvetett elemzők közül a gőznyomásérzékelő, törésmutató mérő (refraktométer), infravörös és ultraibolya spektrométer, fajsúly- és viszkozitásmérő műszerek alkalmazása lehet előnyös. A felsorolt műszerek magas beszerzési és karbantartási költségei miatt csak nagykapacitású és nagy termelési értéket képviselő, kényes berendezéseknél indokolt beállításuk.

Főbb kapcsolási elvek anyag- és hőmérleg-szabályozással

Szűk forrásponthatárok közötti szétválasztásnál, ingadozó tápmennyiségnél, továbbá olyan anyagok esetén, melyek összetételének folyamatos elemzésére nincs megbízható műszer, anyagmérleg alapján szabályozhatunk.

A betáplálás összetételének ismeretében meghatározható a fejtermék — fenéktermék arány, a refluxarány, a forralási arány. A szabályozók számának csökkentése, a tápösszetétel változásai és a kölcsönhatások miatt nem kapcsolunk össze minden változót. Az energiaegyensúly szempontjából lényeges, hogy a kondenzátorban elvitt hőmennyiség arányban legyen a forralóban beadott hőmennyiséggel.

A 7. ábrán a betáplálást a reflux-szal, a fenéktermékelvételt a fejtermékelvétellel kapcsoltuk össze. A forralás a refluxhoz a tornyon át van kapcsolva, mert a szintszabályozó visszaforralja a fenéktermékben felüli mennyiséget. Emelkedő gőzterhelés esetén a fejtermékelvétel növekedése



7. ábra. Anyagmérlegre szabályozás vázlata

a fenéktermékelvétel növelését eredményezi, ami a szintszabályozón át visszahat a gőzmennyiségre. A vázolt megoldás az oszlop időállandóitól függően alkalmazható csak egymagában, kompenzáló tagok, vagy kiegészítő szabályozók nélkül. Különösen áll ez olyan tányérokkal vagy töltettel bíró oszlopokra, melyeknél a tányérhatásfok a terhelés függvényében erősen változik. A számítógéptechnika fejlődésével ezek a kapcsolási elvek újból előtérbe kerülnek. Az arányszabályozók egyéb csoportosítása is megszerkeszthető, új elvi szempontokat ez már nem jelent.

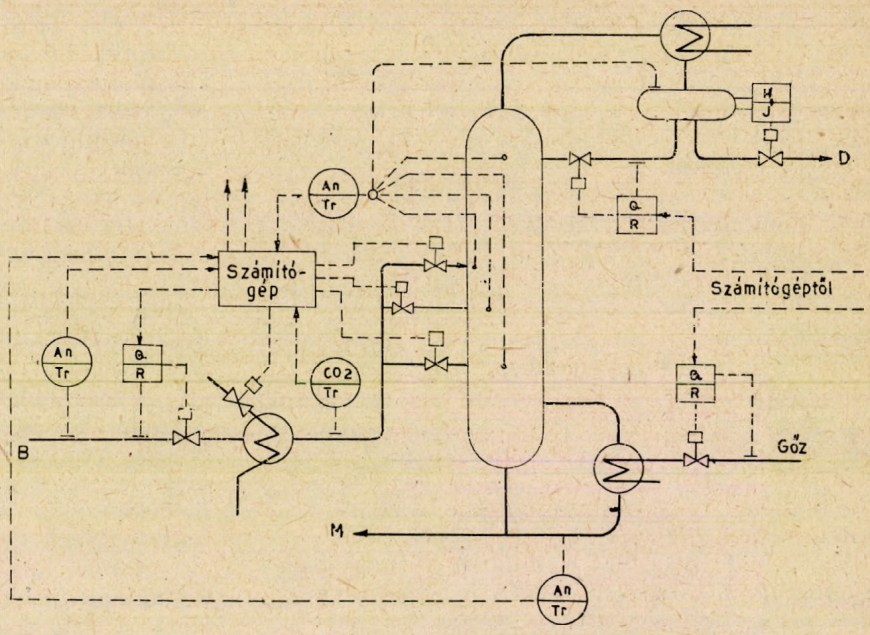
A mellékberendezések hőmérlege is jelentős lehet lepárló oszlop működése és szabályozása szempontjából. Az alacsony hőmérsékleten üzemelő gázszétválasztó berendezések hűtő- és fűtőrendszerei a feldolgozott közegekkel működnek és szabályozásuk nem sorozható be az eddigiekben egyszerűsítő feltételként felvett vízhűtés és gőzfűtés szabályozások közé. A vízhűtés helyett léghűtés alkalmazása ugyancsak újabb változatot jelent szabályozástechnikai szempontból is.

Számítógépek alkalmazása

A számítógéptechnika fejlődése lehetővé tette, hogy a szabályozás-kapcsolások kialakításánál számítógépeket is figyelembe vegyünk. A kis analog számítóegységek segítségével a belső, ún. valódi reflux szabályozása vagy a fenéktermékelvétel mennyiségének szabályozása aránylag egyszerűen megoldható. Bonyolultabb feladat a betáplálás hőtartalmának szabályozása [3].

A desztilláló oszlopok méretezésénél számításba kell venni a betáplálás hőtartalmát is. A számítógépes méretezés kézenfekvően adja a szabályozás lehetőségének gondolatát. A bejövő nyersanyag összetételének ismeretében kiszámítható a legkedvezőbb betáplálási hőtartalom, megfelelő szabályozóval az entalpia szabályozása elvégezhető. A berendezés tehát a vezérlés és szabályozás egyesítésével működik. A betáplálás összetételét elemző műszer méri, ennek alapján a tápentalpia számítógép kiszámítja a legkedvezőbb hőtartalmat. A betáplálás hőtartalmát a mennyiség és hőmérséklet mérésével meg lehet határozni

8. ábra. Számítógépes irányítás sémája



és az előmelegítőbe adott fűtőközeg szabályozásával a számítógép által előírt értéken lehet tartani. A desztilláló oszlopok nagy holtideje indokolttá teheti az ilyen irányítóberendezés alkalmazását. Megfelelőképpen beállított irányító számítógép úgy írja elő az entalpiaszabályozó alapértékét, hogy az egyes tányérokon a koncentrációváltozás terjedési sebessége azonos lesz a gőz—folyadék arány megváltozási sebességével és ezáltal a betáplálás töménységváltozásának alig lesz kihatása az oszlopból távozó termékek minőségére. A rendszer elemző-műszeres ellenőrzéssel finomítható.

A betáplálási entalpia kiszámítása tiszta folyadékfázis esetén a hőmérséklet mérésére könnyen visszavezethető, két fázis esetén az elemzési adatok és a nyomás figyelembevétele után számítható.

A táptányér legkedvezőbb helyének megállapítása is összekapcsolható a számítógépes vezérléssel. Azonos körülmények mellett az optimális táptányéron levő folyadék összetétele megfelel a tápösszetételnek.

A 8. ábra ilyen rendszer vázlatos kapcsolását mutatja. Minthogy a vázolt irányítórendszer vezérlésjellegű, a hibákról nem szereznénk tudomást, csak a hagyományos laboratóriumi ellenőrzés után. Az entalpia kiszámításánál az oszlop jelleggörbéjének felvételénél és a felvett időállandóknál hibák jelentkezhetnek, melyek kiküszöbölésére a szabályozási módszereket kell segítségül venni. Ezenkívül az entalpiaszabályozás visszahat a visszafolyásra, ami egyes esetekben (pl. ha a gőzterhelés betáplálás aránya 3 alatt van) nem hanyagolható el.

A hibák csökkentésére elemzőműszereket alkalmazunk, melyekkel az irányítószámítógép beállítását helyesbítjük. A vázolt kapcsolásnál három elemzőt tüntettünk fel, melyek közül az egyik nem folytonosan egy minta elemzését végzi, hanem átkapcsolható több mérőhelyre. A számítógép programozás megengedi, hogy szakaszos működésű elemzőket alkalmazzunk, így gázkromatográf használata gazdaságos lehet.

Irányító számítógépek beállítása előtt gazdaságossági számítást kell végezni, mert a fellépő zavarások elemzése alapján kiderülhet, hogy nem érdemes a vezérléses módszert alkalmazni és hagyományos szabályozókkal is kielégítő eredmény érhető el.

Reaktorok szabályozása

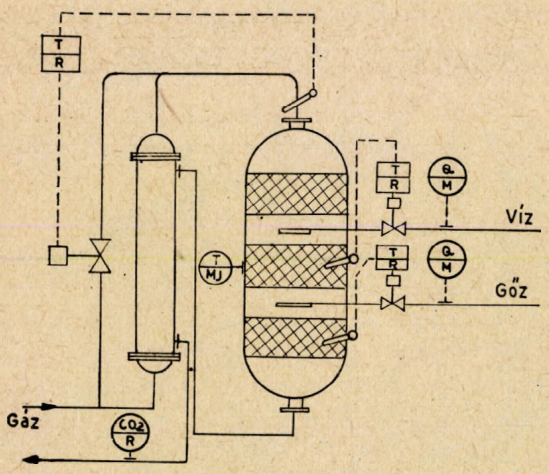
A vegyi reaktorok (konverterek) irányítási kérdései több közös vonást tüntetnek fel, ezeket közösen tárgyaljuk.

A reaktorok szabályozási problémái három csoportba sorolhatók :

1. a nyersanyagok helyes előkészítése és adagolása,
2. a reakció hőmérsékletének fenntartása,
3. a reakció helyes lefolyásának ellenőrzése.

A reaktorba belépő anyagokat szakaszos üzem esetén adagbeállítóval ellátott köbözö mennyiségmérővel vagy adagoló mérleggel mérjük be. Folytonos üzemvitelnél mennyiségszabályozókat és arányszabályozókat használunk a helyes összetételű keverék előállítására. Változó összetételű anyagok betáplálásánál elemzőműszeres szabályozás szükséges. A betáplált anyagok hőmérséklete rendszerint nem közömbös és ezért az állandó előírt hőmérséklet tartásáról szabályozóval célszerű gondoskodni.

A reakciók lefolytatásakor a legfontosabb kérdés az állandó hőmérséklet biztosítása vagy hőelvonás, vagy hőbeadás útján. A reaktorok szerkesztőinek és automatizálóinak legfőbb gondja a hőmérséklet állandósításának biztosítása. Tekintettel a reaktorok rendszerint nagy időállandóira, a reakciók nagy részének kényes egyensúlyi feltételeire, a kérdések megoldása nem mindig egyszerű. A szakaszos üzemű, homogén fázisú reaktorokra a polimerizálók szabályozásánál láttunk



9. ábra. Konverter szabályozásának vázlata

tipikus példát (MKL 375. o. 4. ábra). A nagyipari reakciók nagy többségét alkotó heterogén katalízises reakciók reaktorainak szerkezete már figyelembe veszi a hőátszármaztatás követelményeit. A hőközlés módjától függően (gőz, olaj, sóolvadék, difil, gáz stb.) más-más szabályozási rendszer előnyösebb. Alapvetően két hőátszármaztatási módot különböztetünk meg, úm. közvetlen és közvetett. Az előbbi a gyorsabb és így szabályozástechnikai szempontból kedvezőbb. Ilyen módszerrel, hűtőgáz beadagolással védik meg pl. a DHD (benzindehidrogénező eljárás) reaktorokat a túlmelegedéstől. A szén-monoxid vízgőzzel történő konverziójánál közvetlen víz befecskendezésével szabályozzák a reaktor katalizátor rétegeinek hőmérsékletét. Ezt a módszert a 9. ábrán láthatjuk.

A reakciók előírt lefolyásának ellenőrzésére az utóbbi években már nem elégszünk meg a hőfok és nyomás betartásával és utána laboratóriumi ellenőrzéssel, hanem műszeres ellenőrzést vezettünk be a kilépő terméknél, aminek segítségével újabban szabályozást is végzünk. A reakció előrehaladásának ellenőrzése és szabályozása a legtöbb esetben nehéz mérési problémát is jelent.

A reaktorok külön csoportját alkotják a lángreaktorok, melyekben a tüzelőanyagok égéséhez hasonlóan láng keletkezése közben folyik le a reakció. Ezeknek a reaktoroknak a szabályozási vázlata hasonlít a hőcserélőknél vázolt kemence szabályozáshoz (vö. I. rész, 7. ábra) azzal az eltéréssel, hogy a hangsúly nem a melegítésen, hanem a reakció helyes lefolyásán van. Az égéstermék elemző műszer a legfontosabb és a hőértékesítő berendezés termelése a mellérendelt. A sósavgyártásnál, metán parciális oxidációjánál, kénalapú kénsavgyártásnál alkalmazzák például ezeket a szabályozási elveket.

A technológus és szabályozástechnikus szoros együttműködése biztosíthatja csak, hogy a szabályozási rendszer felépítése a célnak legjobban megfeleljen, a vezető jellemzőket elválasszák a mellékes, másodlagos jellemzőktől és így az egymásrahatások kedvezőek legyenek [11].

A reakciók jelentős részénél csak részleges átalakulás történik és a képződött termék kiválasztása után a megmaradó keveréket visszavezetik a reaktorba. Az ilyen recirkulációs folyamatok közül legnagyobb ipari jelentőségű az ammóniagyártás. Az ammóniaszintézisnél a keringetett gáz lefuvatásának szabályozásával egészül ki a reaktor műszerezése [7].

A vegyipari folyamatoknál alkalmazott reaktorok szabályozását a vegyipari alapeljárások szerinti csoportosításban is lehet tárgyalni, ez azoban a cikksorozat kereteit már meghaladja.

IRODALOM

[1] *Aniszimov J. V.:* Avtomaticseszkoe regulirovanije processza rektifikacii Moszkva (1961)
[2] *Bleisteiner G.—Mangoldt W.:* Handbuch der Regelungstechnik Springer, Berlin-Göttingen (1961.)
[3] *Dobson I. G.:* Regelungstechnik *8* 393 (1960)
[4] *Hofman H. L.:* Hydroc. Proc. Petrol Refiner *42* 108 (1963.) Febr.
[5] *Nagy Iván:* Ipari folyamatok műszerezése I, II. Tankönyvkiadó (1964)
[6] *Williams T. I.:* Systems Engineering for the Process Industries Mc Graw Hill N. Y. (1961)

Lapunk legközelebbi 10—11. száma összevontan november végén jelenik meg!

VEGYIPARI GÉPEK ÉS MŰVELETEK

Szerkeszti: LIENERTH ALADÁR

Keverőelemek keverési hatásosságának vizsgálata folyadék—szilárd—gáz-fázis együttes jelenléte esetén

BURGER JÁNOS*

Különböző keverők számításánál és üzemeltetésénél fontos a velük elérhető keverési hatásosság mértékének ismerete. Ezt a folyadék kevert térfogatának minden részében elért egyneműségi fokokkal határozzák meg. A kevert folyadék elérendő egyneműségének mértéke, a keverés céljától függően különféleképpen jellemezhető. Az egyneműség fokát, azaz a keverés hatásosságát a kevert térfogat különböző pontjaiban mért hőmérséklet-eloszlással, vagy oldatkoncentráció-eloszlással jellemezhetjük, ha a keverés célja hőátszármaztatás, illetve oldás elősegítése. Nyilvánvaló, hogy minél, egyneműbbé válik a folyadék tömege, annál hatásosabb volt a keverés. A keverés hatásosságát kifejező számértékek többnyire csak összehasonlításon alapuló relatív viszonyszámok.

A mérési feladat ismertetése

Vizsgálatainkat a Vegyiműveket Tervező Vállalat felkérésére az alábbi keverőtípusokra végeztük el:

Ø 127 mm kétszeres beömlésű turbókeverő,

Ø 130 mm egyenes lapátozású tárcsás nyitott turbókeverő,

Ø 130 mm egyoldali lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő (torlólap nélkül),

Ø 130 mm egyoldali lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő torlólappal.

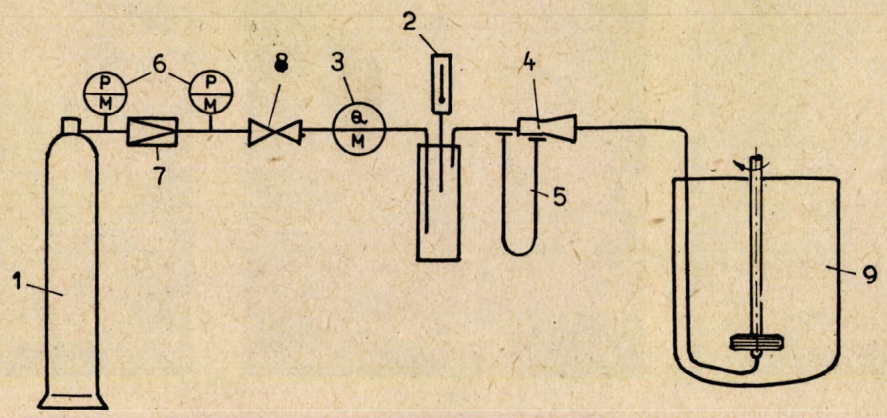
* Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszék

Mérőközegként nátronlúg 1 cP viszkozitású híg, vizes oldatát, szuszpendáltatandó szemcseként DIN szitasorozat és rázóasztal segítségével szétválasztott 2636 kp/m³ fajsúlyú, 0,315—0,5 mm szemcseméretű (d_s) homokot alkalmaztunk.

Vizsgálataink során a keverőelemnek az edény aljától mért távolságát (h) a keverőelem átmérőjének (d) függvényében korábbi mérési tapasztalataink alapján [5] $h = d$-ben, a keverőelem fordulatszámát 300 és 600 ford/min-ban állapítottuk meg. Az 50 l mennyiségű mérőközeghez 2 kg-nyi szuszpendáltatandó szemcsét adtunk. Így teljes keveredés esetén 4%-os szuszpenziót nyertünk. Mint ismeretes ez még a szabadülepedés tartományába esik.

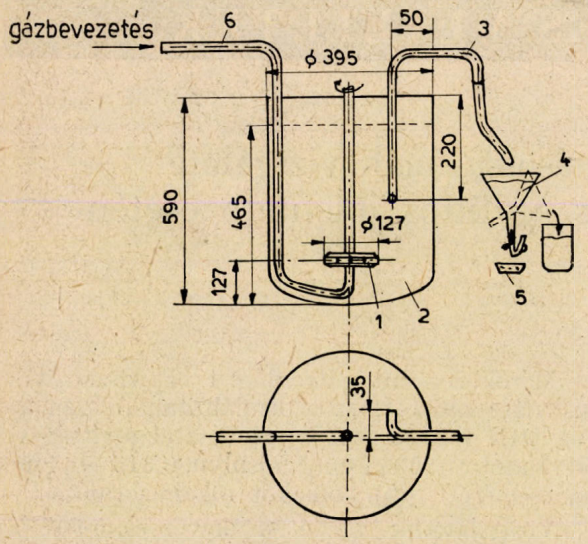
A mérési módszer ismertetése

A vizsgálatot 50 liter űrtartalmú mechanikus keverővel ellátott üvegedényben végeztük (leírását lásd [5]). A vizsgálat elvégzésénél szén-dioxid gázt vezettünk fenolftaleinnel megfestett nátronlúg híg vizes oldatába. A nátronlúg a szén-dioxiddal reagálva nátrium-hidrokarbonáttá alakult és a reakció függvényében a fenolftaleinnel megfestett oldatunk fokozatosan elszíntelenedett. Az elszíntelenedés idejét mértük és ezt tekintettük a reakcióidőnek. A reakcióhoz mintegy 99%-os tisztaságú szén-dioxidot alkalmaztunk. Előkísérletek elvégzése során beállítottuk a nátronlúg vizes oldatának optimális koncentráció-értékét, melyet a teljes méréssorozat elvégzése során állandó értéken tartottunk. A nátronlúg-koncentrációt 0,3 súly%-ban állapítottuk meg, azon szem-

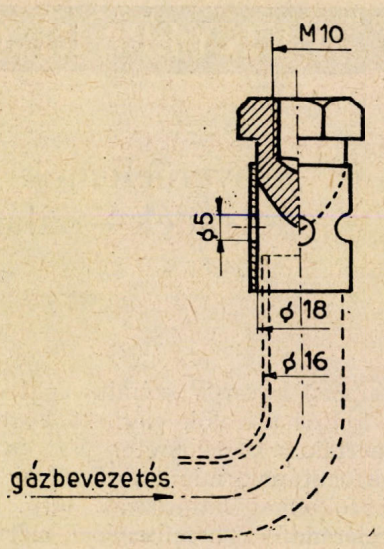


1. ábra. A kísérleti berendezés kapcsolási vázlata

1 gázpalack, 2 hőmérő, 3 gázóra, 4 Venturi-cső, 5 vízoszlop manométer, 6 feszmérő, 7 nyomáscsökkentő szelep, 8 nyomásszabályozó tűszelep, 9 keverős készülék



2. ábra. Mintavevő berendezés a kísérlethez
1 kettős turbókeverő, 2 üvegtartály, 3 mintavevő cső, 4 ülepítő tölcsér, 5 Petri-csésze, 6 gázbevezető cső



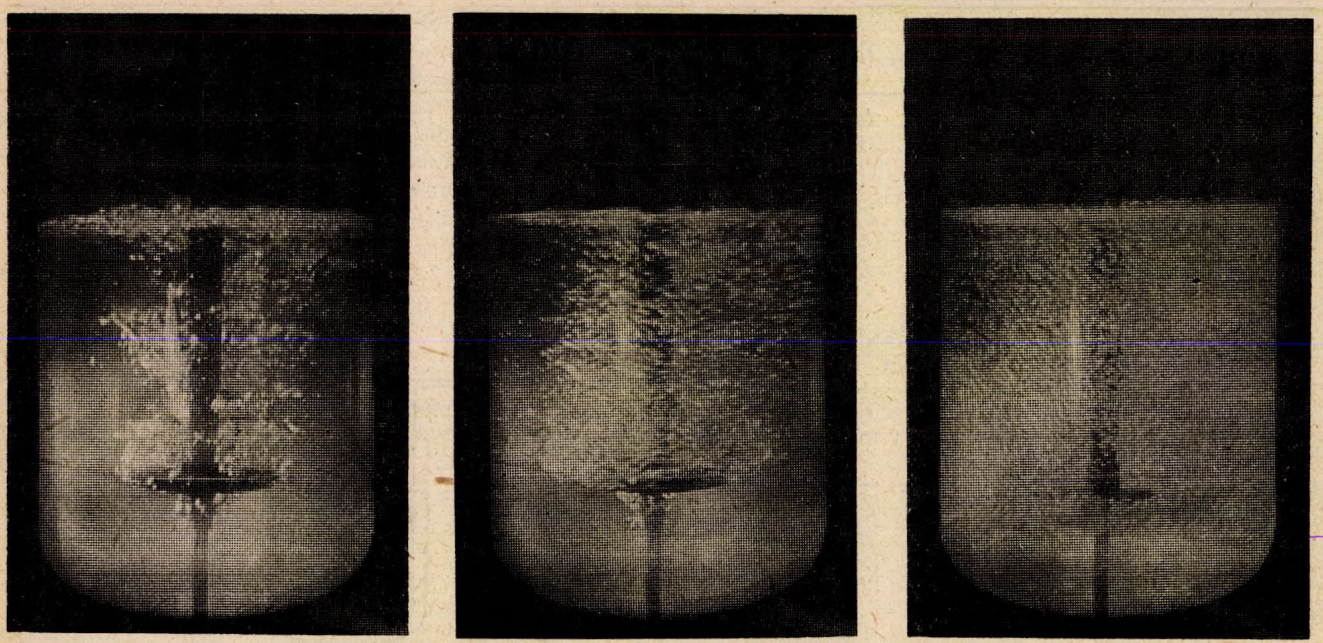
3. ábra. Tengelyanya a gáz bevezetésére és diszpergálására

pont figyelembevételével, hogy a reakció idejét mérni lehessen. A nátronlúgot állandóan azonos értéken tartott — 0,005% — fenolftaleinnel festettük meg, oldatunkhoz még 1% NaCl-ot hozzátéve a disszociáció visszaszorítására. Ezen az oldaton buborékoltattuk át állandóan azonos $V = 0{,}502$ m/sec „felületi sebességgel" a CO_2 gázt. (A felületi sebesség fogalmán a bevezetett gázmennyiség és a keverős készülék keresztmetszetének hányadosát értjük.)

Mint a kapcsolási vázlatból (1. ábra) kitűnik a gázpalack (*1*) és a készülékbe történő gázbevezetés közé hőmérőt építettünk be (*2*) a gázhőfok, gázórát (*3*) a gázmennyiség mérésére, valamint egy Venturi-csövet vizes manométerrel (*4*) a gázsebesség állandóságának ellenőrzésére. Az átömlő gáz sebességét a CO_2-palackon levő gázreduktor tűszelepével szabályoztuk. Mértük az elszíntelenedés idejét. A gázórán leolvasott gázmennyiség, valamint a keverési idő hányadosa lehetőséget ad a gázsebesség állandóságának további ellenőrzésére.

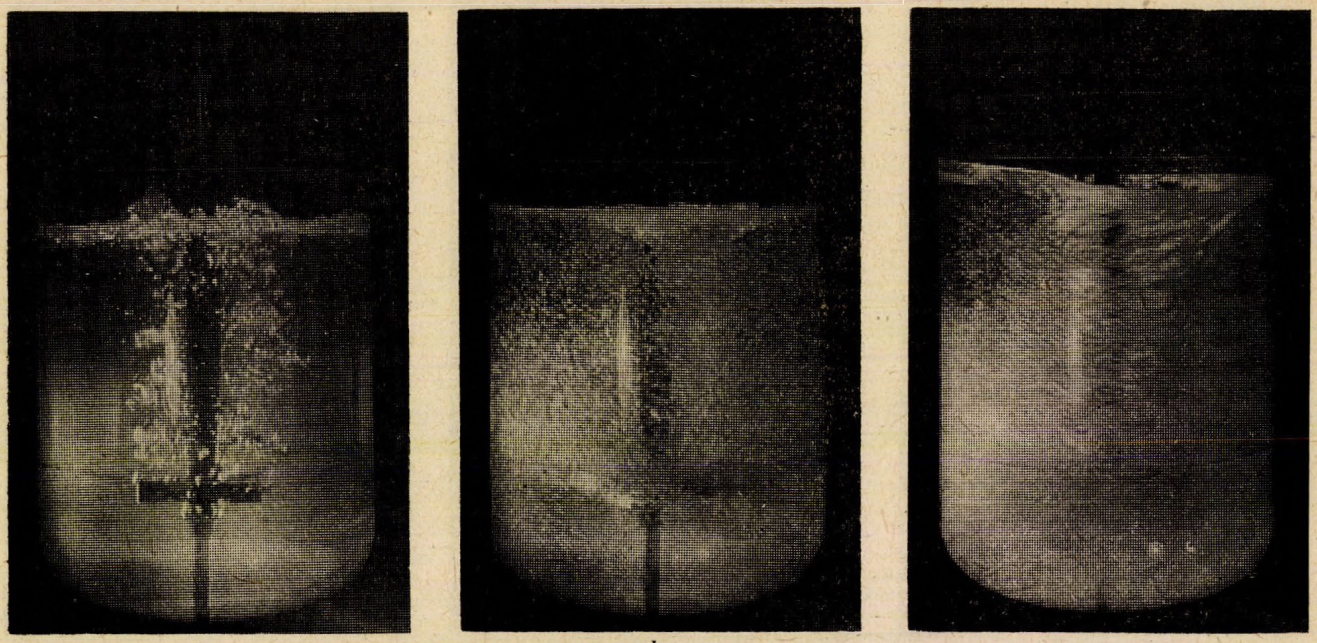
A különböző keverőelemek gázkeverési hatásosságát oly módon hasonlítottuk össze, hogy a fenti reakciót teljes reakciónak tekintve, a sztöchiometriai egyenlet alapján kiszámítottuk az elméleti CO_2 mennyiséget (V_e) és ezt osztottuk a valóságos — gázórával mért — gázmennyiséggel (V_g):

$$\left(\eta_g = \frac{V_e \cdot 100}{V_g}\ \%\right).$$



a *b* *c*

4. ábra. Kétszeres beömlésű turbókeverő folyadék—gáz keverési hatásossága
$d = 127$ mm, $h = 127$ mm, a kevert folyadék víz, a bevezetett gáz Venturi-csővel mért nyomásesése $\Delta p = 180$ torr, torlólap nincs; a, $n = 0$ 1/min; b, $n = 300$ 1/min; c, $n = 600$ 1/min



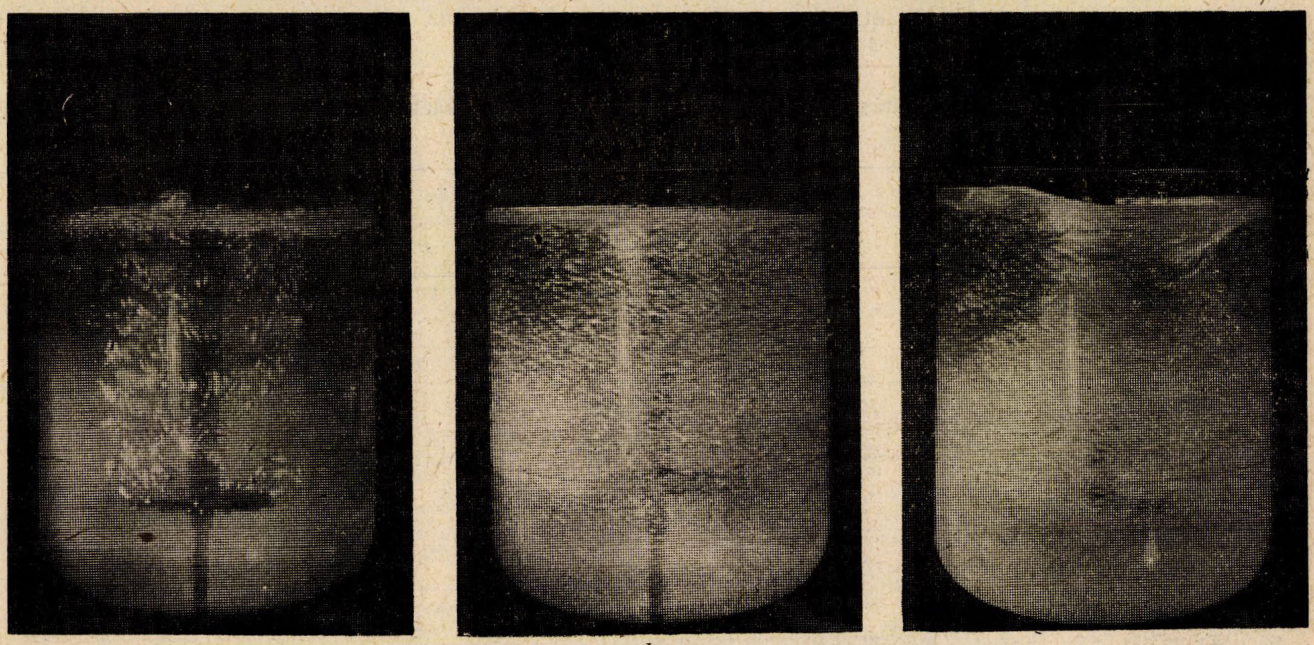
a b c

5. ábra. Nyitott egyenes lapátozású turbókeverő folyadék—gáz keverési hatásossága
d = 130 mm, h = 130 mm, a kevert folyadék víz, a bevezetett gáz Venturi-csővel mért nyomásesése Δp = 180 torr, torlólap nincs! a, n = 0 1/min; b, n = 300 1/min; c, n = 600 1/min

Ezzel az egyszerűsítéssel figyelmen kívül hagytuk a fenti reakció egyensúlyi helyzetének vizsgálatát, a kémiai egyensúlynak az elméleti CO_2-mennyiségre gyakorolt módosító hatását. Ezen egyszerűsítés ellenére kísérleteink lehetővé teszik a különböző keverőelemek gázkeverési hatásosságának megállapítását azáltal, hogy a mérések során kizárólag csak a gázórával mért gázmennyiség (elszíntelenítési idő) változott — a keverés hatásosságának függvényében.

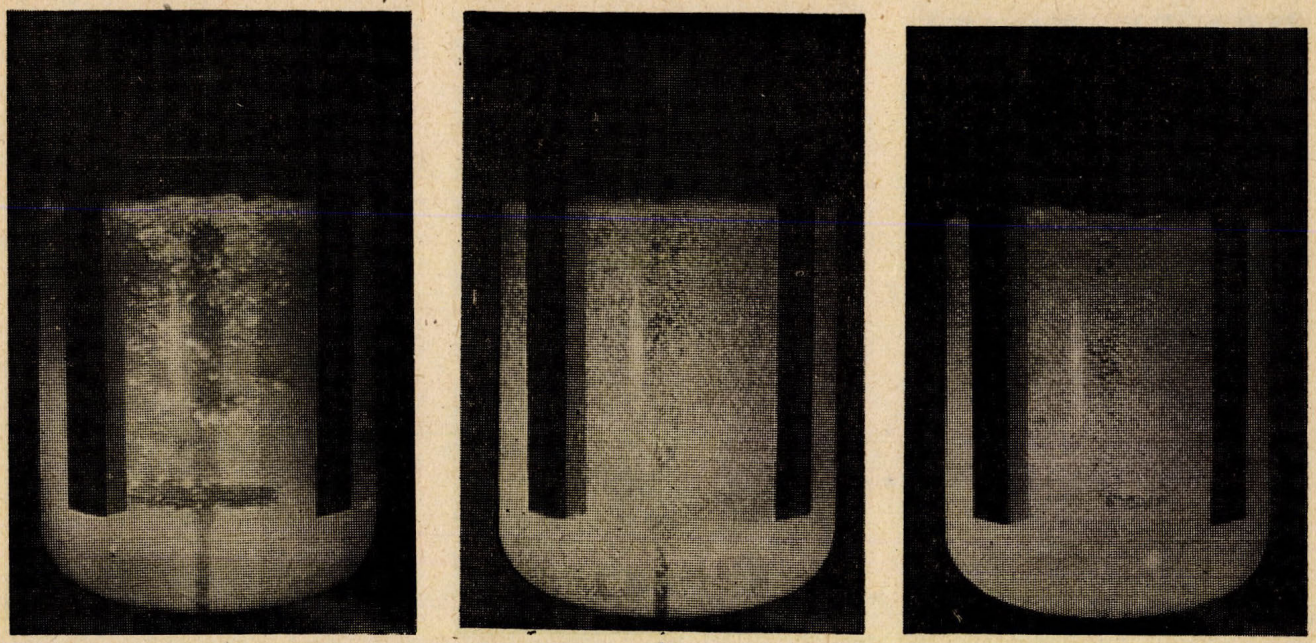
A gázfázis keveredési hatásosságának kémiai reakció útján való vizsgálata az elszíneződés miatt nem tette lehetővé a szilárd fázis keverési hatásosságának mérés közbeni vizuális megfigyelését a szemcsekoncentráció fényelemekkel történő mérését [5], ezért kénytelenek voltunk a mellékelt vázlaton (2. ábra) feltüntetett mintavevő berendezést használni.

A tartályba a keverő tengelyével párhuzamosan elhelyeztünk egy hajlított végű rézcsövet.



a b c

6. ábra. Egyoldali lapátozású tárcsás nyitott turbókeverő folyadék—gáz keverési hatásossága
d = 130 mm, h = 130 mm, a kevert folyadék víz, a bevezetett gáz Venturi-csővel mért nyomásesése Δp = 180 torr, torlólap nincs; a, n = 0 1/min; b, n = 300 1/min; c, n = 600 1/min



a *b* *c*

7. ábra. Egyoldali lapátozású tárcsás nyitott turbókeverő torlólappal folyadék—gáz keverési hatásossága $d = 130$ mm, $h = 130$ mm, a kevert folyadék víz, a bevezetett gáz Venturi-csővel mért nyomásesése $\Delta p = 180$ torr, a torlólapok száma: 4 db, a, $n = 0$ 1/min, b, $n = 300$ 1/min, c, $n = 600$ 1/min

A cső szájnyílása az áramlás irányára merőleges volt. Minden egyes mérésnél — azonos idő alatt — 1 liter mennyiségű mintát szívtunk le a tölcsér alakú ülepítőbe. A mintában levő szemcsék leülepedése után a felesleges folyadékot leöntöttük, a szemcséket óvatosan átmostuk, majd megszárítottuk. A száraz anyag mennyiségének súly szerinti meghatározása után a szemcséket visszaöntöttük a keverőedénybe. A szemcse szuszpendáltatási hatásosság mérőszámaként az eredetileg bekevert szemcsemennyiség tökéletes elkeveredése esetén 1 liter mintára jutó elméleti szemcsesúly, valamint a mintavétel mért szemcsesúlyának hányadosát vettük.

A keveredési hatásosság további kiértékelhetősége, a buborékképződés és buborékeloszlás jobb megfigyelhetősége érdekében fényképfelvételeket is készítettünk oly módon, hogy a mérések során előállított feltételek (hőmérséklet, nyomás, gázsebesség, keverő fordulat) mellett tiszta vízen buborékoltattuk át a CO_2 gázt, majd a vízbe bekevertük a szükséges szemcsemennyiséget is (4., 5., 6., 7. ábrák).

A CO_2 gáz egyenletes bevezetése és diszper-

1. táblázat

Különböző keverőelemek keverési hatásosságának összefoglaló táblázata folyadék—szilárd—gáz-fázis együttes jelenléte esetén

Jellemzők	Kétszeres beömlésű turbókeverő		Nyitott, egyeneslapátozású turbókeverő		Egyoldali lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő		Egyoldali lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő torlólappal	
A keverő fordulatszáma n (ford/min.)	300	600	300	600	300	600	300	600
A szemcse szuszpendáltatási hatásosság folyadék—szilárd fázisból álló rendszerben [5] alapján, η%-ban	23	75	73	92	—	—	—	—
Gáz elkeverési hatásossága folyadék—gáz-fázisból álló rendszerben, η_g %-ban	27	45	35	66	50	53	53	63
Szemcse szuszpendáltatási hatásosság folyadék—szilárd—gázfázisokból álló rendszerben, η_{sz} %-ban	1	28	17	55	6	31	50	71
Gáz elkeverés és szemcseszuszpendáltatás átlagos (számított) hatásossága a folyadék—szilárd—gáz-fázis együttes jelenléte esetén, $\eta_{á} = \frac{\eta_g + \eta_{sz}}{2}$ %-ban	14	37	26	61	28	42	55	67

gáltatása érdekében speciális tengelyanyát (3. ábra) készítettünk, mely a keverővel együtt forogva a bevezetett gázt jól diszpergálta.

Mérési eredmények ismertetése

Méréseink során megállapítottuk, hogy a különféle keverési hatásosság mértékeket szét kell választani. Más az egyes keverőelemek gázkeverési és más a szemcseszuszpendáltatási hatásossága.

A gázelnyeletés anyagátvitelét négy tényező határozza meg : a gáz és folyadék közötti anyagátadó felület nagysága (buborékok mérete, száma), a gáz tartózkodási ideje, a folyadékoldali határréteg (film) ellenállása, valamint a gázoldali határréteg ún. gázfilm ellenállása. A keverés mind a négy tényezőt befolyásolja. Hatásos keverő az első két tényezőt növeli, a másik két tényező értékét — az előidézett turbulens áramlás következtében csökkenti.

A szemcsék szuszpendáltatásának feltétele, hogy a keverő által létrehozott folyadékmozgásnak a tengely síkjába eső, a tengellyel párhuzamosan felfelé mutató sebességkomponense nagyobb legyen, mint a nehézségi erő következtében a szemcsére ható ülepedési sebesség.

Méréseink során azt a jelenséget figyeltük meg, hogy folyadék—gáz keverék esetén a szuszpendáltatott szemcsék ülepedési sebessége nagyobb mint a gázbekeverés nélküli szuszpendáltatás esetén.

Mérési eredményeinket az 1. táblázat tartalmazza. A táblázatból kitűnik, hogy a folyadék—szilárd—gáz-fázis keverésének összetett feladatát — a vizsgált keverőelemek közül — legtökéletesebben az egyoldali lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő látja el torlólapok alkalmazása esetén n = 600 f/min mellett. Kitűnik azonban a táblázatból az is, hogy torlólapok nélkül leghatásosabban a nyitott, egyenes lapátozású turbókeverő üzemeltethető.

Sajnos a kutatási téma keretei nem tették lehetővé fenti mérések elvégzését minden keverőelemre, mégis, ha egybevetjük a fenti mérési eredményeket a korábbi folyadék—szilárd fázis keverési hatásosságának vizsgálati eredményeivel [5], azt a következtetést vonhatjuk le, hogy szuszpendáltatásra, gázelnyeletésre, valamint e két feladat együttes ellátására, egyaránt az *egyenes lapátozású, tárcsás, nyitott turbókeverő alkalmazható a leggazdaságosabban.*

IRODALOM

[1] *Bass E.:* Vegyipari gépek. I. A vegyipari gépek elmélete. Budapest, Tankönyvkiadó (1961.)
[2] *Szántay B.:* Kis viszkozitású anyagok keverése. Budapest, Felsőokt. Jegyzetellátó V. (1954.)
[3] *Kaszatkin, A. G.:* Alapműveletek, gépek és készülékek a vegyiparban. Budapest. Nehézipari Könyvkiadó (1953.)
[4] *Lienerth A.:* Magyar Kémikusok Lapja *15*, 117 (1960.)
[5] *Burger J.:* Magyar Kémikusok Lapja *10*, 466 (1962.)

Szabadalmi szemle

151 387 magyar 26/c

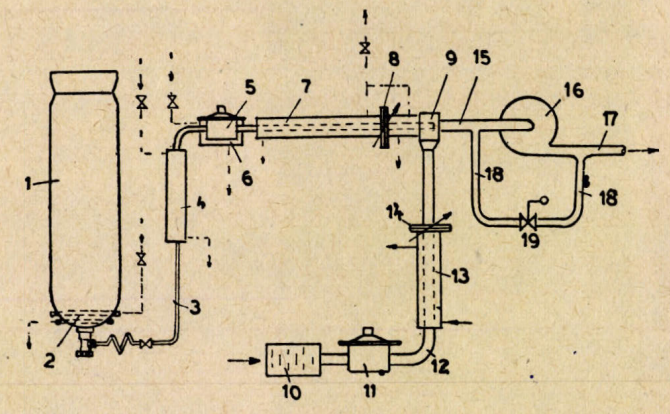
Berendezés és eljárás szénhidrogéngáz—levegő elegy előállítására.

Dr. Móry Béla vegyészmérnök.

Bejelentve : 1962. június 5.

A városi és ipari gázszükséglet ellátására mind gyakrabban használnak szénhidrogéngáz—levegő elegyeket, amelynek összetételét a kívánt fűtőérték szerint szabályozzák. Az eddig alkalmazott keverőberendezéseknek az a hátrányuk, hogy nem tudnak igazodni termelésükkel a pillanatnyi fogyasztáshoz és nehézségekkel jár önműködő szabályozásuk is. A gáztermelés és fogyasztás közötti időbeli és mennyiségi különbségek kiegyenlítésére a termelt gázelegyet gáztartókban kell tárolni, és ebből szakaszos üzembentartással lehet az igényeket kielégíteni. A találmány szerinti berendezés és eljárás feleslegessé teszi a terjedelmes kiegyenlítő gáztartók alkalmazását, mert önműködően a pillanatnyi gázszükségletnek megfelelő mennyiségű gázelegy keletkezik. A gázelegy összetétele tetszés szerint, tág határok között, könnyen változtatható.

A gázforrás a propánnal, butánnal vagy pentánnal töltött *1* gázpalack (1. ábra). Földgáz használata esetén a gázforrást a *3* vezeték képviseli. Propán és bután használatakor a tartályban mindig elegendő (3—6 att) nyomás van a zavartalan üzemeléshez,



1. ábra

pentán esetében a *2* gőzzel fűtött csőkarika biztosítja a kellő felmelegítést. A folyékony szénhidrogén a gőzzel hevített *4* elpárologtatóba kerül. A szénhidrogéngáz ezután az *5* nyomásszabályozóba jut, amit pentán használata esetében vesz körül a fűtött *6* edény. A nyomásszabályozó csak szívásra, pl. 100 mm vízoszlopra nyit. Tányérját rugó vagy súllyal terhelt emelőkar tartja zárt helyzetben. A gáz szívó hatására ki nyíló beömlő szelepen át a gáz a köpennyel körülvett *7* csővezetékbe jut, amit melegvízzel állandó hőmérsékleten tartanak. A gáz a *9* elegyítő kamrában keveredik a levegővel. A levegő ide a *10* szűrőberendezésen és a *11* nyomásszabályozón át kerül, ami szintén csak az előzővel azonos szívásra nyílik. Ezzel biztosítható a két szabályozó egyszerre nyitása. A gázok állandó hőmérsékleten tartása biztosítja a keverék állandó összetételét. A gázelegy a fogyasztóhelyre a *15* vezetéken és *16* ventillátoron át kerül, abban a pillanatban, amikor a *17* vezetéken át megindul a gázfogyasztás. A gázelegy összetételét a *8* és *14* átömlő nyílás keresztmetszetének változtatásával lehet szabályozni.

HELYREIGAZÍTÁS

Lapunk f. évi 2. számában megjelent: J. Valchár *„Polidiszperz anyagok áramlásos szárítóban történő szárításának dinamikus számításai"* c. közleménybe technikai okok miatt a képletek leírásánál számos hiba került. Éppen ezért szükségesnek mutatkozik, hogy a közlemény valamennyi képletét helyesen újból leközöljük az alábbiakban.

$$X = \bar{\mu}_{MS}\, U \tag{1}$$

$$U = \frac{u_1 - u}{u_1} \tag{2}$$

$$X = \frac{x - x_1}{x_1} \tag{3}$$

$$\frac{dW_M}{dS} = \frac{1}{W_M}\left[\left(\frac{W_L - W_M}{W_K}\right)^{2-\varkappa} - 1 - a_1 W_M^2\right] + \frac{W_M}{a_2 - U}\,\frac{dU}{dS} \tag{6}$$

$$Sch_K = w_K \sqrt[3]{\frac{3\,\gamma_L}{4(\gamma_M - \gamma_L)\,g\,\vartheta_L}} = f(Ar_G) \tag{7}$$

$$Ar_G = \frac{Gg}{\gamma_L\,\vartheta_L^2} \tag{8}$$

$$W_L = \frac{\gamma_{L1}}{\gamma_L} \tag{9}$$

$$\frac{dU}{dS} = a_3\,\frac{W_L - W_M}{W_M}\,St\,\frac{X_M - X}{T_{STR}}\,\vartheta_X \tag{10}$$

$$a_3 = \frac{f\,w_{L1}^2\,\gamma_{L1}^S\,x_1}{g\,u_1} \tag{11}$$

$$\beta_x = \beta_c\,\gamma_L^S\,\vartheta \tag{12}$$

$$\gamma_L^S = \frac{p}{R_L\,T_{STR}} \tag{13}$$

$$\frac{1}{T_{STR}} = \frac{\gamma_L^S}{\gamma_{L1}^S} = \overline{\gamma_L^S} \tag{16}$$

$$St = \frac{\beta_c}{w_L - w_M} = f(Sch, Sc, \mu_M) \tag{17}$$

$$Sch = \sqrt[3]{\frac{w_L - w_M}{w_K}}\,Sch_K \tag{18a}$$

$$Sc = \frac{\vartheta_L}{D_c} \tag{18b}$$

$$\mathcal{X} = \left(\frac{du}{d\tau}\right) \Big/ \left(\frac{du}{d\tau}\right)_{MAX} = f\,(u - u_R) \tag{19}$$

$-u(s)$; $t_L = t_L(s)$; $x = x(s)$; $w_L = w_L(s)$ és $w_M = w_M(s)$

$$\sum_{i=1}^{n} G(w_{Ki}) = 1 \tag{20}$$

$$M_{Ls}\,dx = -M_{Ms} \sum_{i=1}^{n} G(w_{Ki})\,du \tag{21}$$

$$M_{Ls}(x - x_1) = -M_{MS} \sum_{i=1}^{n} G(w_{Ki})\,(u_i - u_1) \tag{22}$$

$$U_i = \frac{u_1 - u_i}{u_1} \tag{23}$$

$$X = \frac{x - x_1}{x_1} \tag{24}$$

$$X = \bar{\mu}_{MS} \sum_{i=1}^{n} G(w_{Ki})\,U_i$$

$$\frac{dW_{Mi}}{dS} = \frac{1}{W_{Mi}}\left[\left(\frac{W_L - W_{Mi}}{W_{Ki}}\right)^{2-\varkappa_i} - 1 - a_1 W_{Mi}^2\right] - \frac{W_{Mi}}{a_2 - U_i}\,\frac{dU_i}{dS} \tag{26}$$

$$\frac{dU_i}{dS} = a_{3i}\,\frac{W_L - W_{Mi}}{W_{Mi}}\,St\,\frac{X_{Mi} - X}{T_{STR}}\,\vartheta_i X_i \tag{27}$$

$$\left(\frac{dU_i}{dS}\right)_j \quad \text{és} \quad \left(\frac{dW_{Mi}}{dS}\right)_j \ldots.$$

$$u_i = u_i(s);\ W_{Mi} = W_{Mi}(s) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

és

$$t_L = t_L(s),\ x = x(s),\ W_L = W_L(s)$$

A javított képleteknek megfelelően értelemszerűen módosulnak a közlemény szövegében előforduló jelölések is.

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

•EVEGAL
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

•SOLOVET N
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

•SZULFAKTOL 25
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

•EPIMOL 3,2
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

•MAVEBIT AZP
fémfelület zsírtalanításához.

•MAVEBIT VAP
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

•-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

CHINOIN

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

KŐBÁNYAI

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK (DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK (HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK, PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK (SZTEROID HORMONOK, ANTI-REUMATIKUMOK, ALTATÓK, ANTITUBERKULOTIKUMOK ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

GÁZOK SŰRÍTÉSE KENŐOLAJ NÉLKÜL

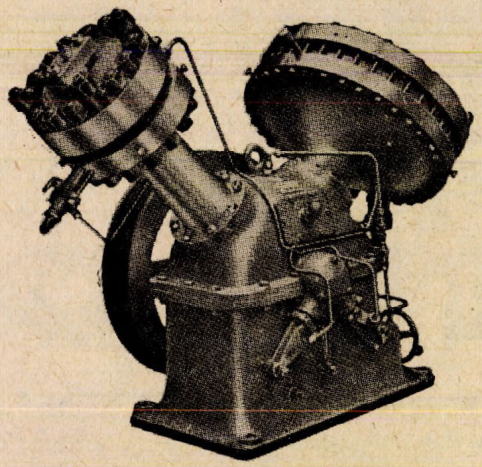
VEGYIPAR

●

Membrános kompresszorok valamennyi tiszta gáz számára, *2000 kp/cm²-nyomásig* Rozsdamentes acél, Monel-fém, titán stb. kivitelben *korródeáló gázok* részére külön fejjel *radioaktív gázokhoz*

●

Membrános túlsűrítők és keringtető szivattyúk minden gázra, minden nyomásra



CORBLIN

78-80 Bonlevard Saint-Marcel
PARIS 5e Tel.: 707-35-19
Telex 25905 Corblin Paris

ATOMIPAR

●

Membrános szivattyúk minden folyadékhoz, minden nyomásra, rögzített vagy működés közben szabályozható teljesítménnyel. Külön fejjel *veszélyes vagy radióaktív* folyadékok számára

●

Adagoló szivattyúk

●

Membrános pulzálók szabályozható amplitúdóval és frekvenciával

E674

ANALITIKAI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MÁZOR LÁSZLÓ

Katalitikus hatáson alapuló elemzési eljárások*

BOGNÁR JÁNOS**

Bevezetés

A katalitikus reakciók érzékenysége

Néhány korábban megjelent összefoglaló dolgozatra [1, 2, 3] hivatkozva, jelen közlemény — az újabb fejlődési irányok szem előtt tartásával — tájékoztató jellegű áttekintés kíván lenni a katalitikus hatáson alapuló módszerek területén.

Mint ismeretes, a katalitikus reakciók nagy érzékenységükkel tűnnek ki. A katalitikus hatást kifejtő anyag ugyanis a reakciófolyamatban mindig regenerálódik, s így a saját sztöchiometriai mennyiségéhez képest elvileg korlátlan mennyiségű reakcióterméket is létrehozhat. *Bognár* vizsgálatai szerint az alizarin és származékainak hidrogénperoxidos, ill. perborátos oxidációs folyamataiban a kobalt 10^{-5} μg/5 ml koncentrációban még kimutatható [4, 5]. *Viczián* szerint a Na-dibromo-auriát indukált redukciójával (difenilkarbaziddal) 10^{-8} μg higany is kimutatható [6]. A mikro Marsch-készülékben kapott, szemmel nem látható arzéntükröt Na-dibromo-auriát oldattal előhíva fémarany csapódik ki és jól láthatóvá válik. A reakcióval 10^{-5} μg arzén is kimutatható. A réz katalitikus aktivitása $PbSO_4$ hordozón a hidrogénperoxiddal való indigokarmin-elszíntelenítésnél még 10^{-6} μg-ig is észlelhető 1:60 billió hígításban [7]. Sőt a kobalt-ion katalitikus hatása alkáli földfémkarbonát hordozón 10^{-8} μg-ig is kimutatható trilliószoros hígításban [8]. Az analitikai módszerek között, ilyen érzékenységet csak az aktivációs elemzés tud felmutatni.

A sztöchiometriai reakció lehetséges érzékenységi határára vonatkozóan *Musztafin* végzett számításokat, az észlelés bizonyos fiziológiai és fizikai tényezőit is tekintetbe véve [9]. Eszerint színreakciók érzékenységi határa 10^{-7} mól/l, csapadékos reakcióké 10^{-6} mól/l. A katalitikus reakció érzékenysége, mint azt *Jacimirszkij* elméletileg levezette [10] az alapreakció, továbbá a katalizált reakció aktiválási energiájának különbségétől függ, és alapjában két tényező határozza meg: a reakciósebesség mérésének korlátozott lehetőségei és az alapreakció — a nem katalizált folyamat — sebességének ingadozásai. A katalitikus reakciókat az érzékenységen kívül még az is jellemzi, hogy szelektívek, sőt specifikusak lehetnek, mert ritkán fordul elő, hogy ugyanazt az alapreakciót sok alkatrész katalizálja.

* A Leuna-Merseburgban rendezett Analitikai Kongresszuson elhangzott előadás.

** Nehézipari Műszaki Egyetem, Miskolc

Reakciótípusok, reakció-mechanizmusok

A katalizátor — a kimutatandó, ill. meghatározandó alkatrész — rendszerint megfelelően megválasztott redoxi-folyamatokban működik. Sok katalizátor több vegyértékfokozatú, egyszerű fémion, mely egyszerű sójában *elektronátviteli katalízissel* fejti ki katalitikus hatását. Az ilyen típusú katalízis termodinamikai jellemzője, hogy a katalizátorként működő redoxi rendszer normálpotenciáljának a két reagáló rendszer normálpotenciálja közé kell esnie. A normálponteciálból azonban éppúgy nem lehet a katalitikus működésre következtetni, mint ahogy termodinamikai adatokból nem lehet a reakciósebességet számbavenni [11].

A fém-ion katalitikus hatása legtöbbször *komplexképző folyamatokkal* áll összefüggésben. *Feigl* számos katalitikus reakciónál mutat rá, hogy a katalizátor koordinált kötésben fejti ki működését [12]. Az átmeneti molekulakomplexum természete egyelőre csak kevés esetben tisztázott. A klorát, bromát, jodát oxidációs folyamataiban ezek az ionok átmeneti komplexet képeznek az e folyamatokban katalizátorként működő ozniummal, molibdáttal, ill. vanadáttal. Peroxidos oxidációs folyamatokat gyakran katalizálnak olyan ionok, melyeknek be nem épült d-elektronjuk van, s komplexet képezhetnek a peroxiddal (Ti(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), Fe^{3+} stb.). Kation-kation-reakcióknál „hidat" létesítő anionok könnyítik meg az elektronátvitelt. Pl. a Fe^{3+} és Sn^{2+} reakciókban a Cl^-, Br^-, I^- stb. [13]. Ilyen híd sok izotópkicserélődési reakcióban is szerepet játszik [14, 15, 16], meggyorsítja az elektronnak a redukált formából az oxidált formába való átmenetelét. A komplexkatalízis különleges esetei a *kelátkatalízisek*. Ki kell hangsúlyozni, hogy nem minden oxidációs redukciós folyamatban kell a katalitikus hatást okvetlenül a katalizátor *vegyértékváltozására* visszavezetni. Pl. egyes nehézfém-ionok olyan szerves komplexei is hatásosak lehetnek, amelyekben a fém-ion vegyértéke nem változhat, egyes folyamatok katalízisénél nem közömbös, hogy Fe^{2+}, ill. Fe^{3+} iont alkalmazunk.

A komplexképzés általában két irányba hat, a fém-ion által katalizált reakcióban. Egyik esetben csökkenti, ill. megszünteti a katalitikus hatást, másik esetben felfokozza azt. Analitikai szempontból mindkét hatás értékes. A komplexképzésnek a katalízist gátló, ill. megszüntető hatását a zavaró ionok maszkírozására használjuk fel. A maszkírozás ezen típusával tehát a katalitikus hatást szelektívebbé, ill. specifikusabbá tehetjük. Ezzel

szemben számos példa mutatja, hogy a fém-ion katalitikus hatását bizonyos rendszerben komplexképzéssel fokozni lehet, aminek analitikai szempontból kézzelfogható előnye van: az aktiváló hatás a reakció érzékenységét növeli. Pl. a vasnak a H_2O_2—*p*-fenetidin rendszerben kifejtett katalitikus hatása *Szebellédy* és *Ajtai* szerint α—α'-dipiridil komplexe segítségével 1000-szeresére növelhető [17].

Az *indukált reakciók* a katalízis különleges típusaként foghatók fel, amelyekben a reakció sebességét egy másik, ugyanabban a rendszerben lejátszódó, látszólag független reakció megnöveli. Az indukáló reakció az indukált folyamattal párhuzamosan, vagy azt megelőzően játszódik le. Az indukált reakciók osztályában külön tárgyalhatók a homogén oldatban lefolyó „kapcsolt reakciók", ill. az ún. *indukált csapadékos reakciók*. Utóbbiaknak nemcsak a gravimetriában van jelentősége (koprecipitáció), de nyomelemek dúsítására, továbbá minőségi és mennyiségi elemzési célokra is felhasználhatók. A *heterogén katalízis*, melyben a katalizátor mint külön fázis van jelen, analitikai szempontból alárendeltebb jelentőségű. Ugyanez mondható a *negatív katalizisről* is.

A katalitikus reakciók tehát elvileg ideálisan felelnek meg az analitikai reakciókkal szemben támasztott követelményeknek: érzékenyek és specifikusak. Manapság mintegy 150 analitikai célokra értékesíthető katalitikus reakciót ismerünk, a velük kimutatható elemek száma kb. 40 [18]. E módszerek elsősorban a nyomelemzésben játszanak szerepet. A metallurgia (tiszta fémek, félvezetők), a biokémia, agrokémia, reaktorkémia, az orvostudományok (klinikai gyakorlat) egyre nagyobb igényeket támasztanak az érzékeny analitikai módszerekkel szemben. A katalitikus reakciók kivitelezése igen egyszerű. Előnyös, hogy a kinetikus meghatározási módszerek nem igényelnek nehezen hozzáférhető, bonyolult, drága készülékeket. A katalitikus módszerek gyakorlata — nagy érzékenységű reakciókról lévén szó — elsősorban a tisztasággal szemben állít nagy követelményeket. A gondatlanság okozta fém-ion fertőzmények az ilyen célra célszerűen berendezett laboratóriumban is zavart okozhatnak.

A katalitikus reakcióknál a reakció sebessége függvénye a katalitikus hatást kifejtő anyag mennyiségének. Ez az összefüggés szolgáltat alapot a nyomelemek meghatározási módszereihez. A következő tárgyalás e meghatározási módszerek alapgondolatainak, ill. metodikájának vázlatos ismertetését kívánja szolgálni, konkrét példák alapján.

Addíciós meghatározási módszer

Sandell és *Kolthoff* addíciós módszert dolgoztak ki, kis mennyiségű jodid meghatározására, mely a jodid-ionnak a Ce(IV)—As(III)-rendszerben kifejtett katalitikus hatásán alapszik [19]. Az

$$As^{3+} + 2\ Ce^{4+} = As^{5+} + 2\ Ce^{3+}$$

reakció ui. csak lassan megy végbe. Ha a koncentrációviszonyokat úgy választjuk meg, hogy $[As^{3+}] > [Ce^{4+}]$ legyen, úgy bizonyos idő eltelte után a Ce(IV)-ion kvantitatíve redukálódik s ezáltal az oldat redoxpotenciálja megváltozik. A redoxpotenciál változását redox-indikátorral, célszerűen ferroinnal jelezhetjük.

A meghatározás két méréssel történik:

1. Az ismeretlen (x) jodid-tartalmú vizsgálandó oldathoz arzenit oldatot és ferroint adunk. A Ce(IV)-oldatot pipettával lehetőség szerint gyorsan hozzáadjuk és megindítjuk a stoppert; mérjük a kék-piros színátcsapásig eltelt időt.

2. A második esetben a reakcióidő mérését oly módon végezzük, hogy az elegyhez, melyben a Ce(IV)—As(III) koncentrációviszony ugyanaz, mint az első mérésnél, az ismeretlen jodid-tartalmú oldathoz még ismert mennyiségű jodidot is teszünk.

Mivel a reakcióidő fordítva arányos a jodid mennyiségével, és egyenesen arányos a térfogattal:

$$t_1 = \frac{k \cdot v_1}{x}; \qquad t_2 = \frac{k \cdot v_2}{a + x},$$

ahol t_1, ill. t_2 a reakcióidő az első, illetve második esetben, v_1 és v_2 az elegy térfogata az első, ill. második mérésnél; a a hozzátett ismert jodidmennyiség.

Ebből:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{a + x}{x} \text{ s így } x = \frac{a \cdot v_1 \cdot t_2}{v_2 \cdot t_1 - v_1 \cdot t_2}$$

Mivel a két mérésnél ugyanabból a próbából indulunk ki, a jelenlevő idegen anyagok nem befolyásolják az eredményt. Ha a kísérleti feltételeket úgy választjuk meg, hogy az a mennyiségű jodid hozzáadása után $v_1 = v_2$, úgy

$$x = \frac{a \cdot t_2}{t_1 - t_2}. \qquad (1)$$

A módszerrel 0,05—3 μg jodid meghatározható 1 ml oldatban, vagy megfelelő mennyiségű szilárd anyagban (pl. kősóban).

Kolorimetriás és fotometriás módszerek

A katalitikus reakciók között gyakoriak az olyanok, melyek színes reakciótermék felszaporodásával járnak. Az alábbi addíciós eljárás ugyancsak kiküszöböli a katalitikus reakció sebességét befolyásoló idegen anyagok zavaró hatását, de csak akkor alkalmazható, ha az oldatnak meghatározott idő alatt mért extinkciója egyenesen arányos a katalizátor koncentrációjával [20].

Az eljárásnál a vizsgálandó oldatot két részre osztjuk: az egyikhez meghatározott térfogatú ismert koncentrációjú standard katalizátoroldatot teszünk s mindkét oldatot vízzel egyforma térfogatra hígítjuk. Mindkét oldattal elvégezzük a reakciót, oly módon, hogy sorban hozzáadjuk a szükséges reagenseket. A reakciót az utoljára adagolt reakciókomponens (oxidálószer, vagy redukálószer, esetleg puffer) indítja meg. A reakció indításától számítva mérjük az időt. A reakció folyamán mindkét oldat színeződik éspedig az az oldat, amelyhez a standardot adtuk ugyanannyi idő alatt erősebben, mint a másik.

Mivel az oldatok extinkciója a katalizátorkoncentrációval egyenesen arányos :

$$E_x : E_{x+a} = x : (x + a)$$

ahol x — a katalizátor keresett mennyisége a vizsgálatra vett próbában,
a — a standarddal a második próbához hozzáadott katalizátormennyiség,
E_x ill. E_{x+a} — a vizsgált oldat, ill. a standardot tartalmazó vizsgálandó oldat extinkciója, melyet a reakciókezdettől egyenlő időközben, vagy egyidejű indítás esetén ugyanabban az időben mérünk.

Innen :

$$x = \frac{a \cdot E_x}{E_{x+a} - E_x}. \qquad (2)$$

A vakpróba színeződéséből származó hibát úgy küszöböljük ki, hogy a vizsgálandó oldatok extinkcióját vakpróbával szemben mérjük.

Fotométer hiányában mikrokolorimétert (Duboscq típusú) használhatunk. Ebben az esetben :

$$\frac{h_x}{h_{x+a}} = \frac{x + a}{x}.$$

ahol h_x — a vizsgálandó oldatoszlop magassága,
h_{x+a} — a standardot is tartalmazó vizsgálandó oldat magassága.

Innen

$$x = \frac{a \cdot h_{x+a}}{h_x - h_{x+a}}. \qquad (3)$$

A vakpróba véges reakciósebességéből származó hiba kiküszöbölésére a vizsgálandó oldatot a vakpróbával is össze kell hasonlítani. A kolorimétérben a színegyenlőség esetén leolvasott értékek : h_x — a vizsgálandó próba magassága, h_y — a vakoldat magassága. A keresett katalizátortartalmat úgy kapjuk, hogy a 3. képletet $(h_y - h_x)/h_y$ törttel szorozzuk.

Végül úgy is eljárhatunk, hogy az erősebben színeződött próbát ($x + a$ μg katalizátor) vízzel (vagy még inkább a reagenseket tartalmazó eleggyel), addig hígítjuk, míg színe a vizsgálandó (standardmentes) próbáéval azonos színű nem lesz. Ha az $x + a$ μg katalizátort tartalmazó u ml oldathoz v ml hígító oldatot kell adni teljes színegyenlőségig, akkor

$$x : u = (x + a) : (u + v), \text{ ahonnan}$$

$$x = \frac{a \cdot u}{v}. \qquad (4)$$

Az eljárással pontos eredményeket csak akkor lehet kapni, ha a egyenlő, vagy közel egyenlő x-szel. Az eljárással meghatározható pl. 0,001—0,1 μg rénium 1,5 ml oldatban a tellurát—ón(II) redoxi-rendszerben, melyben katalizátorként működik ; $TeO_4^{2-} + 3\,Sn^{2+} + 8\,H^+ = Te + 3\,Sn^{4+} + 4\,H_2O$. A kiválott fém-tellúrt zselatinnal tartjuk oldatban [21].

Fentiek szerint változatlan térfogat mellett x-mennyiségű katalizátor jelenlétében a reakcióidő :

$$t_x = k\frac{1}{x}$$

Ebből következne, hogyha az elegyben nincs jelen katalizátor, azaz x „végtelen kicsi", akkor t_x „végtelen nagy".

$$t_x = k\frac{1}{x} \to \infty \text{ ha } x \to 0$$

A katalitikus reakcióknál azonban általában a katalizátor jelenléte nélküli folyamatnak (vakpróba, összehasonlító próba) is van mérhető reakcióideje, melyet az oldószerként használt desztillált víz, továbbá a reagensek esetleges szennyezései többé-kevésbé befolyásolhatnak.

Az összehasonlító próba reakcióidejét pl. tekintetbe vehetjük úgy is, hogy a katalizátornélküli próbában is feltételezünk egy x_0 katalizátor mennyiséget, amelynek hatására a reakcióidő nem „végtelen nagy" hanem mérhető :

$$t_0 = k\frac{1}{x_0}.$$

Ez a képzelt katalizátormenyiség jelen van akkor is, ha a próbába x-mennyiségű katalizátort (a meghatározandó anyagot) tettünk, tehát a reakcióidő :

$$t_x = k\frac{1}{x + x_0}.$$

Ez utóbbi két egyenlet egybevetésével :

$$x = k\frac{t_0 - t_x}{t_0 \cdot t_x}, \qquad (5)$$

ahol t_x és t_0 ismert mennyiségek, k-t pedig egy külön méréssel meghatározott ismert mennyiségű katalizátor jelenlétében mért reakcióidő segítségével fejezzük ki.

Ilyen módon határozható meg μg vanádium a kálium-bromát—*p*-fenetidin—pirokatechin-rendszer segítségével, mikrofotométerben mérve az egy meghatározott színintenzitás kifejlődéséig eltelt reakcióidőt [22].

A vakpróba reakcióidejét befolyásoló tényezők hatását legegyszerűbben úgy küszöböljük ki, ha nem közvetlenül a t_x reakcióidőket vesszük számításba, hanem a t_0/t_x hányadosokat, ahol a t_0 a katalizátornélküli próba reakcióidejét jelenti. Így, ha a katalizátormentes s a katalizátortartalmú próbasajátságai azonosak, az oldószer és reagensek esetleges szennyezései e hányados értékét nem befolyásolják [23].

A kinetikus elemzési módszer

Jacimirszkij „kinetikus elemzési módszere" szerint a sebességi törvényből indulunk ki [24]. Az

$$mA + nB = \ldots$$

alapreakciót a K katalizátor gyorsítja. A reakciósebesség :

$$v = k \cdot c_K^l \cdot c_A^m \cdot c_B^n,$$

ahol l, m, n egyszerű egész számok, c_K = a katalizátor koncentrációja, c_A és c_B az A és B anyagok koncentrációja. Ha c_A és c_B-t nagyra választjuk, s a megfigyelés alatt e koncentrációk változása nem több mint 5%, úgy állandónak tekinthetők ;

így adott katalizátorkoncentráció esetén, a reakciósebességet is állandónak tekintjük ; így

$$c_K = k' \sqrt[l]{v} \qquad (6)$$

Ha tehát a reakció sebességét ilyen feltételek mellett valamilyen úton megmérjük, úgy a katalizátor koncentrációját a c_K—$v^{1/l}$ grafikonból meghatározhatjuk. Gyakori eset, hogy $l = 1$ s így $c_K = k' \cdot v$.

Példa a volfrám(VI), molibdén(VI) és a tantál(V) meghatározása 10^{-7}—10^{-9} mól/l koncentrációban aH_2O_2—jodid-rendszerben kifejtett katalitikus hatásuk alapján [25, 26, 27]. A reakció másodrendű, s az alábbiak szerint a katalizátor-koncentrációval egyenesen arányos. Ha a H_2O_2- és a jodidkoncentráció nagy, és a kísérlet alatt alig változik, a reakciósebesség állandónak tekinthető. Adott katalizátorkoncentrációnál :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \overset{l}{c_{kat}} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{I^-} = k \cdot \overset{l}{c_{kat}} = \frac{[I_2]}{t} = \operatorname{tg} \alpha \qquad (7)$$

A reakciósebesség az időegység alatt kivált jód koncentrációjának a meghatározása útján mérhető.

Kísérletileg mérjük a kivált jód koncentrációját (vagy az azzal arányos extinkciót) az idő függvényében egy-egy adott katalizátorkoncentrációnál (1. ábra, I, II, III, IV, V). Az iránytangens értékek a katalizátorkoncentráció függvényében az egyenlet szerint egyenest adnak ; a kapott grafikon kalibrálási görbéül szolgál. A fenti esetben (W, Mo, Ta) a 2. ábra alapján $l = 1$-nek adódik. (Ha az egyenesek nem mennek át az origón, akkor a sebességi egyenletbe egy additív állandó kerül).

Természetesen ha a reakcióban a c_A vagy a c_B koncentrációja érzékenyen változik, a reakciósebességét adott katalizátorkoncentrációnál sem tekinthetjük állandónak. Ebbben az esetben a sebességegyenlet integrált alakját kell az elemzéshez alkalmazni. Szerepeljen pl. a sebességmeghatározó anyag koncentrációja az első hatványon :

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot c_K \cdot c_A^m \cdot x$$

$$-\frac{dx}{dt} = k' \cdot c_K \cdot x,$$

ahol x a B anyag koncentrációja, c_A pedig állandónak tekinthető, mert a feltétel szerint $c_A < x$. Az egyenlet integrált alakja

$$\log a - \log x = k' \cdot c_K \cdot t.$$

ahol a = a B anyag kezdeti koncentrációja. Adott katalizátorkoncentráció esetében tehát log x és t között lineáris összefüggés áll fenn.

$$c_K^l = k' \cdot \operatorname{tg} \alpha, \qquad (8)$$

ahol tg α az egyenesek iránytangense. Az előzetesen megszerkesztett c_K —tg α grafikonból a katalizátor koncentrációja meghatározható. Ha a B anyag koncentrációja a fenti egyenletben a 2-ik hatványon szerepel, más összefüggést kapunk [24]. A módszer hátránya, hogy a meghatározás alapjául szolgáló reakciót kinetikailag ismerni kell.

Gyakori eset, hogy szerves vegyületet oxidálunk színes vagy színtelen termékké s az oxidálószer koncentrációja viszonylag nagy. Ezért

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot c_{ox} \cdot c_{kat} \cdot (a - x) = k(a - x),$$

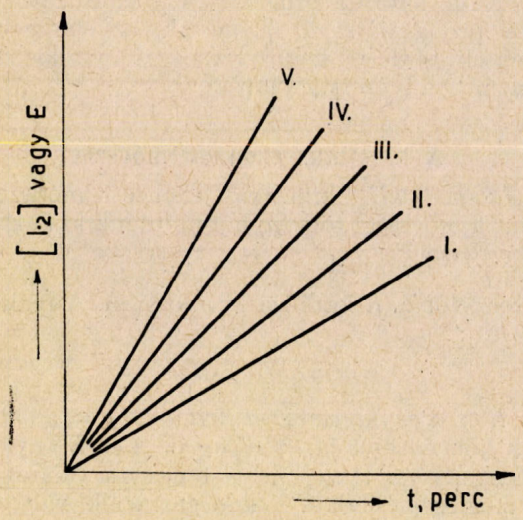
ahol c_{ox} az oxidálószer koncentrációja, melynek változása a reakció folyamán elhanyagolható ; c_{kat} = a katalizátor koncentrációja, mely a reakció folyamán nem változik ; a a viszonylag kis koncentrációban jelenlevő szerves anyag kezdeti koncentrációja, x az oxidált forma koncentrációja.

Integrálva : $\log \frac{a}{a - x} = kt.$ (9)

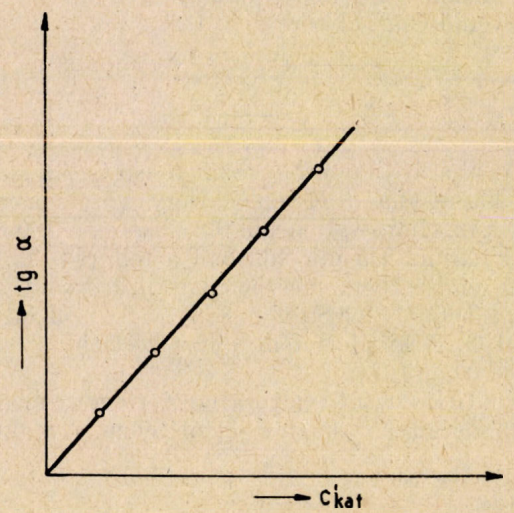
a) Ha a színváltozás színes → színtelen :

$$E_0 = \varepsilon s \cdot a$$
$$E = \varepsilon s \, (a - x)$$

így $\log E = -k_1 t + \log E_0$, vagy $\log E_0/E = kt$ (10)



1. ábra



2. ábra

Egy-egy katalizátorkoncentrációnál tehát a log E a t függvényében egyeneseket szolgáltat; ezen egyenesek iránytangensei pedig arányosak a katalizátor koncentrációval. Utóbbi összefüggés alapján szerkesztjük meg a mérőgörbét.

Így határozza meg *Parhomenko, Prik* és *Jacimirszkij* a kobaltot 10^{-8} mól/l koncentrációban az alizarin—H_2O_2 reakció alapján, amelyben a kékszínű alizarin (p_H 9) halványsárga naftolszármazékká oxidálódik [28].

b) Ha a színváltozás színtelen → színes:

$$E = \varepsilon s. x. \qquad (11)$$

Erre az esetre példa a *p*-fenetidin-citrát oxidációja $KClO_3$ által vanádium-katalizátor és fenol, mint aktivátor jelenlétében. *Bontschev* érzékeny (0,1—8 μ9) vanádium meghatározási módszere azon alapszik, hogy a *p*-fenetidin meghatározott reakcióidő alatt keletkezett piros oxidációs termékét (N-) 4-etoxifenil (-chinonimin) kloroformmal kirázzuk. Az extraktum extinkciója arányos a vanádium-tartalommal [29].

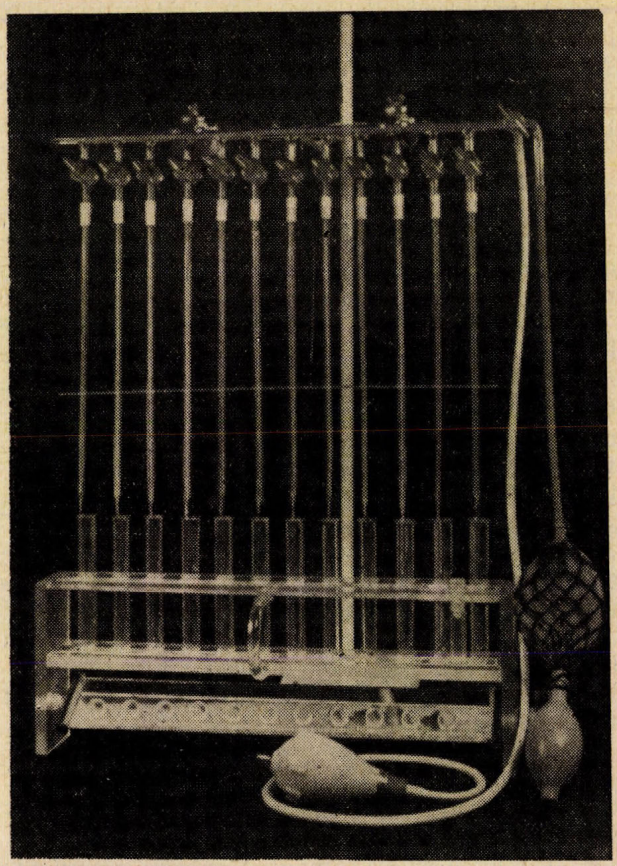
A fenti eljárások közös vonása, hogy *metodikailag általában kolorimetriás vagy fotometriás meghatározásokról van szó*, továbbá, hogy a koncentráció-meghatározás minden esetben ilyen, vagy olyan formában időmérésre van visszavezetve *(kronometriás meghatározások)*.

A szimultán-komparációs módszer

A katalitikus reakciókon alapuló meghatározásnál lényeges szerepet játszik a hőmérséklet. Mint ismeretes 10 C° hőmérsékletemelkedés átlagban 2—4-szeresére növeli a reakciósebességet. A hőmérsékletingadozás elkerülése céljából a reagensek, reakciós elegyek gondos termosztálására van szükség. A nehézség főleg akkor jelentkezik, amidőn a szobahőmérséklettől eltérő hőmérsékletű reakció sebességét pl. fotometrálással kívánjuk meghatározni. Termosztáttal felszerelt fotométerek általában nem állnak rendelkezésre.

A kronometriás módszerek hátrányait (hőmérsékletingadozás, vakpróba szerepe) kiküszöböli *Bognár J.* alább ismertetett *„szimultán-komparációs módszer"*-e [30, 31, 32]. Ennek alapelve a következő: az ismeretlen koncentrációjú elegyben s a katalizátort ismert koncentrációkban tartalmazó elegyekben az egyik reakciókomponens egyidejű hozzáadásával egyszerre megindítjuk az alapreakciót, s a meghatározást úgy végezzük el, hogy a reakció lefolyása alatt az ismert és ismeretlen koncentrációjú próbákban az oldatnak valamilyen fizikai-kémiai tulajdonságában bekövetkező változásait (pl. optikai sajátságok, potenciál, stb.) összehasonlítjuk. Lényegileg tehát a meghatározást a reakciósebességgel valamilyen függvénykapcsolatban álló sajátság folyamatosan végezhető összehasonlítására alapítjuk.

A próbasorozat egyidejű indításához egy célszerűen szerkesztett „startpipettát" alkalmazunk (3. ábra). Ez egy megfelelő csaprendszerrel ellátott üvegeszköz, mely lehetővé teszi, hogy több (pl. 12 db) egyenlő távolságban függő, azonos térfogatú, pontosan kalibrált pipettát egyszerűen feltöltsünk és egyidejűleg ürítsünk. A startpipetta 12 pipettája közül pl. 10 db-ot a standard próbák elindítására, kettőt pedig az ismeretlen próbák indítására használunk.



3. ábra

A startpipettához tartozó műanyagból készült kémcsőállvány egyben komparátor is. Ennek vízszintes tengely körül forgó tükre alkalmas fényforrás beeső fényét alulról felfelé reflektálja az oldatokon keresztül, s tolókás rendszere lehetővé teszi az oldatok optikai sajátságában (szín, zavarosodás, fluoreszcencia, kemilumineszcencia) bekövetkező változások összehasonlítását.

A szimultán-komparációs módszer több előnnyel rendelkezik a kronometriás módszerekkel szemben. A legfontosabb, hogy a meghatározásnál még nagyobb hőmérsékletingadozás sem játszik szerepet, csak az a fontos, hogy a reakciósorozat indítása után minden próba azonos feltételeknek legyen alávetve; termosztátot tehát szükségtelen alkalmazni. Nincs szükség a reakcióidő definiálására, s így nincs szükség időmérésre sem. Az összehasonlító módszernél az „üres" próba nem játszik szerepet. Előnyös, hogy a szimultán-komparációs módszernél az eredményt közvetlenül számítás nélkül kapjuk, grafikon használatára nincs szükség. Az eljárás technikailag egyszerű és számos katalitikus reakció mennyiségi kiértékelésére felhasználható.

Csak példaképpen említjük meg a kobalt meghatározását 0,001, ill. 0,0001 μg/1 ml koncentrációban a tiron—orcin—H_2O_2, ill. a tiron-2-7-dioxinaftalin—H_2O_2 reakció segítségével [33].

A módszerrel a kobalt kis koncentrációban lumineszcensz reakcióval is meghatározható [34]. A lucigenin—H_2O_2—NaOH rendszer kemilumineszcenciája időreakció, s a kisugárzott fény intenzitását az OsO_4-ill. CO^{2+}-ion erősen megnöveli, de a lumineszkálás ideje ennek megfelelően kisebb lesz ; a kisugárzott fénymennyiség ugyanis állandó. A katalizátorokat nagyobb koncentrációban tartalmazó próba fényintenzitása, tehát előbb gyengül, mint a kisebb katalizátorkoncentrációjú próba fényintenzitása.

A szimultán-komparációs módszer alapelve lehetővé teszi *magas hőmérsékleten lefolyó katalitikus reakció* egyszerű mennyiségi kiértékelését is [35]. Úgy járunk el, hogy mind a meghatározandó ismeretlent, mind pedig a katalizátort ismert és növekvő koncentrációban tartalmazó standard próbákban — mindenekelőtt szobahőmérsékleten — a startpipettával szimultán megindítjuk a reakciót. A próbákat ezután a vízfürdő kivehető betétje segítségével egyszerre a kívánt hőmérsékletű vízfürdőbe állítjuk, ahol a belső forgórészbe helyezett „ismeretlen" próbákat a betét külső álló részében levő koncentrikusan elhelyezett standard-próbákkal alulról felfelé vagy felülről lefelé reflektált fényben összehasonlítjuk.

Így határozható meg pl. a molibdén kis koncentrációban, a csak magas hőmérsékleten (80—90 C°) lefolyó hidrazin—metilénkék, ill. hidrazin—kakotelin reakciókkal [35].

A reakciósebesség pontos mérése szempontjából mindig előnyösebb, ha a katalitikus reakciónak meghatározott végpontja van. Ilyen szempontból előnyös a *Landolt-effektus felhasználása*, a katalizátorkoncentrcáció meghatározására. A Landolt-típusú reakciók általános sémája ill. mechanizmusa :

$$IO_3^- + \text{Red} = I^- + \text{Ox} \qquad a)$$

$$5\ I^- + IO_3^- + 6\ H^+ = 3\ I_2 + 3\ H_2O \text{ (időreakció)} \qquad b)$$

$$I_2 + \text{Red} = I^- + \text{Ox}, \qquad c)$$

ahol „Red" a redukáló ion, „Ox" ennek oxidált formája. Az *a)*-ban keletkezett I^- *b)* szerint tovább reagál a jodáttal. Ha a IO_3^- fölöslegben van jelen, a I_2 kiválása időhöz kötött s csak akkor megy végbe, ha az *a)* és *b)* szerint a „Red" alak felhasználódik.

Példa a *Bognár J.* és *Sárosi Sz.* által kidolgozott módszer, 1—50 μg jodid meghatározására a jodát—arzenit reakció segítségével [36]. A jodid a reakciómechanizmus minden részfolyamatában részt vesz, így a bruttó reakció sebességét befolyásolja ; hatása lényegileg autokatalitikus. Mivel a *c)* reakció az arzenit esetében egyensúlyra vezet, a jódkiválás abban a pillanatban következik be, amikor a *b)* és *c)* folyamatok sebessége egyenlővé válik.

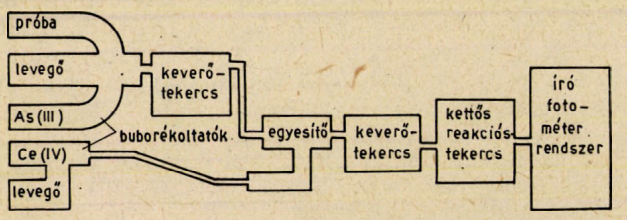
A Landolt-effektust elsőnek *Erdey L.* és *Svehla Gy.* alkalmazta molibdát-nyomok meghatározására, a H_2O_2–jodid–aszkorbinsav-rendszer alapján [37]. A H_2O_2–jodid reakció időreakció, melyet a molibdén katalizál. Aszkorbinsav akalmazásával a reakció Landolt-típusúvá alakítható. A keletkezett jódot ui. az aszkorbinsav jodiddá redukálja, dehidroaszkorbinsav keletkezése közben, s így reakció elején jódkiválás nem észlelhető. Amint azonban az aszkorbinsav elfogyott, megindul a jódkiválás, bekövetkezik a Landolt-effektus. Az Mo koncentrációja, valamint az $1/t$, ill. az azzal arányos t_0/t között lineáris összefüggés van. A módszer pontossága 0,1—1,0 μg Mo/ml határok között 10%, 10—100 μg Mo/ml tartományban kb. 3%. *Bognár* és *Jellinek* vizsgálatai szerint a Landolt-reakciók esetében a szimultán-komparációs módszer a kronometriás módszerrel szemben előnyösen alkalmazható [38].

Különböző műszeres meghatározási módszerek

A reakciósebesség mérésére a gyakran alkalmazott fotometriás módszeren kívül más műszeres módszer is alkalmazható. Pl. *Hahn* eljárása szerint az oldatba Pt jelzőelektródot mártunk, s azt kalomel összehasonlító-elektróddal galvánelemmé kombinálva a reakciósebesség változását *potenciálméréssel* követjük [23]. A potenciométeren egy adott kompenzációs potenciált előre beállítunk, s amikor a nullaeszköz mutatója nullán megy keresztül, megindítjuk az időmérőt, majd egy újonnan beállított kompenzációs potenciálnál — a galvanométer árammentességének pillanatában — megállítjuk. Így a reakció kezdetét határozott potenciállal definiálhatjuk, miáltal kiküszöbölődik a katalitikus reakcióknál a reagensek elegyítésével definiált kezdeti idő bizonytalansága. Így nagy pontossággal határozható meg pl. a jodid, a Ce(IV) —As(III) rendszerben néhány csepp oldattérfogatban is ; ui. a Pt-elektród és a kalomeletród szifonja kis oldattérfogatban is jól elfér, s a keverés finom CO_2 árammal megoldható.

Czarneczky szerint [39] ugyanebben a rendszerben a reakció sebességét a jodidkoncentráció függvényében *amperometriásan*, külső feszültség alkalmazása nélkül mérjük. A kísérleti berendezés egyszerű ; az oldatba merülő Pt-drót indikátorelektródot és a telített kalomelelektródot galvanométerrel rövidrezárjuk. Az áramerősség arányos a depolarizátor — a Ce(IV)-ion—koncentrációjával. Azt az időt mérjük, mely alatt a kezdeti áramerősség a fele értékre csökken. A sebességegyenletből ui. levezethető, hogy $c_I - t_{1/2}$ = konstans. A módszer pontossága ± 2,5%. Hasonló pontossággal határozható meg a réz is, a Fe(III)-tioszulfát rendszerben kifejtett katalitikus hatása alapján, azzal a különbséggel, hogy itt a kétindikátorelektródos amperometriás módszert alkalmazzuk külső feszültséggel [40].

Mint érdekességet említjük meg a jodidmeghatározás *automatizálását*, klinikai sorozatvizsgálatok céljára, proteinben kötött jód meghatározására, *B. Zak* és *E. Baginski* által [41]. A fotometriás meghatározás a Ce(IV)-ion színének mérésén alapszik a Ce(IV)—As(III)-reakciókban. A standardok és a próbák egy Technicon autoanalizátor műanyagpoharaiba kerülnek. A 40 próba/óra sebességgel beszívott próbát (standardot) és a reagenseket automatikus adagoló berendezés levegőbuborék segítségével osztja és elegyíti, majd egy kettős tekercselésű reakcióedény-



4. ábra

ben végbemegy a katalitikus reakció (4. ábra). Az oldat innen egy áramlási-küvettán megy keresztül, és a megmaradt narancssárga Ce(IV) ion abszorpcióját 420 mμ-nál egy szűrőfotométer rendszer regisztrálja. A jód mennyisége az egyes próbákban a diagramból közvetlenül kiolvasható (5. ábra). A készülék szűrőfotométere egy Beckman DU spektrofotométerrel is helyettesíthető.

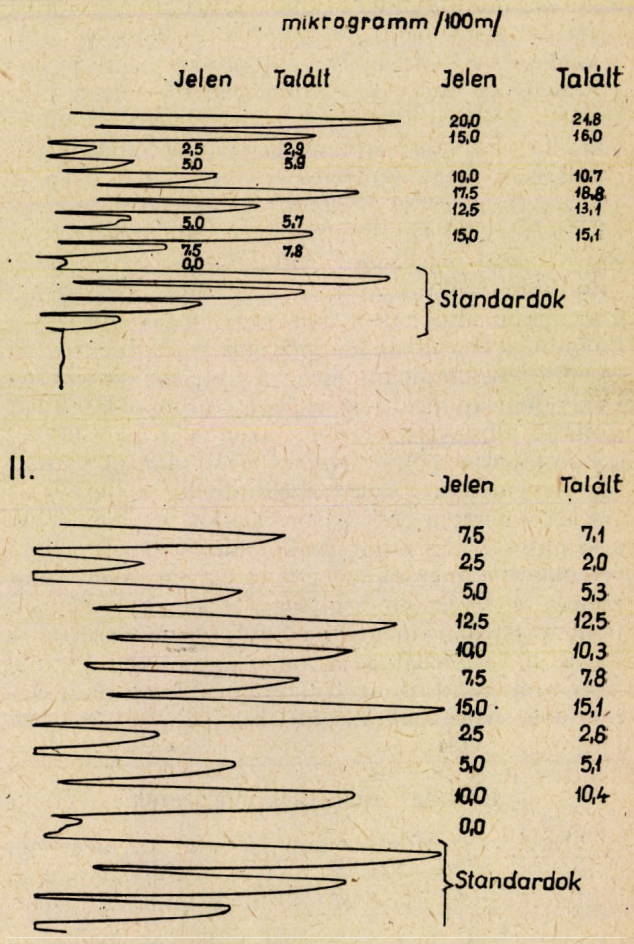
A katalízisen alapuló elemzési eljárások speciális területe a *katalitikus polarográfiás áramok* alkalmazása a katalizátor-koncentráció meghatározására. A katalitikus folyamatban az elektrolizált anyag részben regenerálódik egy kémiai reakcióban, miáltal az elektrolizált anyag határárama megnő. A reakciósebesség által meghatározott határáramra jellemző, hogy független a higanytartály magasságától. A katalitikus hullámok magassága többnyire nem lineáris a depolarizátorok koncentrációjával, kalibrációs görbe szerkesztésével azonban a mennyiségi meghatározás elvégezhető.

Számos depolarizátor már 10^{-7} mólkoncentrációban csökkenti a hidrogén túlfeszültségét, savak, alkáliák, vagy pufferek jelenlétében. Így pl. a kinin sósavas közegben 10^{-5}, NH_4Cl oldatban már 10^{-7} mólkoncentrációban nagy katalitikus hidrogénfejlődést idéz elő. A cisztein (vagy cisztin) és szulfhidril-csoportot tartalmazó proteinek kevés Co^{2+}-iont tartalmazó ammóniás oldatban szolgáltatott katalitikus hulláma fontos szerológiai alkalmazást nyert a rákdiagnosztikában [42].

A vitamin B_{12} —1,7 V-nál pH 4,7-re pufferolt oldatban (acetát-puffer) a vitamin-B_1 (aneurin) —1,3 V-nál 4,2 pH-ra pufferolt oldatban (foszfát-puffer), a nikotinsavamid (P—P-faktor) — 1,8 V-nál 0,1 mólos Na_2CO_3 oldatban jól kifejlett katalitikus hullámot ad, amely kiértékelő görbe segítségével e katalizátorok mennyiségi meghatározására használható fel. A katalitikus hidrogénleválást először a platinafémek esetében (Pt, Rh, Ru, Ir) fedezték fel. Érzékenyen mutatható ki a rénium, a tiovegyülete által előidézett katalitikus hidrogén hulláma segítségével.

A katalitikus áramok azonban nemcsak a hidrogén-ion redukciójával kapcsolatosak. Kinetikus polarográfiás hullám figyelhető meg a molibdát—, volframát—, Fe(III), ill. vanadát—hidrogénperoxid rendszerekben is [43]. Feltűnő érzékenysége révén a katalitikus polarográfiás peroxidhullám elsősorban a vanádium kimutatására és meghatározására ajánlható (foszfátpuffer).

Az UO_2^{2+} katalizálja a nitrát [44], a molibdát pedig a klorát, perklorát és a nitrát redukcióját [45, 46]. E katalitikus hullámokat az urán, ill. a



5. ábra

molibdén nyomainak meghatározására lehet felhasználni.

Mint műszeres módszer az *izotóp-technika* is helyet kapott a katalitikus hatáson alapuló elemzési eljárások között. Ugyanazon elem különböző oxidációs fokozatú ionjai között végbemenő elektroncserét bizonyos anionok katalizálják. Így pl. a Ce^{4+} — Ce^{3+} elektroncsere reakciósebességét a fluor azáltal gyorsítja meg, hogy a cserében résztvevő ionok között „hidat" képez ($Ce^{4+}...F^-...Ce^{3+}$), mely megkönnyíti az elektronnak a redukált formából az oxidált formába való átmenetelét [47]. Az erős effektus alkalmas μg nagyságrendű fluor meghatározására. A reakciósebesség mérése úgy történik, hogy a III-vegyértékű cérium-144-gyel jelzett salétromsavas cérium(III)-oldathoz nem radioaktív cérium(IV) iont elegyítünk, s bizonyos idő eltelte után alkalmas művelettel elválasztva a két iont, mérjük a Ce(IV) oldat radioaktivitását.

A katalimetrikus titrálás

Végül megemlítem a *katalimetrikus titrálás* alapelvét. *Jacimirszkij* és *Feodora* vetették fel a gondolatot, hogy a titrált vagy titrálandó anyag katalitikus aktívitásának mérése is alapul szolgálhat a végpont megállapítására [48]. A szerzők ezüstöt titrálnak jodiddal; az ekvivalenciapont

előtt és után a jodidkoncentráció a titrálás minden fázisában adott érték. Ha tehát a Ce(IV) — As(III) reakciósebességét, mely a jodid-koncentrációval arányos, az ekvivalenciapont előtt és után is a titrálás néhány fázisában számszerűen jellemezzük, az ekvivalenciapont, ill. a mérőoldatfogyás grafikusan megállapítható.

Jacimirszkij és *Feodora* fotometriás módszerétől eltérően a katalimetrikus titrálás *Bognár* és *Sárosi* által bevezetett változata azon alapszik [49], hogy a katalizátor (a titrálandó, ill. a titráló ion) egyensúlyi katalitikus aktivitását a titrálás különböző fázisaiban az *indikátor-reakció szimultán indításával* állapítjuk meg. Az eljárás szerint az ekvivalenciapontot közrefogó próbaoldatokban (jodid-, ill. ezüstfölösleg, azonos reagenskonc.) a startpipetta segítségével a Ce(IV) oldatot szimultán adagolva, egyszerre megindítjuk a Ce(IV) — As(III)—ferroin indikátorreakciót, s megmérjük a színátcsapásig eltelt reakcióidőket (t). Ha az $1/t$ értékeket a mérőoldatfogyás függvényében ábrázoljuk, a töréspont segítségével az ekvivalenciapont pontosan megállapítható. A módszerrel a jodid, ill. az ezüst 5 μg nagyságrendben 1%-nál kisebb, a jodid, ill. a Hg(II)-ion 0,5 μg nagyságrendben 0,5%-nál kisebb hibával határozható meg.

Enzimes analitikai módszerek

Sajátos területet képviselnek az „*enzimes analitikai módszerek*" is, melyek a biológiában és a klinikai gyakorlatban játszanak fontos szerepet.

Az enzimes meghatározásoknál az enzimmel, mint egy analitikai reagenssel a meghatározandó vegyület specifikus reakcióját katalizáljuk. Az enzimes analitikai módszerek következő típusai ismeretesek: 1. Olyan módszerek, melyek az enzim által katalizált reakcióban a szubsztrátum változásán, vagy a keletkezett reakciótermékek meghatározásán alapulnak: a módszer különösen akkor alkalmazható, ha a kísérő anyagok zavarnák a direktmeghatározást. 2. Reakciósebesség mérésen alapuló módszerek. A meghatározások ezen típusát az jellemzi, hogy az enzim által katalizált reakció kezdeti sebessége arányos a meghatározandó szubsztrátum koncentrációjával. 3. Aktivációmérésen alapuló módszerek. Számos enzim aktivitását csak egy specifikus koenzim jelenlétében fejti ki, mely részt vesz az enzimes reakcióban. A koenzim kis koncentrációjánál az aktiválás foka arányos a hozzáadott koenzim mennyiségével. 4. Az inhibíció-mérésen alapuló módszerek, az enzim által katalizált reakció inhibíciójának mérésén alapulnak a meghatározandó vegyület által. Konkrét meghatározások tekintetében az irodalomra utalok [50].

A felhozott példák csak szemelvények, mégis érzékeltetik a katalízisen alapuló analitikai eljárások széles területét, a kutatómunka sokat ígérő perspektíváját. A nyomelem-vizsgálatok gyakorlati fontossága jelent továbbra is ösztönzést újabb adatok gyűjtésére, újabb módszerek kidolgozására.

IRODALOM

[1] *Bognár J.:* MTA. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei. *9*, 335 (1958)
[2] *Bognár J.:* Freiberger Forschungshefte. *103*, 49 (1962)
[3] *Bognár J.:* Acta Chim. Hung. *26*, 17 (1961)
[4] *Bognár J.:* Magy. Kém. Folyóirat *59*, 25 (1935)
[5] *Bognár J:* Acta Chim. Hung. *29*, 261 (1961)
[6] *Viczián B.:* Disszertáció. (1938)
[7] *Krause, A.:* Z. f. anorg. u. allg. Ch. *306*, 107 (1960)
[8] *Krause, A.:* „Über Spurenkatalyse", Actes du II.ieme Congres Internat. de Catalyse Paris (1960)
[9] *Musztafin, J. Sz.:* Dokl. Akad. Nauk. SSSR. *126*, 579 (1959)
[10] *Jacimirszkij, J. B.:* MTA Kém. Tud. Oszt.Közl. *16*, 375 (1961)
[11] *Kolthoff—Stenger:* Vol. Anal. I. New York, Int. Publ. Inc. 166 (1942)
[12] *Feigl, F.:* Qual. Anal. mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 2. Aufl. 52.
[13] *Ducke, F. R.:* Anal. Chem. *21*, 527 (1959)
[14] *Hornig—Libby:* Journ. Phys. Chem. *56*, 869 (1952)
[15] *Giersten—Wahl:* J. Amer. Chem. Soc. *81*, 1572 (1959)
[16] *Rick—Taube:* J. Phys. Chem. *58*, 6 (1954)
[17] *Szebellédy—Ajtai:* Mikrochim. Acta *2*, 229 (1937)
[18] *Bognár J.:* Nehézipari Műszaki Egyetem Közl. *8*, 3 (1962)
[19] *Sandell—Kolthoff:* Mikrochim. Acta *1*, 9 (1937)
[20] *Cahkeldian, A. B.:* Zsurn. prikladnoj Himii *2*, 267 (1929)
[21] *Polujektov, N. Sz.:* Zsurn. prikladnoj Himii *13*, 595 (1941)
[22] *Szebellédy—Ajtai:* Mikrochem. *26*, 72 (1939)
[23] *Hahn, F. L.:* Mikrochem. *40*, 280 (1934)
[24] *Jacimirszkij, K. B.:* J. anal. Ch. (UdSSR) *10*, 339 (1955)
[25] *Jacimirszkij—Rigin:* J. anal. Ch. (UdSSR) *13*, 112 (1958)
[26] *Jacimirszkij—Afosjowa:* J. anal. Ch. (UdSSR) *11*, 319 (1956)
[27] *Jacimirszkij—Dobüsjowa—Rigin:* J. anal. Ch. (UdSSR) *14*, 60 (1959)
[28] *Parhomenko—Prik—Jacimirszkij:* Zs. anal. Him. *16*, 599 (1961)
[29] *Bontschew, P. R.:* Mikrochim. Acta *4*, 577, 584, 592 (1962)
[30] *Bognár J.:* Mikrochim. Acta *2*, 397 (1963)
[31] *Bognár J.:* Mikrochim. Acta (nyomás alatt)
[32] *Bognár—Sárosi:* Acta Chim. Hung. *37*, 381 (1963)
[33] *Bognár J.:* Nehézipari Műszaki Egyetem Idegennyelvű Közl. (ny. a.)
[34] *Bognár—Sipos:* Mikrochim. Acta *3*, 442 (1963)
[35] *Bognár J.:* Magyar Kémiai Folyóirat *69*, 320 (1963)
[36] *Bognár—Sárosi:* Anal. Chim. Acta (nyomás alatt)
[37] *Erdey—Svehla:* Acta Chim. Hung. *26*, 77 (1961)
[38] *Bognár—Jellinek:* Z. f. anal. Ch. (nyomás alatt)
[39] *Czarnecki, K.:* Chemia Analyticna (lengyel) *5*, 875 (1960)
[40] *Czarnecki, K.:* Chemie Analyticna (lengyel) *5*, 377 (1960)
[41] *Zak—Baginski:* Chem. Analyst. *51*, 39 (1962)
[42] *Brdicka, R.:* Coll. Czech. Chem. Comm. *5*, 112, 148, 238, (1933) Mikrochem. *15*, 167 (1939)
[43] *Kolthoff—Parry:* J. Am. Chem. Soc. *73*, 3718, 5315 (1951)
[44] *Kolthoff—Harris—Matsuyama:* J. Am. Chem. Soc. *66*, 1782 (1944)
[45] *Höltje—Geyer:* Z. anorg. u. allg. Ch. *246*, 258 (1941)
[46] *Kolthoff—Hodara:* J. elektronal. Chemie *4*, 369 (1962) Ibid *5*, 2 (1963); *5*, 165 (196)
[47] *Amstrong—Singer:* Anal. Chem. *26*, 1047 (1954)
[48] *Jacimirszkij—Fedorova:* Dokl. Akad. Nauk. SSSR. *143*, 143 (1962)
[49] *Bognár—Sárosi:* Mikrochim. Acta (nyomás alatt)
[50] *Delvin, T. M.:* Anal. Chem. *31*, 977 (1959)

Titán- és alumínium-alkoxidok fémtartalmának meghatározása

VAJDA LÁSZLÓ*

Szerves vegyületek fémtartalmának meghatározására általában mikroanalitikai módszereket alkalmaznak. E módszereket a leggyakrabban használt alkilszármazékok fémtartalmának meghatározására dolgozták ki [1]. Ennek során a főbb probléma a szerves vegyületekben kötött fém ionos állapotba való átvitele különböző feltárási módszerek segítségével. A feltárással nyert oldatból a fémtartalom meghatározása a vizsgált anyagtól függően ismert eljárások szerint történik. A feltárás elvégezhető száraz úton vagy nedves eljárással. Leginkább a nedves eljárások használatosak. Ezek szerint a fémtartalmú alkilszármazék feltárása a vizsgálandó anyag jellegétől függően igen sokféleképpen történhet. Az esetek többségében azonban a roncsolást különböző ásványisavakkal, illetve savelegyekkel végzik. A roncsolás hatásfokának javítása céljából a savas feltáráshoz különböző oxidáló anyagokat is használnak.

Analitikai munkánk során szükségessé vált különböző alkoxid-típusú szerves vegyületek alumínium- és titántartalmának meghatározása. Néhány esetben olyan szerves vegyületek titán- és alumíniumtartalmát kellett meghatároznunk, melyekben fluor is volt. Mivel mikro-módszerek alkalmazásához a kellő feltételek nem voltak biztosítva, előnyösebbnek láttuk — a pontosság szempontjából megfelelőbb — félmikro- vagy makroanalitikai módszer kidolgozását.

Az irodalomból ismert módszerek általában hosszadalmasak, vagy pontosságuk nem kielégítő. Abban az esetben, ha a vizsgálandó anyag fluort nem tartalmaz, izzítást alkalmazva mint oxidokat (Al_2O_3, TiO_2) mérjük [1, 2, 3]. *P. Dunn* és *R. J. Speer* [4, 5] a titánt úgy határozta meg szerves vegyületekből, hogy a porcelántégelybe bemért vizsgálandó anyagot híg salétromsavval csepegtette le, majd szárazra párolás után kiizzítva titán-dioxid formában mérte. *F. Hanic* [6] az aril-titanátokat tömény kénsavval vízfürdőn három-hat órán át addig roncsolta, míg az oldat átlátszóvá nem vált, majd vízzel való hígítás után a titánt hidroxid alakban választotta le és izzítás után titán-dioxid formában mérte. Bár a kisebb szénatomszámú alkoxidok elbontására a fenti savas módszer jól használható, nehézkessé válik a meghatározás abban az esetben, ha a vizsgálandó anyagban a titán vagy alumínium hosszabb szénlánchoz vagy gyűrűs vegyülethez van kötve. Ilyen esetekben, ha súly szerint határoznánk meg a kérdéses fémet, a híg salétromsavas bepárlás és izzítás sok időt venne igénybe. Ezért szükséges volt olyan módszer kidolgozása, amellyel kellő pontosság mellett az elemzés rövid idő alatt elvégezhető és a fluortartalom zavaró hatása is kiküszöbölhető.

* Nehézvegyipari Kutató Intézet Veszprém

Az eljárás leírása

Munkánk során olyan eljárást dolgoztunk ki, mellyel egyrészt a fluor zavaró hatása küszöbölhető ki, másrészt pedig a feltárás gyorsabban végezhető el az eddig ismert eljárásoknál. Alkoxid típusú fluorvegyületekből a titán vagy az alumínium meghatározásához platinatégely alkalmazása elengedhetetlenül szükséges, mivel a savas roncsoláskor képződő hidrogén-fluorid az üveg- vagy porceláneszközt megtámadva, az eredményt meghamisítja. Szervetlen fluortartalmú vegyületek elemzéseivel kapcsolatban ismeretes, hogy a fluor zavaró hatása elkerülhető a vizsgálandó anyagnak platinatálban vagy platinatégelyben kénsavas bepárlásával, amikor a fluor hidrogén-fluorid alakban eltávozik. Ha ezt az eljárást fémtartalmú szerves vegyületekre alkalmazzuk, az esetleges habzás a bepárlást nagyon lassítja. Előnyösebbnek találtuk az ásványelemzésnél alkalmazott kálium-piroszulfátos feltárást. Lényege, hogy a vizsgálandó anyagot platinatégelybe mérjük, majd 80 százalékos kénsavval történt átnedvesítés után kálium-piroszulfáttal fedjük be és hevítjük. A feltárás után nyert ömledéket híg kénsavban oldjuk, majd a titánt cinkamalgámos redukció után vas(III)-ammónium-szulfát mérőoldattal, az alumíniumot pedig 0,05 *m* komplexon III-mal titráljuk. Ily módon egy-egy titán- vagy alumínium-meghatározás 10—15 percet vesz igénybe. Amennyiben nagyobb mennyiségű vizsgálandó anyaggal rendelkezünk, törzsoldat is készíthető. Olyan fémtartalmú szerves vegyületek elemzésénél, amelyek fluort nem tartalmaznak, a feltárás kvarctégelyben is elvégezhető.

A meghatározás módja

A meghatározandó anyagból 20—30 mg titán- vagy alumíniumtartalomnak megfelelő mennyiséget mérünk be kb. 40 ml-es platinatégelybe, majd kb. 80%-os kénsavval történt átnedvesítés után kb. 8—10 g kálium-piroszulfáttal fedjük be. Előnyös a bemérés előtt a tégelybe 1—2 g kálium-piroszulfátot szórni. Cseppfolyós anyagok beméréséhez *Lunge—Rey*-féle pipettát [9] használtunk. A lefedett tégelyt gázlánggal kezdetben felülről hevítjük, amikor a vizsgálandó anyag elszenesedik és a kálium-piroszulfát lassan megömlik. A továbbiakban az izzítást alulról folytatjuk addig, amíg a tégely tartalma átlátszó nem lesz. Ha a tégely tartalma erősen habzik, a kihabzást megakadályozhatjuk, ha a tégelyt felülről is melegítjük. A kénsavval történt átnedvesítéssel egyrészt a vizsgálandó anyag elroncsolását segítjük elő, másrészt pedig ha a vizsgálandó anyag magasabb hőmérsékleten illó lenne, az elpárolgást akadályozzuk meg. A feltárást, melyet a képződő kén-trioxid végez, addig kell folytatni, amíg a szén-

nyomok el nem tűnnek. A feltárás kb. 5—6 percig tart. Huzamosabb ideig tartó izzítás esetén fémoxid képződhet [7], ami az ömledék feloldását nehézkessé tenné. A kihűlt ömledéket 5%-os kénsavval hidegen oldjuk és az oldatból az alumíniumot 0,05 *m* komplexon III-mal [8], a titánt pedig cinkamalgámos [9] redukció után vas(III)-ammónium-szulfát mérőoldattal titráljuk.

Módszerünk helyességének igazolására összehasonlító méréseket végeztünk súlyszerinti és térfogatos módszerrel, melyek során fémtartalmú szerves vegyületekből alumíniumot és titánt határoztunk meg. Erre a célra legalkalmasabbnak találtuk a laboratóriumban könnyen előállítható alumínium-izopropoxidot [10] és titán-tetrabutoxidot [11], amelyek azonosítására egyes fizikai állandóikat is megvizsgáltuk. A tisztán előállított alumínium-izopropoxid Al-tartalma 13,21%, a titán-tetrabutoxid Ti-tartalma 14,07%. A súly szerinti módszernél a vizsgálandó anyagot híg salétromsavval lecsepegtetve roncsoltuk [4, 5] és szárazra párolás után izzítottuk ki. A térfogatos meghatározást a kálium-piroszulfáttal történő feltárás után kapott oldatból végeztük el [8, 9]. A következő értékeket kaptuk:

Elméleti Al, %	Al-izopropoxid gravimetrikus Al %	titrimetrikus Al%
	13,26	13,27
	13,24	13,21
13,21	13,34	13,23
	13,32	13,29

Elméleti Ti, %	Ti-tetrabutoxid gravimetrikus Ti%	titrimetrikus Ti%
	14,12	14,09
	14,10	14,14
14,07	14,20	14,24
	14,26	14,16

A fluor zavaró hatásának vizsgálatára a platinatégelybe mért alumínium-izopropoxidhoz p.a. nátrium-fluoridot mértünk és a kapott keveréket kénsavval csepegtettük le, majd kálium-piroszulfáttal történt befedés után a vizsgálandó anyagot feltártuk.

Az így végrehajtott feltárásból az alumíniumot 0,05 *m* komplexon III-mal [8] titráltuk. A titán-tetrabutoxid feltárását is hasonlóképpen végeztük és a feltárási oldatból a titánt cinkamalgámos módszerrel határoztuk meg [9]. Eredményeink:

Bemért Al-izopropoxid Al-tartalma, mg	Adagolt fluor, mg	Talált Al, mg
35,3	30,6	35,6
34,6	30,2	34,6
24,7	20,4	24,9
25,2	21,8	25,4
15,6	15,8	15,8
15,1	15,3	15,2

Bemért Ti-tetrabutoxid Ti-tartalma, mg	Adagolt fluor, mg	Talált Ti, mg
38,0	35,2	38,2
37,4	36,8	37,5
25,6	22,0	25,6
24,8	23,4	24,9
18,8	14,6	19,0
18,2	14,1	18,3

A fenti adatok mutatják, hogy az ismertetett feltárási módszer a fluor zavaró hatását kiküszöböli és a kérdéses fém pontosan meghatározható.

A módszer gyakorlati alkalmazása

Az ismertetett feltárási módszerrel meghatározható az alkoxid-típusú szerves vegyületek titán- vagy alumíniumtartalma. A módszer előnye, hogy a kénsavval történt átnedvesítéssel nemcsak az esetleges párolgási veszteséget kerüljük el, hanem a vizsgálandó anyag oldatbavitelével egyidőben, ha fluor is van jelen, az is eltávolítható. Ásványi savakkal történő feltárás esetén az eljárást a fölös sav eltávolítása hosszadalmassá teszi. A kálium-piroszulfát alkalmazásakor ezzel szemben ez a hosszadalmas művelet kiküszöbölhető és a feltárási hőmérséklet is nagyobb, mint az ásványi savakkal történő feltárásnál és így a vizsgálandó anyag elroncsolódása rövidebb idő alatt (5—6 perc) következik be.

Munkánk során több alkoxid-típusú vegyület titán- és alumíniumtartalmát határoztuk meg, melyek eredményeit a következő táblázatban mutatjuk be:

	Számított Ti, %	Talált Ti, %
$Ti(OC_4H_9)_4$	14,07	14,16
$Ti(OC_6H_5)_4$	11,40	11,51
$Ti(OC_4H_9)_3OCH{=}CH_2$	15,44	15,46

	Számított Al, %	Talált Al, %
$Al(OCH_3)_3$	22,47	22,63
$Al(OCH{=}CH_2)_3$	17,32	17,45
$Al(OC_3H_7)_3$	13,21	13,25
$Al(OC_6H_5)(OC_4H_9)_2$	10,13	10,12
$Al(OC_6H_5)_2(OC_4H_9)$	9,42	9,65
$Al(OC_6H_5)_3$	8,81	8,97
$Al(OC_6H_{13})_3$	8,16	8,23
$Al(OC_7H_{15})_3$	7,24	7,32
$Al(OC_8H_{17})_3$	6,51	6,67

IRODALOM

[1] *Pregl—Roth:* Quantitative Organische Mikroanalyse. 174 old. Wien, (1949.)
[2] *Houben—Weil:* Methoden der organischen Chemie Bd. II. Analitische Methoden 73—89 old. Thieme, Stuttgart (1953)
[3] *Mázor L.:* Szerveskémiai analízis II. Mennyiségi elemanalízis, Műszaki Könyvkiadó, Bp. (1962)
[4] *P. Dunn:* Australian Journal of Applied Science *10* 458—463 (1959)
[5] *R. J. Speer:* Journal of Organic Chemistry *14* 665—669, (1949)
[6] *F. Hanic:* Collection Czechoslov Chem. Commun. *20* 990—993, (1955)
[7] *Erdey L.:* A kémiai analízis súlyszerinti módszerei I. Akadémiai Kiadó 62. old. Bp. (1960)
[8] *Sajó I.:* Magyar Kémiai Folyóirat *60*, 9. 268. (1954)
[9] *Erdey L.:* Bevezetés a kémiai analízisbe II. Térfogatos analízis. Tankönyvkiadó Bp., 55. 133. old. (1958)
[10] *I. Nelles:* U. S. Patent 2187721 (1940)
[11] *W. G. Young, W. H. Hartung, F. S. Grossley:* J. Am. Chem. Soc. 58 100, (1936)

Tömény uránoldatok elektrolitikus úton redukált U^{4+}-tartalmának gyors meghatározása

LOVASI JÓZSEF*

Az urán(IV)-fluoridok előállításának egyik útja, hogy U^{6+} oldatban az U^{6+}-ot elektrolitikus úton redukálják U^{+4}-gyé, majd a négyértékűvé redukált uránt NaF-dal, NH_4F-dal, vagy HF-dal $NaUF_5$, NH_4UF_5, illetve UF_4 alakban kicsapják és a továbbiakban a kapott urán(IV)-fluorsókat — különböző utakon — fémurán előállítására használják fel.

Feladatunk az volt, hogy szennyezők jelenlétében gyors U^{+4} meghatározási módszert dolgozzunk ki. A probléma megoldására kísérleteinket két irányban folytattuk.

Kísérletek U^{4+} térfogatos meghatározásának kidolgozására

A különféle titrimetriás U^{4+} meghatározási eljárások [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] felülvizsgálata után leginkább gyorsasága miatt *Szacharov* módszerének követése [8] látszott legalkalmasabbnak. Az eljárás szerint a foszforsavas oldatban levő hatértékű uránt két vegyértékű vas-ionokkal négyértékűvé redukálja. A kétértékű vasat salétromsavval háromértékűvé oxidálja, a salétromsav felesleget és a reakciótermékeket karbamiddal leköti, és Na-, vagy Ba-difenilamin-szulfonát indikátor jelenlétében az uránt vanadát mérőoldattal titrálja.

Ezt a módszert követve a vizsgálandó oldatunkban esetleg jelenlevő kétértékű vas az eredményt nem befolyásolta volna, mivel az salétromsavval háromértékűvé oxidálható. Kloridok jelenlétében azonban az indikátor nem jelzi a redoxreakció végpontját. Ha a klorid eltávolítása érdekében kénsavas bepárolást alkalmazunk, teljesen bizonytalan értékhez jutunk, mert az U^{4+} bizonyos mértékű oxidációját elkerülni nem lehet.

Megkíséreltük ezért az U^{4+}-et komplexbe vinni, a kloridokat elválasztani és az U^{4+}-et titrimetrikusan meghatározni. A klorid eltávolítására 0,1 *n* $AgNO_3$ oldatot alkalmaztunk sztöchiometrikus mennyiségben.

A kísérletet az alábbi összetételű urán-oldatban végeztük :

U^{6+} = 9,6 g/l

Cl^- = 1 ml oldatra 5,5 ml 0,1 *n* $AgNO_3$ fogy.

Fe_2O_3 = 1,37 g/l

MnO = 0,059 g/l

U^{4+} törzsoldatot $NaUF_5$ -ből készítettük. Ennek U^{4+}-tartalma 65,1% volt. A törzsoldat készítéséhez 0,2 g-ot mértünk be. 20 ml 1,67 fajsúlyú foszforsavban oldottuk és 50 ml-re desztillált vízzel kiegészítettük.

Az előbbi összetételű oldatból 5 ml-t vettünk ki, és ehhez 10,41 mg U^{4+}-nek megfelelő és 28 ml 0,1 *n* $AgNO_3$ oldatot adtunk, majd 4 ml 10%-os Mohr-só oldatot. A kétértékű vas hozzámérése akkor szükséges, ha a jelenlevő vas mennyisége kevés ahhoz, hogy kellően jelezhesse a kétértékű vas háromértékűvé oxidálódásának pillanatát. Ennek különösen az ismeretlen U^{4+}-tartalmú oldatok vizsgálatánál van nagy jelentősége. Ezután az oldatot 50 ml-re desztillált vízzel kiegészítettük. Alapos összerázás után közepes sűrű szűrőpapíron szűrtük, és a szűrlet 20 ml-éhez 15 ml H_3PO_4-t mérve, a továbbiakban Szacharov módszer szerint jártunk el és az alábbi eredményeket kaptuk:

Bemért U^{4+} mennyisége, mg	Kapott U^{4+} mennyisége, mg
10,41	9,12
10,41	8,88
10,41	9,24

Mint látható, nem kaptuk vissza a bemért urán teljes mennyiségét. Ennek okát elsősorban abban találtuk, hogy az $AgNO_3$ + NaCl reakció hatására az oldatba NO_3^- is kerül, mely zavarólag hat. Ennek megszűntetésére az ezüst-nitrát adagolása után az oldathoz 3 ml 30%-os karbamidot mértünk a NO_3^-lekötésére. Így az eredmények már pontosabbnak mutatkoztak :

Bemért U^{4+} mennyisége, mg	Kapott U^{4+} mennyisége, mg
10,41	9,72
10,41	10,08
10,41	10,20

A vizsgálat módja : A kb. 5—10 g/l U^{4+} tartalmú oldatból 5 ml-t kipipettázunk és folyamatosan, állandó kevergetés közben, 100 ml-es főzőpohárban levő, 40 ml 1,67 fs.-ú H_3PO_4 -ba folyatjuk (csapadéknak nem szabad kiválnia), majd ezt 50 ml-es normállombikba átmossuk. Jelig töltjük. Ezután 20 ml-t 50 ml-es normállombikba mérünk, és az előre meghatározott equivalens mennyiségű 0,1 *n* $AgNO_3$-ot, majd 3 ml 30%-os karbamid és 4 ml 10%-os Mohr-só oldatot adunk hozzá. A lombikot desztillált vízzel jelig töltjük, összerázás után közepes sűrűségű szűrőpapíron szűrjük.

A szűrletből 20 ml-t 250 ml-es Erlenmeyer-lombikba pipettázunk, és hűtés közben 15 ml 1,67 fs.-ú H_3PO_4, és újabb 2 ml 10%-os Mohr-só oldat hozzámérése után a kétértékű vasat 1,4 fs.-ú HNO_3-val háromértékűvé oxidáljuk. A salétromsavat folyamatosan, vékony sugárban engedjük az oldatba, mely fokozatosan sötétbarnává válik

* Fémipari Kutató Intézet

majd az oxidáció befejezésével ez a szín hirtelen eltűnik. A feleslegben levő salétromsav és a keletkezett reakciótermékek lekötésére 12,5 ml 30%-os karbamidot adunk a lombikba, és mindaddig erőteljesen rázzuk, míg a karbamid-nitrát teljesen kiválik. A salétromsavas oxidációnál a hőmérséklet nem lehet 18 C°-nál magasabb.

A csapadékot elkülönítjük, és 3×5 ml mosófolyadékkal mossuk. A szűrletet 3 csepp Na-difenilamin-szulfonát indikátor jelenlétében olyan NH_4VO_3 mérőoldattal titráljuk, mely ml-enként 2,4 mg uránt mér.

Szükséges reagensek:

0,1 *n* $AgNO_3$ mérőoldat,
1%-os K_2CrO_4 indikátor,
1,67 fs.-ú H_3PO_4,
30%-os karbamidoldat,
10%-os Mohr-só oldat,
HNO_3 (fs.- 1,4),
NH_4VO_3 mérőoldat (1 ml = 2,4 mg U),
Na-difenilamin-szulfonát 0,5%-os 2 *n* H_2SO_4-ban oldva.

Mosófolyadék:

3 rész 10%-os karbamid,
2 rész cc. H_3PO_4,
3 rész H_2O.

Annak ellenére, hogy a módszer megfelelő eredményekhez vezetett, mégsem tartjuk eléggé megbízhatónak. Kissé körülményes és az, hogy minden alkalommal az ismeretlen oldat kloridtartalmát is meg kell határozni, nem alkalmas arra, hogy gyorsan — legfeljebb 15 percen belül — megbízható adatokhoz jussunk.

A fentiek alapján célszerűbbnek látszott egy gyorsabb, fotometriás eljárás kidolgozása.

Fotometriás U^{4+}—meghatározás

A fotometriás uránmeghatározási módszerek sok esetben lényegesen felülmúlják érzékenység és gyorsaság tekintetében a súlyszerinti és térfogatos eljárásokat. Nagy előnyük a széles körű alkalmazhatóság. Az uránban szegény ércektől (néhány ezred %) a koncentrátumokig, megfelelő reagensek és közeg megválasztásával a különböző módszerek sikeresen használhatók az urántartalom megállapítására.

A fotometriás eljárásokat három csoportra oszthatjuk:

Az első csoportba tartoznak azok, melyek lúgos közegben peroxid [10], rodanid [11], szalicilát [12, 13] és más kémszerekkel alakítják át az UO_2^{2+}-iont megfelelő színes vegyületté. A vegyület fényelnyelése az urántartalom mennyiségétől és az alkalmazott fényhullámhossztól függ.

A második csoportba tartozók esetében a színes komplexet létrehozó reagensek oxigéntartalmú reagáló csoportokkal rendelkeznek és savas közegben lépnek reakcióba az U^{4+}- és UO_2^{2+}-ionokkal. Savas oldatokban a pH-tól függően igen erősen változik a létrejött színes vegyület színintenzitása, ezért minden esetben szigorúan be kell tartani a kidolgozott módszereknél előírt pH-t. A színképző reagensek közül a legalkalmasabbnak — a legújabb vizsgálatok alapján — az arzenazol [14], dibenzoilmetán [15], és a piridilazonaftol [16] bizonyult.

A harmadik csoportba tartozó módszerek az U^{4+}- és UO_2^{2+}-ionok vizes [17] és nem vizes [18] fázisban történő fényelnyelésén alapulnak. A laboratóriumi gyakorlatban nincs nagy jelentőségük.

A legtöbb uránreagens nem szelektív. Ezért a zavaró ionokat el kell távolítani. Ez a művelet a régi klasszikus módszereken kívül elsősorban extrakcióval oldható meg. Különösen elterjedt a TBP-s (tributil-foszfátos) [19], etil-acetátos, metil-izobutil-ketonos [20] elválasztás, mellyel az uránt extraháljuk a szennyezők mellől.

Különböző kísérő ionok jelenlétében az U^{4+} mennyiségének meghatározását megnehezítette, hogy klorid-ionos közegben, valamint U^{+6}, Fe^{2+} és Fe^{3+} jelenlétében kellett az analízist végrehajtani. Az urán(IV) és urán(VI) aránya mindig változott.

Kísérleteinkhez — U^{4+}-oldattal való keverésre — az alábbi összetételű uránoldatot használtuk:

U^{6+} = 9,60 g/l	MnO = 0,059 g/l
Össz. Cl^- = 19,00 g/l	Fe_2O_3 = 1,400 g/l
HCl = 15,30 g/l	MgO = 0,280 g/l
PO_4^{3-} = 0,38 g/l	CaO = 0,370 g/l
SO_4^{2-} = 14,80 g/l	

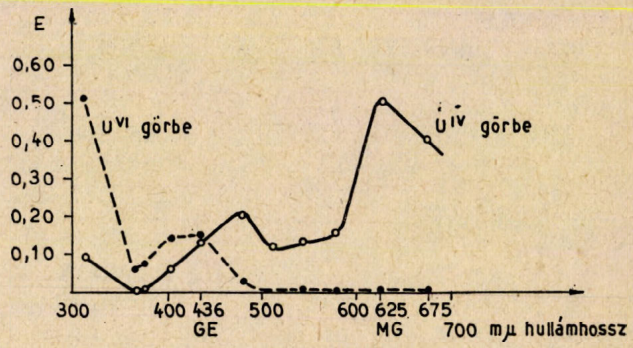
Fotometriás U^{4+} meghatározási kísérleteink abból a tényből indultak ki, hogy az U^{4+} foszforsavval zöldeskék komplexet alkot, mely igen állandó:

$$U^{4+} + 3\,H_3PO_4 \rightleftarrows H_2U(HPO_4)_3 + 4\,H^+.$$

A szín erőssége az U^{4+}-ionok mennyiségétől függ. Meg kellett állapítanunk, hogy ez a komplex milyen hullámhosszúságú fénysugarakat nyel el leginkább.

Első méréseinket tiszta, ismert mennyiségű U^{4+}-et tartalmazó oldattal végeztük.

Az U^{4+} törzsoldatot $NaUF_5$-ből készítettük; 0,5 g $NaUF_5$-t melegen 50 ml 1,67 fs.-ú foszforsavban oldottuk, majd 100 ml-es mérőlombikba töltve desztillált vízzel jelig kiegészítettük. Összerázva tiszta, zöldeskék színű etalonhoz jutottunk, melynek 1 ml-e 3,22 mg U^{4+}-gyel egyenértékű. Az oldat fényelnyelését az 1. ábra folytonos vonallal rajzolt görbéje mutatja. Ezek után felme-



1. ábra. U^{4+} és U^{6+} fényelnyelési görbéje különböző hullámhosszakon

1. táblázat

Változó mennyiségű U^{4+}, és U^{6+} tartalmú oldatok fényelnyelése a 625 mμ hullámhosszon

Tiszta U^{4+}-oldat		Változó U^{4+} elnyelési adatai állandó U^{6+} mennyiség mellett			Állandó U^{4+} elnyelési adatai változó U^{6+} mennyiség mellett		
U^{4+}, mg 25 ml-ben	E	U^{4+}, mg 25 ml-ben	U^{6+}, mg 25 ml-ben	E	U^{4+}, mg 25 ml-ben	U^{6+} mg 25 ml-ben	E
64,4	0,34	64,4	45	0,34	16,1	45	0,10
48,3	0,255	48,3	45	0,26	16,1	90	0,106
32,2	0,200	32,2	45	0,19	16,1	135	0,10
16,1	0,107	16,1	45	0,105			

rült a kérdés, miként viselkedik vajon az U^{6+}, mely a foszforsavas közegben is sárga színű marad, és bizonyos hullámhosszakon fényt nyel el.

Ennek megállapítása érdekében tiszta uranil-kloridból olyan sósavas (15 g/l HCl) urán(VI)-oldatot készítettünk, mely 9,0 g/l uránt tartalmazott. Ennek egy részét H_3PO_4-gyel olyan mértékben elegyítettük, hogy az 1 : 1 arányúnak feleljen meg. Teljesen az előbbiekhez hasonlóan mérve a fényelnyelő képességet, az eredmény az 1. ábra szaggatott vonallal rajzolt görbéjén látható.

A két görbe lefutása azt mutatja, hogy ha egymás mellett csak U^{4+} és U^{6+} van jelen, a 625 mμ-os fényhullámhossz alkalmazásával lehetséges az U^{4+} fotometriás meghatározása foszforsavas komplexében.

Vas és mangán zavaró hatásának vizsgálata

Bármely alkalmazott fotometriás uránmeghatározási módszert tekintve (pl. dibenzoil-metános, aszkorbinsavas, hidrogén-peroxidos) a vas és mangán mindig zavar. Különösen nagymértékben befolyásolja az eredményt a vas jelenléte. Azokban az oldatokban, melyekben az U^{4+}-tartalmat meg kell állapítanunk, a vas három-, és kétértékű alakban lehet jelen. Ha a 625 mμ hullámsávon kívánjuk a mérést elvégezni, kénsavas és sósavas közegben kétértékű vas jelenlétekor az oldat zöldszínű, és a fenti hullámhosszúságú fény bizonyos részét elnyeli. Foszforsavas közegben azonban mind az Fe^{2+}-, mind az Fe^{3+}-ionok színtelen komplexet alkotnak:

$$Fe^{3+} + 2\,H_3PO_4 \rightleftarrows H_3Fe(PO_4)_2 + 3\,H^+.$$

Kísérleteink azt mutatták, hogy 25 ml oldatban 100 mg Fe^{3+} és 22,5 mg U^{6+} 625 mμ hullámhosszon fényelnyelést nem mutat, ha az oldat elegendő mennyiségű foszforsavat tartalmaz.

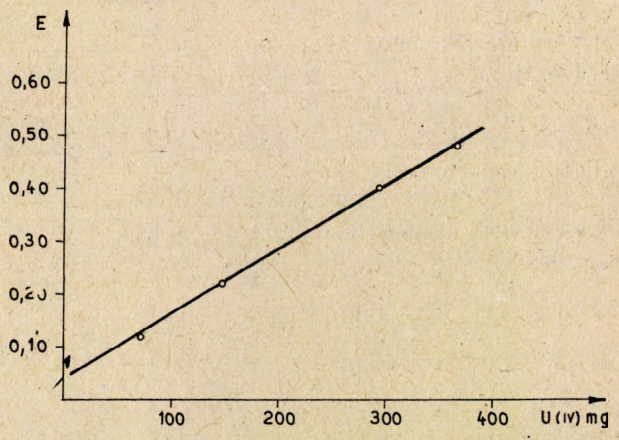
Miután a vizsgálandó oldatokban előforduló ionok zavaró hatását tisztáztuk, illetve megszüntettük, kerülhetett sor az U^{4+}-, U^{6+}-koncentrációk változtatásával kapcsolatos mérésekre. A mérések elvégzéséhez az előbbiekben már ismertetett koncentrációjú U^{4+}- és U^{6+}-törzsoldatot alkalmaztuk. Ezekből különböző mennyiségeket vettünk ki és 1 : 1 higítású foszforsavval 25 ml-re töltöttük.

Az 1. táblázatba foglalt adatok igen világosan mutatják, hogy az U^{4+} és U^{6+} arányának változtatása esetén sincs lényeges eltérés az extinkció értékeiben.

Mérőegyenes felvétele

Eddigi kísérleteink mind elképzelésünk helyességét igazolták. Ezek után lehetővé vált a mérőegyenes felvétele. Ez tiszta UF_4-ből készült törzsoldattal történt. Az oldat 100 ml-e 367,2 mg U^{4+}-et tartalmazott. Ebből készítettük a megfelelő higítású oldatokat, és mértük azok fényelnyelését. Az eredményeket a 2. ábra mutatja.

Ezek után ismert U^{4+}-, U^{6+}-tartalmú mintákkal végeztük a vizsgálatokat, és megállapítottuk milyen pontossággal kapjuk meg az eredményeket (2. táblázat).



2. ábra. Mérőegyenes az U^{4+} meghatározásához

2. táblázat

Ismert U^{4+}-,U^{6+}-tartalmú oldatok vizsgálati értékei

Bemért U^{4+}, mg	E	Kapott U^{4+}, mg	Eltérés, mg
160	0,24	168	+8
215	0,30	218	+3
326	0,44	332	+6
370	0,49	372	+2

Az eredeti értékektől való eltérés nem volt 5%-nál nagyobb, így eljárásunk a fotometriás módszereknél megengedett hibahatáron belül alkalmazható.

Ismeretlen U^{4+}-et, U^{6+}-ot és egyéb szennyezőket tartalmazó redukciós oldatokkal is végeztünk méréseket. A redukció végrehajtása elektrolitikus úton történt. A kiindulási oldat összetételét már ismertettük. A vizsgálatok adatait a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Elektrolitikusan redukált ismeretlen U^{4+}-tartalmú oldatok vizsgálati adatai

Minta jele	*E*	U^{4+}, mg	U^{4+}, g/l	Össz. U, g/l
K—1	0,005	—	—	9,6
K—2	0,064	20	0,20	9,6
K—3	0,115	66	0,66	9,6
1	0,265	190	1,90	9,6
2	0,355	254	2,54	9,6
3	0,410	308	3,08	9,6
4	0,400	300	3,00	9,6
5	0,350	259	2,59	9,6
6	0,245	172	1,72	9,6
7	0,190	127	1,27	9,6
8	0,120	70	0,70	9,6

Láthatjuk, hogy az eljárás eléggé érzékeny és a követelményeknek megfelel, mert jól követhető a redukció kivitelezésének helyessége.

Az eljárás módja

Az ismeretlen U^{4+}-tartalmú oldatot úgy elegyítjük 1,67 fs.-ú foszforsavval, hogy az pontosan megfeleljen az 1:1 arányú hígításnak. Hígításkor a felmelegedést hűtéssel meg kell akadályozni. A szobahőmérsékletű oldatot 1 cm^3-es üvegküvettába töltve, UVIFOT- vagy Pulfricht-fotométerrel 625 mμ-os hullámsávon mérjük a fényelnyelését. A fényelnyelés mértékét megállapítva, az előre felvett mérőegyenes segítségével a kiértékelést elvégezzük.

Összefoglalás

Elektrolitikus úton redukált U^{4+}-tartalmú oldatok esetén melyben U^{6+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} és más szennyezők is találhatók, az U^{4+} mennyiséget gyorsan, 5%-os pontosságon belül úgy határozzuk meg, hogy az U^{4+}-et foszforsavas közegben színes komplexxé alakítjuk. A vas foszforsavval színtelen komplexet képez. A fényelnyelés mértékét a 625 mμ-os hullámhosszúságú fény segítségével megállapítjuk. Az U^{6+} a 625 mμ fényt nem nyeli el. A módszer igen nagy előnye a gyorsaság, 15 perc alatt 10 oldat U^{4+}-tartalmát vizsgálhatjuk meg.

IRODALOM

[1] *Lundell G. E. F.* és *Knowles:* Journal American Chem. Soc. *47.* 2637 (1925).
[2] *Neuman L.:* Collection *25.* 2235—36. (1960).
[3] *Stromatt R. W.:* Anal. Chem., *33.* 345 (1961).
[4] *Smith C. P.:* „Cerata Oxidimetry" 0.20. Frederich Smith Chemical Company, Columbus, Ohio. (1942).
[5] *Smales A. A.* és *Wilman H. N.:* Report BR—150. febr. 22. (1943).
[6] *Price T. D., West L. E., Selminen W. M., Henrickson A. V.* ési *Smellic R. H.:* Jr., Editors, Rep. CD—3801 ápr. 1. *56.* (1945).
[7] *Kinnunen J.* és *Wennerstrend B.:* Chemist-Analist, *46.* 92. (1957).
[8] *Markov V. K., Vinogradov A. V., Elinszon Sz. V., Klügin A. E., Moiszejev J. V.:* Uran metodü jevo opregyelényija. Moszkva 161—164 (1960).
[9] *Lovasi J.:* Kohászati Lapok *2.* 86—88. (1961).
[10] *Komarov E. V., Preobrazsenszkaja L. D., Gurebics A. M.:* Zs. nyeorganics. chim. *4.* 1667 (1959).
[11] *Asland S.:* Acta Chem. Scand., *3.* 1067. (1949).
[12] *Babko A. K.:* Naucsi. zap. Kiebszk. un-tan, *8, 2.* (1950).
[13] *Guest R. J.* és *Zimmermann J. B.:* Anal. Chem. *27.* 931—936 (1955)
[14] *Kznyecov V. J.:* Zav. lab. *26, 3.* 266—269. (1960).
[15] *Přibil R., Jelinek M.:* Chem. listy, *47.* 1326. (1953).
[16] *Cheng K., Bray R.:* Analyt. Chem., *27.* 782. (1955).
[17] *Canning R., Dixon P.:* Analyt. Chem. *27.* 877. (1955).
[18] *Rodden C. J.:* Analytical Chemistry of the Manhattan Project, New-York (1950).
[19] *Francois C.:* Analyt. Chem. *30.* 50. (1958).
[20] *Nietzel O., De Sonsa M.:* Analyt. Chem. *29.* 756. (1957).

Szabadalmi szemle

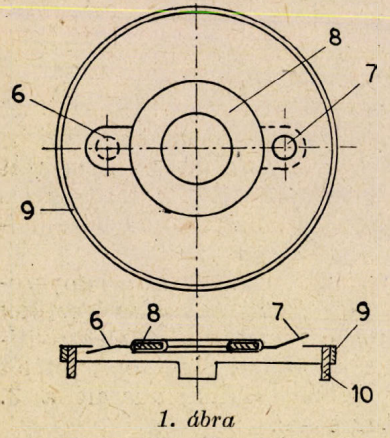
151270 magyar 12e

Kisebb mennyiségekre alkalmas folyadékkeverő berendezés

Gál Imre és *Kiss Emil* technikus, *Szőnyi Gábor* mérnök.

Bejelentve: 1961. szeptember 25.

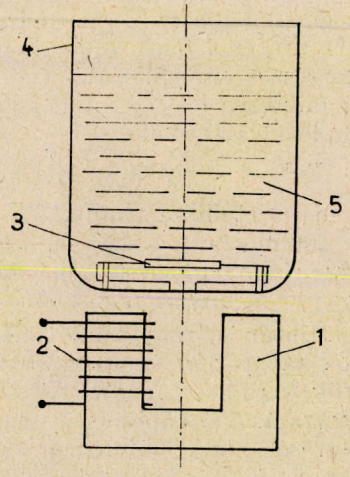
A laboratóriumokban igen gyakori feladat az, hogy kis mennyiségű folyadékot kell intenzíven keverni. Az eddigi egyik legjobb megoldás az volt, hogy egy forgatott mágnes forgómágneses teret létesített és ez a mozgás ragadta magával a folyadékban elhelyezett másik állandó mágnest. Az eljárás előnyét azonban csökkentette a bonyolult mechanikai berendezés és a gyakori hibásodás veszélye.



1. ábra

A találmány ezen hiányosságokat küszöböli ki.

A felülnézeti 1. ábra szerinti összeállításban az elektromágnest váltóárammal gerjesztik. Az elektromágnes felett kialakuló váltóáramú mágnestérben a rezgő test *8* vasgyűrűje vertikális rezgésre kényszerül és ez rezgésre kényszeríti a szélein befogott membránfóliákat is. A membrán feletti keverendő folyadék mozgása két főrészből tevődik össze: a membrán perforálatlan felülete kis amplitudójú vertikális rezgésre kényszeríti a folyadékot, másrészt a membrán szelepeinek hatására folyadékáramlás is létrejön. A kétféle mozgás szuperpozíciója igen intenzív, a térben aszimmetrikus



2. ábra

mozgást eredményez. A kevert folyadék a forrásban levő víz benyomását kelti és felülete örvénylően hullámos. A 2. ábra oldalnézetben ábrázolja a berendezést.

Kismennyiségű glicerin meghatározása

MIZSEI ANTAL, IGLÓY MARGIT, VERESS GÁBOR*

A glicerin mennyiségi meghatározására több módszer ismeretes az irodalomból. A klasszikus meghatározások mellett jelentősek azok, melyek specifikusak, kiküszöbölik bizonyos zavaró anyagok hatását. Ezek között található fluoreszcenciás [1], kromátos [2], perjodátos [3, 4, 5] meghatározás.

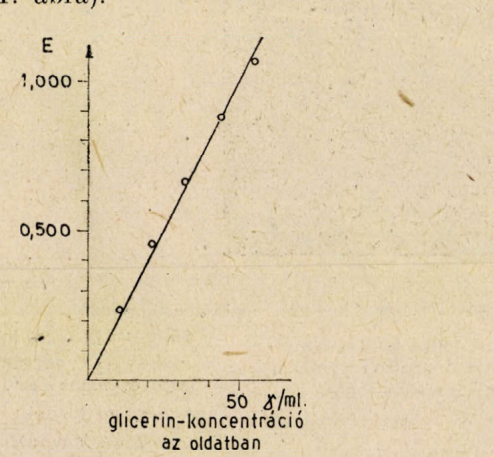
Kísérletek és eredmények

Célunk olyan meghatározási módszer kidolgozása volt, amellyel viszonylag egyszerű módon, kvantitatíve meg tudjuk határozni a glicerint fermentációs folyadékokból, ahol legtöbbször igen sok zavaró anyag mellett, igen kevés glicerin van.

Mérési módszerünket *M. Lambert* és *A. C. Neish* [5] módszerére alapoztuk, melynek lényege, hogy a glicerint perjodáttal oxidálják, majd az oxidáció mértékét arzenit és kromotrópsav oldat hozzáadása után fotometriás úton határozzák meg. Az idézett szerzők módszere azonban csak akkor használható eredményesen, ha a glicerin koncentrációja 100 γ/ml-nél nagyobb.

Kísérleteink folyamán sikerült a reagenskoncentrációk megváltoztatásával, illetve megfelelő megválasztásával olyan módszert kidolgozni, amellyel, amellett, hogy egyszerűbb M. Lambert és A. C. Neish eljárásánál, már igen kis mennyiségű — 1—50 γ/ml — glicerin is meghatározható.

Tiszta, zavaró anyagot nem tartalmazó glicerinoldattal végezve a kísérleteket, az extinkciókat „JOUAN" spektrofotométeren mérve a különböző hígítások követték a Beer—Lambert törvényt (1. ábra).



1. ábra. Kalibrációs görbe glicerin-meghatározáshoz

A meghatározás leírása

Kémszerek (100 méréshez) ;

Perjódsav oldat : 1,80 g HIO_4 (vagy 2,00 g $NaIO_4$) 100 ml deszt. vízben, majd 5 ml cc. H_2SO_4.

Arzenit-oldat : 2,50 g NaOH és 5,00 g As_2O_3 100 ml deszt. vízben.

Kromotrópsav oldat : 2,00 g kromotrópsavat (vagy Na-sóját) feloldunk 200 ml deszt. vízben, majd 300 ml deszt. víz és 600 ml cc. H_2SO_4 elegyét adjuk hozzá (sötét üvegben, hűvös helyen tartandó.)

1—50 γ/ml glicerint tartalmazó vizes oldat 4 ml-éhez 1 ml perjódsav-oldatot adunk, majd pontosan 10 perc múlva 1 ml arzenit oldatot. További 10 perc múlva a kapott oldat 1 ml-éhez 10 ml kromotrópsav oldatot adunk, $^1/_2$ órát vízfürdőn tartjuk, majd 580 mμ hullámhossznál mérjük az extinkcióját és kalibrációs görbe alapján megállapítjuk a glicerintartalmát.

Ha a vizsgálandó anyag glicerinen kívül olyan anyagot is tartalmaz, amely a meghatározás körülményei között perjodáttal oxidálható, ez a fotometriás kiértékelést lehetetlenné teszi. (Zavaró anyagok például a cukoralkoholok. A vicinális glikolcsoportokat szintén tartalmazó cukrok gyakorlatilag nem zavarnak, mert oxidációjuk sebessége lényegesen kisebb, mint a gliceriné [5].)

A továbbiakban kísérleteket végeztünk a zavaró anyagok eltávolítására. Ebből a célból először papírkromatográfiás elválasztási módszerrel kísérleteztünk. Butanol : aceton : ammónia : víz = 40 : 30 : 3 : 15 elegyével futtatva sikerült a glicerinre nézve jó elválasztást elérni. Ennél az eljárásnál a glicerint papírra cseppentjük, a megadott rendszerben kromatografáljuk, a glicerint tartalmazó foltot parallel futtatás előhívása alapján kivágjuk, apróra feldarabolva G4-es mikro-üvegszűrőn vízzel eluáljuk és az eluátumból határozzuk meg a glicerin mennyiségét az ismertetett módszerrel.

E módszer igen munkaigényes volt és a papír zavaró hatása bizonytalanná tette az értékelést. Így a szennyező, illetve zavaró anyagok eltávolítására más megoldást kellett keresni.

Másik lehetőségként oszlopkromatográfiás elválasztási módszerrel végeztünk kísérleteket. Az irodalomban több eljárás leírása található, *A. F. Williams* például glicerin fermentációs lében glicerin meghatározásához alumíniumoxidos kromatografálást ír le [6]. Az általunk használt eljárás alapját a poliolok kromatográfiás elválasztására leírt módszer képezte [7]. Az eljárás elve, hogy cellulózpor-oszlopról a glicerin benzol : butanol = = 1 : 3 eleggyel leoldható, míg a cukrok és a cukoralkoholok ebben a rendszerben gyakorlatilag nem mozdulnak el. Mivel esetünkben a glicerin mellett szorbiton kívül más zavaró anyag nem szerepelt, a módszerből elhagyható volt az acetoin és a 2,3-butándiol eltávolításához szükséges etil-acetátos elució.

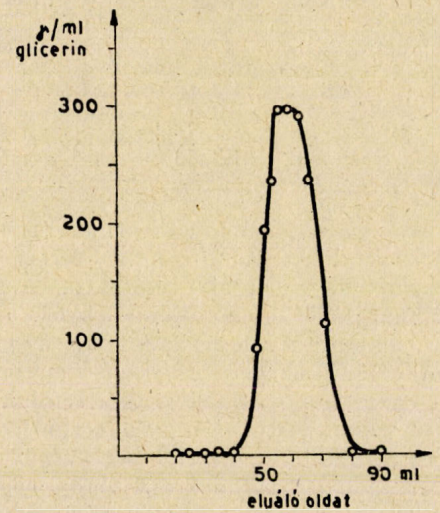
A kromatografálás leírása

Kromatografáló oszlop : 1 cm átmérőjű, kb. 25 cm hosszú üvegcsőből készült, Whatman „coarse grade" jelölésű cellulózporral töltött kromatografáló oszlop.

Eluáló elegy : benzol—butanol 1 : 3 arányú elegye 0,2 térfogatnyi vízzel telítve, a szerves fázis száraz szűrőpapíron átszűrve.

* Gyógyszeripari Kutató Intézet, Budapest.

A kromatografáló oszlop elszűkített aljába kis darabka vattát helyezünk. 3 g cellulózport kevés vízben szuszpendálunk és feltöltjük vele az oszlopot. A homogenizált oszlopon 25 ml eluáló elegyet engedünk át, majd az oszlop tetejére annyi oldatot viszünk, amely kb. 4—5 mg glicerint tartalmaz. Az oldat beszívódása után megkezdjük a kifejlesztést az eluáló oldattal. Ismételt kísérletek azt mutatták, hogy a glicerin az eluáló elegy 40 ml-nyi mennyisége után kezdi elhagyni az oszlopot, majd ettől kezdve legfeljebb 50 ml elegy



2. ábra. 50 mg szorbit elegyének oszlopkromatográfiája

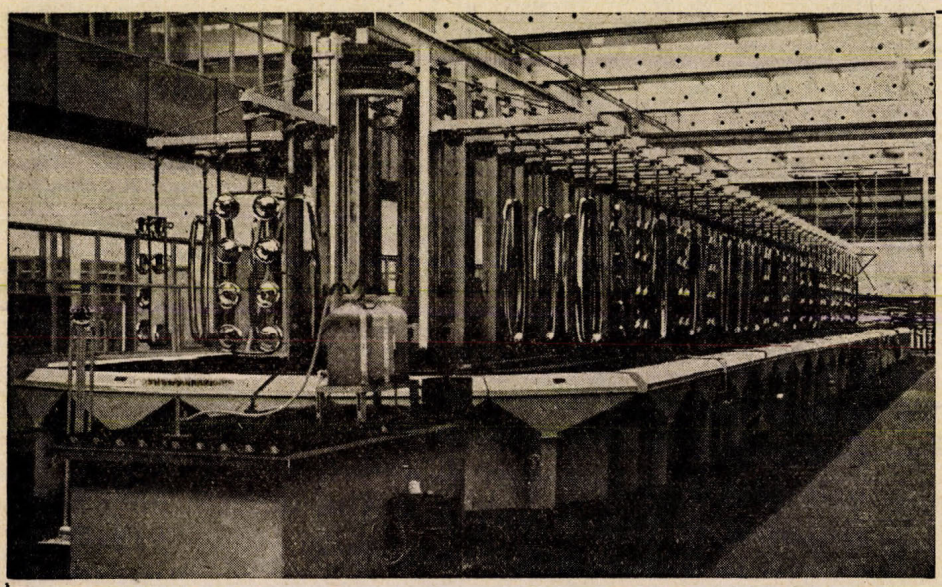
szükséges a glicerin kinyeréséhez. A 40—90 ml között levett eluátum tehát a glicerin teljes mennyiségét tartalmazza (2. ábra).

A glicerin mennyiségi meghatározásának elvégzéséhez a glicerint tartalmazó frakciót azonos térfogatú vízzel elegyítve térfogatának mintegy $^1/_3$ részére vízfürdőn bepároljuk, majd alkalmas térfogatra (pl. 200 ml-re) vízzel felhígítjuk úgy, hogy egyfázisú oldatot kapjunk. Ebből az oldatból a meghatározást az ismertetett módon elvégezzük.

A fenti, kismenyiségű glicerin meghatározására leírt meghatározási módszert két ipari problémán sikeresen alkalmaztuk. A szorbóz gyártásánál felhasználásra kerülő szorbit glicerintartalmát kromatográfiás elválasztás után vizsgáltuk, míg a Viomycin fermentációnál a fermentlé glicerintartalmát a fent leírt módszer segítségével közvetlenül határoztuk meg.

IRODALOM

[1] *E. Eegriwe:* Z. anal. Chem. *100.* 31. (1935).
[2] *C. J. Wessel:* Industr. Engng. Chem. (Anal) *17.* 440 (1945).
[3] *G. Hoepe, W. D. Treadwell:* Analyst *67.* 272. (1942).
[4] *J. W. B. Erskine:* Analyst *78.* 630 (1953).
[5] *M. Lambert, A. C. Neish:* Can. J. Research *28.* 83. (1950).
[6] *A. F. Williams:* Nature *171.* 655 (1953).
[7] *A. C. Neish:* Can. J. Research B *28.* 535 (1950).



A BLASBERG gyárt
és szállít:

Nagy teljesítményü automata berendezéseket felület-nemesítő eljárások céljára
Speciális szennyvízsemlegesítő berendezéseket
Nagy teljesítményt biztosító vegyszereket és készítményeket fémek mindennemű galvanikus és kémiai felületi kezeléséhez

Különleges gyártmányai többek között:
— Programvezérlésü teljes automaták;
— Nagy teljesítményt biztosító fénynikkelfürdők, 16 A/dm² áramsűrűségig;
— Edzőfürdők;

Önszabályozó krómfürdő;
— "Chropromtekt" meggátolja az egészségre ártalmas krómfürdőgőzök keletkezését;

Nemesfémfürdők:
— "Helios" ZF—TR horganyfürdő;
— "Helios" ZF horganyfürdő;
— Savas és lugos rézfürdők;
Fénykadmium fürdők;
"Stannostar" fényónfürdő
— Fényeloxáló;
— Folyékony, csiszoló és polirozópaszták.

Díjtalan szaktanácsadás!

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

Beszámoló a „Színezékek, kolorisztika és rokonterületek" szimpoziumról

A Magyar Kémikusok Egyesülete Kolorisztikai Szakosztálya 1964. június 3—7-ig Balatonszéplakon *„Színezékek, kolorisztika és rokonterületek"* tárgyú szimpoziumot rendezett. A szimpoziumon, melynek 77 belföldi és 5 külföldi résztvevője volt, 20 előadás hangzott el.

Lőrinc Andor a Magyar Kémikusok Egyesülete Elnöksége, valamint a Kolorisztikai Szakosztály nevében üdvözölte a „Színezékek, kolorisztika és rokonterületek Szimpozium résztvevőit. Megnyitójában a következőket hangsúlyozta :

„Magyarországon ez az első kolorisztikai szimpozium, mely a színezékek, pigmentek és vegyi segédanyagok területén több tudomány-, ill. iparágat fog össze, ill. sokrétű területet érint.

A kolorisztikai tevékenység már rég kinőtt abból a szűk keretből, melyen belül csak színezés, nyomás, kikészítés létezett. A kémiának abban az ágában, mely színezékek, pigmentek és vegyi segédanyagok preparatív, ill. alkalmazottkémiai kutatásával foglalkozik, számos olyan reakció és folyamat van, melyek vezetésének különböző módja nemcsak pl. a színezék vagy pigment színének különbözőségében, hanem a megfelelő színes anyagok színtartósági értékeiben és, egyéb döntő tulajdonságaiban is mutatkozik.

Az idevonatkozó tapasztalatok azt bizonyítják, hogy a preparatív és kolorisztikai kutatások egymással szervesen összefüggnek, eredményeik egymásra hatnak és hogy a két tevékenység nem választható szét egymástól. Elméleti és gyakorlati eredményeket csakis a két terület egymásra hatásának felismerésében, ezen kutatási módszer gyakorlásában és a fellépő kölcsönhatások kihasználásával lehet elérni.

A szimpozium tárgya — amint az előadási programból is kitűnik — elég széles spektrumú. Az előadások alapjában véve kémiai, alkalmazott kémiai, fizikai-kémiai tárgyúak. Ezen belül is az alkalmazott kémiai tudomány az a vezérfonal, mely a szimpoziumra és a legtöbb előadásra jellemző.

Az elhangzó 20 előadás közül 9 színezék-, 5 pigment (szerves és szervetlen) és 6 vegyi-segédanyag és hasonló témájú. Ezen belül az előadások mind a textil-, bőr-, papír-, élelmezés-ipart érintő témákkal, mindpedig színezék előállítással összefüggő alapműveletekkel kapcsolatos kérdésekkel foglalkoznak. Műanyag, előkondenzátum és egyéb szerves vegyi segédanyagok tulajdonság vizsgálatával, valamint a színezékek analitikai vizsgálatával, valamint pigmentek előállításával és az előállítási módtól függő tulajdonságaik meghatározásával több előadás foglalkozik. Objektív színmeghatározási, valamint kromatográfiás, polarográfiás és oszcillo-polarográfiás módszerek ismertetése egészíti ki a szimpozium programját.

A szimpozium olyan kutatások eredményeit tárgyalja, melyek több tudományág, ill. ipar határai fölé emelkedve a kémiai, fizikai-kémiai, analitikai, kolorisztikai tevékenységből ötvöződtek egy egységes egésszé : a komplex-kolorisztikai kutatások eredményeivé."

A szimpoziumon elhangzott előadásokat a következőkben röviden ismertetjük :

Dr. Korach Mór akadémikus (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet) : **„Régi rhodoszi fajanszok színezékeinek felújítása."**

Az előadás a világhírű rhodoszi fajanszok színezékeinek összetételére vonatkozó kísérleteket és a kísérleti eredmények alapján kidolgozott technológiát ismertette.

Dr. Moldvai Rezsőné (MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet) : **„Színezett illit mozaikkő előállítása."**

Az előadás a hazai nyersanyagból előállítható jó tulajdonságú színezett illit mozaikkövek gyártási technológiájáról és a termék jellemzőiről számolt be.

Dr. Csűrös Zoltán akadémikus—*Bertalan György* (BME Szerves Kémia Technológia Tanszék) : **„Textilsűrítők reológiai vizsgálata."**

A sűrítők kolloid szerkezet változásának befolyását a színezékátadásra textilnyomásnál vizsgálták. A színezéktelítettség fogalmát (τ) vezették be.

Dr. Joachim Müller (Cassella Farbwerke Mainkur AG., Frankfurt/Main) : **„Csávaszínezékek viselkedése különleges oldási és felhasználási körülmények között."**

A csávázáshoz általában használt nátronlúg kicserélése során észlelt megfigyelésekről, továbbá a csávaszínezékek kristályosodási hajlamával kapcsolatos újabb tapasztalatairól számolt be.

Lőrinc Andor (Központi Kolorisztikai Kutató Laboratórium) : **„Indanthron és 3,3'-diklór-Indanthron tulajdonságainak objektív módszerekkel történő kolorisztikai vizsgálata.**

Az előadás a pigment-diszperziósszínezések relatív reflexiós értékeiből szerkesztett görbék általi ábrázolását mutatta be. Ismertette továbbá a színezések fehérségi foka, reflexiós értékei és a színezék diszperzitási koefficiensei közötti összefüggéseket.

Dr. Cieleszky Vilmos kandidátus—Dr. Sohár Pálné (Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet): **„Kromatográfiás módszerek alkalmazása az élelmiszerszínezékek elválasztásában, azonosításában és tisztításában."**

Az előadás az Intézetben kidolgozott papír-, oszlop- és vékonyréteg kromatográfiás módszereket ismertette, melyekkel a színezékek azonosításán kívül az egészségügyi szempontokból különféle megítélés alá eső szennyeződések is kimutathatók.

Dr. Vágó György kandidátus (Bőr-, Cipő- és Szőrmeipari Kutató Intézet) : **„Vizsgálatok cserzésre felhasználható aminoplaszt-előkondenzátumok (un. gyantacserzők) területén."**

Az előadás a hazai gyártású gyantacserzők ideiglenes vizsgálati módszereiről, valamint a gyantacserzőkkel szerzett alkalmazástechnológiai tapasztalatokról, ill. azok hatásmechanizmusáról számolt be.

Dr. Blickle Tibor kandidátus—Dr. Polinszky Károly akadémiai levelező tag (Veszprémi Vegyipari Egyetem) : **„Vasoxidvörös-pigment előállítása fluidizádiós módszerrel."**

Az előadás a vasoxidvörös előállításának részfolyamataira vonatkozó vizsgálataikról, az ezekre támaszkodó folytonos üzemi technológia megvalósításáról és az üzemi gyártás tapasztalatairól számolt be.

Dr. Polinszky Károly ak. levelező tag—Dr. Henszelmann Frigyes docens (Veszprémi Vegyipari Egyetem Kémiai Technológiai Tanszék) : **„Beszámoló pigmentek ipari kutatásairól."**

Az előadás a párizsikék, vasoxid-sárga, vasoxid-fekete, vasoxid-vörös, cinksárga, krómsárga, krómnarancs, krómoxid-zöld, krómoxid-hidrátzöld stb. pigmentek előállításánál lejátszódó kémiai reakciók kinetikájáról és a késztermékek szerkezete valamint színsajátságai közti összefüggésekről adott ismertetést.

Prof. I. D. Rattee (University of Leeds) : **„Kutatási problémák cellulóz-reaktív színezékek területén."**

Az előadás a legfontosabb reaktív rendszerek kémiája és fizikai-kémiai vagy kémiai tulajdonságai között fennálló összefüggéseket ismertette.

Dr. Messmer András—Szimán Oszkár, (MTA Központi Kémiai Kutató Intézet) : **„Újabb eredmények az azokapcsolás mechanizmus-vizsgálata terén."**

Az előadás áttekintette korábbi idevonatkozó vizsgálataikból nyert megállapításokat és beszámolt a stabilis diazónium-fluoroborátokkal végzett reakciókinetikai mérésekről.

Dr. T. Vickerstaff (Imperial Chemical Industries, Manchester) : **„Fizikai és kémiai analitikai módszerek a színezési tulajdonságok tanulmányozásánál."**

A színmérési módszerek rövid áttekintése után az előadó a részecskenagyság-eloszlás gyors meghatározására szolgáló tárcsás centrifugát ismertette, továbbá a szín előremeghatározására szolgáló, elektronikus számológéppel ellátott legújabb műszerekről számolt be.

Dr. Bányai Éva kandidátus—*Dr. Erdey László* akadémikus (BME Általános Kémiai Tanszék) : **„Redox tulajdonságú színezékek elektrokémiai viselkedése."**

Az előadás potenciometrikus titrálással, ill. polarográfiásan mért redox-potenciál meghatározásokról számolt be. A vizsgálati módszereket a Variaminkék, az Eriokrómkék SE és a fenotiazin példáján illusztrálta.

L. Peters—P. M. Abell—R. W. Watson (University of Leeds) : **„Színezék-króm komplexek szerkezete és képződésük kinetikája."**

Az előadás több színezék példáján ismertette a komplexek képződésének sebességét befolyásoló tényezőket. Ismertette továbbá a reakciókinetikai mérésekből levont következtetéseiket.

Dr. Gombos Mária (Lakk- és Festékipari Vállalat) : **„Festékbevonatok színének meghatározása Hilger kolorimétterrel."**

Az előadás több festékféleség színének, különböző behatások okozta változására vonatkozó méréseket ismertette.

Nemes Andor (Papíripari Kutató Intézet) : **„Segédanyagok felhasználása rétegelt dekorációs lemezek gyártásánál."**

Az előadás a gyártáshoz felhasznált aminoplaszt-előkondenzátumok valamint diszpergálóanyagok követelményeiről és a gyártott lemezek tulajdonságairól számolt be.

Prof. Dr. B. Hirsch (Technische Universität, Dresden) : **„Szubsztituált glüoxál-anil-hidrazonok."**

Az előadás szerves vegyületek szintéziséről és fémkomplexeik vizsgálatáról, valamint a vizsgálati eredményekből nyert következtetésekről számolt be.

Pályi Gyula (Egyesült Vegyiművek) : **„Egyes felületaktív alkilszulfosavak oszcillopolarográfiás vizsgálata és meghatározása."**

Az előadás üzemközi elenőrzésnél jól használható, korlátolt pontosságú eljárást ismertet, mellyel felületaktív alkilszulfosavak mennyiségileg határozhatók meg.

Bercsényi L. György (Könnyűipari Minisztérium)—*Kovács János* (Textilipari Kutató Intézet) : **„Keverékemulgeátorok alkalmazása a textilnyomásban."**

Az előadás különböző színezékcsoportokra kidolgozott emulgeátor keverékek tulajdonságait és az elért eredményeket ismertette, ill. mutatta be.

Hegedűs István (Szentendrei Papírgyár) : **„Optikai fehérítőszerek felhasználása a papíriparban."**

Az előadás a hazai optikai fehérítőszerekkel elért ipari eredményekről számolt be.

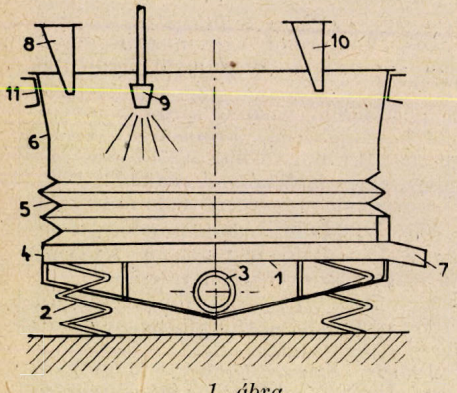
Szabadalmi szemle

Eljárás és berendezés szilárd anyagok granulálására, továbbá szilárd és gáznemű anyagok közötti reakciók végrehajtására.

Kertész Andor okl. gépészmérnök.

Bejelentve : 1962. január 23.

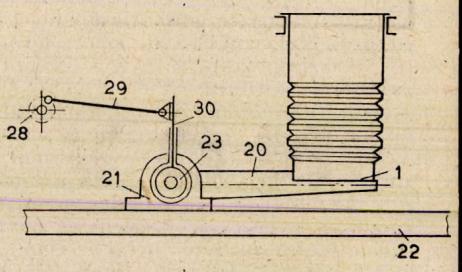
A találmány olyan eljárás és ezt megvalósító berendezés kialakításai tűzte ki céljául, amely granulálásra, továbbá ezzel egyidejűleg vagy külön műveletként szilárd és gáznemű anyagok egymás közötti reakciójának végrehajtására egyaránt alkalmas. A találmány szerinti eljárás lényege, hogy a granulálandó szilárd anyagot lebegő állapotba hozzák, majd ebben az állapotban tartják függőleges irányú vibrációt végző mechanikus alkatrésszel. Ezzel a felette elhelyezkedő anyagrészecskéket a továbbmozgatás közben egymással ütköztetik.



1. ábra

A granuláló hatás úgy jön létre, hogy az edény intenzív lengetésével az anyag az edény falához ütközik, egyik faltól a szemben levőig ideoda vetődik. Ily módon a szilárd anyag granulálódik, illetve ha a lebegő szilárd anyagon gázt vezetnek át, a két anyag reagál.

Az adagolás és ürítés helyének távolságát a granuláláshoz megkívánt tartózkodási idő szabja meg, és az anyag haladásának sebességét síklap lejtésszögének állításával lehet változtatni (1. ábra). Az *1* vibrátorlap alacsony *4* oldalfalához a könnyű és rugalmas anyagból készült *5* oldalfal csatlakozik, amely felül a gép *11* állványához mereven erősített *6* tartályra van felfüggesztve. Az így alkotott edény *7* jelű vége nyitott és az *1* vibrátorlap ennek irányába 1—5° alatt lejt. Az oldalfalak összmagasságát az anyag felemelkedésének függvényében állapítják meg. A rugalmas oldalfal helyett teleszkópikus szerkezet is alkalmazható. A granulálandó anyagot a *8* adagoló tölcséren át táplálják be, nedvesítés céljára a *9* porlasztó, a kész granulátum porozására pedig a *10* poradagoló tölcsér van beépítve. Egy másik megoldás szerint (2. ábra)



2. ábra

a granulátor torziós rugós kivitelű. A *21* torziós rugó egyik vége a 22 állványhoz, másik vége a *21* rugót körülvevő cső ellenkező végéhez van rögzítve. Ez a cső a *22* csapágyakban szabadon lengethetően van elrendezve. Az *1* vibrátorlap a *20* karokon erősített és a lengő rendszert az *1*, *20*, *23* és *21* elemek alkotják, amit a *28* forgattyúrendszer hajt a *29* hajtórúdon és a *30* laprugón keresztül. A laprugó alsó vége a csőhöz mereven van kapcsolva. Az 1 vibrátorlap az előző ábra szerinti oldalszerkezettel rendelkezik. A mozgás, illetve a sebesség szabályozásával a szemcseméret felső határa korlátozható, és így ezzel az eljárással igen tömör és egyenletes szemcsék állíthatók elő. Amennyiben a szemcséket külső réteggel kívánják bevonni, ezek adagolóanyílását a kiömlőnyílás közelében kell elhelyezni.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

A Nehézipari Minisztérium 486/1964 számú határozatával a „Hungária" Műanyag- és Gumiárugyárat, valamint a Hajdú-Bihar megyei Mechanikai és Műanyaggyártó Vállalatot (Debrecen)

„HUNGÁRIA"
Műanyagfeldolgozó Vállalat

néven egy vállalattá vonta össze

A vállalat igazgatósága és központja: Budapest, XXII., Nagytétényi út 216.
Telefon: 469-910

A vállalat hőre lágyuló műanyagokból az alábbi termékek előállításával foglalkozik:

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Lágyítómentes csövek és kötőidomok, építőipari, mezőgazdasági célokra
Lágy csövek különféle műszaki felhasználásra
Építőipari profillok
Padlóburkoló lemezek
Granulátumok
Keménylemezek préselt és extrudált kivitelben
Fóliák transzparens és fedett kivitelben

POLIETILÉNBŐL

Fóliák csomagolási és szigetelési célra
Lemezek vákuumformázásra, bélelésre
Csövek ipari és mezőgazdasági célra
Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
Bányászati védőfelszerelések

POLISZTIROLBÓL

Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
„Hungarocell" hang- és hőszigetelő hab

Gyárt továbbá vizes diszperziós alapú műanyag ragasztókat

Felhasználásra vonatkozó szaktanácsadással Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk az érdeklődők rendelkezésére áll

NOVOMALT

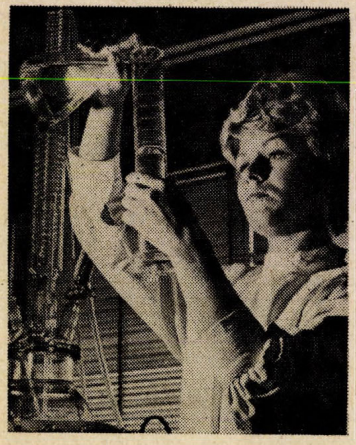
ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

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

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST





A francia PYREX gazdaságosság, biztonság

A „PYREX FRANCE" márka az erős és tartós anyag márkája. A Párizs-környéki Fontainebleu város homokja a világon a legtisztább homok, és az ebből készült Pyrex üvegáru is a legátlátszóbb és a legtisztább.

Ellenáll mechanikai hatásoknak. Nagy és hirtelen hőváltozásokat elvisel, vegyileg stabil.

SOVIREL

27, rue de la Michodière - Paris 2° - Franciaország
Telefon: 742-23-49 - Telex: 23990 - Sürgönycím: SOVIVER-PARIS

DAMOUR-INDUSTRIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY

E674

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

Paraffin-szénhidrogének diffúziós együtthatójának meghatározása nomogrammal (Gázállapotban.)

Az F-031 nomogram segítségével a paraffin-szénhidrogének diffúziós együtthatója határozható meg a Gilliland-formula alapján:

$$D = 0{,}0015 \frac{\sqrt{T^3 (14n_A + 14n_B + 4)}}{p\sqrt{(14n_A + 2)(14n_B + 2)}\left(\sqrt[3]{22{,}2n_A + 7{,}4} + \sqrt{22{,}2n_B + 7{,}4}\right)}$$

Jelölések:

D diffúziós együttható, m^3/h,
T hőmérséklet, K°,
p nyomás, atm,
n_B, n_A szénatomok száma az A és B gázban.

A nomogram használata (lásd a berajzolt példát):

A nyomás (p) és a hőmérséklet (T) skálán megkeressük a megadott értékeket, azokat összekötve metszük az a segédvonalat.

A nomogram baloldali részén a két gáz szénatomjainak (n_A és n_B) számát megkeresve vízszintest húzunk a b segédvonalig. A b és a segédvonalon kapott pontot összekötve metszük a diffúziós együttható skáláját, ahol leolvasható a keresett érték.

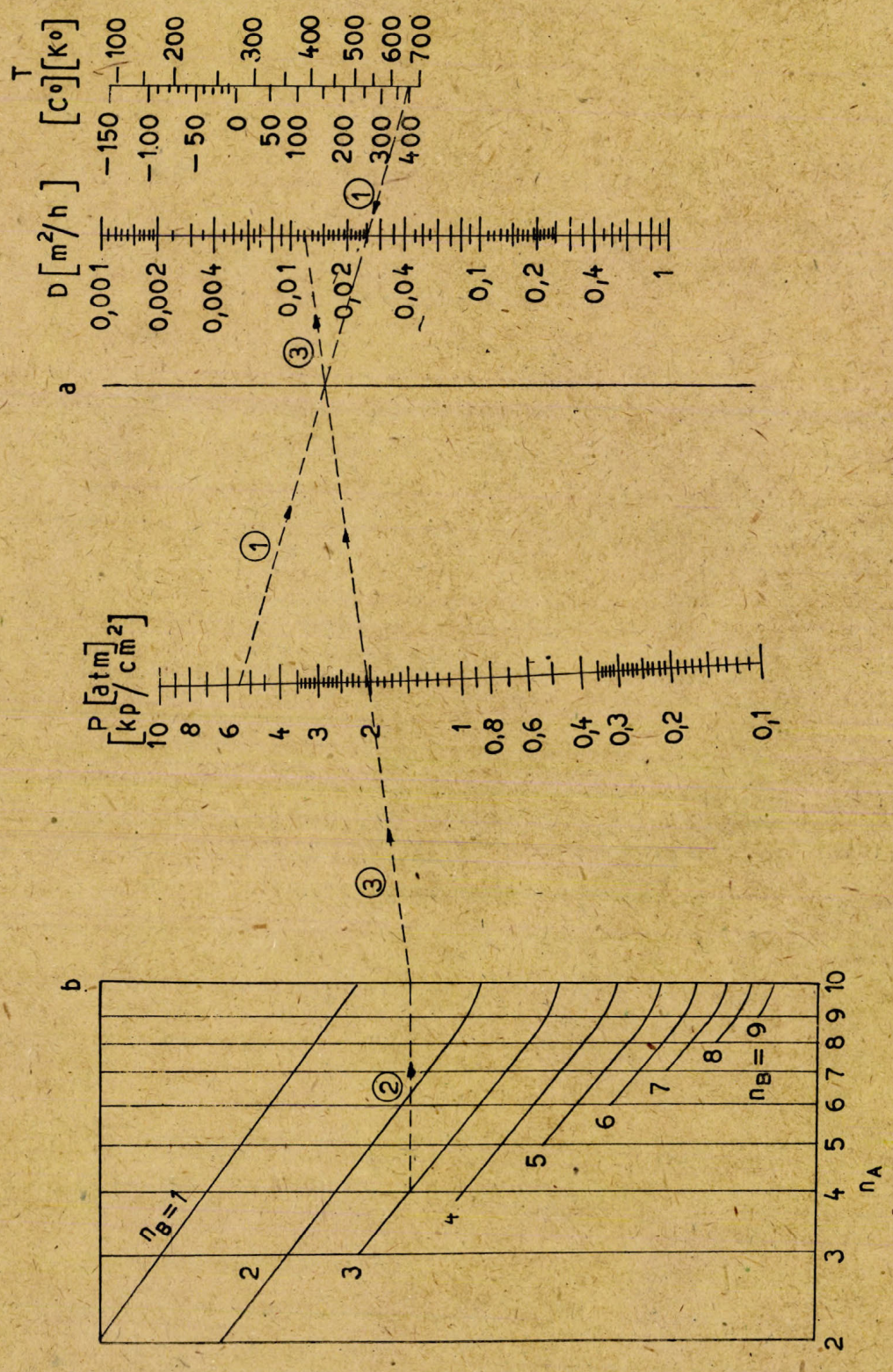
Példa:

Megbecsülendő a propán-bután gáz diffúziós együtthatója 390 C°-on, 5,5 atm nyomáson.

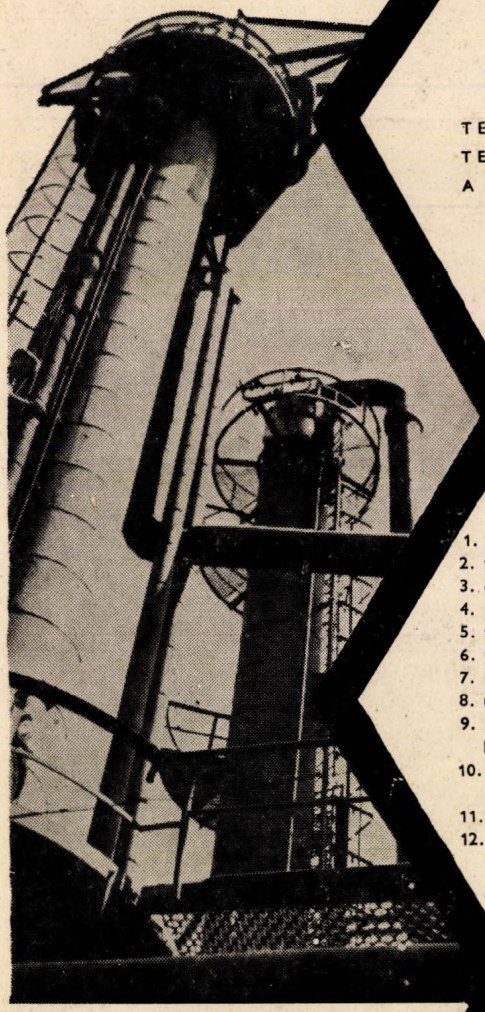
A kiindulási adatokat a nomogramba felvíve (lásd a berajzolt szaggatott vonalat) kapjuk a keresett D értéket; $D = 0{,}012$ m^3/h.

Forrás: E. R. Gilliland Ind. Eng. Chem. *26*, 681 (1934)

M.K.E. vegyipari gépészeti szakosztály.	Paraffin – szénhidrogének diffuziós együtthatója gázállapotban.	F-031.



1964.	Átszerkesztette: Jakabos Áron.



POLIMEX

TERVEZ, SZÁLLÍT ÉS FELSZEREL
TELJES IPARI LÉTESÍTMÉNYEKET
A KÖVETKEZŐ VEGYI ANYAGOK
GYÁRTÁSÁNAK CÉLJÁRA:

1. metanol
2. formalin
3. dicián-diamid
4. melamin
5. ftálsav-anhidrid
6. tiokarmabid
7. karbamid
8. urotropin
9. melamin-formaldehidgyanták
10. formaldehid-karbamid-ragasztószerek
11. fenolgyanták
12. gliptál- és ftalátgyanták
13. acetilén
14. acetaldehid
15. ecetsav
16. butanol
17. erjedési butanol
18. oktanol
19. triklóretilén
20. cianhidrogén
21. ammónia
22. alumínium-szulfát
23. aktívkorom
24. zsírbontás
25. ecetsavas észter

Egyedüli exportáló:

POLIMEX

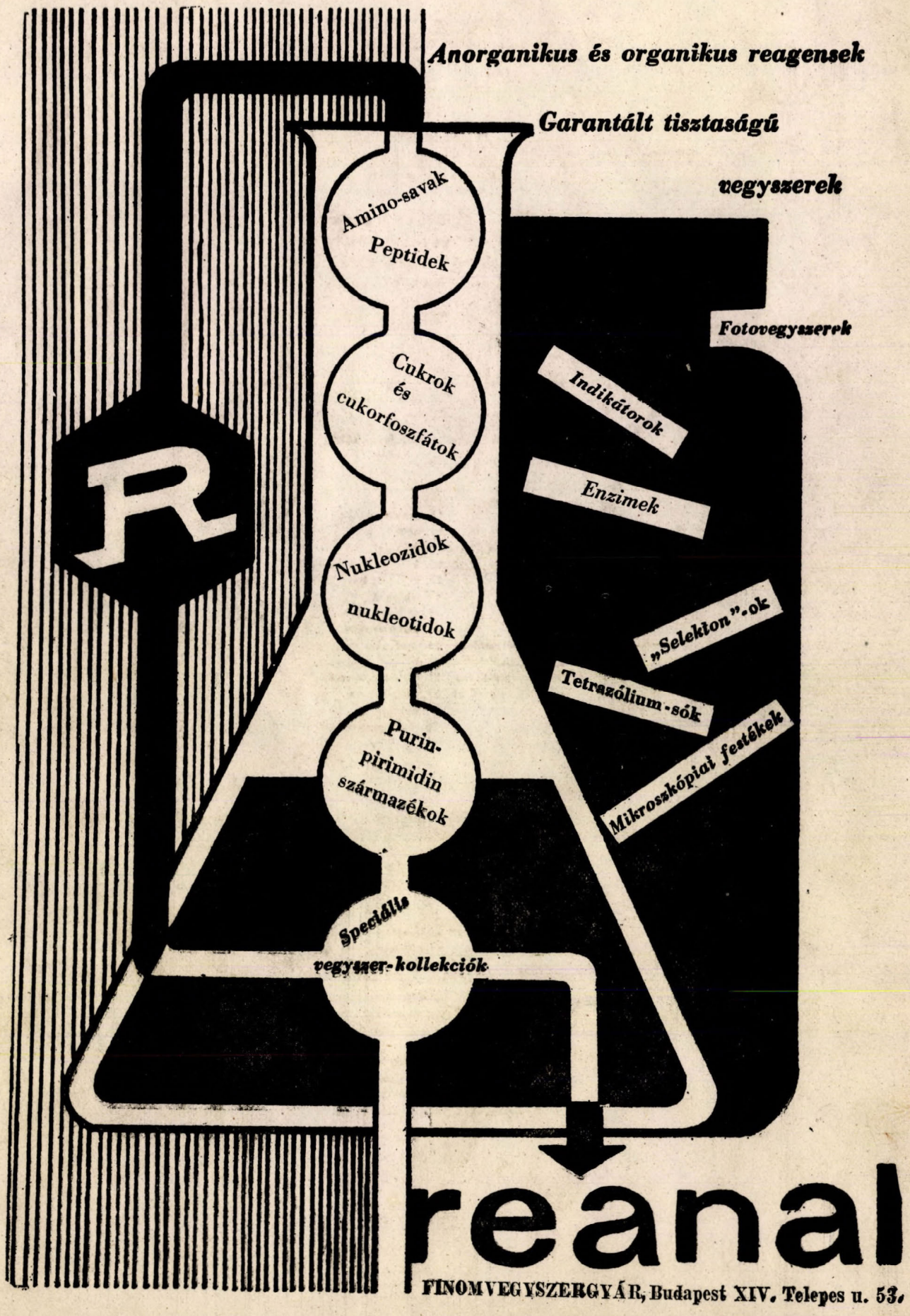
Lengyel Gépipari Külkereskedelmi Vállalat

Warszawa, Czackiego 7/9
Távirati cím: POLIMEX Warszawa
Tel.: 269491
Telex: 81271, 81274
Részletes tájékoztatást ad a
Lengyel Kereskedelmi Tanácsos
Budapest, XIV., Népstadion u. 65.

POLIMEX

B

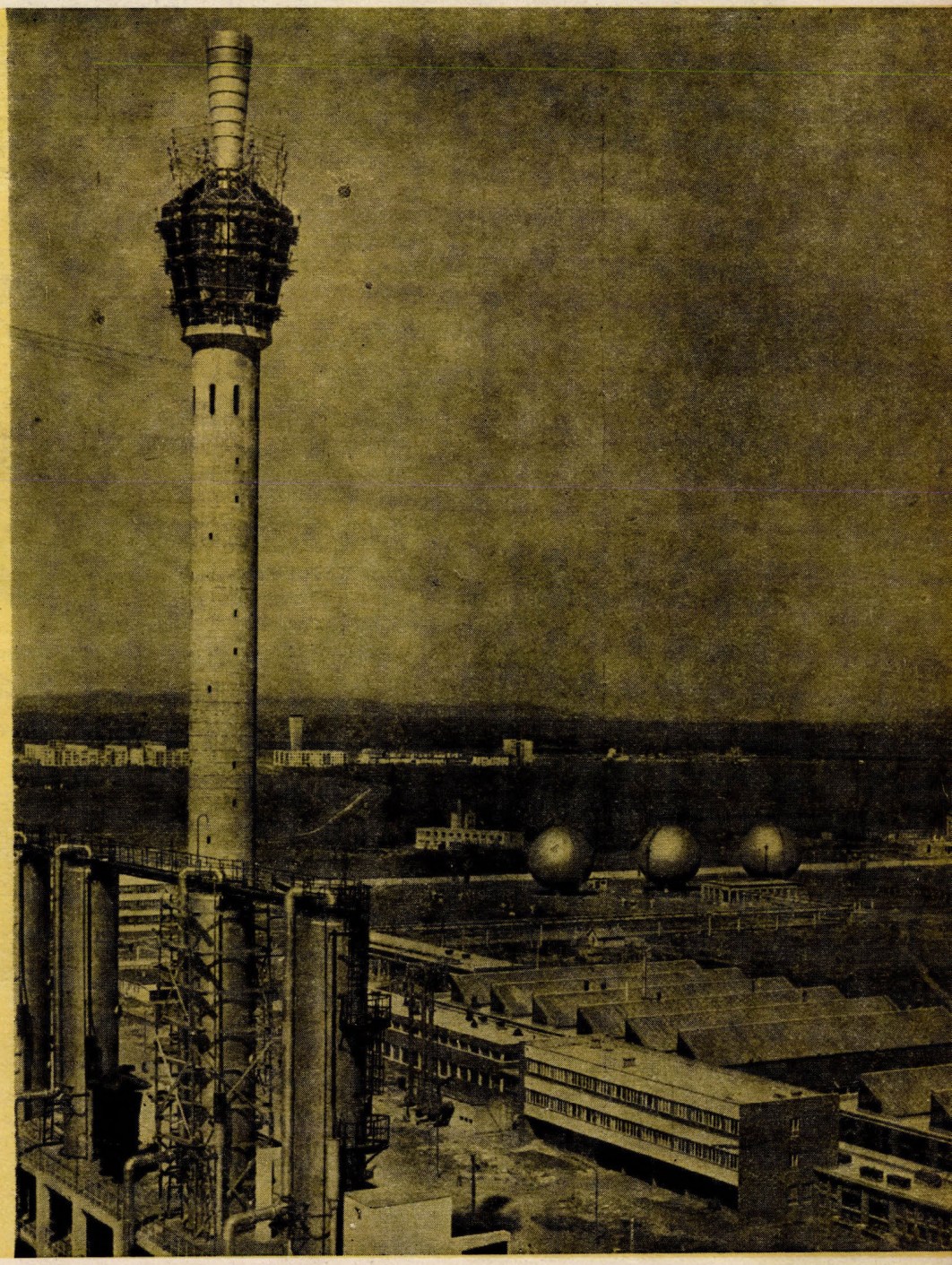
Példányonkénti eladási ára: 7,— Ft



E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



A TISZAI VEGYIKOMBINÁT LÁTKÉPE
(FOTO: MTI KÉPSZOLGÁLAT)

10-11

XIX. ÉVFOLYAM 10—11. SZÁM. 509—620. OLDAL BUDAPEST, 1964. OKT.—NOV.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

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

Szerkesztő:
KINDL ERVIN

Szerkesztőségi titkár:
BAKOS MIKLÓS

Szerkesztőbizottság:
BÁNYAI ÉVA • BARTHA ZOLTÁN • BELICZAY ANDRÁS . HARDY GYULA . HASKÓ LAJOS • HORVÁTH GYULA • INZELT ISTVÁN • KAYSER ALBERT • KENCZLER ÖDÖNNÉ • LIENERTH ALADÁR • 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:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.9-20249 - Révai Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 10—11. SZÁM 1964. OKT.—NOV.

TARTALOM

Gór Nagy Sándor—Szántó András: A nitrogénipar fő fejlesztési iránya hazánkban 509
Majdik Ferenc: Tizenöt éves a Nehézvegyipari Kutató Intézet 516
Meskó Gábor: A Veszprémi Vegyipari Egyetem tizenöt éve 527
Lőrinc Imre: A mezőgazdaság kemizálásának néhány népgazdasági összefüggése 532
Magyar Károly: Újabb mikrobiológiai eljárások a mezőgazdaság szolgálatában 535
Szentiványi Miklós: Az antibiotikumok felhasználása és előállítása állattakarmányozási célra 540
Urbányi László: Kiegészítő elemek szerepe és felhasználása a takarmányozásban 544
Kralovánszky U. Pál: Aminosavak alkalmazása gazdasági állatok takarmányozásában 549
Enyedi Béla: Kapacitásnorma meghatározása matematikai-statisztikai úton ammónia-szintézis üzem példáján 555
Gusztáv András: A cseppfolyós műtrágyák elterjedése és alkalmazása 560
Kiss A. Sándor: Kohósalak adalékanyagú kísérleti nitrogénműtrágya 567
Almássy Gyula—Gáti Ferenc—Scheiber Gábor: Kísérletek lassan ható nyomelemes műtrágya gyártására 571
Ráskai Béla: A növényvédőszeripar és -kutatás világhelyzete, különös tekintettel a magyar viszonyokra 577
Andriska Viktor: Triazin alapú gyomirtószerek 584
Matolcsy György: Felszívódó növényvédőszerek 590
Gáti Ferenc—Mikes János: Kísérletek polimerekkel erősített műtrágyák és talajjavító anyagok előállítására 597
Grétsy László: Beszélhetünk-e sok új gépek-ről? 605
Új gépek és készülékek 606
Műszaki-gazdasági szemle 608
Szabadalmi szemle 610

Címképünk a Tiszai Vegyi Kombinát látképét mutatja be. Az üzem leírását az MKL már közölte [*15* 225 (1960)]

E674



ÖSSZEFOGLALÁSOK

Gór-Nagy Sándor—Szántó András : **A nitrogénipar fő fejlesztési irányai hazánkban** 509
A szerzők röviden beszámolnak a nitrogénipar mennyiségi növekedéséről világviszonylatban és hazánkban. Utalnak az ammóniaszintézis nyersanyag-bázisának változására, valamint az ammóniaszintézis — elsősorban a szintézisgázgyártás és gáztisztítás — technológiájának korszerűsödésére. Jellemzik azt a technológiai fejlődést, ami az utolsó években bekövetkezett. Külön foglalkoznak az ammóniagyárak kapacitásának és telepítésének kérdésével. Végül ismertetik a műtrágyakémia legújabb útjait, az összetett és koncentrált hatóanyagtartalmú, valamint a nehezen oldódó műtrágyák gyártását.

Majdik Ferenc : **Tizenöt éves a Nehézvegyipari Kutató Intézet** 516
A Nehézvegyipari Kutató Intézet működésének 15 esztendeje során a vegyipar több ágazatának műszaki fejlesztése céljából végzett kutatásokat. A technológiai kutatások terén az első 10 év folyamán elsősorban szervetlen és szénfeldolgozó vegyipari feladatokkal foglalkozott, míg az utóbbi öt évben a technológiai kutatások súlypontja a vegyipar fejlesztésének hazai adottságaihoz és a kutatási eredmények ipari megvalósításának lehetőségeihez alkalmazkodva a növényvédőszergyártás területére tolódott át. Az Intézet mindvégig foglalkozott a vegyipari korrózióvédelemmel, és néhány év óta kapacitásának jelentős részét fordítja a vegyipar automatizálásával kapcsolatos kutatások végzésére. A közlemény e 15 éves munkáról ad rövid áttekintést elsősorban az utóbbi öt esztendő eredményeinek tükrében.

Meskó Gábor : **A Veszprémi Vegyipari Egyetem tizenöt éve** .....
A fennállásának 15 éves évfordulóját ünneplő Veszprémi Vegyipari Egyetem ma már jelentős helyet tölt be a magyar műszaki felsőoktatásban ; a 15 év alatt modern mérnökképző intézménnyé vált. Az Egyetem a nehézvegyipar részére képez mérnököket, mégpedig a szervetlen kémiai technológiai, radiokémiai, szilikátipari és petrolkémiai ágazatokon. Épületeinek jelenlegi kubaturája 199 310 m³ (beleértve a diákotthont is), oktatói létszáma 142 fő, és 1964. szept. 1-ig 981 vegyészmérnöki diplomát adott ki a nappali tagozaton. Jelenleg évenként kb. 150 új hallgatót vesz fel. Az oktási módszerek megreformálása terén az 1960-ban első ízben bevezetett új tanterv figyelemre méltó kísérletet jelent. 527

Lőrinc Imre : **A mezőgazdaság kemizálásának néhány népgazdasági összefüggése** .....
A világ ki nem elégítő élelmiszer- és műtrágya ellátottsága még hosszú ideig indokolttá teszi a mezőgazdasági és műtrágyatermelés felfutását. Magyarországon az utóbbi években a mezőgazdaság kemizálása erőteljesen fejlődött, de még erősen elmaradt a fejlett országokétól, ami megmutatkozik az alacsonyabb terméshozamokban. A kemizálás mind a növénytermelés, mind az állattenyésztés területén jelentős népgazdasági haszonnal jár, mivel a mezőgazdasági termelés szolgáló vegyipari ágak fejlesztése a mezőgazdasági alkalmazás révén igen gyorsan térül meg. 532

Dr. Magyar Károly : **Új mikrobiológiai eljárások a mezőgazdaság szolgálatában** 535
A világ lakosságának nagy százaléka nincs fehérjével megfelelően ellátva, ezért nagy jelentőségűek azok a módszerek, amelyek egyrészt a fehérjetermelést növelik, másrészt a fehérje veszteséget csökkentik. A mikrobiológia által nyújtott lehetőségek áttekintése után ismertetésre kerül a fehérjéknek fermentációs úton történő előállítása. A cikk irodalmi adatok alapján tárgyalja az egyes mikroorganizmusok által termelt fehérjék összetételét. Részletesebben foglalkozik a szénhidrogének hasznosításának kérdésével, a szénhidrogénbontó mikroorganizmusok előfordulásával, a fehérjeszintézis menetével és az ipari megvalósítás gazdaságosságát befolyásoló tényezőkkel. Befejezésül ismerteti az ipari méretben alkalmazott fermentációs aminosav szintéziseket.

Szent-Iványi Miklós: **Az antibiotikumok felhasználása és előállítása állattakarmányozási célra**.... 540
Az antibiotikumok takarmányélettani hatásának nagy jelentőségű felfedezése után Magyarországon a Gyógyszeripari Kutató Intézet és az Állami Vakcinatermelő Intézet kollaborálásával már 1956-ban megkezdődött az oxitetraciklint, illetve penicillint tartalmazó takarmányantibiotikum készítmények előállítása. Az e célra készült üzem gyártási technológiáját a gyógyszeripari technológiától eltérően úgy alakították ki, hogy a végtermék a fermentációs folyamatok közben képződő takarmányélettani szempontból előnyös biológiai faktorokat maximális mennyiségben tartalmazza.
Az oxitetraciklint tartalmazó ERRA, valamint a DBED penicillin sót tartalmazó PUL-PEN készítmények rendszeres etetésével a sertéstartásban 10—30%, baromfitartásban 10—15% súlygyarapodás, illetve 12% tojáshozam növekedés érhető el.

Urbányi László: **Egyszerű szerves és szervetlen kiegészítő anyagok szerepe és felhasználása a takarmányozásban** 544
Rövid áttekintés az állati táplálék kiegészítésének jelentőségéről, a leggyakrabban felhasznált kiegészítő anyagok, egyszerűbb szervetlen vegyületek, továbbá a karbamid, valamint a hozzá hasonlóan alkalmazott nitrogéntartalmú egyéb vegyületek felhasználásának gyakorlati céljáról, táplálkozás-élettani szerepéről és hazai felhasználásának jelenlegi mérvéről. A közlemény a N, Ca, P, Fe, Na, Cl, Cu, Mn, Co, J és Zn pótlásának jelenlegi módozatát ismerteti.

Kralovánszky U. P.: **Aminosavak felhasználása gazdasági állatok takarmányozásához** 549
A takarmányfehérjék kellő biológiai értéke elengedhetetlen a kívánatos állati terméktermelés teljesítéséhez. Takarmánybázisunk elégtelen és rossz minőségű fehérjével rendelkezik, javítása nem oldható meg a takarmányféleségek komp-

lettálásával. A szintetikus aminosavakkal történő kiegészítés lehetőséget nyújt a takarmányadagok jobb kihasználásához, erre vonatkozó külföldi kísérletek mutatják az ezirányú eredményjavulásokat is. A hazai fejlődés érdekében kívánatos az aminosavkiegészítés lehetőségének előkészítése, a fehérjehiányok aminosavakkal történő részleges megszüntetése.

Gusztáv András : **A cseppfolyós műtrágyák elterjedése és alkalmazása** 560
A cikk ismerteti a cseppfolyós műtrágyák alkalmazásának előnyeit és rohamos elterjedésüket a legnagyobb ipari és mezőgazdasági országokban. Rendszerezi és jellemzi a legfontosabb cseppfolyós műtrágyaféleségeket és az azokkal kapcsolatos szervezési, alkalmazástechnikai feladatokat. A bevezetésükkel járó ipari, mezőgazdasági problémák felsorolása után gazdasági számítások elvégzéséhez közöl gyakorlati adatokat.

Kiss A. Sándor : **Kohósalak adalékanyagú kísérleti nitrogénműtrágya** 567
Olyan ammónium-nitrát hatóanyagú nitrogénműtrágyát állítottunk elő, melyhez mészkő helyett kohósalakot adtunk, a robbanási veszély csökkentésére. Az így előállított műtrágya bekeverési (előállítási) vesztesége kisebb, raktárállósága jobb (kevésbé tapad), terméstfokozó hatása mikroelemtartalma (pl. Fe, Mn, Cr) miatt szintén jobb. A kohósalak felhasználásával az önköltség 6—7%-kal csökkenthető.

Almássy Gyula—Gáti Ferenc—Scheiber Gábor: **Kísérletek lassan ható nyomelemes műtrágya gyártására** 571
Lassan ható nyomelemes műtrágya gyártásának lehetőségeit vizsgálták és kísérleteikben a réz, cink, mangán és kobalt nyomelemekre tértek ki. A nyomelemek hordozójaként az ismert magnézium-ammónium-foszfát, továbbá a makroelemekre nézve koncentrált kálium-metafoszfát műtrágyát alkalmazták és eljárást közölnek nyomelemtartalmú N-P, valamint P-K műtrágya előállítására.

Ráskai Béla : **A növényvédőszeripar és -kutatás világhelyzete, különös tekintettel a magyar viszonyokra** 577
A növényvédőszeripar vonalán az 1940-es évek elejétől kezdve a szerves szintetikus termékek gyártása került előtérbe, a klórozott szénhidrogének és a szerves foszforvegyületek rovarirtó hatásának felismerésével. Statisztikai adatok alapján megállapítható, hogy ez az iparág számottevő fejlődésen ment keresztül az utóbbi 20 év alatt (pl. 1960—62 között világviszonylatban az átlagos termelési érték növekedése meghaladta a 25%-ot) és előrelátható további jelentős növekedés előtt áll. A választékot illetően az utóbbi időben a gyomírtószerek váltak a legjelentősebbekké.
Az e téren folyó széleskörű kutatások eredményeképpen számos új hatásos növényvédőszer látott napvilágot, mint amilyenek a rovarirtó tulajdonságú *szevin és foszdrin*, a szisztémikus gombaölő sajátsággal rendelkező *vepszin*, a cukorrépa-ültetvények gyomtalanítására alkalmas *piramin*, valamint a rizsvetések gyomirtására használt *Stamm-F*-34.

Andriska Viktor : **Triazin alapú gyomirtószerek** 584
A helyettesített szimmetrikus triazinok számos származéka kitűnő hatású gyomirtószer. Előállításuk cianúr-kloridból és alkilaminokból történik. A reakciómechanizmus elektronszerkezeti meggondolások alapján jól értelmezhető. Az ipari szintézis ennek alapján megvalósult. A cikk a továbbiakban a diklórtriazinok, a szimmetrikus 2-klór-4,6-diszubszituált triazinok, a brómszármazékok, a 2,4,6-trisz-alkilaminotriazinok, a 2-alkoxi-4,6-bisz-(alkalamino)-sz-triazinok és merkapto-analogjaik előállítását, hatásmechanizmusát, a magyarországi gyártási és felhasználási helyzetképét ismerteti.

Matolcsy Gy.: **Felszívódó növényvédőszerek** 590
A permetezett növényfelületről vagy a gyökereken át a talajból a szövetek belsejébe felszívódó növényvédőszerek (rovarölő-, gombaölő- és gyomirtószerek) alkalmazása a felületen maradó ún. kontakt szerekkel szemben számos előnnyel jár. A felszívódó rovarölőszerek túlnyomórészt a dialkil-alkilmerkaptoalkil-tio- és ditiofoszfátok, foszforilfluoridok, valamint észter- vagy savamidcsoportot tartalmazó foszfor- és ditiofoszforsav-észterek. A legkülönbözőbb kémiai típusokat (kinolin-, ditiokarbaminsav-, fenoxi-alkilkarbonsav-származékok, amino-bisz-dimetilaminofoszforil-feniltriazol stb.) képviselő felszívódó gombaölőszerek alkalmazása nagyobbára még csak kísérleti szakaszban van. A felszívódó gyomirtószerek részben a növények növekedési folyamatait befolyásoló helyettesített fenoxialkilkarbonsavak (hormonhatású vegyületek), részben a növények anyagcseréjére ható és túlnyomórészt a talajból felvevődő karbamid-, karbaminsav-, triazin-, triazol- és piridazin-származékok típusához tartoznak.

Gáti Ferenc—Mikes János : **Kísérletek polimerekkel erősített műtrágyák és talajjavító anyagok előállítására** 597
Ioncserélő tulajdonságú polikondenzációs műgyanták segítségével olyan többkomponensű — makro- és mikroelem hatóanyagtartalmú és növényi táplálkozásra alkalmas — műtrágyákat és természetes szervesanyagtartalmú talajjavító és trágyaanyagokat állítottunk elő, melyek aktív ioncserélő csoportjaik révén az egyenletes tápanyagleadást, továbbá a megfelelő mértékben szabályzott polikondenzációs fok segítségével a tápanyagok leadásának retardálást is biztosítják. Az egész készítményt hidrofil térhálós makromolekulaváz szövi át. Ezeken ioncserélő csoportok kapcsolódnak.
Megállapíthattuk, hogy a beépített műgyanta komponens a termesztett növényekre nem káros. A műgyantával erősített műtrágyák és műtrágyakeverékek egyenletes tápanyagleadóképességükkel tűnnek ki.
A természetes szervesanyagtartalmú készítményeknél a növényi tápanyagok jobb érvényesülését a tápanyaghatáson kívül a polimeranyagok ionkicserélőképessége is kedvezően befolyásolja, továbbá a polimeres kezelés esetén tartamhatásuk is megnövekszik.
Az 1961 óta beállított szabadföldi kísérletek az ismertetett ioncserélő műgyantával erősített műtrágyák és aktív-retard hatású növényi tápanyagok és talajjavító készítmények terméstnövelő hatását igazolták.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Ш. Гор-Надь — А. Санто: **Основные тенденции развития азотной промышленности в Венгрии** 509

Авторы дают краткий обзор по количественному развитию азотной промышленности в мировом масштабе и в Венгрии. Они указывают на изменение, происшедшее в последнее время в структуре сырьевой базы связанного азота, а также на усовершенствование технологии производства аммиака, в первую очередь в области процесса синтеза и очистки газа. Авторами освещены вопросы, касающиеся производительности заводов аммиака и выбора стройплощадки для новых комбинатов. Изложены современные пути развития химии минеральных удобрений, и описано производство сложных удобрений с концентрированным действующим веществом, а также трудно растворяющихся минеральных удобрений.

Ференц Майдик: **15 лет Научно-исследовательского Института Основной Химической Промышленности** 516

В течение пятидесятилетней деятельности Научно-исследовательского Института Основной Химической Промышленности в Институте проводили испытания с целью технического развития разных отраслей химической промышленности. В области технологических исследований во время первых 10 лет занимались главным образом задачами неорганической химии и углепереработки, пока в последнее время, т.е. за последние 5 лет главная проблема технологических испытаний — производство инсектофунгисидов, учитывая отечественные условия по развитию химической промышленности и возможности промышленной реализации опытных результатов. Институт все время занимался испытаниями относительно защиты от коррозии в химической промышленности и через несколько лет самой важной задачей является провести исследования по автоматизации химической промышленности. Публикация содержит краткий обзор по этой 15-летней работе, в первую очередь показывая результаты, достигнутые за последние 5 лет.

Г. Мешко: **15 лет существования Веспремского Университета Химической Промышленности** 527

Веспремский Университет Химической Промышленности, празднующий 15 годовщину своего существования, сегодня уже занимает значительное место в высшем техническом образовании страны; в течение 15 лет он стал современным институтом для образования инженеров. Университет выпускает инженеров для основной химической промышленности, а именно в отраслях неорганической химической технологии, радиохимии, силикатной промышленности и петролхимии. Теперешняя кубатура его зданий (в том числе и общежитие) составляет 199 310 м³, состав преподавателей 142, и до 1-ого сентября 1964 г. на дневном отделении получили диплом 981 инженер-химика. В настоящее время принимают в университет ежегодно около 150 новых студентов. В области реформы учебных методов, в 1960-ом году был произведен новый учебный план, который является опытом достойным внимания.

И. Лериц: **Некоторые народнохозяйственные соотношения химизации сельского хозяйства** 532

Ввиду неудовлетворительной обеспеченности мира пищевыми продуктами и минеральными удобрениями еще длительное время остается обоснованным рост сельскохозяйственного производства и получения минеральных удобрений. В последнее время химизация сельского хозяйства в Венгрии интенсивно развивается, но все еще сильно отстает от промышленно развитых стран, что проявляется в низкой урожайности. Химизация как в области растениеводства, так и животноводства приносит значительные народнохозяйственные прибыли, ввиду того, что развитие химикопромышленных отраслей, обслуживающих сельскохозяйственную продукцию, вследствие сельскохозяйственного применения их продукции весьма быстро окупается.

К. Мадяр: **Новые микробиологические процессы на службу сельского хозяйства** 535

Большая часть населения мира не обеспечена в соответствующей степени белками, поэтому имеют большое значение процессы, служащие, с одной стороны, для повышения производства белков, и, с другой стороны, для снижения потерь в белках. После обзора возможностей, достигаемых с помощью микробиологии, описано автором получение белков путем ферментации. На основе литературных данных обсуждены в работе составы отдельных белков, производимых различными микроорганизмами. Подробнее объяснены вопросы использования углеводородов, местонахождения разлагающих углеводороды микроорганизмов, хода синтеза белков, и обсуждены факторы, влияющие на экономичность промышленного внедрения. Наконец, описаны автором ферментационные синтезы аминокислот, применяемые в промышленных масштабах.

М. Сент-Иваии: **Применение антибиотиков и их производство для кормления животных** 540

После открытия великолепного кормово-физиологического действия антибиотиков в Венгрии, уже в 1956 году начали выпускать кормово-антибиотические препараты, содержащие *окситетрациклин-пенициллин*, в содействии с научно-исследовательским Институтом фармакологической промышленности и Государственным Вакцинным Институтом.

Технологию производства для этой цели специально построенного завода в отличии от технологии фармакологической промышленности вырабатывали таким образом, чтобы окончательный продукт содержал в максимальном количестве биологические факторы, накапляющиеся в процессе ферментации, — которые являются превосходными с точки зрения кормовой физиологии.

Регулярным кормлением животных препаратами *ЭРРА*, содержащими *окситетрациклин и ПУЛ-ПЭН*, содержащими *ДБЭД* пенициллиновую соль, можно достигнуть в свиноводстве привеса на 10—30%, в птицеводстве — на 10—15% и повышение яйценоскости на 12%.

Л. Урбани: **Роль и применение простых органических и неорганических добавочных материалов в кормлении** 544
Автором дан краткий обзор о значении дополнения корма животных, о практической цели применения наиболее часто потребляемых добавочных материалов, в частности, простейших неорганических соединений, а также мочевины и применяемых азотосодержащих прочих соединений, о роли их в физиологии питания, и о нынешней степени использования их в Венгрии. В сообщении описан нынешний способ дополнения следующих элементов: N, Ca, P, Fe, Na, Cl, Cu, Mn, Co, J, Zn.

У. П. Краловански: **Применение аминокислот при кормлении хозяйственных животных** ... 549
Необходимая биологическая ценность кормовых белков безусловно потребуется для выполнения производства животных продуктов. Кормовой базис в Венгрии обладает белками недостаточного количества и неудовлетворительного качества, и улучшение его путем комплектования кормовых ассортиментов невозможно. Дополнение кормов синтетическими аминокислотами дает возможность для лучшего использования кормовых порций; связанные с этим заграничные опыты показывают и улучшение достигаемых по этой территории результатов. В интересах отечественного развития желательно подготовить возможность дополнения аминокислотами и достичь частичного исключения недостатков в белках с помощью аминокислот.

А. Густав: **Распространение и применение жидких минеральных удобрений** 560
В работе обсуждены преимущества применения жидких минеральных удобрений и быстрое их распространение в самых больших промышленных и сельскохозяйственных странах. Автором дан систематический обзор важнейших типов жидких минеральных удобрений и описаны характерные их свойства, а также связанные с ними задачи организации и техники применения. После перечисления промышленных и сельскохозяйственных проблем, возникающих при внедрении указанных удобрений, автором сообщены практические сведения для выполнения экономических расчетов.

Ш. А. Киш: **Опытное азотосодержащее минеральное удобрение с присадочным материалом из доменного шлака** 567
Было получено азотосодержащее минеральное удобрение с действующим материалом азотнокислого аммония, при производстве которого применялся вместо известняка доменный шлак, с целью сокращения опасности взрыва. Потери производства полученного таким способом минерального удобрения уменьшены, складываемость его улучшена (менее налипается), и оно более сильно действует по повышению урожая, вследствие содержащихся в нем микроэлементов (напр. Fe, Mn, Cr). При использовании доменного шлака можно снизить себестоимость на 6—7%.

Д. Альмаши—Ф. Гаты—Г. Шейбер: **Опыты в связи с производством медленно действующего минерального удобрения с элементами-следами** 571
Изучены возможности производства медленно действующего минерального удобрения с элементами-следами; опыты распространены на элементы медь, цинк, марганец, и кобальт. В качестве носителя следов элементов применялось известное минеральное удобрение фосфат магния и аммония, а также концентрированный с точки зрения макроэлементов метафосфат калия. Авторами описан метод получения минеральных удобрений типа N-P, а также P-K, содержащих следы элементов.

Б. Рашкаи: **Мировое положение промышленности и исследования химических средств для защиты растений, с особой точки зрения венгерских условий** 577
В промышленности химических средств для защиты растений с начала 1940-овых годов ставилось на первый план производство органических синтетических продуктов, по опознанию инсектицидного действия хлорированных углеводородов и фосфорноорганических соединений. На основе статистических сведений можно установить, что данная отрасль промышленности предъявляла значительное развитие в последние 20 лет (повышение средней производственной стоимости в мировом отношении напр. с 1960 по 1962 г. превышало 25%) и стоит очевидно перед дальнейшим значительным возрастанием. В отношении ассортимента в последнее время наиболее значительными стали гербициды.
В результате обширных исследований, проведенных в этой области, выпускались многочисленные новые эффективные химические средства для защиты растений, какими являются *севин и фосдрин* инсектицидного действия, *вепсин* обладающий системными фунгицидными свойствами, *пирамин* подходящий для освобождения свекловичных насаждений от травы, а также *Штамм-Ф-34* применяемый для освобождения посевов риса от травы.

В. Андришка: **Гербициды на основе триазина** 584
Многочисленные производные замещенных симметрических триазинов представляют собой гербициды отличного действия. Их получают из хлорангидрида циануровой кислоты и алкиламинов. Механизм реакции можно хорошо объяснить на основе электронно-структурных соображений. На основании последнего был реализован промышленный синтез продуктов. Далее в работе описано получение дихлортриазинов, симметрических 2-хлор-4,6-ди-замещенных триазинов, бромистых производных, 2,4,6-трис-алкиламино-триазинов, 2-алкокси-4, 6-бис (алкиламино)-с-триазинов и их меркапто-аналогов, а также механизм их действия, и положение производства и использования их в Венгрии.

Д. Матольчи: **Внутрирастительные (системные) химические средства для защиты растений** 590
Применение химических средств для защиты растений, впитывающихся с поверхности опрысканных растений, или же из почвы через корни растений во внутренность их тканей (инсектициды, фунгициды, гербициды) предъявляет ряд преимуществ по сравнению с так называемыми контактными средствами, остающимися по поверхности. Системными инсектицидами являются в подавляющем большинстве диалкил-алкилмеркаптоалкил-тио- и дитио-фосфаты, фосфорилфториды, а также эфиры фосфорной и дитиофосфорной кислоты, содержащие эфирную или кислотоамидную группу. Применение системных фунгицидов, представляющих самые разнообразные типы химических соединений (производные хинолина, дитиокарбаминовой кислоты, феноксиалкилкарбоновой кислоты, амино-бис-диметиламинофосфорилфенилтриазол и т.п.) находится только в опытной стадии. Си-

стемные гербициды относятся отчасти к замещенным феноксиалкилкарбоновым кислотам, влияющим на процессы роста растений (соединения с гормонным действием), отчасти к типу производных мочевины, карбаминной кислоты, триазина, триазола и пиридазина, влияющих на обмен веществ в растениях и принимающихся в подавляющем большинстве из почвы.

Ф. Гаты—Я. Микеш: **Опыты в связи с получением минеральных удобрений, усиленных полимерами, и химических веществ для агромелиоризации** 597

С помощью поликонденсационных смол, обладающих ионообменными свойствами, были получены многокомпонентные минеральные удобрения — содержащие действующий материал с соответствующими макро- и микроэлементами, и являющиеся подходящими для питания растений — а также химические вещества для агромелиоризации и удобрения с содержанием природных органических материалов, которые посредством своих активных ионообменных групп обеспечивают равномерную отдачу питательных веществ, а также с помощью отрегулированной в соответствующей мере степени поликонденсации — и ретардацию отдачи питательных веществ. Весь препарат переплетен гидрофильным пространственным макромолекулярным каркасом, по которому связаны ионообменные группы.

Было авторами установлено, что встроенный компонент — искусственная смола не оказывает вредное действие на выращенные растения. Усиленные искусственной смолой минеральные удобрения и смеси минеральных удобрений отличаются способностью равномерной отдачи питательных веществ.

Действие питательных веществ растений в случае препаратов с содержанием природных органических материалов благоприятно усиливается — кроме влияния питательного вещества — и ионообменной способностью полимерных материалов, и в случае обработки полимерами повышается также и их продолжительное действие.

Установленные с 1961-го года грунтовые испытания подтверждали повышающее урожай действие описанных выше минеральных удобрений, усиленных ионообменной смолой, питательных веществ растений с активным ретардационным действием, и препаратов для агромелиоризации.

SUMMARY

S. Gór-Nagy and *A. Szántó :* **The principal trends in the development of the nitrogen industry in Hungary** 509

A short survey presents the growth of nitrogen industry, both in Hungary and abroad. Mention is made of the change of the raw material basis of ammonia synthesis, and of the modernization of the technology of synthesis gas production and purification. The developments of recent years are characterized.

In particular the questions of the capacity of ammonia plants, an that of their location, are discussed.

Finally, the novel routes of fertilizer chemistry, the manufacture of compound fertilizers, those with high active substance contents, an those of low solubilities, are reviewed.

F. Majdik : **15 years of the Research Institute of Heavy Chemical Industries** 516

During the fifteen years of its activity, the Research Institute of Heavy Chemical Industry carried out investigations in order to promote the technical development of several branches of chemical industry. In the field to technological researches, during the first ten years the tasks of the Institute consisted in solving problems of the inorganic and coal processing chemical industry, while in the last five years the technological researches focussed, according to the domestic conditions of the development of chemical industry, and to the possibilities of the industrial realization of the achievements attained during the researches, on the field of the production of pest-control agents. The Institute throughout dealt with the prevention of corrosion in the chemical industry, and since a few years, an appreciable part of the research capacity is spent on researches into the automation of chemical industry. In the present communication, a short survey is given of the activity of the Institute during the mentioned fifteen years, emphasis being laid to the results attained in the last five years.

G. Meskó : **The Chemical Engineering University at Veszprém** 527

The University of Chemical Engineering Sciences at Veszprém — commemorating the 15th anniversary of its existence — occupies at the present time a significant place in Hungarian technical higher education. During these 15 years it became a modern institution for the training of engineers. The University qualifies engineers for the heavy chemical industry, namely in the branches of inorganic chemical technology, radiochemistry, silicate industry and petrochemistry. The present University buildings (that of the students' home also included) represent 199 310 m^3, the number of the educational staff is 142, and, till the 1st September 1964, on its day-sections, 981 chemical engineers have taken their degrees. There are about 150 first-year students now entrolled. The new curriculum — introduced the first time in 1960 — presents a remarkable attempt in the field of educational reform.

I. Lőrinc : **Some economic aspects of the provision of agriculture with chemicals** 532

Owing to the inadequacy of foo l, and fertilizer, supplies all over the world, the expansion of agricultural, and fertilizer, production will be a prime necessity for a long time yet. Though in recent years a rapid rise of the production of agricultural chemicals can be noted in Hungary, this still lags behind the production of the more developed countries, and, consequently, also the output of agriculture in Hungary is on a lower level. The use of chemicals in agriculture favourably affects national income both through better crop yields and more successful stock raising, thus the rate of return on investments in the chemical industry producing agricultural chemicals is high.

K. Magyar : **New microbiological processes in the service of agriculture** 535

There is no adequate provision of proteins for a great proportion of the World's population, therefore processes which increase protein production, and those which prevent protein losses, are most important. Following a brief survey of the possibilities offered by microbiology, the production of proteins by fermentation is discussed. Based upon the literature, the composition of proteins produced by various micro-organisms is given ; then, in a more detailed account, the utilization of carbohydrates, the occurrence of microorganisms which decompose carbohydrates, the course of protein synthesis, and the economic aspects of industrial realizations are dealt with. Finally, industrial applications of fermentative amino acid syntheses are described.

M. Szent-Iványi : **Production of antibiotics for, and their use as, additives in feedstuffs** 540

Following up the important discovery of the beneficial effects of antibiotics added to feedstuffs, the Research Institute of the Pharmaceutical Industry, and the Institute for Vaccine Production, jointly began in 1956 the production of feedstuffs containing oxytetracycline, and penicillin.

Compared with the technology used by the pharmaceutical industry, that used in the plant erected for feedstuff additives is directed towards maximum production during fermentation, of ingredients which are advantageous biologically in the utilization of feedstuffs.

As a result of regular feeding with ERRA, a product containing oxytetracycline, and with PUL-PEN, one containing the penicillin salt DBED, a 10 per cent. to 30 per cent. hightening of body weight increase in pigs, a 10 per cent. to 15 per cent. hightening of body weight increase in poultry, and a 12 per cent. increase in egg yields can be achieved.

L. Urbányi : **The role of simple organic, and inorganic, substances used as additives to fodder** 544

A brief survey is given of the importance of additives in fodder ; of the additives generally used, e. g. simple inorganic compounds, urea, or

nitrogen compounds for a similar application; of the practical aims, biological effects of their use in animal husbandry; of the actual level of their application in Hungary. The present methods of complementing N, Ca, P, Fe, Na, Cl, Cu, Mn, Co, I, and Zn, are described.

U. P. Kralovánszky : **The use of amino acids in the feeding of livestock** 549

To achieve an adequate output of animal products a biologically effective protein intake is indispensable. The fodder basis of Hungary does not provide for a sufficient quantity, and an acceptable quality, of proteins, and this situation cannot be eased by a combination of foodstuffs. Synthetic amino acids seem to offer a way for a better utilization by the animals of food units ; experiments carried out abroad show encouraging results. The partial alleviation of protein deficiency by feeding amino acids is advised ; preparations for their production are urged.

A. Gusztáv : **Prevalence and application of liquid fertilizers** 560

The advantages, and the growing acceptance of liquid fertilizers in great industrial and agrarian countries are briefly surveyed. The most important types of the liquid fertilizers are classified and characterized ; organization, application technique, industrial, and agricultural problems connected with their introduction are discussed. Data derived from practice are presented to serve as a basis for calculations dealing with the economic side of the use of liquid fertilizers.

S. A. Kiss : **Nitrogen fertilizers compounded with blast furnace slag** 567

Experimental batches of nitrogen fertilizer on ammonium nitrate basis have been compounded with blast furnace slag instead of with limestone, to reduce explosion hazards. With this type of fertilizer production losses were less; owing to its smaller tendency to agglomerate the product could be more conveniently stored ; and owing to its content of iron, chromium, and manganese in trace quantities its fertilizing effect was better. The production costs of this fertilizer were lower by 6 to 7 per cent. owing to the use of blast furnace slag in its compounding.

Gy. Almássy, F. Gáti and *G. Schreiber :* **Experiments concerning manufacture of slow-acting fertilizers containing trace elements.** 571

Experiments concerning manufacture of slow-acting fertilizers containing trace elements were carried out, in the course of which the incorporation of copper, zinc, manganese, and cobalt in the product was investigated. For carriers of the trace elements the known substrate magnesium-ammonium phosphate, and a potassium metaphosphate fertilizer concentrate, were chosen. A method of the production of N—P, and P—K fertilizers containing other elements in trace quantities is described.

B. Ráskai : **The situation of pesticide-research and -manufacture in the world, with special reference to Hungary** 577

Since about 1940, with the discovery of the pesticide effect of chlorinated hydrocarbons, and organic phosphorus compounds, the manufacture of synthetic organic products for plant protection comes more and more into prominence. Statistical data show that this branch of the chemical industry has developed considerably in the last 20 years, e. g. between 1960 and 1962 the increase of its average production value was more than 25 per cent., with further great development to be expected.

As far as selection is considered, weed-killers became most important in recent years. As a result of extensive research in this field, several effective novel substances for crop-protection have been synthesised, such as the pesticides Sevin, and Phosdrin, the systemic fungicide Vepsin, Piramin for weeding sugar-beet plantations, and Stamm-F-34 for weeding paddy-fields.

V. Andriska : **Herbicides on a triazine basis** 584

Several of the substituted symmetric triazines are effective herbicides. These are prepared from cyanuric chloride and alkylamines. The reaction mechanism involved is easy to interpret on the basis of the elctron configuration of the parent substances ; utilizing this, commercial production has been realized. The synthesis, mechanism of herbicidal action, Hungarian production and use of dichloro-triazines, of symmetric 4,6-disubstituted 2-chlorotriazines, of bromo-derivatives, of 2,4,6-tri-alkylamino-triazines, of 2-alkoxy-4,6-bis(alkylamino)-s-triazines, and of their mercapto analogues, are described.

G. Matolcsy : **Systemic pesticides** 590

Pesticide, fungicide, and herbicide sprays which are resorbed by the plant, either directly from its surface or through its roots from the soil are more advantageously applied than those remaining on the surface of the plant to act as contact poisons. Most of the systemic pesticides are thio- or dithio-phosphates or -phosphofluorides of dialkyl-alkylmercaptoalkyls, or phosphoric, and dithio phosphoric acid esters containing amide groups. The term fungicide comprises a great variety of chemical types, e. g. derivatives of quinoline, dithio-urea, phenoxyalkyl-carboxylic acid, or amino-bis-dimethylaminophosphorylphenyltriazole ; on the whole, application of these is still in its experimental phase. Systemic herbicides are those which affect the growth of the plants by acting as plant hormones, e. g. phenoxialkylcarboxyl compounds, and those which affect the metabolism of the plants, e. g. urea-, triazine-, triazole-, and pyridazine-derivatives used for the treatment of the soil wherefrom they enter the plants through their roots.

F. Gáti and *J. Mikes :* **Experiments in the production of fertilizers and soil conditioners containing polymer additives** 597

With the help of ion-exchange type polycondensates, some multi-component fertilizers, and soil conditioners containing natural organic nutritive substances, have been compounded. These products contain active agents, i. e. elements in micro- and macro-quantities, the uniform release of which is assured by the ion-exchange groups present in the substrate, this release being retarded by a suitable adjustment of the grade of polycondensation. The product is interlaced with a hydrophylic macromolecular lattice carrying the ion-exchange groups. The synthetic resin incorporated in the product was found to be innocuous. In the case of preparations containing natural organic products, also the ion-exchange effect contributes to their best utilization, and the polymer structure helps to prolong the effectiveness of the plant nutrients. In field experiments begun in 1961, fertilizers, plant nutrients of an active-retard effect, and soil conditioners, all compounded with suitable ion-exchange resins, have been found to cause a significant rise in yields.

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 csak a cikk megértéséhez és az eredmények kiértékeléséhez okvetlenül szükséges terjedelemben adják meg. Ennek megfelelően kérjük, hogy közleményeik ne haladják meg a 15—20 ritkán gépelt oldalt.

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.

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 kírjuk 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. 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 nomenklatúra 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 korrekturája 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 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.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1833

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XIX. ÉVFOLYAM 10—11. SZÁM

A nitrogénipar fő fejlesztési iránya hazánkban

GÓR NAGY SÁNDOR* ÉS SZÁNTÓ ANDRÁS*

A legutóbbi 15 évben a világ lakosainak a száma mintegy 11%-kal — 1961-ben pl. napi 150 000 fővel — nőtt, míg ugyanezen idő alatt az élelmiszerek termelését csak 8%-kal sikerült növelni. Az élelmiszerek termelésének ilyen elmaradása — a műtrágyázás igen magas gazdasági hatékonyságától függetlenül is — világszerte felvetette a műtrágyagyártás fokozott ütemű fejlesztésének kérdését.

A nitrogéntermelés alakulása

A nitrogénipar világhelyzete

A legújabb adatok szerint a világ nitrogénműtrágya fogyasztása az 1961/62. évi 14,3 millió t N_2-ről 1962/63-ban 15,5 t N_2-re nőtt [1]. *Dr. M. F. Parker,* a FAO vezérigazgató-helyettesének véleménye szerint a nitrogén-műtrágyagyártás 1980-ban eléri az évi 40 millió t N_2-t. Ezeknek az adatoknak a nagyságát elsősorban azzal lehet leméri, hogy 1957/58-ban a világ összes nitrogéntermelése a kötött nitrogén valamennyi forrását alapul véve 10 millió tonna volt. A világ nitrogéniparának termelési adatait az 1. táblázatban közöljük. A nitrogén-műtrágyagyártás ilyen szédítő iramú fejlődése elsősorban gazdaságossági okokra vezethető vissza. Az utóbbi években kidolgozott új technológiák, új katalizátorok, nagyobb berendezések és nem utolsó sorban az ammóniaszintézis nyersanyagbázisának változása lehetővé tette a nagy tömegű, olcsóbb műtrágyafféleségek gyártását és csökkentette az új üzemek létesítéséhez szükséges fajlagos beruházási költségeket. Mindezek eredményeként az utóbbi években világszerte gyorsan csökkent a nitrogénműtrágyák önköltsége. Az agrokémiai kutatások ugyanakkor bebizonyították azt, hogy a termőföldek nitrogénigénye a jövőben is mindinkább nőni fog és éppen ezért valamennyi növénynél a nitrogén-műtrágyának van a legnagyobb termelésfokozó hatása. Ezt a megállapítást a hazai kísérletek eredményei is igazolták (2. táblázat).

Mindezekhez járul még az a folyamat, amely az utóbbi években bontakozott ki a felszabadult gyarmati és félgyarmati országokban. Ezeknek az országoknak a mezőgazdasága a legutóbbi néhány év alatt lépett ki az évezredes elmaradottság állapotából és kezdte meg a műtrágyák felhasználását. Mivel a műtrágya import tekintélyes devizakiadást jelent, a viszonylag magas szállítási költségek igen nagy mértékben növelik a műtrágya felhasználási árát, az elmaradott országok is arra törekednek, hogy megteremtsék saját nitrogéniparukat.

* Vegyipari Tröszt

1. táblázat

A világ nitrogéntermelése 1000 t N_2-ben [2]

Terület	1958/59	1959/60	1960/61	1961/62	1962/63	1963/64**
Nyugat-Európa ...	4 246	4 576	5 024	5 233	5 581	5 865
Kelet-Európa	1 678	1 836	2 007	2 211	2 424	2 688
Afrika	63	102	135	196	250	261
Észak-Amerika	3 625	3 785	4 014	4 353	4 623	4 820
Közép-Amerika ...	19	35	57	81	116	225
Dél-Amerika	199	204	170	196	222	268
Ázsia	1 507	1 548	1 833	2 009	2 191	2 382
Ausztrália	24	22	21	23	27	35
A világ termelése összesen	11 361	12 108	13 261	14 302	15 434	16 554

** — Előzetes becslés.

2. táblázat

Különböző műtrágyák termésfokozó hatása

Növény	Egy kg		
	nitrogén	foszfor-	káli-
	műtrágya hatóanyaggal számított terméstöbblet, kg		
Kenyérgabona	12	4	3
Kukorica	10	3	3
Cukorrépa	80	60	25
Burgonya	90	40	20
Pillangós évelő	25	17	10
Pillangós (hüvelyes)	8	6	3
Olajos növények	13	5	3
Rost-növények	16	8	4
Zöldség	34	17	10
Szőlő	18	7	5
Gyümölcsös	26	13	8
Rét-legelő	16	12	8

A fejlődés üteme azonban nemcsak az elmaradott országokban nő. Fokozottabb mértékben fejleszti nitrogéniparát a világ két legnagyobb nitrogéntermelő országa, az Egyesült Államok és a Szovjetunió.

A Szovjetunióban például az utóbbi években a fejlődés üteme a következő volt [3]:

Év	%	Év	%
1958	100,0	1961	137,3
1959	106,9	1962	167,4
1960	118,6	1963	210,0

Az Egyesült Államokban a szintetikus ammóniát előállító üzem kapacitása 1962-ben 5,3 millió tonna, s ez 1963-ban 5,8 millió tonnára nőtt. Becslések szerint az USA nitrogéniparának kapacitása 1965-re eléri a 6,8 millió tonnát.

A fejlődés ütemének ilyen gyorsulása érthetővé válik, ha figyelembe vesszük azt, hogy ezeknek az országoknak a mezőgazdaságilag hasznos területe igen nagy, s bár nitrogéniparuk kapacitása a világon a legnagyobb, az egy hektárra jutó műtrágya-felhasználás tekintetében mindkét ország nagyon elmaradt, amint ez a 3. táblázatból is látható.

3. táblázat

Néhány ország fajlagos nitrogénműtrágya felhasználása (kg N_2/hektár) [4]

Ország	1950/51	1960/61	Növekedés %-ban
Japán	74,4	115,0	55
Hollandia	71,0	96,5	36
NSZK	25,6	43,4	70
Franciaország	10,5	18,7	78
USA	5,0	14,0	180
SZU	1,1	4,2	282
Brazília	0,5	3,4	580
India	0,4	1,9	375

A nitrogénipar fejlődése hazánkban

Tekintettel arra, hogy a nitrogénipar ilyen gyorsütemű fejlődése világméretű, természetes dolog, hogy ez hazánkban is érezteti hatását. Annál is inkább így van ez, mert a magyar mezőgazdasági termésátlagok a jó éghajlati és talajviszonyok ellenére, éppen az alacsony műtrágyázási színvonal miatt nagyon gyengék. A 4. táblázat adatai igen nyomós érvként szólnak amellett, hogy szükséges felfejlesztenünk nitrogéniparunkat olyan szintre, amelyen biztosítani tudjuk majd mezőgazdaságunk teljes műtrágya igényét.

4. táblázat

Néhány állam műtrágyafelhasználása és főbb mezőgazdasági terméshozama 1960-ban

Ország	Műtrágya-felhasználás, kg hatóanyag/ha	Terméshozam, q/ha		
		gabona	burgonya	cukorrépa
Ausztria	112	25,2	211	425
Anglia	151	31,2	219	420
Belgium	364	35,1	241	450
Hollandia	451	37,5	286	505
Franciaország	97	24,8	170	408
NSZK	254	31,9	235	420
NDK	193	27,5	192	288
Magyarország	30	19,8	105	253
Románia	8	14	108	170
USA	33	24,4	194	373

A magyar nitrogénipar fejlődése — mivel hazánk ásványi nitrogén vegyületekkel nem rendelkezik, az ammónium-szulfát termelés alacsony szénfeldolgozó kapacitásunk következtében jelentéktelen — az első szintetikus ammónia üzem létesítésével kezdődött meg.

A felszabadulás után a nitrogénipar fejlesztésének első lépcsője a Péti Nitrogénművek rekonstrukciója volt, amelyet a Borsodi Vegyi Kombinát felépítése követett.

1958-ban kezdték meg a BVK 200%-os bővítését, az üzem földgázbázisra történő átállítását. A bővítés, valamint a szintézisgáz bázis megváltoztatásának eredményeként az üzem kapacitása 1962. év végére elérte a 220 t NH_3/nap termelési szintet. Jelenleg folyamatban van az üzem újabb bővítése, amely nyugatról vásárolt berendezésekkel, nyomás alatti földgáz bontással, CO-konverzióval, alkáli-karbonátos CO_2 mosással épül, s előreláthatólag 1966-ban napi 400 t NH_3-ra bővített kapacitással kezdi meg a termelést. Az ammónia egy részét az üzem karbamiddá dolgozza fel. Az üzem indulása után évi 100 000 t karbamidot bocsát majd műtrágyázási és takarmányozási célokra a mezőgazdaság rendelkezésére.

Hazánk igen gyorsan növekvő nitrogénműtrágya szükségletének kielégítésére 1958-ban — a Szovjetunióval kötött hosszúlejáratú hitelegyezmény keretében — kezdődött meg harmadik nitrogén-műtrágyagyárunk, a Tiszai Vegyikombinát építése. Az üzem szerelése jelenleg a befejezés stádiumában van, s még ez év második felében megkezdi a próbaüzemelést napi 300 t NH_3 kapacitással. Az üzem kiindulási nyersanyaga 98,5% CH_4 tartalmú román földgáz. A szintézisgáz gyártása a CO-konverzióval egybeépített oxigénes-vízgőzös metánbontással történik nikkel katalizátoron. A szintézisgáz tisztítása

28 att nyomáson dolgozó vizes-lúgos mosórendszerben, a CO eltávolítása pedig — 190 C°-on dolgozó nitrogénes mosással történik. A szintézisgáz finomtisztítására 150 C°-on dolgozó előkatalízist alkalmaznak. A Tiszai Vegyikombinát nitrogénműtrágyára 34% N_2 tartalmú stabilizált ammónium-nitrátot és karbamidot fog előállítani [5].

A magyar nitrogénipar termelésének fejlődését a péti üzem megindulása óta az 5. táblázat adatai szemléltetik. Mint ezekből a számokból is látható, nitrogéniparunk gyorsütemű fejlődése lényegében a felszabadulást követő években indult meg, s az elmúlt több mint egy évtized alatt értek be azok a műszaki-gazdasági eredmények, amelyek alapján az elkövetkezendő években a fejlődés üteme lényegesen meggyorsul majd.

Nitrogéniparunk kapacitását — amely ma 330 t NH_3/nap — kb. 3000 t NH_3/napra kell növelni. Ha figyelembe vesszük azt, hogy takarmányozási célokra is mind több karbamidra lesz szükségünk, s hogy az ipar ammónia-igénye is gyors ütemben nő (nagy mennyiségű ammóniát igényel pl. a cianűr-klorid gyártás, amely a Hungazin nevű növényvédőszer alapanyaga, vagy pl. a kaprolaktám gyártás) távlatilag ez a szám egyáltalán nem látszik magasnak. Tekintettel azonban arra, hogy ennek az igen nagy méretű fejlesztésnek mintegy kétharmadát 1968 végéig kell megvalósítanunk (6. táblázat), ez a feladat igen komoly munkát jelent nemcsak nitrogénipari szakembereinknek, de az új üzemek építésében elsősorban érdekelt építő-szerelő és gépgyártó iparnak is. Ilyen, viszonylag rövid idő alatt felépítendő új üzemek hosszú időre meghatározzák majd hazánkban a nitrogénipar műszaki színvonalát, s ezzel együtt a nitrogéntermékek választékát, azok önköltségét.

5. táblázat

A magyar nitrogénipar termelésének fejlődése

Év	Nitrogén, tonna	Év	Nitrogén, tonna	Év	Nitrogén, tonna
1932	679	1943	8 092	1954	12 807
1933	296	1944	3 847	1955	12 370
1934	4509	1945	—	1956	19 352
1935	5044	1946	149	1957	16 372
1936	5889	1947	868	1958	31 365
1937	6342	1948	8 358	1959	48 652
1938	5176	1949	10 653	1960	54 742
1939	5402	1950	12 498	1961	65 055
1940	7330	1951	13 013	1962	68 000
1941	7393	1952	12 182	1963	73 600
1942	7738	1953	11 680	1964	77 080

A nitrogénipar fejlődésének fő irányvonala

Mivel nagy tömegű termelésről van szó, igen lényeges kérdés az adott viszonyok mellett a legolcsóbb nyersanyag kiválasztása. Hogy ez mennyire érvényes hazánkra is, példaként megemlíthető a Borsodi Vegyikombinát. Kokszbázison az üzemben előállított pétisó hatóanyagának önköltsége, 1960-ban 9900 Ft/t N_2 volt. Ez az összeg a földgázbázisra való átállítással 1963-ban 6650 Ft/t N_2-re csökkent. Azokban az országokban, amelyek földgázkinccsel rendelkeznek, az utóbbi évtizedben mind nagyobb mértékben térnek át a földgáz nitrogénipari célokra történő felhasználására. A hagyományosnak nevezhető szén, illetve kokszbázisú szintézisgázgyártás mindinkább a háttérbe szorul. A legközelebbi jövő a földgázé és a benziné. Ez a világ három legnagyobb nitrogéniparral rendelkező ország nyersanyag strukturájának a változásából is lemérhető (7. táblázat).

(A távolabbi jövővel kapcsolatban csak olyan jóslásokba lehetne bocsátkozni, amelyeknek megvalósítására még csak elméletileg van lehetőség. Itt az atomenergia közvetlen kémiai célokra történő felhasználására gondolunk, amely való-

6. táblázat

Nitrogéniparunk tervezett fejlődése 1970-ig

Üzem	Ammóniatermelés, ezer tonna/év						
	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970
Péti Nitrogénművek	40,8	40,8	40,8	40,8	100,8	156,4	176,8
Borsodi Vegyi K.	75	75	110	136	136	136	136
Tiszai Vegyi K.	—	102	102	102	142	160	160
Új üzem	—	—	—	—	53	252	252
Összesen	115,8	217,8	252,8	278,8	431,8	704,4	724,8

7. táblázat

Az ammóniaszintézis nyersanyag-forrásának változása az USA, Szovjetunió és Japán nitrogéniparában [3, 6, 7]

Nyersanyag-forrás	USA		Szovjetunió			Japán		
	1958	1960	1958	1960	1963	1956	1960	1963
Szénhidrogének	77	86	0,6	15,5	51,3	—	47	76
Kokszolási gáz	2,5	3	34,8	32,9	19,5	6	10	18
Szén és koksz	9,5	7	44,3	33,2	19,2	69	32	3,5
Elektrolízis	5,5	—	—	—	—	25	8	—
Egyéb	5,5	4	20,3	18,4	10,0	—	3	2,5
Összesen	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

színűleg lehetővé tehetné a levegő nitrogénjének közvetlen megkötését.)

A hagyományos nyersanyagok felváltása földgázzal az önköltség csökkentésén túl az üzemek kapacitásának a növekedését is jelenti újabb beruházások nélkül, mivel a szintézisgáz szén-dioxid tartalma csökken, s ez a kompresszorok teljesítménynövekedését vonja maga után.

Mivel a nitrogéniparban általában a kompresszorok jelentik a szűk kapacitást, ez a szén-dioxid tartalom csökkenés — szovjet adatok szerint [3] — mintegy 14%-os kapacitásnövekedést jelent.

Az előállított nitrogéntermékek önköltségének egyik legnagyobb tétele még ma is a magas energiaigény. Ismeretes, hogy a földgáz általában nyomás alatt áll rendelkezésre, s tekintettel arra, hogy a szintetikus ammónia előállításához felhasznált energia nagyobb részét a szintézisgáz komprimálására használják fel, önként adódik a gondolat, nyomás alatt végezni a földgáz bontást, s ezzel a kompresszió energiaigénye közel a felére csökken.

A korábbi földgázbontó eljárások nagy része, (de a modern generátorok is) nagy mennyiségű oxigént használ fel a bontáshoz. Az oxigéngyártás pedig közismerten magas energiaigényű folyamat. Így pl. a TVK nitrogén-műtrágyagyárában 1 t NH_3 előállításához szükséges oxigén energiaigénye 295 kWh. Ma mindinkább az oxigén nélküli nyomás alatti földgázbontás terjed el világszerte, s mivel hazánk energiában szegény, számunkra is az ilyen technológia látszik a legkedvezőbbnek.

Különösen lényeges technológiai változások történtek a gáztisztítás területén. Az egyik legnagyobb jelentőségű újdonság az alacsony hőmérsékletű CO-konverzió katalizátorának kidolgozása volt. Ez a katalizátor lehetővé teszi a CO vízgőzös konverziójának, a

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 + Q \qquad (1)$$

reakciónak a megvalósítását az eddig alkalmazott 450—500 C° helyett 200 C° körüli hőmérsékleten. Ez azt eredményezi, hogy az eddigi 3 tf. % helyett 0,2—0,4%-ra csökken a konverzió utáni gáz CO-tartalma. Ennek kettős jelentősége van. A bontó utáni gázban minden CO molekula egy H_2 molekulával azonos értékű, hiszen a CO konverzióban az (1) egyenlet értelmében gyakorlatilag ugyanannyi H_2-t nyerünk, amennyi a gáz szén-monoxid tartalma. Mivel a hagyományos finomtisztítási eljárásoknál — a cseppfolyós nitrogénes mosásnál és a rézlúgmosásnál — a CO konverzió után a gázban maradt szén-monoxid elveszett az ammónia szintézis számára, az alacsony hőmérsékletű CO katalizátor bevezetése lényegesen csökkentette az ammónia gyártás legfontosabb nyersanyagának, a földgáznak a fajlagos felhasználását. A másik jelentősége az alacsony hőmérsékletű CO konverziónak abban van, hogy lehetővé tette a hagyományos — drága és bonyolult technológiával működő — finomtisztítási eljárások felcserélését egy újabb, egyszerűbb és olcsóbb eljárással, a metanizálással. Az eljárás lényege, hogy a szénsavmentesítésből távozó gázban levő CO és CO_2 maradványokat metánná alakítja a gázelőkészítés rendszerének nyomásán dolgozó katalitikus hidrogénezés útján.

Az alkalmazott exoterm reakciók

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (2)$$

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2H_2O \qquad (3)$$

lehetővé teszik gyakorlatilag CO- és CO_2- mentes gáz előállítását, mivel a gázban igen magas a hidrogén parciális nyomása.

Természetes dolog, hogy ezeket a régen ismert reakciókat a gyakorlatban felhasználni csak akkor van értelme, ha a gáz CO- és CO_2-tartalmát a minimálisra tudjuk csökkenteni, hiszen — mint a 2. és 3. reakció egyenletekből látható — ennek a megvalósítása tekintélyes hidrogénveszteséggel jár és növeli a szintéziskör inertgáz tartalmát.

Ehhez a probléma-komplexumhoz csatlakozik még a CO_2 eltávolításának kérdése is. A hagyományos technológiák itt a nagyon egyszerű, de nagyon energiaigényes vizes szénsavmosást alkalmazzák általában. A legújabb kutatások azonban bebizonyították, hogy lényegesen olcsóbb a káliumkarbonátos vagy ammóniás szénsavmosás. Az ammóniás oldatokkal történő mosás esetében a CO_2 abszorbciója mono- majd hidrogén-karbonát képződése közben játszódik le.

Kálium-karbonátos mosásnál a konvertált gázból arzenittel aktivált kálium-karbonát oldattal abszorbeáltatják nyomás alatt a CO_2-t kb. 0,2 tf. % maradék CO_2-tartalomig, a következő reakciók szerint :

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,KHCO_3 \qquad (4)$$

$$KH_2AsO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons KHCO_3 + H_3AsO_3 \qquad (5)$$

$$H_3AsO_3 + K_2CO_3 \rightleftharpoons KHCO_3 + KH_2AsO_3 \qquad (6)$$

Az oldat regenerálása az alábbi reakcióegyenlet szerint történik :

$$3\,KHCO_3 + H_3AsO_3 \rightleftharpoons K_2CO_3 + KH_2AsO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (7)$$

Az eljárás egyik nagy előnye, hogy az abszorpció hőmérséklete közel áll a regenerálás hőmérsékletéhez, ami a technológia gyakorlati megvalósítását igen leegyszerűsítette.

Ezeknek a módszereknek előnye elsősorban abban rejlik, hogy a nagy mennyiségű víz keringetésével szemben többszörösen csökken a keringetett folyadék mennyisége, ezzel arányosan csökken a villamos energia felhasználás (a hagyományos vizes szénsavmosás esetében 1 t NH_3-ra számított energiaigény 180 kWh, kálium-karbonátos mosásnál pedig csak 35 kWh), s ugyanakkor csökken a gáz CO_2-tartalma is. Ez pedig a (3) reakció egyenlet szerint a földgázfajlagos javulását eredményezi.

A modern ammónia szintézis üzemekre az alacsony energia fajlagos és csökkenő fajlagos beruházási költségek mellett még az jellemző, hogy a lehetőségekhez képest maximálisan hasznosítják mindazokat a hulladékhőket, amelyek gőztermelésre alkalmasak. Ezzel elérhető, hogy míg a hagyományos technológiával dolgozó üzemek nagy

8. táblázat

Különböző nitrogén-műtrágyagyáraink fontosabb fajlagosai 1 t NH_3-ra számítva

Üzem	Áram, kWh	Gőz**, t	Friss ip. víz, m³	Szén v. koksz, t	Földgáz, Nm³
Pét	1717,6	—3,37	227,2	2,75	—
BVK	2195,03	—3,57	5,17	—	889
TVK*	1736	—0,77	9	—	878
Pét a bővítés után*	845	+1,4	2,21	—	893***
BVK a bővítés után*	810	+0,93	3	—	1100
Új üzem*	790	+1,5	2,5	—	1000

* Tervezett fajlagosok.
** A „—" jel fogyasztást, a „+" jel termelést jelöli.
*** kg benzin/t NH_3.

mennyiségű gőzt igényelnek, a legújabb üzemek a saját gőz-igényeik kielégítésén felül gőzt termelnek. (A Péti Nitrogénműveknél 1 t NH_3 előállításához szükséges gőzigény 5107 kg, a Borsodi Vegyikombinátnál pedig 4145 kg. Ugyanakkor a péti bővítéshez megajánlott modern technológia 1 t NH_3 előállítása mellett, mintegy 1400 kg gőzt *termel*. Ismerve hazánk energia problémáit, nitrogéniparunk fejlesztésénél igen komolyan számolunk ezzel a tényezővel is.)

Összegezve a nitrogénipar fejlődésének fő irányvonalait megállapítható, hogy a nyersanyagbázis mindinkább a szénhidrogének irányába tolódik el, a legutóbbi néhány évben megvalósított technológiai újdonságok — mint pl. az alacsonyhőmérsékletű CO konverzió, a nyomás alatti bontás, a metanizálás, gőztermeléses ammónia konverter stb. — nagymértékben csökkentették a nitrogénműtrágyák fajlagosait és önköltségét (7., 8. és 9. táblázat).

A fejlődés irányvonalairól beszélve, meg kell még két igen fontos tényezőt említeni: Az egyik az optimális üzemnagyság kérdése, a másik pedig az üzemek telepítésének a kérdése.

Az üzem nagyság kérdéséről ma már egészen más fogalmaink vannak, mint akár 2—3 évvel ezelőtt. A Péti Nitrogénműveknél egy technológiai sor napi 40 t NH_3-t termel, a BVK-nál 75 tonnát, a TVK-nál pedig a tervezett kapacitás napi 100 tonna ammónia.

A BVK bővítése már napi 200 t NH_3-t termelő egységgel történik, a péti bővítés napi 450 t-s egységgel, s a most folyamatban levő tárgyalások alapján 1965-ben megkezdjük az új „óriás" a napi 750 t NH_3 kapacitású üzem építését. Ennek az üzemnek egy technológiai egysége tehát már majdnem 20-szorosa a Péten ma is üzemelő egységnek. Felvetődhet a kérdés — nem „gigantománia" ez? Semmi esetre sem. Ennek az üzemnek a méretei a mi viszonyaink között elfogadhatóak, hiszen távlatilag egy ilyen egység termelése az akkori viszonyok között ugyanannyi százaléka lesz az ország összes kapacitásának, mint egy barcikai egység termelése ma. Tehát egy ilyen egység esetleges termeléskiesése fajlagosan ugyanolyan kihatással lesz az ország ammóniatermelésére, mint ha ma Kazincbarcikán valamilyen ok miatt leáll egy kör. Ami a beruházási költségeket illeti, az mintegy 30%-kal alacsonyabb, az önköltség pedig, még ennél is nagyobb mértékben csökken. Természetes dolog, hogy a kapacitás növelése csak egy adott határig látszik kifizetődőnek. Ezt a határt a mai technológia és az ahhoz szükséges berendezéseket előállító gépgyártás teljesítménye szabja meg. A berendezések növelése ugyanis nemcsak nagyságrendi változást jelent, hanem esetenként komoly minőségi változást is. Az elmúlt időkig, amíg egy szintéziskör frissgázigénye 25—30 000 Nm³/h körül mozgott, (ez napi 200 t NH_3 kapacitásnak felel meg), egy szintéziskörhöz általában egy gázkompresszor tartozott. Ezt ennél nagyobb egységnél már a hagyományos dugattyús gázkompresszorokkal megoldani nem lehet, hiszen egy napi 750 t NH_3 kapacitású kör gázigénye 100 000 Nm³/h. Ehhez a ma ismert legnagyobb kompresszorokból is legalább három darabra van szükség. Körülbelül 750—800 t NH_3/nap kapacitásnál érkezünk el arra a határra, amikor a további gázmennyiség-növekedés már kétségessé teszi azt, érdemes-e dugattyús gépeket alkalmazni ilyen mennyiségű gáz komprimálására. A számítások és az amerikai tapasztalatok azt bizonyítják, hogy nem. Ilyen mennyiségeknél már érdemesebb erre a célra turbókompresszorokat alkalmazni. Példaként megemlíthető, hogy *Topsoe*-nak, a világhírű Dán Nitrogénipari Kutatóintézet tulajdonosának a véleménye szerint 800 t NH_3/nap kapacitás felett a kompressziós üzem beruházási költségei 50%-kal alacsonyabbak turbókompresszor esetén, mintha dugattyús gépeket alkalmaznak. Ez azonban egy sor újabb kérdést vet fel a géptervezők és a technológusok előtt, amelyek megoldása az elkövetkezendő években várható. Itt elsősorban alacsonyabb hőmérsékletű szintézisköri katalizátorra, a mainál is tökéletesebb gázelőkészítésre gondolunk, hiszen turbókompresszor

9. táblázat

Nitrogén műtrágya-üzemek önköltségének alakulása 1 t N_2-re számolva Ft-ban

Üzem	1960	1963	1965	1970
Pét	9700	9600	9600	4750
BVK	9900	6650	6650	4400
TVK	—	—	7350	7000
Új üzem	—	—	—	4290
Iparági átlag:	9800	7600	7500	4850

alkalmazása valószínűleg alacsonyabb szintézisköri nyomást is jelent, amit csak ezeknek a kérdéseknek a megoldásával lehet kompenzálni.

Megjegyzendő még, hogy a napi 750 t NH_3 kapacitású egység ma már nem jelent túl nagy kapacitást, legalább is, világviszonylatban nem. Az Amerikai Egyesült Államokban már hosszabb ideje működik 1000 t NH_3/nap kapacitású egység, s 40 millió dolláros beruházással most épült Luisiana államban egy 1270 t NH_3/nap kapacitású egység és 5 olyan újabb üzem építéséről van tudomásunk [8], amelynek kapacitása 900 t NH_3/nap lesz. Természetesen nemcsak a nagy egységek építése az, ami igazolni látszik a 750 t NH_3/nap kapacitású üzem felépítését, hanem az a tény is, hogy a kisebb mezőgazdasági körzettel rendelkező területek központjában is 360—500 t NH_3/nap nagyságú egységek építését tartják ma már gazdaságosnak.

Igen érdekes kérdés vetődött fel külföldön — elsősorban nyugaton — a telepítési kérdésekkel kapcsolatban. Az Amerikai Egyesült Államokban és Japánban is olyan határozott irányvonal figyelhető meg, hogy az ammóniagyártást mind inkább a meglevő üzemekhez, illetőleg a nyersanyagbázishoz koncentrálják, a felhasználási területek központjában pedig ammóniafeldolgozó kapacitásokat létesítenek. Ez azzal a nagyon is ésszerű felismeréssel áll kapcsolatban, hogy nagykapacitású ammónia üzemek tudnak igazán olcsón termelni, az ammónia pedig — mivel igen koncentrált, 82,5% N_2-t tartalmaz — viszonylag olcsón szállítható.

A legutóbbi külkereskedelmi információk szerint Japán 10 000 tonna cseppfolyós ammóniát szállít a Fülöp-szigetekre, s 4000 tonna ammóniát Ausztráliának. Amerikai szakértők szerint kifizetődőbb az ammóniagyártást közvetlenül az olcsó nyersanyagfelhasználó körzetben feldolgozni. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy az ammónia ki- és berakása szinte teljesen automatizálható, hatóanyagtartalma pedig igen magas. Így pl. Észak Karolinában és Floridában épülnek jelenleg műtrágyaüzemek, amelyeket Trinidad szigetéről tartályhajókkal fognak ellátni ammóniával [8].

A nitrogéntermék felhasználásának fejlődése

Összetett és koncentrált hatóanyagtartalmú műtrágyák felhasználása

Tekintettel arra, hogy a nitrogénipar termékeit hazánkban is elsősorban a mezőgazdaság használja fel, új üzemeink termékválasztékának kialakításakor elsősorban a mezőgazdaság igényeit kell figyelembe vennünk. Ha figyelemmel kísérjük e tekintetben a fejlődés irányát, elsősorban két alapvető irányzatot figyelhetünk meg. Az egyik — az összetett és kevert műtrágyák alkalmazásának növekedése (10. táblázat), a másik — mind nagyobb hatóanyagtartalmú műtrágyák előállítása és felhasználása (11. táblázat).

Van még egy harmadik irányzat is, amely most van kialakulóban — elsősorban a nagy mennyiségű műtrágyát felhasználó országokban — ez a nehezen oldódó, tartósan ható műtrágyafféleségek előállítása.

Az egyszerű műtrágyákkal szemben a több hatóanyagot tartalmazó összetett vagy kevert műtrágyák alkalmazása azzal az előnnyel jár, hogy a tápelemeknek a talajkörülményektől, az éghajlati viszonyoktól és a kérdéses növény igényeitől függő legmegfelelőbb aránya jobban biztosítható a talaj egész területén. Az egyszerű műtrágyák kiszórásakor a szórás egyenetlensége 10—15%-ot érhet el még gépi kiszórás esetében is, kézierő alkalmazásakor pedig ennél még nagyobb

10. táblázat

Összetett műtrágyák termelésének alakulása néhány európai országban (1000 t N_2-ben)

Ország	1957/58	1959/60	1960/61
Anglia	35,0	72,4	96,4
Ausztria	—	2,0	3,3
Belgium	14,2	17,2	20,7
Franciaország	77,9	105,5	120,6
NSzK	155,0	166,9	207,0
Olaszország ...	40,0	89,8	96,6
Hollandia	54,0	26,4	32,0
Norvégia	25,7	25,5	29,1
Svédország ...	2,1	4,8	6,3
Svájc	0,8	1,5	1,8
Összesen ...	404,7	512,0	613,8

11. táblázat

Főbb nitrogénműtrágyák világtermelése %-os megoszlásban

Műtrágya	1955/56	1958/59	1961/62
Ammónium-szulfát	39,1	35,6	28,5
Ammónium-nitrát.....	11,8	13,2	19,7
Pétisó	17,7	18,9	17,4
Ammónia és ammónia-oldatok	14,6	15,0	16,3
Karbamid	3,2	6,0	9,1
Kalcium-nitrát	5,0	4,8	4,3
Cianamid	4,9	3,7	2,7
Nátrium-nitrát	3,7	2,8	2,0
Összesen	100,0	100,0	100,0

is lehet. A több hatóanyagot tartalmazó műtrágyák használatakor a talaj felületegységére jutó trágya abszolút mennyisége a kiszórás módja szerint ugyan szintén változhat, de a talajba jutó trágyában a tápelemek egyensúlya változatlan marad. Ebből a szempontból a kevert és összetett műtrágyák között is különbség van. A kevert műtrágyák egyes alkotóelemei ugyanis szállítás és hosszabb tárolás közben hajlamosak az elkülönülésre, ami az összetett műtrágyák esetében nem fordul elő. A kevert műtrágyák alkotórészei között a keverést követően többnyire különféle reakciók zajlanak le, ezek természete és foka nem mindig határozható meg előre. Ezért a keverést követően többnyire még egy ideig érlelik őket, hogy vegyi szempontból többé-kevésbé nyugalmi

állapotban kerülő terméket nyerjenek. Az összetett műtrágyákban a gyártás során és ezt követően végbemenő kémiai reakciók jobban meghatározhatók, a végtermékek jellegzetessebbek és pontosabban utánozhatók.

A kevert és összetett műtrágyák gyártása elsősorban azért foglalkoztatja ipari szakembereinket,

12. táblázat

A nitrogénműtrágyák hatóanyagtartalmának tervezett változása

Üzem	Átlagos N_2-tartalom %-ban			
	1960	1963	1965	1970
Pét	23	27,8	27,8	31,2
BVK	25	25	25	30,7
TVK	—	—	34	34,5
Új üzem	—	—	—	46,0
Iparági átlag	24,2	26,0	29,2	34,7

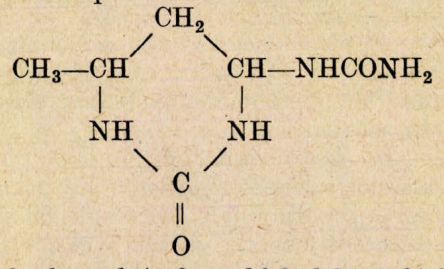
mert mezőgazdaságunk — a fentebb elmondottak miatt — az új üzemekben gyártott műtrágyák nagy részét kevert, illetve összetett műtrágyaként kéri tőlünk. A nagyobb hatóanyagtartalmú műtrágyák alkalmazása és gyártása elsősorban a szállítási és kiszórási nehézségeken hivatott segíteni, hiszen a magasabb hatóanyagtartalom egyben kevesebb anyagmozgatást is jelent. Mint érdekességet megemlítjük, hogy Belgiumban 22%-ban állapították meg a nitrogénműtrágyák minimális hatóanyagtartalmát. Nitrogéniparunk által gyártott műtrágyafeléségek hatóanyagtartalmának a változását a 11. táblázatban közöljük.

Lassan ható műtrágyák

Külön szeretnénk felhívni a figyelmet az utóbbi időben kialakuló új irányzatra, a műtrágyakémia új útjára. Régóta ismert dolog, hogy a talajból a tápanyagot nemcsak a betakarított terméssel visszük el, hanem elsősorban a nedves klímájú területeken a csapadék is nagy mennyiségű értékes sókat mos ki a termőtalajból. Ez a tény nagymértékben csökkenti a műtrágyázás gazdasági hatékonyságát, s éppen ezért ma már nem minden esetben lehet csak a fokozottabb mértékű műtrágyázás álláspontját képviselni. Nyugat-Németországban végzett kísérletek kimutatták, hogy a szántóföldek alatti talajvíz nitrogéntartalma helyenként a 600 mg/l-es koncentrációt is eléri [9].

(Összehasonlításként megjegyezzük, hogy az ivóvízben az 50 mg/l-es nitrátkoncentráció már halálos lehet.) E mellett a tény mellett ismeretes még az is, hogy a könnyen oldódó műtrágyák nem megfelelő adagokban történő alkalmazása mindig a kiégés veszélyével fenyeget.

Ezek a tények indították el a kutatást olyan irányba, hogy nem a gazdaságtalan, gyorsan oldódó műtrágyázás felé kell haladnunk, hanem olyan irányba, hogy nehezebben oldódó, kimosás veszélyétől mentes nitrogénvegyületek talajbajuttatásával a termőföld tápanyagtartalmát állandó szinten tartsuk. A BASF-nél hosszú ideje kerestek olyan típusú műtrágyát, amelyet mind a növény mind pedig a talaj fel tud oldani. A legjobb eredményeket a karbamid és a formaldehid kondenzációs termékeivel érték el, s így hozták ki a Floranid típusú műtrágyát, amelynek nitrogéntartalma 28%, ebből 2,8% könnyen oldódó nitrátok, 26,2% pedig nehezen oldódó krotonaldehidnek karbamiddal való kondenzációs terméke. A Floranid képlete a következő:



A karbamid és formaldehid hasonló kondenzációs termékeit állították elő az USA-ban is, s ezzel a műtrágyázás hatását hosszabb — előre kiszámítható — időszakra lehet elosztani.

Természetesen az ilyen módon előállított termékeket egyelőre a lényegesen magasabb ár miatt — ami ugyan a műtrágyázás gazdaságosabb hatásával kiegyenlítődik — csak a különleges növények termesztésénél alkalmazzák.

IRODALOM

[1] *Scheuermann A. E.:* Chemische Rundschau *4*, 84—85 (1963).
[2] *Hofmeister E.:* Chemische Industrie *14*, 749—751 (1962).
[3] *Szimulin N. A.:* Himicseszkaja Promüslennoszty *1*, 8 (1964).
[4] *Dr. Eberhard Z.:* Chemische Industrie *14*, 745—747 (1962).
[5] *Keresztes Mátyás:* Magyar Kémikusok Lapja *15*, 225 (1960).
[6] *Ivanov A. F.:* Bjulleteny po obmenu opüton v azotnoj promüslennoszty 75—96, Goszhimizdat, Moszkva (1958).
[7] Vegyipari Gazdasági Tájékoztató *5*, 88 (1962).
[8] B. I. K. I. 20. II. 64; 12. XII. 63; 30. XI. 63. Vegyipari Gazdasági Tájékoztató *2*, 44—45 (1962).
[9] *Stegman S.:* Chemische Rundschau *4*, 85—86 (1963).

Tizenöt éves a Nehézvegyipari Kutató Intézet

MAJDIK FERENC*

Az 1949-ben alapított Nehézvegyipari Kutató Intézet a Veszprémi Vegyipari Egyetemmel és a Magyar Kémikusok Egyesülete Veszprém megyei Csoportjával közösen október 1. és 3. között tudományos ülésszak keretében ünnepelte 15 éves fennállását. Minthogy az Intézet első 10 évének eredményeiről a 10 éves jubileum alkalmából már beszámoltunk [1], most az első tíz év munkájából azóta levont tapasztalatokat, az elmúlt öt évben hasznosított régebbi kutatási eredményeket, valamint az utolsó öt év eredményeit ismertetjük.

A fejlődés általános értékelése

Népgazdaságunk az utóbbi öt évben is jelentős anyagi eszközökkel támogatta az Intézet munkáját. Az öt év során kb. 37 millió Ft-ot fordíthattunk az Intézet fejlesztésére, így elsősorban a veszprémi központi épület mellett egy korszerű kísérleti üzemi csarnok (1. ábra) építésére, korszerű anyagvizsgáló készülékek beszerzésére, továbbá számos kísérleti üzem létesítésére. Ez utóbbiakat részben az új csarnokban állítottuk fel (aldrin-dieldrin kísérleti üzem), részben veszprémi telepünkön a szabadban helyeztük el (kriolit és molekulaszűrő kísérleti üzem), részben vegyipari vállalatok telepén saját erőnkből (kettős műtrágya és ammónium-nitrit kísérleti üzem Péten), ill. a vállalatok közreműködésével (gázvízextrakció Diósgyőrött, germánium-dioxid előállítás Péten, folyamatos Aktinit-gyártás és cianűr-klorid-gyártás Füzfőn) szereltük fel.

A kutatómunka eredményességét tükrözik az utóbbi öt év alatt lezárt 39 kutatási téma, a publikált 190 kutatási jelentés és mintegy 250 tudományos közlemény, valamint 20 megadott hazai és számos külföldi szabadalom, a korrózió elleni védekezés terén elért sok millió forintos népgazdasági eredmény, továbbá a következő új vegyipari létesítmények: az Aktinit szelektív gyomirtószer gyártása a Nitrokémiánál, a Merkazin gyomirtószer gyártása a Chinoin telepén, az alumínium-fluorid gyártása az Ipari Robbanóanyaggyárban, nátrium-hidrogénkarbonát és ammónium-hidrogénkarbonát gyártása a Péti Nitrogénművekben, takarmányfoszfát gyártása a Phylaxiánál, a Tiszamenti Vegyiművekben épülő kriolit-üzem, a Budapesti Vegyiművekben szerelés alatt álló molekulaszűrő-üzem és a Dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalat telepén létesített germánium-dioxid-üzem. A már eddig realizált kutatási eredményekből származó évi népgazdasági megtakarítás, ill. akkumuláció ma már többszöröse az Intézet egyéves fenntartási költségeinek.

E jelentős eredmények elérésében döntő szerepe volt annak, hogy az első tíz év alatt eredményes munkára képes kutató-törzsgárda alakult ki, amely hivatásának érzi a kutatómunkát és szívügyének tekinti a laboratóriumi és kísérleti üzemi kísérletek során nyert tapasztalatok nagyüzemi hasznosítását. Igen örvendetes jelenség, hogy az iparvezetés, elsősorban a Vegyipari Tröszt, egyre fokozottabb segítségét érezzük a kutatási célok kitűzésében. Az első 10 évben elsősorban a kutatók intuiciója és kisebb mértékben a vegyipari vállalatok javaslatai alapján alakultak ki az Intézet tematikai tervei, ma azonban már szinte kizárólag olyan kutatásokkal foglalkozik az Intézet, amelyeket az iparvezetés, a termelőüzemek vagy a KGST keretén belül a nemzetközi munkamegosztásra vonatkozó megállapodások rögzítettek (1. táblázat).

1. táblázat

Számadatok a Nehézvegyipari Kutató Intézetről

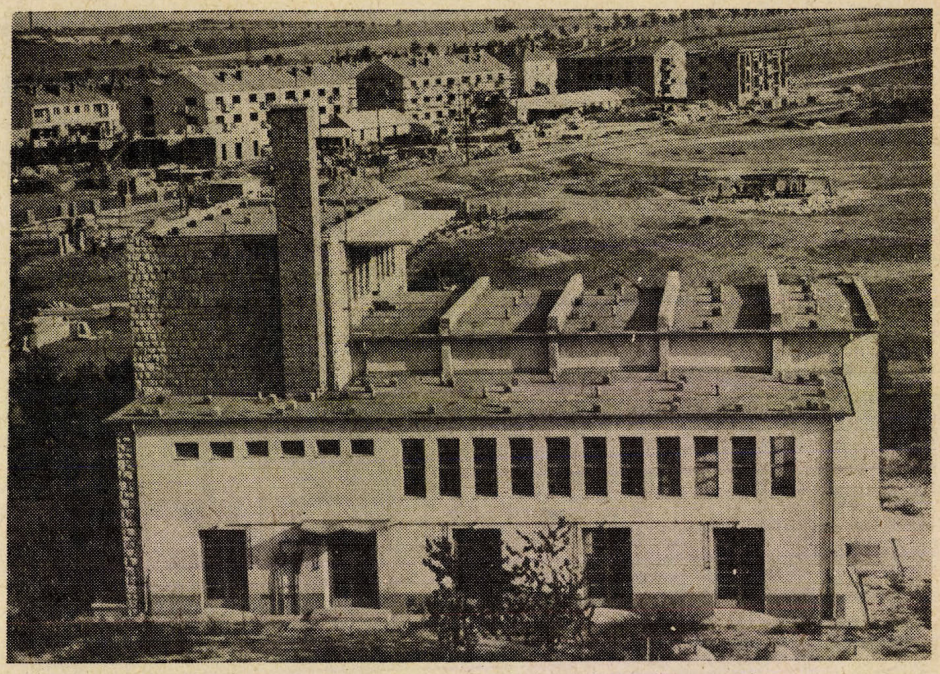
Év	Létszám		Témák száma	Tématervi kutatások költsége, 1000 Ft	Beruházás, 1000 Ft
	tudományos dolgozók	összes dolgozók			
1949	16	41	8	300	547
1950	35	154	20	2 975	1244
1951	48	289	41	4 436	5227
1952	74	298	50	13 991	4122
1953		310	47	12 133	6785
1954	61	230	18	11 153	117
1955	48	170	7	8 407	757
1956	53	209	31	7 592	1713
1957	55	174	35	8 214	990
1958	59	191	29	7 056	590
1959	74	261	39	10 419	5517
1960	74	266	37	14 118	6460
1961	64	249	26	14 059	9704
1962	60	294	18	14 973	7306
1963	64	313	12	17 608	6903

Az első tíz év tapasztalatai alapján gyökeres módosításokat kellett végrehajtani az Intézet munkájában. A régebben főfeladatot jelentő széntechnológiai (elsősorban kokszolástechnológiai) és műtrágyakutatási munkák ráfordításai nem álltak arányban a reálisan várható népgazdasági eredménnyel: a sok értékes munkát igénylő és eredményes barnakőszénkokszolási kutatások gyakorlati alkalmazása lekerült a napirendről, elsősorban a földgáz és kőolaj alapanyag előtérbekerülése következtében; a jelentős kutató-kapacitást lekötő kettős (nitrogén-foszfor) műtrágya kutatás gyakorlati hasznosítására sem került sor. Szembe kellett néznünk azzal a problémával is, hogy az egyszerre futó igen nagyszámú kutatási téma következtében a kutató-kapacitás szétforgácsolódott, egy-egy témán gyakran csak 2—3 fős csoportok dolgoztak, és így az egyes kutatások átfutási ideje megengedhetetlenül nagy volt.

E kedvezőtlen tapasztalatok alapján 1961-ben változtatásokat hajtottunk végre a kutatómunka profilján és szervezésében. A szervetlen kémiai technológiai kutatást jelentősen csökkentettük, a széntechnológiai kutatásokat leszűkítettük, és az így felszabaduló kutatási kapacitást

* Nehézvegyipari Kutató Intézet

1. ábra. Üzemkísérleti csarnok



két fontos új területre irányítottuk, a növényvédőszertechnológiai kutatásokra és a vegyipari automatizálással kapcsolatos feladatok megoldására. Az első területre a sokrétű széntechnológiai kutatások során szerves kémiai kutatási tapasztalatokra szert tett kutatóink egy részét állítottuk be, a másodikon azonban új felvételekre volt szükség. Jelentős volt a fejlődés az 1950 óta folyó korróziós kutatás területén is : kutatókapacitásunkat egyre nagyobb mértékben fordítottuk a vegyipar konkrét korróziós problémáinak megoldására, kiépítettük a vegyipari korróziós felelősök hálózatán alapuló VEKOR-szervezetet, amely ma már gyakorlatilag az összes vegyipari vállalat korróziós feladatainak gazdája.

Szükségesnek látszott és hasznosnak is bizonyult a kutatási témák számának csökkentése : 1958-ban még 29 témával foglalkoztunk, ma pedig 12 témára összpontosítjuk kutatóink energiáját, ehhez kisebb terjedelemben megbízásos kutatások is járulnak, elsősorban Automatizálási Osztályunkon.

A témák csökkentése módosította a kutatómunka szervezeti jellegét is : egy-egy témán jelenleg nagyobb létszámú, nem egy esetben 20—25 fős csoportok dolgoznak. E csoportok tagjai a közös cél megvalósítására végzett munka során egybekovácsolódtak, jól összeforrott munkabrigádokká szerveződtek, a hazai kutató intézetekben elsőként tűzték célul maguk elé a szocialista brigád cím elnyerését, és eredményes munkával már számos esetben bizonyították e mozgalomnak a kutatási gyakorlatban is megnyilvánuló értékét és hasznosságát.

Az elmúlt 5 év folyamán kutatómunkánkkal egyre növekvő mértékben kapcsolódtunk be a KGST keretén belül kialakult munkamegosztásba és számos kétoldali kapcsolatot is kiépítettünk. Részben ennek eredményeként, részben a társintézményekkel kialakított kapcsolatok, kölcsönös tanulmányutak, valamint külföldi konferenciákon való szereplés révén számottevően nőtt intézetünk nemzetközi tekintélye.

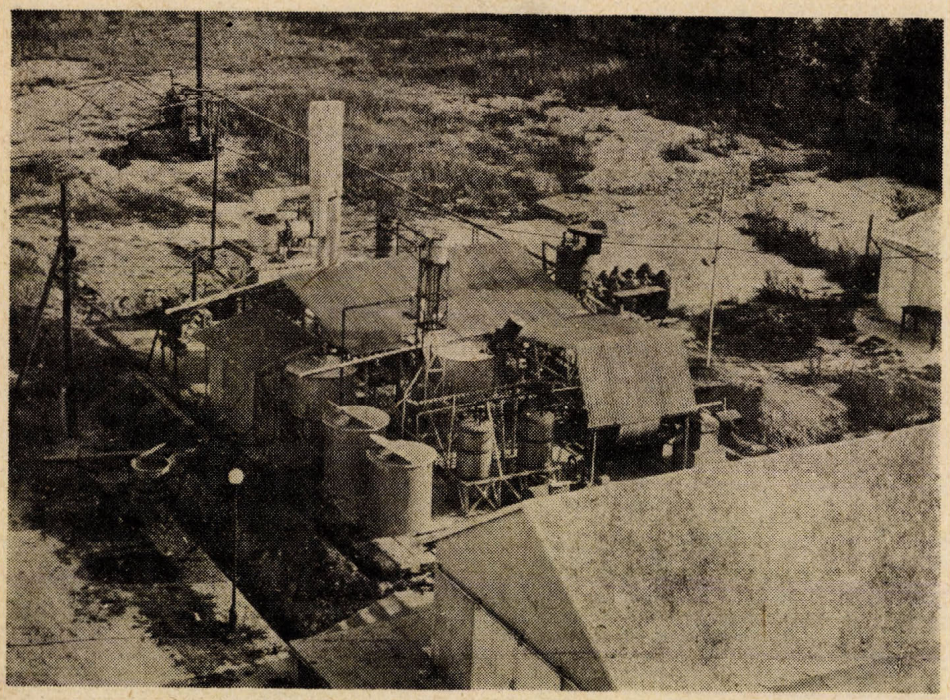
Szervetlen vegyipari kutatások

Az Intézet egyik fő kutatási területe az első tíz évben a szervetlen vegyipari kutatás, ezen belül elsősorban a műtrágyagyártás volt. Ennek középpontjában a nyersfoszfátok salétromsavas feltárásán alapuló NP kettős műtrágyagyártás kísérleti üzemi kidolgozása állt [2]. E munka lezárására 1959-ben a gyártás egyes fázisait a Vegyiműveket Tervező Vállalat kívánságára részletesebben is megvizsgáltuk, hogy a termelő üzem tervezési alapadatait rendelkezésre bocsáthassuk. A kidolgozott technológia ipari alkalmazására azonban nem került sor.

1959-ben eredményesen befejeztük a titándioxidpigment gyártástechnológia kidolgozását [3]. Ezt az eljárást sem valósították meg iparilag.

A nagy beruházásokkal járó kockázattal kapcsolatos nehézségek miatt a szervetlen vegyipar területén célszerűbbnek látszott erőinket egyrészt a már kidolgozott eljárások ipari alkalmazásának elősegítésére, másrészt kisebb méretű, a gyakorlati alkalmazás reményével kecsegtető kutatásokra fordítani. Az első szempont érvényesült a hazai alumínium-fluorid gyártás területén : az Ipari Robbanóanyaggyárban felépült az évi 300 kapacitású alumínium-fluorid üzem, amelynek tervezésében, szerelésében és megindításában kutatóink is közreműködtek.

A hazai fluorbázis kiszélesítésére 1960—61-ben laboratóriumban, majd a szabadban felépített kísérleti üzemünkben (2. ábra) kidolgoztuk az alumínium-fluoridból és nátrium-szilikofluoridból kiinduló kriolitgyártást [4]. Tervezési alapadataink felhasználásával a Vegyiműveket Tervező Vállalat tervei alapján most épül a termelő üzem a Tiszamenti Vegyiműveknél.



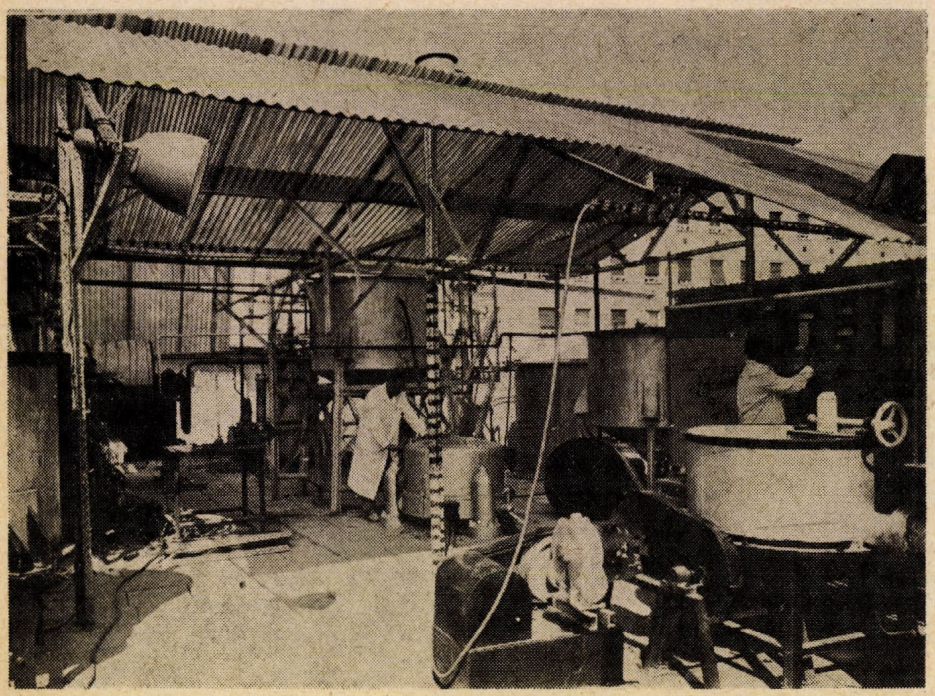
2. ábra. Kísérleti üzem kriolit gyártására

Kedvező eredménnyel zárultak a takarmányfoszfát előállítására 1958-ban kezdett kutatások [5]: intézeti szabadalom [6] alapján a Phylaxia Állami Oltóanyagtermelő Intézetben kb. évi 1000 kapacitású üzem létesült, amelyben a szuperfoszfát vízben oldható foszfáttartalmának finomítása útján állítanak elő takarmánykiegészítő foszfátot.

1961-ben kezdtük meg kísérleteinket a szintetikus zeolit-típusú adszorbensek (ún. molekulaszűrők) előállítására [7]. A kedvező laboratóriumi és nagylaboratóriumi eredmények alapján még 1962-ben kísérleti üzemi méretben (3. ábra) is tanulmányoztuk eljárásunkat, és a gyakorlati kipróbálás céljára nagyobb mennyiségben különböző típusú termékeket állítottunk elő. A nagy üzemi termelés előkészítése a Budapesti Vegyi műveknél folyik.

1960-ban befejeztük a kaprolaktám gyártásához szükséges ammónium-nitritnek tömény nitrózus gázból és ammónium-karbonát-oldatból történő előállítására végzett kísérleteinket. Kedvező eredményeink ellenére az ipari megvalósítás külföldi tervek alapján történik.

Ugyancsak a hazai kaprolaktám-gyártással kapcsolatban merült fel az ott keletkező ammónium-szulfátot tartalmazó véglúg hasznosításának problémája. Ennek megoldására tanulmányoztuk az oldat felhasználását kettős műtrágya gyártási eljárásunkban. A laboratóriumban és kísérleti



3. ábra. Kísérleti üzem molekulaszűrő gyártására

üzemben általunk kialakított technológia nagybani megvalósítása nehézkesnek látszik ; minthogy a kettős műtrágyagyártás kérdése holtpontra jutott, a részproblémák alaposabb vizsgálatát egyelőre nem láttuk indokoltnak, és ezért a péti műtrágyakutató telepünket 1961-ben felszámoltuk, személyzetének egy részével az intézeti növényvédőszer kutatást erősítettük meg. További jelentős változást jelentett 1963-ban a Szervetlen Kémiai Osztály megszüntetése : az osztály dolgozóinak egy részéből Technológiai Csoport alakult, másik részével a Növényvédőszer Osztály létszámát tudtuk megemelni.

Alapkutatás jelleggel foglalkoztunk a szervetlen polimerek egyik családjának, a titán- és alumínium-alkoxidoknak és -alkoxid-származékoknak a vizsgálatával [8] hőálló termék előállítása céljából. E munka során számos új vegyületet állítottunk elő, és vizsgáltunk meg elsősorban termikus stabilitás szempontjából.

Ezen kívül még sok kisebb jelentőségű kutatási feladatot (pl. cinkporaktiválási kísérletek [9], nagyszemcsés nátrium-fluorid előállítása stb.) végeztünk el.

A szénfeldolgozó vegyipar fejlesztésére irányuló kutatás [10]

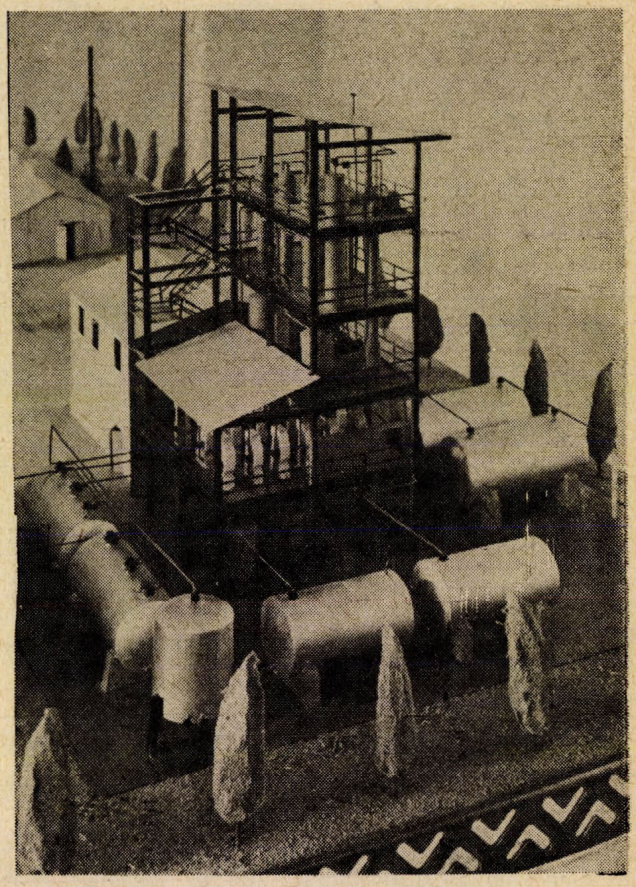
Az elmúlt öt év folyamán a legalapvetőbb változás e kutatások területén következett be. Az igen nagy szellemi és anyagi ráfordítást igénylő szénfeldolgozási kutatások, elsősorban a hazai barnakőszenek kokszolási technológiájának kidolgozása nem vezettek a remélt gyakorlati alkalmazásra. Ezért ezt a kutatási irányt 1960—61-ben lezártuk, és a szenek szerkezetének vizsgálatával foglalkozó csoportunkat a Hőtechnikai Kutató Intézetnek, a szénelektródgyártással foglalkozó csoportunkat a Fémipari Kutató Intézetnek átadtuk. 1962 elején a Szénkémiai Osztályunk egy részét átadtuk feladataival együtt a Bányászati Kutató Intézetnek.

Az átszervezésig sikeres kutatások folytak a kísérleti üzemi barnakőszénkokszolás [11], a feketekőszén vegyes adagolású kokszolása [12], hulladékgázokból való háztartási, ill. szintézisgáz előállítás, aktívszén (elsősorban hiperszorberszenek) [13] és karbidgyári önsülő massza [14] előállítása terén. Nem hozták meg azonban a kívánt eredményt a kátránytermékek oxidatív krakkolására [15], valamint az erőművi füstgázok kéntartalmának kinyerésére irányuló kutatásaink.

Eredményes kutatásokat végeztünk a hazai kőszénfeldolgozás egyes melléktermékeiből (gázvíz és kátrány) való germánium-dioxid- kinyerés céljából [16].

Megvizsgáltuk a germánium előállítás szempontjából számbajövő hazai nyersanyagokat, és eljárásokat dolgoztunk ki ezek feldolgozására. Ezeket több intézeti szabadalom [17] védi. E munkát messzemenően támogatta az Egyesült Izzólámpa RT. és a Dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalat.

Az 1951-ben kidolgozott, fenol-formaldehid kondenzátum képzésen alapuló eljárásunk [18] a barnakőszénből eredő gázvizekben levő germánium kinyerésére szolgál. Eljárásunk alapján az Egyesült Izzó kísérleti üzemet létesített a Chinoin diósgyőri telepén, ahol már évek óta termelő jelleggel dolgozzák fel a környező generátortelepek gázvizeit. A germániumtartalmú kondenzátumból a Dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalatnak Péten levő kísérleti üzeme évi 40—50 kg nagytisztaságú germánium-dioxidot állít elő.

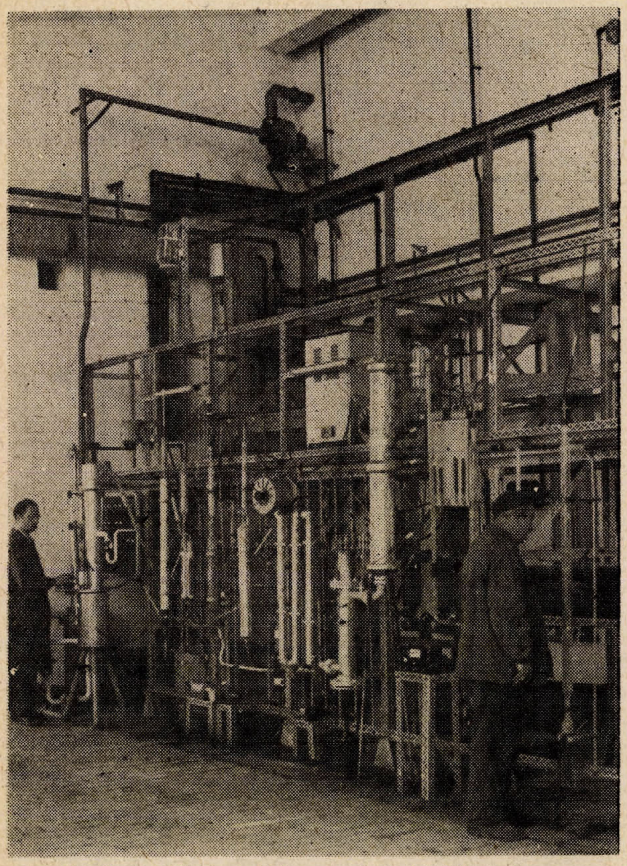


4. ábra. Germánium-dioxid üzem makettje

A hazai germániumelőállítás nyersanyagbázisának lényeges kibővítését eredményezték a barnakőszénkátrányokból történő germániumelőállításra irányuló kutatásaink. Lengőlapátos filmreaktorban végzett extrakciós eljárással és ezt követő folytonos üzemű centrifugálással előállított ún. „műgázvíz"-ből formaldehiddel képzett csapadék [18] tartalmazza a nyersanyag germániumtartalmát ; a csapadék elhamvasztásakor kapott, általában 10% germániumot tartalmazó hamuból sósavas desztillációval germánium-tetrakloridon keresztül nagytisztaságú germánium-dioxid állítható elő [19]. A kísérleti alapadataink felhasználásával a Vegyiműveket Tervező Vállalat 1963-ban elkészítette az egész hazai kátránytermelés feldolgozására szolgáló termelő üzem terveit (4. ábra), az ennek alapján Dorogon létesített üzem kutatóink hatékony közreműködésével már meg is kezdte működését.

Növényvédőszer-kutatás

A növényvédőszerek előállítására irányuló kutatás szerény keretek között indult 1957-ben, amikor felettes hatóságunk az Intézet tevékenységi



5. ábra. Növényvédőszergyártó kísérleti üzem

körébe utalta a Növényvédelmi Kutató Intézet vegyipari jellegű kutatásait. Jelentős kapacitásnövekedést 1960 és 1963 között sikerült a szénfeldolgozási kutatás szakembergárdájának részleges átirányításával elérni.

Kezdetben a gombaölő rézgálic pótlására alkalmas dinitro-rodánbenzol gyártása és növényvédő készítménnyé való feldolgozása terén folytak kutatások. Kidolgoztuk a metilalkoholos anyalúg regenerálását, a kokszolóműveink nyersgázában levő ciánhidrogénnek ammónium-rodaniddá való átalakítását, és a mezőgazdaság igényeit kielégítő bentonitos készítmény előállítását. Munkánk alapján az Első Vegyi Industria KTSZ megkezdte a hatóanyag üzemi gyártását [20], a nemzetközi piacon igen olcsó áron megjelent hatásosabb szerek miatt azonban a hazai gyártás előnytelennek mutatkozott.

Ezután úttörő elgondolások alapján számos új szerves arzénvegyületet állítottunk elő [21]; közülük egyesek gombaölő hatása sokszorosa a jelenleg alkalmazott rézkészítményekének. Az 1962-ben lezárt kutatások során előállított termékek szabadföldi kipróbálása még folyik és ha a 3 éves ellenőrzés során is bebizonyosodik a várt igen kedvező hatásuk, megnyílik a széleskörű gyakorlati alkalmazás lehetősége.

A rovarírtószerek területén a nemzetközi együttműködés keretében szovjet kutatók munkája alapján kezdtünk el foglalkozni 1959-ben az aldrin és dieldrin gyártástechnológiájának kidolgozásával. Eleinte nyersbenzolból és benzolelőpárlatokból kivántuk a gyártás nyersanyagát, a ciklopentadiént biztosítani. E célból vizsgáltuk e termékek ciklopentadién- és diciklopentadién-tartalmát és belőlük a ciklopentadién, ill. a diciklopentadién előállításának lehetőségét [22]. Tanulmányoztuk a diciklopentadién monomerizálását filmreaktorban, majd a ciklopentadién folyadékfázisú klórozását tetraklór-ciklopentánná és ennek gőzfázisú klórozását hexaklór-ciklopentadiénné (HCPD). Vizsgáltuk a ciklopentadién és acetilén nyomás alatti reakcióját biciklo-heptadién (BCHD) előállítása céljából, majd a HCPD és a BCHD reakciója révén az aldrin és ebből hidrogén-peroxidos oxidációval a dieldrin előállítását. Közben a technológiát úgy módosítottuk, hogy a hexaklór-ciklopentadiént a hazai forrásból kellő mennyiségben rendelkezésreállópentán—izopentán-elegyből lehessen előállítani. 1960-ban felépült Veszprémben az új üzemkísérleti csarnokunk, amelyben a növényvédőszer-kutatással kapcsolatos kísérleti üzemi berendezések kerültek felállításra (5. ábra).

A nagylaboratóriumi, majd kísérleti üzemi méretre való áttérés számos gyakorlati problémáját sikerült már megoldani, és az egyes technológiai fázisokat lényegesen leegyszerűsíteni. Jelenleg a kísérleti üzemi kísérletek befejezés előtt állnak. A magasabb hőmérsékleten bekövetkező gyantaképződés elkerülésére megvizsgáltuk egyes reakciólépések végrehajtását a rádioaktív sugárzás katalitikus hatásának felhasználásával [23]: ^{60}Co sugárforrással végzett laboratóriumi kísérletek szerint a poliklórpentán már 280 C°-on kielégítően átalakítható HCPD-vé. Ezért előirányoztuk a technológiának a moszkvai Karpov Intézetben nagylaboratóriumi méretben történő kipróbálását is.

A klórozott szénhidrogének területén 1963-ban kezdtük meg a kísérleteket propán-bután-elegyből klórozott propán-propén-származékok előállítására fonálférgek ellen. Kidolgoztuk a propán-bután nagylaboratóriumi fotokatalitikus klórozását, a keletkezett tri- és tetraklór-propánok dehidroklórozását alkoholos kálilúggal és nátronlúggal és vizsgáltuk a klórpropán-származékok sugárkatalízises telomerizációs reakcióit. A termékek toxikológiai vizsgálata a Növényvédelmi Kutató Intézetben folyamatban van.

A gyakorlati hasznosítás szempontjából a legkiemelkedőbb eredményeket a gyomírtószerek kutatása terén értük el. 1960-ban kezdtük meg a laboratóriumi kísérleteket triazin-típusú szelektív szerek gyártástechnológiájának kidolgozására. Ennek keretében intézeti szabadalomban [24] védett újszerű elgondolás alapján kidolgoztuk a kukorica-, szőlő- és gyümölcsültetvények gyomirtására alkalmas dialkil-amino-klórtriazinok előállítását, amelyek a Hungazin néven forgalomban levő szerek hatóanyagai.

A gyors és sikeres laboratóriumi kísérletek után a Nitrokémia szakembereinek odaadó támogatása révén még 1960-ban sikerült kb. 1000 kg terméket kísérleti üzemben Fűzfőn legyártani. 1961-ben ugyancsak Fűzfőn felépült az 1500 t/év kapacitású termelő üzem évente mintegy 160 millió Ft termelési értékű hatóanyag előállítására; az ezzel kapcsolatos népgazdasági akkumuláció

évi 57 millió Ft, a nyugati relációjú valutamegtakarítás pedig megközelíti az évi 3 millió dollárt.

E termékek folytonos gyártástechnológiáját is kidolgoztuk és 1963-ban Fűzfőn kísérleti üzemben is kipróbáltunk. Az üzem egyes provizórikus készülékeinek kicserélése után lehetővé válik a folyamatos működésű termelőüzem tervezéséhez szükséges gyártási adatok összegyűjtése.

Szabadalommal [25] védett eljárást dolgoztunk ki az alkil-merkapto-bisz-alkilamino-triazinok, az ún. merkazinok előállítására is. A kísérleti üzemi kísérleteket és a próbagyártásokat a Chinoin budapesti telepén végeztük el.

A triazinkutatással kapcsolatban merült fel e gyártási ág egyik nyersanyaga, a kapitalista országokból importált cianűr-klorid hazai előállításának lehetősége. Az ezzel kapcsolatosan 1961-ben megkezdett kutatásaink során eleinte a hidrogéncianidból és klórból kiinduló kétlépéses technológiát tanulmányoztuk, elsősorban a vizes, ill. gázfázisban történő klórcián-előállítást, valamint a klórcián trimerizálását cianűr-kloriddá 320—350 C°-on aktívszén katalizátoron, majd laboratóriumban egylépéses technológiát dolgoztunk ki. A nagylaboratóriumi kísérletek eredménye alapján megadtuk a kísérleti üzem tervezési alapadatait, amelyek alapján a Nitrokémia Fűzfőn kísérleti üzemet létesített.

A növényvédőszer-hatóanyagok gyártása terén végzett kutatások mellett évek óta rendszeres munkát végzünk a hatóanyagoknak kész növényvédőszerekké való kikészítése területén is. Foglalkoztunk segéd-, vivő- és töltőanyagok minősítésével, az ezzel kapcsolatos fizikai-kémiai problémák tanulmányozásával; kidolgoztuk a ködpermetezésre alkalmas készítmények gyártástechnológiáját; elkészítettük és sikeresen kipróbáltuk a ködpermetezőgép prototípusát; kikísérleteztük az 50% hatóanyagot tartalmazó triazinpépek, valamint a 90%-os száraz triazinkészítmények előállítását. Az eredmények alapján a kész szerek előállítása, szállítása és felhasználása terén várható jelentős népgazdasági megtakarítás.

A korrózió elleni védekezés terén végzett kutatások

Korróziós Osztályunk kezdetben a korróziós alapjelenségek kutatása mellett az iparban felmerült igen különböző korróziós problémákkal foglalkozott. Ilyenek voltak a hazai új vas és könnyűfém ötvözetek korrózióállósága különféle behatásokkal szemben és a fémek kémiai felületkezelése [26]. Ez utóbbi munka a fémek savas pácolásánál használható inhibitorok kutatására és főleg a foszfátozási eljárások tanulmányozására irányult. Az elért eredmények, a kidolgozott eljárások széleskörű ismertetése és részben szabványosítása nagymértékben hozzájárultak ahhoz, hogy a hazai iparban e módszereket igen rövid idő alatt általánosan bevezették.

Az inhibitoros korrózió elleni védelem egyéb területeken való kutatása a műszerek, finommechanikai eszközök, szerszámok és gépalkatrészek tárolása és szállítása közben való védelmére [27] alkalmas gőzfázisú inhibitorok kidolgozására vezetett. Az inhibitor hazai gyártásának megindítása jelentősen hozzájárult az exportált áruk korróziós károsainak csökkentéséhez. Az ugyancsak az átmeneti korrózió elleni védelemre szolgáló és a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézettel közösen kidolgozott adalékolt olajok és zsírok védőhatása felülmúlja a hasonló célra forgalomban levő külföldi készítményekét [27].

Jelentős munkát fordítottunk az erőművek nagynyomású kazánjaiban gyakran előfordult korrózió okozta csőlyukadások okainak tisztázására [28]. Az általunk kidolgozott hidrazinos vízelőkezelés országos bevezetésével sikerült e káros jelenségeket szinte teljesen kiküszöbölni.

Új korróziós problémákat vetett fel az erőművi kazánok fokozott víztér felőli korróziója a vanádiumtartalmú nagylengyeli és szovjet olajpakúra használatára történt áttérés következtében [29]. Vizsgálataink alapján megfelelő szerkezeti anyagok és bevonatok használatával, a tűztérbe adagolt inhibitorok segítségével ezt a jelenséget sikerült csaknem teljesen kiküszöbölni.

A katódos védelem kutatásával és alkalmazási lehetőségeinek vizsgálatával úttörő munkát végeztünk e módszer hazai megismertetésének és általános bevezetésének a terén is. Gazdaságossága és hatásossága miatt ma már szinte az összes hazai olaj- és földgáz-távvezeték védelmére ezt a módszert használják, illetve a felszerelését a tervezési utasításokban előírják.

Hosszú éveken át foglalkoztunk a mezőgazdasági gépek korrózió elleni védelmének kérdésével. Csupán az elmúlt évben lezárt egyik ez irányú kutatómunkánk eredményeinek általános bevezetése előzetes számítások szerint mintegy 450 millió Ft évi népgazdasági megtakarítással járhat.

Korróziós Osztályunk tevékenysége mind nagyobb mértékben irányult a vegyipar korróziós károsainak elhárítására [30]. E munka kezdetben csak egyes vegyipari nagyüzemek teljes korróziós felülvizsgálatára és a hibák kiküszöbölésére irányuló javaslattételre korlátozódott. Előterjesztésünkre a nehézipari miniszter 1961-ben a nehézvegyipari üzemekre, majd 1963-ban az egész vegyipari ágazatra elrendelte a Vegyipari Korróziós Szervezet (VEKOR) felállítását, és annak kiépítésével és irányításával Korróziós Osztályunkat bízta meg [31]. Így Korróziós Osztályunk néhány év óta súlypontilag a vegyipar igen szerteágazó korróziós kérdéseivel foglalkozik. A szükséges helyszíni ellenőrzések, üzemi korróziós vizsgálatok lefolytatásában nagy segítséget jelent a vállalatoknál kinevezett mintegy 170 korróziós felelős, ill. megbízott. A kezdetben csupán a korróziós felelősök és megbízottak műszaki tájékoztatására a NIMDOK-kal közösen szerkesztett „Korróziós Figyelő" ma már 800 példányban jelenik meg, és az első hazai korróziós tárgyú időszakos kiadvány.

A korróziós kutatásaink sikeréhez nagyban hozzájárult, hogy a laboratóriumainkat korszerűen, a legkülönbözőbb vizsgálatok lefolytatására alkalmas berendezésekkel (6. ábra) szereltük fel, és számos új vizsgálati módszert dolgoztunk ki.



6. ábra. Korszerű klímakamra a trópusállóság vizsgálatára

Így az elektrokémiai módszereken kívül berendezkedtünk az izotópos roncsolásmentes vizsgálatokra, kifejlesztettünk módszereket laboratóriumi és üzemi gyors, folyamatos korróziós vizsgálatokra.

Gyors segítségnyújtás, eligazítás vagy szakvéleményadás céljából 1958-ban Budapesten Korróziós Tanácsadó Szolgálatot állítottunk fel; ennek eredményes munkája ugyancsak hozzájárult ahhoz, hogy Korróziós Osztályunk tevékenysége országos elismerést váltott ki [32].

Az üzemek megbízása alapján végzett számos korróziós vizsgálat közül kiemelkednek a Barátság távvezeték, az Erzsébet-híd, a Dunaújvárosi Hőerőmű, a Dunai Cementmű stb. számára végzettek.

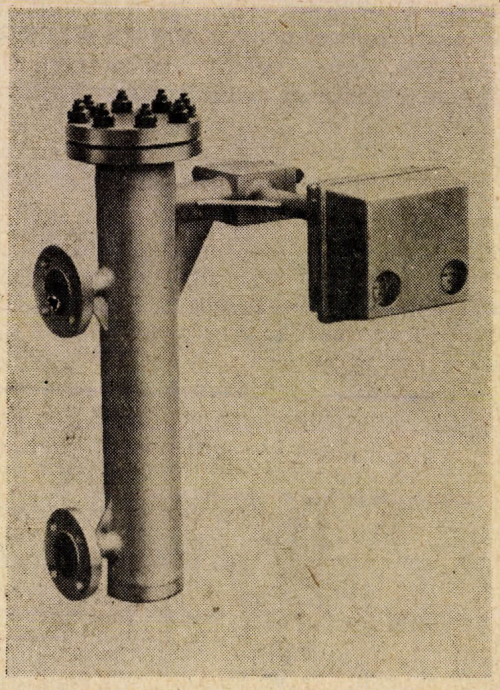
Korróziós alapkutatással 1964. óta külön kutatócsoport foglalkozik.

Kutatómunka a vegyipar automatizálása terén

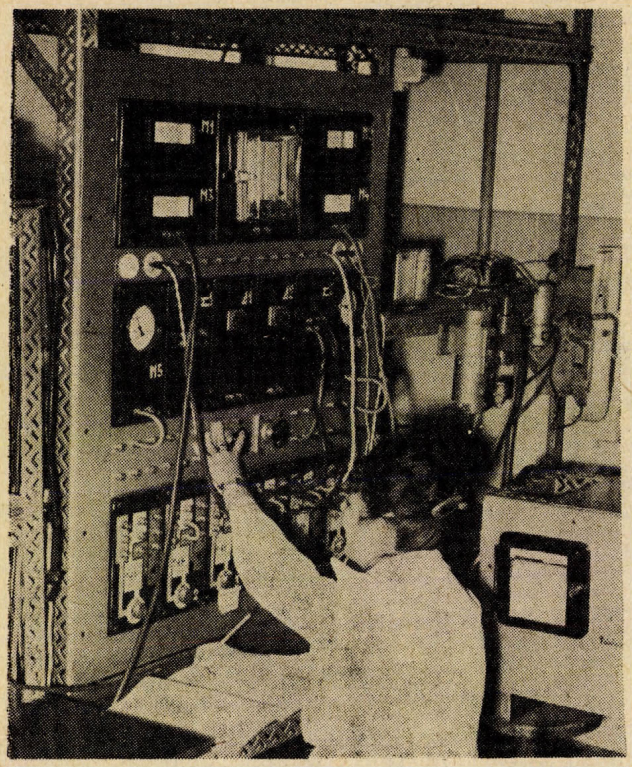
Noha a vegyipari automatizálással kapcsolatos feladatok már régebben is felmerültek, e munkaterülettel Intézetünk számottevő kapacitással csak 1962. óta foglalkozik. Az 1961-ben végrehajtott kutatási profilmódosítás lehetővé tette, hogy ez új kutatási irány művelésének személyi feltételeit fokozatosan megteremtsük. A nehéz veszprémi lakáshelyzet miatt Automatizálási Osztályunk Budapesten az Óbudai Gázgyár területén alakult meg a volt szénfeldolgozó osztályunk helyiségeiben. Újabb épületbővítések eredményeképpen Automatizálási Osztályunk elhelyezése átmenetileg megoldottnak tekinthető, azonban a fejlesztést is lehetővé tevő végleges megoldás elhúzódása egyik legsúlyosabb problémánk.

Az Automatizálási Osztály tevékenysége döntően két irányu: egyrészt a vegyipar által igényelt és ma nem vagy nehezen beszerezhető speciális automatika-elemek kidolgozása [33], másrészt rendszertechnikai kutatómunkával egyes vegyipari folyamatok szabályozásának és automatizálásának megoldása. Érthető módon az elemek terén végzett tevékenység előbb indult meg, hiszen megfelelő automatika-elemek nélkül a második feladatkör munkái sikerrel nem végezhetők el. Az aránylag rövid kutatási múlt ellenére — amelyben a legfontosabb feladat az újtípusú kutatómunka elvégzésére alkalmas kutatógárda kinevelése — máris beszámolhatunk hasznos kutatási eredményekről.

A speciális automatika elemek terén a 120 att-s tartályokra alkalmas torziócsöves szintszabályozót [34] (7. ábra), buborékoltatós (piezometrikus) fajsúlytávadót, ennek működtetéséhez egy kis gázmennyiségszabályozót dolgoztunk ki. A hazai erőkompenzációs pneumatikus automatikaelemek felhasználási lehetőségeit kiszélesíti az Intézetben kifejlesztett pneumatikus határkapcsoló, amely villamos vagy pneumatikus mikrokapcsoló segítségével villamos, ill. pneumatikus kimenő jellel lehetővé teszi a biztonsági reteszelések működtetését. Hasonló vészjelzési céllal különféle folyadékszintkapcsolókat is kifejlesztettünk, valamint tranzisztoros logikai áramkörökből összerakható „zavarjelentő" rendszert, amely fény- és hangjelzéssel tájékoztatja a kezelőszemélyzetet a technológiai folyamatban bekövetkezett nemkívánatos változásokról [35]. Kidolgoztuk továbbá a termikus titriméter prototípusát, amely a titrálás



7. ábra. Torziócsöves pneumatikus szintszabályozó



8. ábra. Rendszertani célokra alkalmas pneumatikus analóg modell

közben keletkező hő révén folyamatosan érzékeli a gyártási folyamatban áramló anyag sav-, illetve lúgkoncentrációját.

Ezek az automatika-elemek ma már nagy számban működnek a legkülönbözőbb vegyipari vállalatoknál.

A rendszertechnikai kutatómunka területén (8. ábra) kidolgoztuk a tervjavaslatot az Almásfüzítői Timföldgyár Dorr-típusú ülepítősorának automatizálására, megterveztük az Almásfüzítői Timföldgyár számítógépes adatfeldolgozási rendszerét, a Budapesti Vegyiművek anol-anon konverziós üzemének automatizálását, valamint az Ajkai Timföldgyár és Alumíniumkohó timföldadagoló automatáját, felülvizsgáltuk és üzembehelyeztük a Tiszamenti Vegyiművek egyes szabályozóberendezéseit, kidolgoztuk a Péti Nitrogénművek részére a Hobbler-kolonna automatizálási tervét.

A közelmúltban kezdte meg működését Budapesten Automatizálási Tanácsadó és Dokumentációs Szolgálatunk, amely több ezer szakirodalmi közleményt dolgozott fel lyukkártyára. Ez a szolgálat hivatott arra, hogy konkrét automatizálási problémák megoldására szaktanáccsal szolgáljon, illetve az igénylők és az automatizálási kutatómunkát végzők között minél szorosabb kapcsolatot alakítson ki.

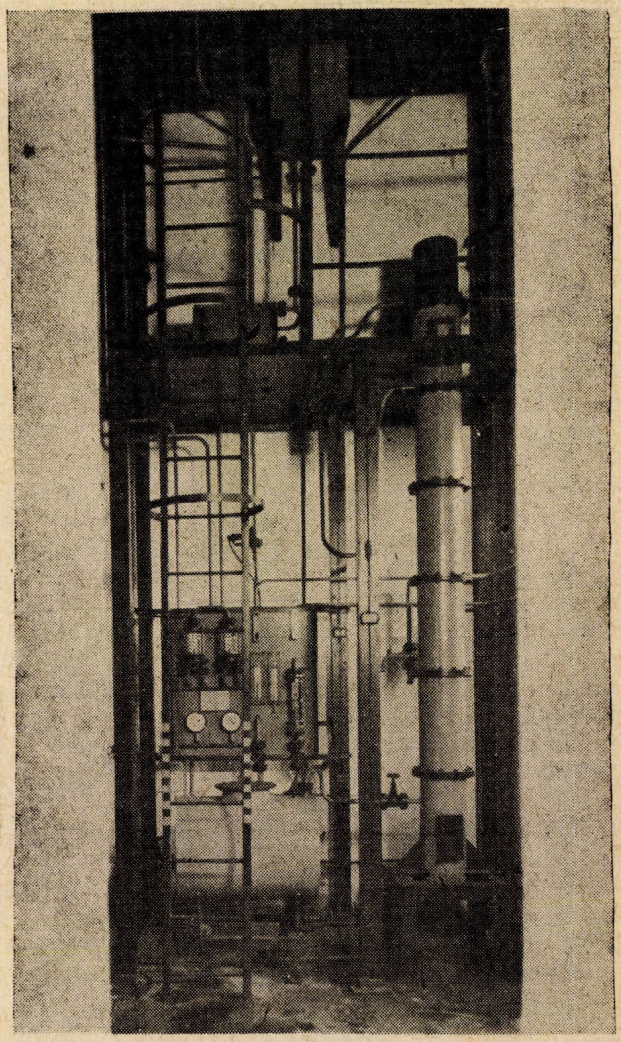
Egyéb kutatások

Műveleti kutatások

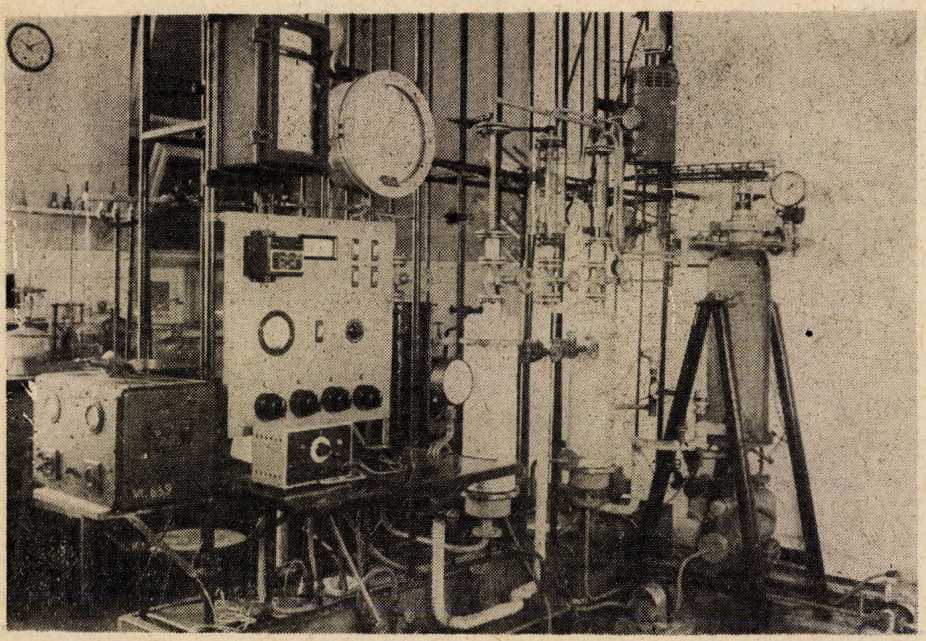
A vegyipari műveletekkel kapcsolatos kutatómunka az ötvenes évek közepe táján indult meg aránylag szerény ráfordításokkal. Célja a folyadék-folyadék és a gáz-folyadék rendszerek diffúziós folyamatainak lefolytatására szolgáló nagyhatékonyságú készülékek kidolgozása. Ennek megfelelően egyrészt a forgó mozgással gerjesztett folyadék-extraktorokkal, másrészt a nagynyomású, porlasztásos szárítással foglalkoztunk.

A forgótárcsás extraktorral (9. ábra) végzett laboratóriumi, nagylaboratóriumi és félüzemi vizsgálatok alapján több ipari berendezést terveztünk, ill. készítettünk el, nevezetesen a Chinoin diósgyőri telepe részére a gázvízsűrítményben levő pirokatechin kinyerésére, az Alkaloida Vegyészeti Gyár részére a mákgubó morfintartalmának kivonására, a Dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalat részére a kátrány germániumtartalmának kinyerésére [36].

A porlasztásos szárítással kapcsolatos kutatások eredményeképpen új készülék-prototípust dolgoztunk ki, amelynek ciklonrendszerű reaktorában légáramos porlasztón át érintőlegesen lép be a szárítandó anyag; a szárított, poralakú terméket elektrosztatikus porleválasztóban gyűjtik össze. Ezzel a készülékkel hatásosan és gazdaságosan sikerült számos olyan terméket szárítani, amelyre folyamatos szárítási technológia eddig nem állt rendelkezésre [37]. Az új rendszer a fajlagos energiaszükséglet szempontjából is előnyös.



9. ábra. Forgótárcsás extraktor



10. ábra. Filmreaktor

A közelmúltban kezdtünk el foglalkozni intézeti találmány [38] alapján egy újtípusú, nagy fajlagos felületű filmreaktor (10. ábra) működésének és ipari alkalmazhatóságának vizsgálatával.

Fizikai-kémiai kutatások

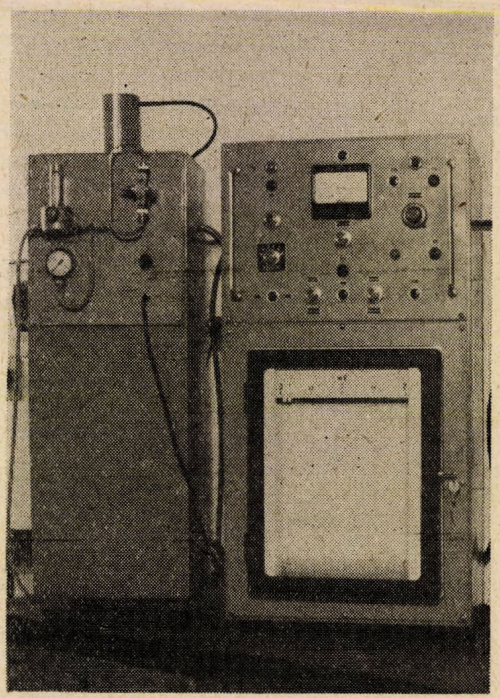
Fizikai-kémiai Osztályunk az izotóp laboratóriummal együtt hasznos segítője a többi osztályokon folyó technológiai kutatásoknak. A különleges, nagy értékű anyagvizsgáló műszerek és berendezések segítségével ma már el tudjuk végezni a legkorszerűbb vizsgálatokat; egyes problémák megoldásában — például az infravörös és tömegspektrometriai vizsgálatok terén — a Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet segítségét vesszük igénybe.

Az elmúlt öt évben szép számú készülékkel gyarapodott az Intézet: anyagszerkezeti vizsgálatok céljára Müller-Mikro 111 típusú röntgendiffraktorméter, a termikus folyamatok vizsgálatára Erdey—Paulik—Paulik-típusú derivatográf, szerves anyagkeverékek vizsgálatára egy Carlo Erba gyártmányú és egy korrózióálló kivitelű, házilag elkészített gőzkromatográf (11. ábra), egy Unicam SP 700 spektrofotométer és egy Zeiss gyártmányú háromprizmás üvegspektrográf áll kutatóink rendelkezésére. Ezek segítségével kutatóink egyrészt számos analitikai módszert dolgoztak ki]39], másrészt nagyszámú elemzés elvégzésével járultak hozzá a kutatások eredményességéhez.

Az 1956-ban létesített izotóplaboratóriumban [40] a nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozásával kapcsolatban tanulmányoztuk a ritkaföldfémek kinyerésének lehetőségeit, kidolgoztuk a ritkaföldfémek mennyiségi elválasztását ioncserés kromatográfiával; ennek kapcsán alapvető tanulmányok folytak az ioncsere-folyamatok mechanizmusára és kinetikájára vonatkozóan [41]; foglalkoztunk a korrózió elleni védelemmel kapcsolatos felületkezelési eljárások izotópos vizsgálatával [42], az aktivációs analízis metodikai kérdéseivel, a radioaktív izotópok vegyipari szabályozástechnikai célokra való alkalmazásával.

A közelmúltban kezdtük meg az izotópos nyomjelzéses (tracer-technikai) vizsgálati módszer ipari alkalmazását. Ennek kapcsán a Tiszamenti Vegyiművek szuperfoszfátgyárában végeztünk vizsgálatokat az anyagáramlási viszonyok tanulmányozására, az ezek alapján javasolt és végrehajtott konstrukciós változtatásoktól jelentős népgazdasági eredmény várható.

A vegyipar fokozott ütemű fejlesztése további nagy feladatok elé állítja az Intézet kollektíváját. E feladatok még hatékonyabb megoldása a



11. ábra. Az Intézetben készült gőzkromatográf

tudományos színvonal további növelését, a kutatási eredmények ipari alkalmazása terén pedig — az iparvezetés segítségén túlmenően — elsősorban az üzemekkel való együttműködés továbbfejlesztését teszi szükségessé.

IRODALOM

[1] *Korányi György:* A Nehézvegyipari Kutató Intézet tízéves munkájáról, Magy. Kém. Lapja *14*, 181—191 (1959).

[2] *Kincses Gyula* és *Balla Béla:* Összetett műtrágya előállítása nyersfoszfát salétromsavas feltárásával, Magy. Kém. Lapja *15*, 288—293 (1960).
Kincses Gyula és *Balla Béla:* Kettős műtrágya előállítása nyersfoszfát salétromsavas feldolgozásával IV. Kísérleti üzemi eredmények, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 215—243 (1963).

[3] *Majdik Ferenc* és *Balla Béla:* Wehrlitből nyert ilmenit dúsítmányok kénsavas feltárása titándioxid előállítása céljából, Magy. Kém. Lapja *14*, 197—201 (1959).
Ua.: Titándioxidpigment előállítása titánszulfátoldatból, Magy. Kém. Lapja *15*, 168—173 (1960).

[4] *Balla Béla:* Kriolit és alumíniumfluorid hazai előállításának lehetőségei, Kohászati Lapok *9*, 415—419 (1960).

[5] *Balla Béla, Gyimes Olivér* és *Tancsa András:* Foszfáttartalmú takarmánysók előállítása, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 1—13 (1961).

[6] 149 447 sz. magyar szabadalom (1961).

[7] *Tóth Kálmán:* Molekuláris szűrők tulajdonságai és vegyipari alkalmazásai, Magy. Kém. Lapja *16*, 440—446 (1961).

[8] *Majdik Ferenc:* Szervetlen polimérek, Magy. Kém. Lapja *16*, 215—225 (1961).
Majdik Ferenc és *Pfeifer Gyula:* Adatok az alkoxivegyületek kémiájához I, Néhány alkoxi típusú titán és alumínium telítetlen szerves vegyület előállítása, Magy. Kém. Folyóirat *69*, 280—283 (1963).
Majdik Ferenc és *Monostoryné Felső Katalin:* Adatok az alkoxi-vegyületek kémiájához II, Tetrabutiltitanát és tributilaluminát hidrolízise, Magy. Kém. Folyóirat *69*, 344—347 (1963).

[9] *Tancsa András:* Cinkporok reakcióképességének vizsgálata a ditionit- és a szulfoxilátgyártás szempontjából, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 15—26 (1961).

[10] *Takács Pál:* A Nehézvegyipari Kutató Intézet szénkémiai és széntechnológiai kutatásai, Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közlem. *16*, 19—32 (1961).

[11] *Móry Béla:* Barnakőszenek kokszolása, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 27—36 (1961).
145 576 sz. magyar szabadalom (1958).

[12] *Jakó Lajos:* A vegyes adagolású kokszolás alapvető kérdéseinek vizsgálata, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 217—221 (1959).

[13] *Iványi Gyula:* Aktívszén felhasználása a budapesti városigáz tisztítására, Energia és Atomtechnika *13*, 458—462 (1960).
Iványi Gyula: Belföldi eredetű aktívszén felhasználása a szárazelemgyártásban. Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 107—116 (1961).

[14] *Iványi Gyula* és *Róna Vilmos:* Módosított módszerek önsülő elektródmassza laboratóriumi ellenőrző vizsgálatára, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 321—334 (1963).

[15] *Ráskai Béla:* Magyar barnakőszénkátrány-típusok kokszosodásának alakulása a hőmérséklet függvényében, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 49—54 (1961); Magy. Kém. Folyóirat *67*, 41—47 (1961), Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 299—314 (1963).

[16] *Horváth Albert, Nádasy Miklós, Major Gyula* és *Takács Pál:* Laboratóriumi és üzemi kísérletek germániumdioxid pirokatechingyártási hulladékokból történő előállítására, Magy. Kém. Lapja *14*, 14—17 (1959).
Takács Pál és *Horváth Albert:* Szénfeldolgozási melléktermékek mint a hazai germánium- és galliumgyártás nyersanyagforrásai, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 291—295 (1959).
Nádasy Miklós, Horváth Albert és *Takács Pál:* Germániumdioxid és pirokatechin együttes kinyerése barnakőszénkátrányból és generátorgázvízből, Magy. Kém. Lapja *15*, 294—297 (1960).

[17] 145 556 (1958), 146 235 (1959), 147 039 (1960), 147 822 (1960) és 151 291 (1964) sz. magyar szabadalmak.

[18] *Nádasy Miklós:* Barnaszén eredetű gázvizekben előforduló germániumvegyületek dúsítása és kivonása formaldehiddel történő csapadékképzéssel, Magy. Kém. Folyóirat *68*, 80—84, 109—115 (1962).

[19] *Almásy Andor* és *Barcánfalvi Ferenc:* A germánium-sósav-rendszer folyadék-gőz-egyensúlyának vizsgálata I, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 297—301 (1959).
Barcánfalvi Ferenc: A germánium-sósav-rendszer folyadék-gőz-egyensúlyának vizsgálata II, Nehézvegyipari Kut. Int. Közlem. *2*, 143—148 (1961).
Almásy Andor, Barcánfalvi Ferenc és *Kováts Gábor:* A germánium-sósav-rendszer folyadék-gőz-egyensúlyának vizsgálata III, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 349—351 (1963).

[20] *Andriska Viktor:* A dinitrorodánbezol gombaölőszer gyártásának hazai tapasztalatai, Magy. Kém. Lapja *14*, 182—186 (1959).

[21] *Fehérvári Gusztáv:* Szerves arzénvegyületek mint gombaölőszerek a növényvédelemben. Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 307—308 (1959).
Andriska Viktor és *Párkány Mihály:* Nagyhatású gombaölőszer előállítása, Nehéz vegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 263—266 (1963).

[22] *Varga Sándor:* Diciklopentadién előállítási eljárás kidolgozása, Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közlem. *15*, 85—87 (1961).
Kovács Miklós: Ciklopentadién előállítása diciklopentadiénből, Magy. Kém. Folyóirat *68*, 366—373 (1962).

[23] *Almásy Andor* és *Róna Vilmos:* Recent achievements in the radiation-catalysed chlorination of chlorinated pentane derivatives — Industrial uses of large radiation sources, vol. 1, pp. 101—108, International Atomic Agency, Bécs 1963.
150 904 sz. magyar szabadalom (1963).

[24] 149 189 sz. magyar szabadalom (1961).

[25] 150 929 sz. magyar szabadalom (1963).

[26] *P. Nagy Sándor:* Foszfátbevonatok revésedést gátló hatásának vizsgálata, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 343—346 (1959).
146 914 (1959) és 150 554 (1963) sz. magyar szabadalmak.

[27] *Kuhár Ferenc:* Fémtárgyak szállítás és tárolás alatti védelme korrózió ellen, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *20—22. sz.* (1955); *1*, 171—174 (1958).
Kuhár Ferenc: Párolgó inhibitorok vizsgálata, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 347—349 (1959).
Kovács Klára: Autóalkatrészek védelme tárolás és szállítás alatt, Gépgyártástechnológia *1*, 129—132 (1961).

[28] *Kovács Klára:* A réz szerepe nagyteljesítményű kazánok forrcsöveinek korróziójában, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 159—170 (1958).
Ua.: A kazánkorrózió csökkentésére a tápvízhez adott hidrazin hatásának és a tápvíz pH-jának összefüggése, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 337—341 (1963).

[29] *Bácskai Gyula* és *Maleczki Emil:* Tapasztalatok a nagylengyeli vanádiumtartalmú fűtőolajok által okozott korrózióról, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 137—147 (1958).
Bácskai Gyula: A nagylengyeli fűtőolajok vanádiumtartalmának hatása hőkezelt darabok revésedésére, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 331—335 (1959).

[30] *Kuhár Ferenc* és *Katona Emil:* Vegyipari üzemek korróziója, Magy. Kém. Lapja *14*, 208—213 (1959).
Bácskai Gyula: A hazai vegyipar korróziós kárai, Korróziós Figyelő *3*, 126—128 (1963).
[31] *P. Nagy Sándor:* Vegyipari Korróziós Szervezet (VEKOR), Gépgyártástechnológia *1*, 144—151 (1961).
Kuhár Ferenc: A Vegyipari Korróziós Szervezet munkájának eredményei, Korróziós Figyelő *3*, 130—131 (1963).
[32] *Kovács Klára:* Korróziós tanácsadás Magyarországon, Korróziós Figyelő *3*, 20—21 (1963).
[33] *Turányi Gyula:* Pneumatikus triódák és néhány alkalmazásuk vegyipari folyamatok automatizálásában, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 177—186 (1963).
[34] 146 147 sz. magyar szabadalom (1959).
[35] 146 367 sz. magyar szabadalom (1959).
[36] *Harmathy László* és *Ráskai Béla:* Forgótárcsás extrakciós kolonna alkalmazása a szénfeldolgozó iparban, Magy. Kém. Lapja *16*, 173—177, 197—200 (1961).
[37] *Király György:* Festékanyagok szárítása porlasztással. Magy. Kém. Lapja *14*, 214—219 (1959).
[38] 151 061 sz. magyar szabadalom (1963).
[39] *Benkő István* és *Kulcsár Miklós:* Tanulmány az arzén színképanalitikai meghatározásához, Magy. Kém. Folyóirat *65*, 460—463 (1959).
Kulcsár Miklós és *Benkő István:* Reinheitsprüfung von Germaniumdioxyd, Acta Geologica et Geographica Univ. Comenianae, Geologica Nr. 6, 346—350, Pozsony 1959.
Kulcsár Miklós: Beiträge zum Zerstäubungsverfahren mit einer durchbohrten Elektrode, IV., Acta Chimica Acad. Sci. Hung. *28*, 75—81 (1961).
Lechner Ágnes és *Ferenczy Zoltán:* Expériences pour mésurer des petites quantités du bore par photométrie, I. és II., Acta Chimica Acad. Sci. Hung. *28*, 223—235 (1961).
Kulcsár Miklós: Einfluss der Fremdelemente in der Lösungsanalyse, Chemia Analityczna *7*, 231—238 (1962).
Flóra Teréz: Derivatographische Untersuchung von Kupfer- und Nickelkomplexen, Acta Chimica Acad. Sci. Hung. *37*, 359—367 (1963).
Tóth Kálmán és *Flóra Teréz:* Derivatograficseszkoe iszszledovanie szinteticseszkih ceolitov I., Acta Chimica Acad. Sci. Hung. *37*, 371—379 (1963).
Pfeifer Gyula és *Flóra Teréz:* Adatok az alkoxidvegyületek kémiájához III., V. és VII., Magy. Kém. Folyóirat *70*, 52—55, 115—118 és 380—382 (1964).
Lechner Lászlóné, De Chatel Ágnes: Különböző gázkromatográfiás hordozók vizsgálata az oktaklór-ciklopentén meghatározásával kapcsolatban, Magy. Kém. Folyóirat *70*, 113—115 (1964).
Lechner Lászlóné és *Somogyi Antalné:* Nachweis und quantitative Bestimmung von chlorierten Cyclopentadienderivaten durch Gaschromatographie und UV-Spektrophotometrie, Talanta *11*, 987—992 (1964).
[40] *Almásy Andor* és *Orsós Sándor:* A NEVIKI rádiokémiai laboratóriuma 5 éves munkájáról, Magy. Kém. Lapja *17*, 71—74 (1962).
[41] *Almásy Andor:* Rádioaktív izotóp készítmények vizsgálata ioncserélő kromatográfiával, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 137—141 (1961).
Almásy Andor: Módszer ioncserélő anyagok és adszorbensek rádioizotóp megkötési képességének vizsgálatára, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *1*, 317—320 (1959).
Almásy Andor és *Almásy Gedeon:* Vizek ioncserés sugármentesítésének néhány reakciókinetikai kérdése, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 195—203 (1963).
[42] *Orsós Sándor:* Cinkfelületek kromátozásának vizsgálata rádioaktív krómizotóppal, Nehézvegyip. Kut. Int. Közlem. *2*, 363—366 (1963).

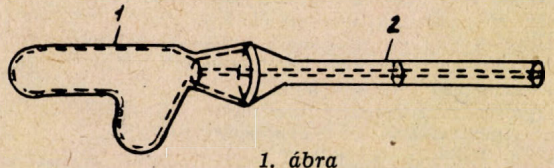
150379 *Magyar* *42 l*

Eljárás és eszköz gázképződéssel járó folyamatok vizsgálatára

Dr. Frenyó Vilmos egy. tanár, Budapest

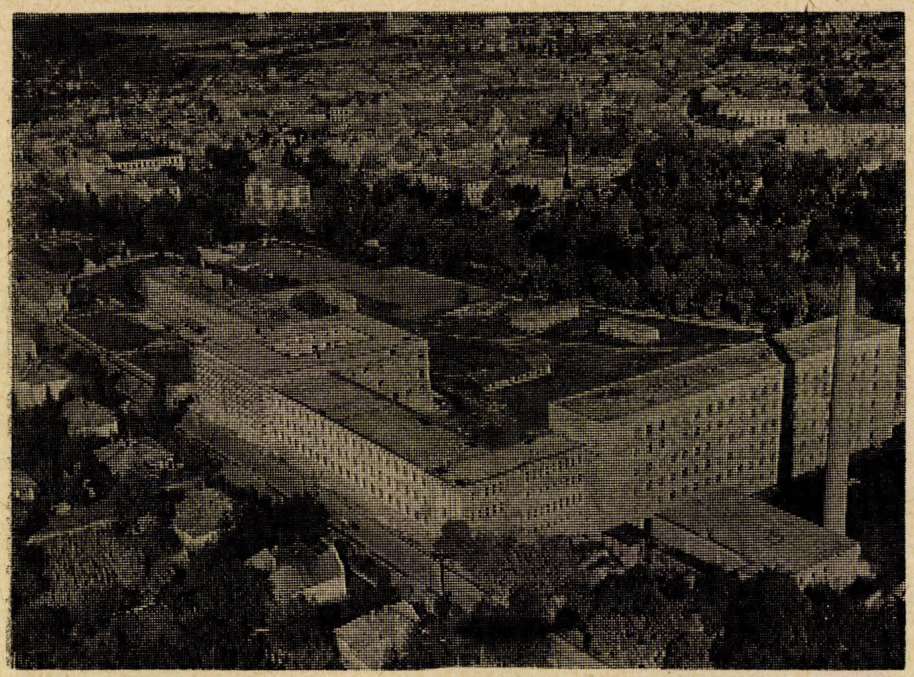
Bejelentés napja: 1961. szeptember 8.

A találmány szerinti eljárás és eszköz (1. ábra) segítségével egyszerű módon határozható meg, pl. szulfidminták kéntartalma, kénsavas roncsolmányok nitrogéntartalma, ammóniumsók NH_4-ion tartalma, talajminták karbonáttartalma, növények kataláz-aktivitása stb. A vizsgálatok elvégzése nem igényel szakképzettséget, mert olyan egyszerű. A vizsgálandó anyagot és a folyékony halmazállapotú reagenst elkülönítetten



1. ábra

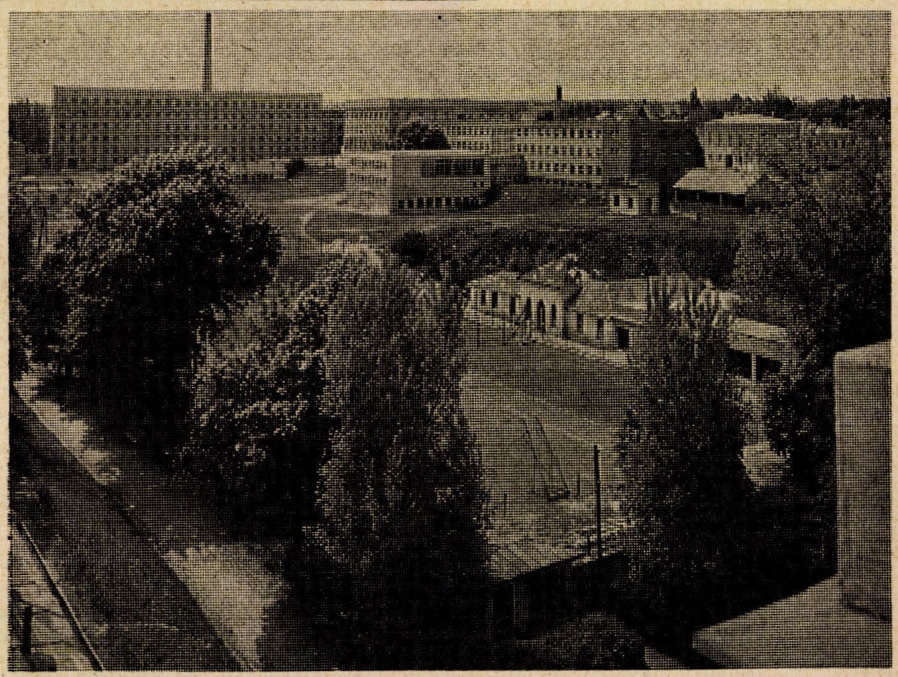
befogadó, két vagy többágú *1* edényhez csiszolatosan illeszkedik a kalibrált, kapilláris *2* leolvasó cső. A kapilláris cső érintkezik a külső atmoszférával, ezért a fejlődő gáz nyomása azonos a külső levegőével és így a vizsgálathoz nem kell manométer. A vizsgálandó anyagot a recipiens-edény egyik ágába, a folyékony reagenst a másik ágába helyezik bemérve úgy, hogy a recipiens edényt nyílásával lefelé tartják. Ezután csatlakoztatják a csiszolatosan illeszkedő kapilláris csövet és az egészet megfordítják. A reakcióban felszabaduló gáz a feleslegben levő folyadékot a gáz térfogatával azonos mértékben felnyomja a kapillárisba, ahol a gázképződés megszünte után leolvassák. Alkoholos öblítés után újabb vizsgálatra kész a berendezés.



A Veszprémi Vegyipari Egyetem épületeinek látképe

A Veszprémi Vegyipari Egyetem tizenöt éve

MESKÓ GÁBOR*



A háború előtti félfeudális Magyarország gazdaságilag több évtizeddel volt elmaradva a fejlettebb országokhoz képest. A felszabadulás után az ipar, a mezőgazdaság, a tudományok és a kultúra rohamos fejlesztése új intézmények egész sorát követelte meg. Ennek a programnak szülötte a ma 15. évfordulóját ünneplő Veszprémi Vegyipari Egyetem is.

Az új intézmény helyének kijelölésénél több szempont is közrejátszott. Veszprém környékén számos nehézvegyipari üzem működik (Balatonfűzfő, Pét, Peremarton, Ajka, Inota), s ily módon az elméleti oktatás széleskörű ipari bázisra támaszkodhat. Veszprémnek vegyipari és tudományos centrummá történő kiépítése érdekében települt ugyancsak ide a Nehézvegyipari Kutató Intézet, majd 1952 nyarán a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézet. Ezek az intézkedések egyben az egész Dunántúl iparosításának előmozdítását is szolgálták.

A gazdasági és szakmai indokok mellett politikai szempontok is közrejátszottak a Veszprémbe való telepítésnél. A tudományos intézmények voltak hivatva arra, hogy az ősrégi és nagymultú, de elszigeteltsége miatt fejlődésében elmaradt várost a megújuló ország egyik jelentős szellemi központjává alakítsák.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem kezdetben nem önálló intézmény, hanem az 1949. évi XXII. törvénycikk alapján, mint a Budapesti Műszaki

* Veszprémi Vegyipari Egyetem

Egyetem Nehézvegyipari Kara kezdte el működését. A határozattól az oktatás megkezdéséig mindössze hat hónapnyi idő állt rendelkezésre, s egy félig kész, eredetileg más célra tervezett épület; érthető, hogy az új létesítmény sem szervezetileg, sem személyi állományában nem lehetett olyan erős, hogy egyidejűleg önállóan el tudta volna látni a gyorsan végrehajtandó tervezési, szervezési és oktatási feladatokat. Szükséges volt tehát, hogy a vezetők — az 1951 őszén bekövetkezett önállóvá válásig — maguk mögött érezzék a nagy múltú intézmény erkölcsi és gyakorlati támogatását, tekintélyes professzorainak készséges és baráti törődését.

Hangsúlyozni kell, hogy az első tizenöt évről van szó, az indulás és kifejlődés éveiről, amelyek — miután nem egy meglevő szervezet reprodukálása volt a feladat — önmagukban is elég sok nehézséget jelentenek. S ha ehhez hozzágondoljuk, hogy ezen évek egy része politikai, gazdasági és társadalmi síkon az egész ország életében is sok egyenetlenséget, kisebb-nagyobb vargabetűt foglalt magába, elképzelhető, hogy ez mind a napi, mind a távlati munka bizonytalanságait csak fokozta.

Az új Kar szervezése azzal az időszakkal esik egybe, amelyben az egész felsőoktatás reformja megindul. A reform mind tartalmi, mind metodikai szempontból újat kívánt a már meglevő egyetemeken és főiskolákon is. Így a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Karán is megkezdődött a régi, teljesen általános képzést felváltó szakosítás. A veszprémi Kar tulajdonképpen a budapesti kar szervetlen kémiai szakjának lett folyamatosan utódja és helyettesítője, megtartva, valamint szélességben és mélységben bővítve a kémiai technológiai oktatás területén azt a tematikát, amelyet a régi képzésben *dr. Varga József akadémikus*, aki 1952-től a Veszprémi Vegyipari Egyetem Ásványolaj- és szénfeldolgozó iparok tanszékének vezetője volt—kollégiumai jelentettek. Ez a Nehézvegyipari Kar elnevezésben is kifejezésre jutott.

Az új profil és az ennek megfelelő tantervek az első években csupán a készítendő beruházások szempontjából voltak érdekesek, hiszen az építkezéseket főleg a szaktanszékek helyes programjának és elhelyezésének kellett irányítania. Az első évek e téren is nemvárt nehézségeket hoztak. A tantervek finomítása, a napi munka feltételeinek biztosítása, a tervfeladatok és tervek módosítása, a hallgatók szociális problémáinak megoldása komplex feladattá folytak össze, s így az új kar belső szervezetét érthetően egy viszonylag nagyfokú központosítás jellemezte. *Dr. Polinszky Károly, Kossuth-díjas professzor*, aki a szervezést az oktatásügyi kormányzat megbízásából fiatal intézeti tanárként elindította, egész későbbi tevékenysége során is mindig az adott helyzetnek és körülményeknek legmegfelelőbb formát igyekezett megtalálni. Neve és tevékenysége elválaszthatatlanul összefonódott a Veszprémi Vegyipari Egyetem létesítésével; 1951. januárjáig mint kurátor, ezután mint dékán, majd mint rektor irányította az Egyetem életét, két — minisztériumi poszton eltöltött — esztendő (1952/53 és 1953/54) kivételével 1964. januárjáig.

Annak ellenére, hogy a nehézségek túlnőttek a szokásos kereteken, a Veszprémi Vegyipari Egyetem mégis kiépült s elfoglalta azt a helyet, amelyet alapításakor a kormányzat s az ország igényei szántak neki. Épületei, tantermei, laboratóriumai — ha késésekkel és módosításokkal is — befejezést nyertek; az egykori, féligkész, laboratóriummal sem rendelkező 12 800 m³-es épület helyett ma egy 168 000 m³ kubatúrájú, szinte egész városrészt kitevő épületkomplexum szolgálja az oktatás és kutatás céljait. A kezdő tanév mindössze három tanszéke helyett ma tizenhárom tanszék végzi az oktatást s ezek közül is a technológiai tanszékek több ágazati témakört felölelő nagy tanszékek. Ma mintegy 142 oktató dolgozik a Veszprémi Vegyipari Egyetemen.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem önálló intézménnyé válása után is megtartotta eredeti profilját: ma is a nehézvegyipar számára képez mérnököket. Ennek megfelelően tantervében a szakon belül: ásványolaj- és szénfeldolgozóipari,

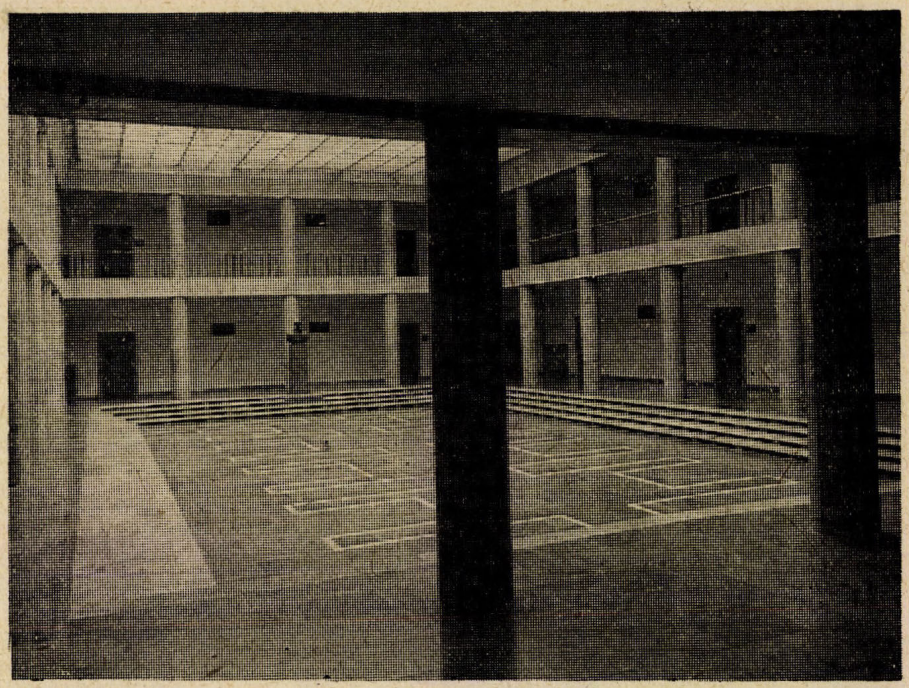
1. táblázat

A Veszprémi Vegyipari Egyetem fejlődését jellemző adatok

Megnevezés	1949. dec. 31.	1954. dec. 31.	1959. dec. 31.	1964. jún. 30.
Az adott időpontig összesen beiratkozott nappali hallgatók száma	107	1 192	1 549	2 139
Az adott időpontig összesen kiadott nappali tagozatos diplomák száma	—	223	693	981
Oktatói létszám	14	79	78,5	142*
Beépített légtér (m³)	12 800	99 056	138 810	199 310*
Vagyonkimutatás (millió Ft) (Épületek + berendezés, felszerelés + befejezetlen beruházások + készletek)	32,703	63,324	81,227	235,515*
Könyvtári állomány értéke (millió Ft)	—	0,647	1,353	3,070*

* 1964. dec. 31-i állapotnak megfelelő várható adatok.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem aulája



szervetlen kémiai technológiai, radiokémiai és szilikátipari ágazatok szerepelnek.

Az Egyetem fejlődését jól szemlélteti az 1. táblázat néhány összefoglaló adata.

Az a kijelentés, hogy az Egyetem kiépült, természetesen nem jelenti azt, hogy évekig változatlan végleges állapotát nyerte el. Még az eredeti tervfeladat megvalósítása előtt jelentkeztek a további fejlesztés igényei, azonban ezek valóban egy kialakult intézmény fejlesztését jelentik, még ha az előirányzott hatalmas beruházási összeg — a következő öt évben mintegy 80 millió forint — túl is nő a szokásos fejlesztési kereteken. A szeptemberrel kezdődő tanévben a hallgatóság már az új, modern 600 személyes diákotthonban nyert elhelyezést, amely első ízben jelent megfelelő és végleges megoldást a hallgatók elszállásolás.

A kialakulás esztendőinek sok menet közbeni változása két tényezőből fakad. Az egyik ezek közül a hallgatólétszám alakulása, a másik pedig az oktatásnak a kor követelményei által parancsolóan előírt tartalmi és módszertani fejlesztése.

A Nehézvegyipari Kar — tervfeladatának első formája szerint — évenként 100—120 felveendő hallgatóra készült, akik tanulmányaikat négy év alatt végzik el. Az első év 107 fős létszámával szemben a következő három évben 250 körül volt a felvettek száma, 1954-ben ez ismét 104 főre csökkent, majd 1960-ig — az iparfejlesztés ütemének csökkentése, illetve az ellenforradalom okozta gazdasági helyzet következtében 60—80 közötti értéket ért el. A felvett hallgatók létszáma a későbbi években ismét emelkedett s az elmúlt három évben mintegy 150 fős értékre állt be, ami körülbelül megfelel a jelenlegi kapacitásnak.

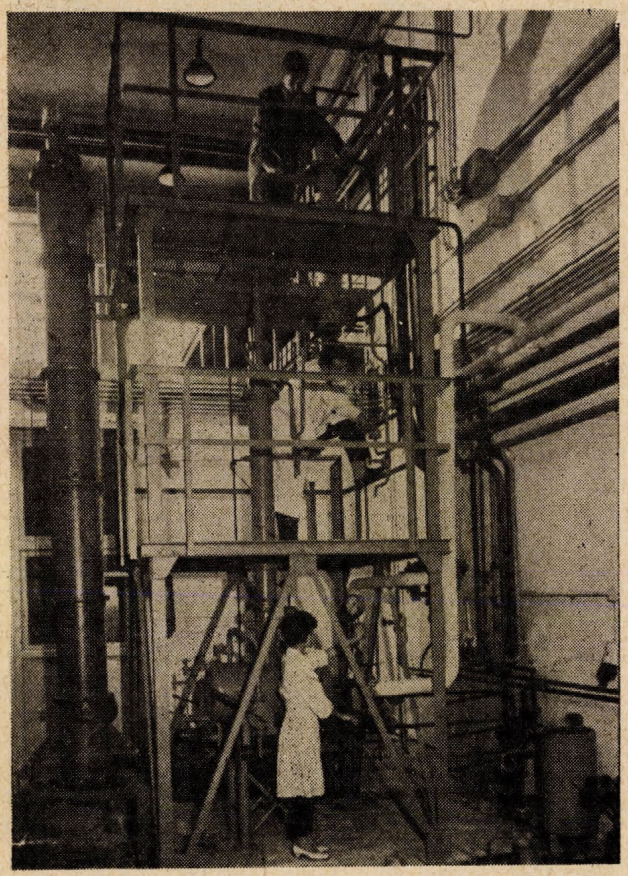
A létszám nagy mértékű hullámzása már önmagában véve is kellemetlen; az ezzel kapcsolatos nehézségeket azonban még fokozta, hogy időközben — az általános egyetemi reform keretében — a kiképzési idő is megnövekedett. Az 1951 őszén jóváhagyott új tanterv már kilenc féléves oktatási időt ír elő, majd az 1957 nyarán elkészített tanterv már 10 féléves oktatási időt tartalmaz. A nagyobb átfutási idő az eredetileg elképzelt kapacitást csökkentette s nemegyszer módosításokat és átépítéseket követelt a laboratóriumok viszonylatában is.

A reform nem csupán formai és kapacitásbeli változásokat hozott; némelyik tantervmódosítás lényeges tartalmi változásokat is előidézett. A tantervek meglehetősen híven jelzik azokat a negatív tapasztalatokat is, amelyeket az Egyetem az elmúlt tizenöt év során a tantervek, programok terén, illetve módszertani vonalon szerzett.

Az eddig eltelt idő alatt öt ízben került sor tanterv-változtatásra. Az első tanterv nagyjából a klasszikus, felszabadulás előtti struktúrán épült fel. Az 1951-es tanterv a kilenc félévből öt félévet adott az alaptárgyaknak, de egyidejűleg az akkor uralkodó helytelen iparpolitikai szemlélet alapján túlzott szakosítást ír elő. Az 1954-es tanterv feloldja a túlzott szakosítást, visszaállítja a szigorlati rendszert s mégjobban elmélyíti az alaptárgyi képzést.

Lényeges változást jelentett az 1960. évi új tanterv mind tartalmi, mind metodikai szempontból. Bár ennek részletes ismertetése itt nem lehetséges, legyen szabad néhány jellemző vonással érzékeltetni a lényeget. Eszerint csupán három kollégium fut egyszerre (ezek közül is az egyik lehetőleg gyakorlat), némileg koncentráltabb formában, mint a féléves beosztás szerint. Így nagyobb lehetőség kínálkozik az elmélyülésre és folyamatos, alapos feldolgozásra, ami egyéni tanulás és kötelező szemináriumok révén történik. A tárgyak befejezése után egyhetes szünet következik, mely alatt a hallgatók vizsgát tesznek. Részletekben az irodalomra hivatkozunk [6].

Az alapelveken kívül — amelyek közé tartozik a tárgyak helyes egymásraépülésének maxi-



Üzemkísérleti laboratórium a Veszprémi Vegyipari Egyetemen

mális lehetősége is — igen sok paraméter játszik szerepet az új tanulmányi rend felépítésénél. Nagyon fontos tényező, hogy a forma és módszer alapos megváltoztatása kényszerítően elősegítette az egyes tárgyak lényeges tartalmi átdolgozását is.

A történeti hűséghez hozzátartozik, hogy hasonló elveken nyugvó tanterv — amely a tanévet trimeszterekre osztotta — *Benedek professzor* intenciói alapján már az 1951-es módosításkor is kidolgozást nyert. Az akkori igények és adottságok azonban a gyakorlati kipróbálást nem tették lehetővé.

A Veszprémi Vegyipari Egyetem 1960 óta kiérlelt reformtanterve ma is sok vitát idéz még elő. Nem kétséges, hogy vannak olyan mozzanatai, amelyek előnyteleneknek látszanak, de hozzá kell tenni, hogy az elmúlt évek gyakorlati tapasztalatai sok kezdetben mutatkozó probléma megoldását tették lehetővé. Nincs ok arra, hogy a még fennálló hibák kiküszöbölését a jövőtől ne lehetne remélni. Ugyanakkor az új reformtanterv más vonatkozásokban határozottan előnyösnek mutatkozik. S ha még talán nem is lehet egyértelműen eldönteni, hogy a benne foglalt koncepciók helyesek-e (s ezt később sem annyira az Egyetem, mint a mérnököket foglalkoztató ipar fogja elvégezni), annyit talán szerénytelenség nélkül meg lehet állapítani, hogy ez a reform az Egyetem részéről nagy áldozatot jelentő, merőben új vállalkozás volt.

Voltak az elmúlt tizenöt év alatt egyéb próbálkozások is — sikeresek és sikertelenek — amelyek mind azt bizonyították, hogy az új Egyetem keresi az új formákat és módszereket. Ezek közé tartozott az első években az „évfolyamlabor" koncepció, amely szerint a hallgatóság nem tárgyakhoz rendelten elkülönítve végez laboratóriumi gyakorlatokat, hanem évfolyamonként egy olyan laboratóriumi programot hajt végre, amely a különböző laboratóriumi gyakorlatok ésszerű szintéziséből adódik. Az elv az egyes tanított tudományágak öncélúságának feloldása lett volna ; a megvalósítás azonban technikai nehézségekbe ütközött.

Hasonlóképpen új próbálkozásként könyvelhető el, hogy a Veszprémi Vegyipari Egyetem kísérletezik elsőízben vegyészmérnöki levelező oktatással. A helyes formák kialakítása e téren sem megy konkrét tapasztalatok nélkül ; a jelenleg működő három évfolyam eddigi eredményei azonban mindenképpen azt bizonyítják, hogy a kísérletnek van létjogosultsága.

Az egyetemi szokásoknak megfelelően az oktatótevékenységet tudományos munka egészíti ki. Kétségtelen, hogy a fejlődés során ennek kialakítása küzdött a legtöbb nehézséggel. Az első időkben meg kellet elégedni azzal, ha az oktatáshoz szükséges felszerelés rendelkezésre állt ; 1952-ben a dékáni tisztséget viselő *Bereczky* professzornak legfőbb gondja az volt, hogy az első végzős évfolyam utolsó tanulmányi évéhez minden személyi és technikai feltételt biztosítson. Ebben az időben különösen kidomborodott annak az elgondolásnak a helyessége, amely a két kutatóintézet Veszprémbe telepítését eredményezte. Amellett, hogy a szűk létszámú oktatói kar külső előadók és gyakorlatvezetők formájában állandó segítséget kapott a két intézet kutatóitól, a főhivatású oktatók lehetőséget kaptak arra, hogy az intézetek témáiba bekapcsolódva, tudományos munkát végezzenek.

Az önálló tudományos tevékenység kezdete az 1953. évre tehető s a kifejlesztés erőteljes szorgalmazása *dr. Nemecz Ernő* professzor, akkori dékán elvitathatatlan érdeme. Az évek során — ha fékezték is akadályok — e munka terebélyesedett s a kezdeti ad hoc témákat lassan felváltotta az egyes tanszékek kutatási irányainak kialakulása. Az eredmény számos tudományos dolgozaton és szabadalmi bejelentéseken mérhető le. A tudományos rendezvények közül kiemelkedő jelentőségű volt pl. az 1955-ben rendezett Magyar—Csehszlovák Polarográfiai Konferencia ; ezen nyújtották át az azóta Nobel-díjjal kitüntetett Heyrovszky professzornak a Magyar Tudományos Akadémia tiszteletbeli tagságáról szóló oklevelet. A további fejlődés eredményeként könyvelhető el, hogy 1957-től kezdve megindult a Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei c. kiadvány, amely évenként mintegy húsz ív terjedelemben, négy füzetben közli az Egyetem oktatóinak dolgozatait s amelyet már minden jelentősebb referáló folyóirat számontart. Elismerést és rangot jelez, hogy a fiatal Egyetem két olyan kiváló tudóst

tisztelhet díszdoktoraként, mint *Giacomo Fauser* és *N. M. Zsavoronkov* professzorok.

A tudományos tevékenységet nagymértékben serkentették az 1956 után egyre gyakrabban lehetővé váló külföldi tanulmányutak. A tapasztalatszerzés, és kialakuló személyes kapcsolatok élénkítően hatottak a munkára. Hasonló élénkítő hatást, összemérési lehetőséget, látókör bővülést eredményeznek a külföldi egyetemekkel létesített szoros kapcsolatok, nem kis részben oktatási és hallgatói vonalon. A Veszprémi Vegyipari Egyetemet baráti és együttműködési szerződés köti össze a hasonló korú és feladatokat ellátó pardubicei (Csehszlovákia), leuna-merseburgi (NDK) és gliwicei (Lengyelország) műszaki főiskolákkal, valamint a moszkvai Mengyelejev egyetemmel. Az együttműködés oktatók és hallgatók kölcsönös látogatásaiban, a tantervek és programok egybevetésében és kiadványcserében nyilvánul meg.

Ez az áttekintés, bármennyire szubjektív és rapszódikus is, talán körvonalazza azt az utat, melyet a Veszprémi Vegyipari Egyetem eddig megtett. Utóbbi évei a nyugodtabb fejlődés időszakát jelentették számára s mai állapota a további évekre hasonló periódust valószínűsít. Az 1963/64-es tanév lezárása utáni adatok szerint az egyetemnek 608 nappali, 44 esti és 170 levelező hallgatója volt, a szakmérnöki továbbképző tanfolyamokon 91 fő folytatott tanulmányokat. Az elmúlt tizenöt év során a nappali tagozaton 981, az esti tagozaton pedig 146 diplomát adott ki. Az ország által hozott nagy áldozatok egyre inkább gyümölcsözni látszanak s ha munkájának eredményességét az Egyetem nem is értékelheti, örömmel látja, hogy régi és új ipari üzemeinkben egyre növekszik a Veszprémi Vegyipari Egyetemen végzett mérnökök száma, akiket szívesen látott munkatársként fogadnak.

A VESZPRÉMI VEGYIPARI EGYETEMMEL KAPCSOLATBAN MEGJELENT NÉHÁNY FONTOSABB KÖZLEMÉNY

[1] A Veszprémi Vegyipari Egyetem Évkönyve 1949—1959. Közreadja a Veszprémi Vegyipari Egyetem Tanácsa. Veszprém, 1959.

[2] *Dr. Benedek Pál:* A Veszprémi Vegyipari Egyetem feladatai és lehetőségei a magyar vegyipar műszaki fejlesztésében. Felsőoktatási Szemle *5*, 368 (1956).

[3] *Dr. Polinszky Károly:* 10 éves a Veszprémi Vegyipari Egyetem. Felsőoktatási Szemle *8*, 562 (1959).

[4] *Dr. Polinszky Károly:* A műszaki egyetemi reformról, a Veszprémi Vegyipari Egyetemen bevezetendő kísérleti oktatásról. Felsőoktatási Szemle *9*, 541 (1960).

[5] *Dr. Szolcsányi Pál:* Hozzászólás a Veszprémi Vegyipari Egyetem oktatási reformjához. Felsőoktatási Szemle *9*, 741 (1960).

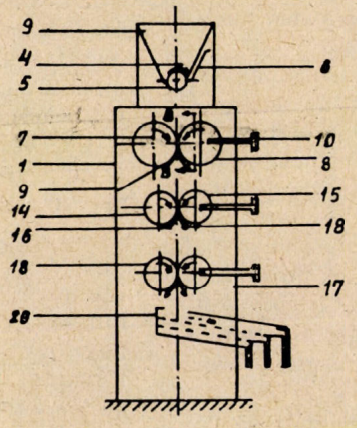
[6] *Dr. Polinszky Károly:* Vegyészmérnök képzés a Veszprémi Vegyipari Egyetemen. Magyar Kémikusok Lapja *18*, 53 (1963).

[7] *Dr. Erdey-Grúz Tibor:* Hozzászólás a Veszprémi Vegyipari Egyetem tantervjavaslatához. Magyar Kémikusok Lapja *18*, 201 (1963).

Folytonos működésű granuláló berendezés

Richter Gedeon Vegyészeti Gyár, Sándor Béla és *Rakitovszky Tamás.* Bejelentés napja: 1960. okt. 13.

A gyógyszeriparban a tabletták anyagát a hatóanyag egyenletes eloszlása céljából finom por alakjában állítják elő. A poranyagot közvetlenül tablettázni nem lehet, mert a tabletták adagjai nem egyenlőek. A találmány szerinti berendezés (1. ábra) a poralakú alapanyag valamennyi műveletét (sajtolás, aprítás és szemcsék osztályozása) teljesen automatikusan és folyamatosan végzi el. A berendezés emellett egyszerű, szétszedés nélkül tisztítható és csak egy személy kezeli. Az anyag



1. ábra

a *3* garaton és *4* keverőszerkezeten keresztül kerül a *7—8* elősajtoló hengerpárra. A *7* henger csapágya rögzített, a *8* henger távolsága a megfelelő *10* szorítószerkezettel állítható. A hengerek felülete a tengellyel párhuzamosan rovátkolt. Ezután az anyag a *14*, *15* végsajtoló hengerpárra kerül, amelynek kerületi sebessége 10%-kal kisebb, mint az elő sajtolóé és felülete durva, fűrészfog rovátkolású. A *17*, *18* őrlőhengerpár rovátkolása finomabb és hengereinek kerületi sebessége különböző Innen az anyag a *20* vibrációs szitára esik, ahol középre kerül a kívánt méretű granula. Üzemközben a hengereket vízzel hűtik és a garat töltésével a folyamatos üzemelés biztosított.

A mezőgazdaság kemizálásának néhány népdazdasági összefüggése

LŐRINC IMRE*

A vegyipar alapvető fontossága a mezőgazdaság fejlődésének meggyorsításában ma általánosan elismert tény, mégsem érdektelen megvizsgálni jelentőségét néhány népgazdasági összefüggés tükrében.

Az itt következő összefüggéseket és következtetéseket a NIM Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézetben folyamatban levő kutató munkánk alapján ismertetem: Az Intézet programjában ugyanis, érthető módon, nagy súllyal szerepelnek a vegyipar fejlesztésének hatékonyságával kapcsolatos vizsgálatok és ennek keretében a mezőgazdaság kemizálásának műszaki gazdasági problémái fontos helyet foglalnak el. A munka még folyik, de már most is érdekes áttekintést lehet adni.

Nemzetközi összefüggések

Mindenekelőtt rá kell mutatni arra, hogy e problémának igen érdekes és figyelemreméltó nemzetközi, világgazdasági összefüggései vannak és a megfelelő döntések meghoztalánál ezek nem hanyagolhatók el. A világ élelmiszerellátottsága és műtrágyatermelése (ma és előreláthatólag még hosszabb ideig) ugyanis olyan szinten van, hogy már ez is mezőgazdaságunknak és a hozamnöveléshez szükséges fő vegyitermékek hazai termelésének erőteljes fejlesztése mellett szól.

Ismeretes az a tény, hogy bár a Föld úgyszólván korlátlanul képes lenne rohamosan növekvő lakosságát élemiszerrel ellátni, mégis a népesség nagyobbik hányada — annak ellenére, hogy néhány ország mezőgazdasági termékfelesleggel rendelkezik — elégtelenül kénytelen táplálkozni.

A Föld lakossága e század végéig az ENSZ prognózis szerint a jelenleginek több mint kétszeresére növekszik; ezen népesség kielégítő élelmiszerellátásához a mezőgazdasági termelés megháromszorozására van szükség.

A mezőgazdasági termelés növelésének egyik útja a mezőgazdaságilag megművelt terület növelése. A megművelésre szóbajövő területek fő tartalékai a legelők, az erdők és dzsungelek. A legelők egyéb kár nélkül hasznosítható területei korlátozottak, az erdők és duzsungelek hasznosítása írtásuk és felszántásuk útján igen nehéz feladat. Ilyenformán a mezőgazdasági területek hozamainak növelése az elsősorban járható út; *a hozamok növelésének pedig* korszerű agrotechnikai eljárások alkalmazása mellett, *a kemizálás a legfontosabb eszköze.*

A világ élelmiszerellátottsága tehát rossz és figyelembe véve a Föld lakosságának rohamos szaporodását, nagy erőfeszítések szükségesek a kielégítő színvonal eléréséhez. Hogy ezt a színvonalat a Föld lakossága teljes egészében mikor éri el, nem lehet pontosan megmondani. Annyit megállapíthatunk, hogy bár az élelmiszer-termelés üteme valamivel túlhaladja a népesség szaporodásának ütemét (pl. FAO adatok szerint 1937. és 1960. között a világ egy főre eső élelmiszertermelése 16%-kal nőtt), még évtizedekig nem lehet számítani a teljes élelmiszerellátottsággal.

A kérdés szorosan összefügg a műtrágyaellátottság kérdésével.

A világ műtrágyaellátottsága igen messze van az optimumtól. A termelés ugyanis 1960—61-ben 28,5 millió tonna volt hatóanyagban számítva. Ez ugyan az 1953—54. évi elfogyasztott 20 millió tonnához képest jelentős emelkedést jelent, de ha azt számítjuk, hogy a megművelt területek kiterjedése kereken 1,5 milliárd hektár, akkor csak 100 kg hektáronkénti szükségletet véve figyelembe, láthatjuk, hogy az 1960—61. évi műtrágya-termelés ennek a szükségletnek még 20%-át sem teszi ki. Figyelembe véve a megművelt területek várható növekedését, azt mondhatjuk, hogy a Föld műtrágyaellátottsága még hosszabb ideig nem lesz kielégítő. Az élelmiszerellátottság még hosszabb ideig várható, ki nem elégítő voltának ez egyik legfontosabb oka.

A kemizálás hatékonysága a növénytermelésben

A mind mezőgazdasági termékekben, mind műtrágyákban világszerte fennálló igen jelentős és igen lassan csökkenő deficit alapján a hazai termelés fokozása teljes mértékben indokolt; biztosítottnak tekinthető a termékfeleslegek külföldi elhelyezése is.

Ehhez még hozzájárul, hogy a mezőgazdaság, sőt a mezőgazdaságban felhasznált vegyitermékek gyártásának zöme (elsősorban a műtrágyagyártás) tradicionális népgazdasági ágaink közé tartozik. Adottságaink (éghajlat, talaj stb.) is kedvezőek a mezőgazdaság szempontjából. A mezőgazdasági termékek, élelmiszerek világpiaci árai gyakorlatilag stabilak, sőt a műtrágyaárak is, szemben számos ipari termékekkel, amelyek ára a világpiacon általában csökkenő tendenciát mutat.

Ez összefüggésben van a technikai fejlődéssel, illetve a különböző termékek elavulásának az ütemével. Az ipari termékek nagy része a rohamos műszaki fejlődés következtében gyorsan avul, úgyhogy a világszinttel való lépéstartás állandó, folyamatos erőfeszítést követel meg. A mezőgazdasági termékeknek és a mezőgazdasági vegyszerek nagy részének minősége hosszú ideig stabil. A mezőgazdasági vegyszerek kedvező jellegzetessége még, hogy előállításuk igen nagy volumenben történhet.

Különösen hatékony a mezőgazdasági termelés fejlesztése, illetve az ehhez szükséges vegyi

* NIM Ipargazdasági és Üzemszervezési Intézet.

termékek gyártása, ha figyelembe vesszük, hogy élelmiszeripari termékekké (mint konzervek, húskészitmények stb.) feldolgozva kerülhetnek kibocsátásra, illetve exportra.

Ugyancsak nemzetközi adatokkal bizonyítható a magasabb hozamok és a kemizálás közötti összefüggés (1. táblázat).

1. táblázat

Néhány ország műtrágyafelhasználása és átlagtermelése (1961/62)

	Műtrágyafelhasználás hatóanyagban, kg/ha	Átlagtermés, q/ha			
		búza	burgonya	cukorrépa	kukorica
Ausztria	138,2	25,8	197	324	58,6
Csehszlovákia ...	91,6	27,4	104	280	24,8
NDK	190,8	27,5	124	214	20,0
Hollandia	459,5	39,3	281	455	39,0
Franciaország ...	111	23,9	161	368	25,3
Magyarország ...	35,5	17,9	68	181	20,3

Érdekes összehasonlítani néhány ország egy hektárra eső műtrágya felhasználásának növekedési indexét 1961/62-ben és 1955/56 viszonylatában.

Csehszlovákia	143,1
NDK	118,4
Hollandia	130,1
Franciaország	140,4
Magyarország	508,5

Az utóbbi adatsor azt mutatja, hogy hazánkban a műtrágyafelhasználás — a kemizálás — ezekben az években vált csak számottevővé. 1970-ben egy hektár mezőgazdaságilag művelt területre, a tervek szerint, átlagosan már 156,5 kg műtrágya hatóanyag jut.

Hazai adatok is azt mutatják, hogy szoros összefüggés van a kemizálás és a hozamok között. Az állami gazdaságok ugyanis, amelyek hektáronkénti műtrágyafelhasználása az országos átlagnak kb. kétszerese, 30—50%-kal magasabb termésátlagot értek el búzában.

A vegyszeres növényvédelem hatékonyságára jellemző adatként említhetjük, hogy a jelenlegi védekezéssel megmentett évi termés értéke kb. 4—5 milliárd Ft, azonban a kártétel még mindig 7—8 milliárd Ft-ra tehető. Általában azzal számolhatunk, hogy a növényvédelemre fordított összes költségek megmentett termék formájában 2—4-szeresen térülnek meg. Különösen lényeges szempont az, hogy a műtrágyázás hozamnövelő hatása teljes mértékű érvényesülésének feltétele a termés vegyszeres védelme kártevőkkel és kórokozókkal szemben.

A kemizálás hatékonysága az állattenyésztésben

Hazánk lakosságának egészségesebb táplálékösszetétele is összefüggésben van a kemizálással. Ismeretes, hogy hazánk lakossága által elfogyasztott napi kalóriamennyiség kielégítő, sőt az optimális mértéket valamivel meg is haladja (1955/59 évi átlag 3027 kal/nap, a 2800 kal/nap optimummal szemben) ; nem kielégítő azonban a táplálék összetétele, mert eltolódás mutatkozik a zsír és a szénhidrátok javára, a fehérje és a legtöbb vitamin rovására. A táplálékösszetétel javítása fontos érdek és a tervek szerint fokozatos javulással számolhatunk, amiben — mint mondottuk — a kemizálásnak jelentős szerepe van. Ebből a szempontból elsőrendű fontosságú az állattenyésztés fejlesztése, a fehérjeellátás megjavítása.

A kemizálás hatása az állattenyésztés hozamaira kétirányú : közvetett és közvetlen. Közvetett hatása azáltal érvényesül, hogy a kemizálás révén termelhető többlettakarmány a hústermelés fokozását teszi lehetővé. Közvetlen hatása pedig a takarmányhoz keverhető vegyi adalékanyagok révén (ásványi sók, aminó-savak, nitrogénvegyületek, vitaminok, antibiotikumok stb.) jelentkezik.

A kemizálás hatékonyágát a következő számok alapján számíthatjuk :

1970-ben a mezőgazdaság kemizálása révén a hagyományos takarmányokban nyerhető fehérjetöbblet mintegy 325 000 t-ra tehető, amelynek hasznosítása a fő vágóhúsféleségeknél :

vágósertés esetében 467 g emészthető fehérje etetésével 1 kg hús nyerhető,

vágómarha esetében 475 g emészthető fehérje etetésével 1 kg hús nyerhető,

vágóbaromfi esetében 400 g emészthető fehérje etetésével 1 kg hús nyerhető.

Keveréktakarmány etetése mellett még további hozamnövekedések biztosíthatók (2. táblázat).

2. táblázat

1 q takarmánnyal nyerhető hús hagyományos etetéssel és keveréktakarmánnyal

Termék	Hagyományos etetéssel	Keveréktakarmány etetéssel
Baromfi hús	20 kg	28,6 kg
Baromfi tojás	200 db	300 db
Sertés hús	20 kg	23,8 kg
Szarvasmarha tej	100 l	130 l
Szarvasmarha hús ..	20 kg	24 kg

A mezőgazdaság távlati fehérje-mérlege szempontjából fontos szerepet kap a karbamid. 1 kg karbamid ugyanis egyenértékűen helyettesíthet 5,5 kg jóminőségű olajipari takarmányt. Kísérletek azt mutatják, hogy a szarvasmarhatápban a fehérjeszükséglet 1/3-a helyettesíthető karbamiddal és mivel ezen vegyület hazai előállítása szerepel a fejlesztési tervekben, ennek révén jelentős import takarítható meg.

Az állattenyésztési hozamok növelése igen kedvező hazánk devizamérlege szempontjából és amellett a lakosság táplálék-összetételében 1970-ig a következő előnyös eltolódást teszi lehetővé 1962-höz képest : 25%-kal nő az 1 főre eső húsfogyasztás, 28—30%-kal a tojásfogyasztás, 10%-kal a tej- és tejtermékfogyasztás, a zsír- és szénhidrátfogyasztás viszonylagos csökkenése mellett.

A kemizálás népgazdasági hatása

A mezőgazdaság kemizálásának népgazdasági hatása több áttételen keresztül érvényesül (pl. műtrágya-takarmánytöbblet — állatállomány-növekedés — hústöbblet — konzervtermelés növekedés) és teljes vertikalitásban számolni igen nehéz. Egyelőre minden tényező figyelembevételével kimunkált adataink még nem készültek el; ismeretesek az ezek számításával kapcsolatos általános nehézségek is. Mégis produkálható már most is néhány érdekes és jellemző adat, amely az elmondott fenntartások ellenére nagyságrendileg képet ad a hatékonyságról. Számításaink szerint a kemizálás révén a mezőgazdaságnak a nemzeti jövedelemhez való hozzájárulása jelentősen meggyorsul, éspedig 1970-ben 1962-höz képest több mint 65%-kal növekszik. Hogy ez milyen jelentős gyorsulás, azt abból láthatjuk, hogy 1949 és 1963 között a növekedés mindössze 16% volt.

A kemizálás kedvezően befolyásolja külkereskedelmi mérlegünket: 1970-re nemcsak feleslegessé teszi az élelmiszerimport egy jelentős részét, hanem lehetővé teheti (amellett, hogy a megváltozott táplálékösszetételt, a lakosság szaporodását és növekvő igényét is kielégíti) a mezőgazdasági export árualapnak legalább másfélszeres növelését.

Lényeges hatása van a kemizálásnak a vetésszerkezet alakulására. Jórészt ennek köszönhető, hogy a szükséges búzamennyiség 1970-ben megtermelhető a mainál közel 25%-kal kisebb területen, ami által értékesebb kultúrák számára szabadul fel a termőföld.

A vegyszeres gyomírtás jelentős munkaerőt takarít meg. Figyelembe véve a kukorica 3—4 szeres kapálását, 1 hektár terület munkaerőigénye termelő szövetkezeti normák szerint:

kézi kapálás	24,3 munkanap
fogatos kapálás	21,1 munkanap
gépi kapálás	18,4 munkanap
vegyszeres gyomirtás	0,2 munkanap

Óvatos számítások szerint — figyelmen kívül hagyva azt a tényt, hogy a Hungazin gyomírtónak utóhatása van, tehát a gyomírtást követő évben sem kell, illetve kevesebbet kell kapálni — május—július hónapokban, tehát a fő növényápolási idényben, mintegy 125 000 fő szabadítható fel 1970-ben a kukorica vegyszeres gyomírtása révén. Ez is igen jelentős népgazdasági hatás akkor, amikor további fejlődésünk szempontjából a munkaerő-hiány megoldása kulcskérdés.

Végül megemlíthető, hogy a vegyipari beruházások megtérülése termékeinknek a mezőgazdasági hozamokon keresztül való hasznosítása révén az átlagosnál sokkal gyorsabb.

Szükséges leszögezni azt is, hogy a kemizálás nem olyan csodaszer, amely minden egyéb tényezőtől függetlenül megoldja a mezőgazdaság fejlesztésének a kérdését. A kemizálás rendkívül hatékony eszköz, de sikerének számos feltétele van; elsősorban a megfelelő agrotechnika, de szükséges biztosítani a vegyszerek időben és szakszerű módon való alkalmazásának gépi és szervezési előfeltételeit is; biztosítani kell továbbá a vegyszerek optimális elosztását, szállítását, raktározását. Csak ezek és ehhez hasonló egyéb feltételek biztosításával lehet a legjobb hatást, a legkedvezőbb népgazdasági eredményt elérni és hazánk fejlődésének e fontos problémáját megoldani.

---

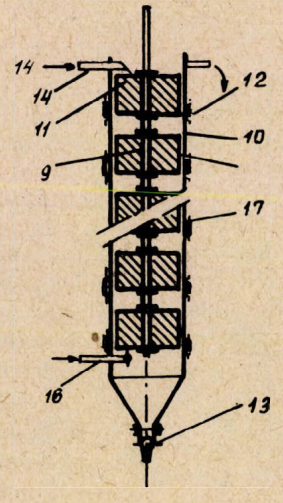
150 408 *Magyar* *12 e 1*

Eljárás és készülék nem elegyedő folyadékok hatékony összekeverésére és szétválasztására, főleg kivonatoló műveletek megvalósítása céljából

MTA, Tettamanti Károly és Uskert Andor vmérnökök, Nagy Sándor gépészmérnök.

Bejelentés napja: 1961. július 12.

A találmány az egyes anyagok különleges fiziko-kémiai szerkezetét és fizikai sajátosságát használja ki emulziók létrehozására és szétbontására. A két folyadék közötti érintkezést szivacsos vázanyag szolgálja, amit gyorsan összenyomnak, majd kiterjesztve emulzió keletkezik, ugyanez a folyamatot lassan végezve emulzió-mentes fázisok keletkeznek. A több, egymással összekapcsolt elemből álló, folytonos kiszolgálású berendezésben



a szivacsos töltet összenyomott állapotában az egy-egy kamrában levő vizes fázis egyrésze (pl. tizede) a szomszédos kamrába áramlik át, míg a szerves oldószer a szivacs kiterjedt állapotában az ellenkező irányú szomszédos kamrába áramlik. Az ábra szerint a készülékbe helyezik a *11* viszkóz szivacstesteket, a szabad térfogatot a *12* túlfolyó magasságáig víznél könnyebb szerves oldószerrel töltik fel. A *9* rúd mozgatószerkezete a *10* lyuggatott préselő tárcsák segítségével a szivacstömböket ¼ térfogatukra préseli össze. A préselésre a vizes folyadék kiszorul a szivacsból és az alatta levő kamrára permeteződik, illetőleg a *13* leeresztő szelepben gyűlik össze. A legfelső szivacs vízveszteségét a *14* csövön át pótolják. Víznél nehezebb oldószeres kivonatolás esetében a csonkok szerepe megváltozik. A berendezés 100% hatásfokkal dolgozik

Újabb mikrobiológiai eljárások a mezőgazdaság szolgálatában

MAGYAR KÁROLY*

A fermentációs technológia különböző készítmények mikrobiológiai úton történő előállítása terén rendelkezik tapasztalatokkal. Terjedelmes könyvet tölt meg azoknak a kémiai lépéseknek a felsorolása, amelyek mikroorganizmusok segítségével kivitelezhetők [1]. A fermentációs technológia ezen kiterjesztése indokolttá teszi, hogy ma már a legkülönbözőbb problémák megoldásában alkalmazásával számoljunk. A békés egymás mellett élés biztosítása folytán egyre nagyobb erőket lehet koncentrálni az emberiség általános jóléti problémáinak megoldására. Ezek között első helyen az éhség leküzdése, a világszerte jelentkező alultápláltság megszüntetése szerepel. Bőséges nemzetközi statisztikai adatok állnak ma már rendelkezésre annak felméréséből, hogy a világ lakosságának milyen kis hányadánál van biztosítva a táplálkozáshoz elengedhetetlenül szükséges fehérje-mennyiség.

Az International Association of Microbiological Societies Montrealban 1962-ben tartott nemzetközi kongresszusán foglalkozott azokkal a lehetőségekkel, amelyek mikrobiológiai módszerek alkalmazásával az emberiség élelmezési körülményeinek megjavítását eredményezhetik. Határozatuk az alábbi utakat jelölte ki [2]:

1. A talaj termelőképességének javítása.

a) Thermophil és mesophil mikroorganizmusok tanulmányozása, amelyek segítségével hulladékanyagok trágyázási célra alkalmassá tehetők.

b) Herbicidek, fungicidek és egyéb vegyszerek hatásának vizsgálata a talaj mikroorganizmusaira.

c) Azotobacter, Rhizobium és egyéb mikroorganizmusok vizsgálata a levegő nitrogénjének hatékonyabb megkötése érdekében.

2. A mezőgazdaságban hasznosítható növényvédőszereknek megfelelő mikroorganizmusok segítségével történő előállítása.

3. Az élelmiszereknek mikroorganizmusok behatása folytán bekövetkező romlásának megakadályozása antibiotikumok és besugárzás felhasználásával. A használt módszerek elterjesztése iparilag fejletlen országokban.

4. Emberi és állati élelmezési célra alkalmatlan anyagoknak mikroorganizmusok révén emészthetővé való átalakítása.

a) Mezőgazdasági és ipari melléktermékeknek hasznosíthatóvá tétele.

b) Cellulóz és hemicellulóz bontása baktériumok és gombák felhasználásával.

c) Fa- és ligninbontó gombák.

d) Tengeri moszatokat bontó mikroorganizmusok.

e) Szennyvízben szaporodó mikroorganizmusok.

f) Metánt és egyéb szénhidrogéneket bontó baktériumok.

g) Fotoszintetikus tevékenységet kifejtő algák vagy baktériumok.

Befejezésül megállapítják, hogy a világ élelmiszer-hiánya a következő néhány évtizedben annyira fog növekedni, hogy a ma még gazdaságtalannak látszó módszerek kivitelezésére szükségképpen sor fog kerülni. Mivel a fenti témák kutatása hosszabb időt vesz igénybe, ezért ajánlják az összes kormányoknak a munkák mielőbbi megindítását.

A fenti kongresszusi határozatra való hivatkozás nem azzal a céllal történik, hogy az összes problémakörök tárgyalására kitérjünk, csupán a lehetőségeket kívántuk megmutatni. Nyilvánvaló, hogy az utak az egyes országok mezőgazdasági és ipari helyzetétől függően realizálhatóságban és gazdaságosságban eltérést mutatnak, de bizonyos általánosítható vonások kiemelhetőek.

Elsősorban tisztázandó az, hogy a világ élelmiszer fehérje hiányának pótlása történhet-e közvetlenül emberi táplálkozásra alkalmas új fehérjeforrások felkutatásával, és azok nagy mennyiségben való termelésével [3]. Ilyen irányú kísérletek főleg a II. világháborúban folytak. Közvetlen emberi élelmiszerként nyert alkalmazást a magas vitamintartalmú élesztő, amely 1945-ben Sertamin néven került nálunk forgalomba és tett szert nagy népszerűségre. Természetesen a kérdés megoldása földrészenként változhat az állandó fehérjehiánnyal küzdő országok lakossága ugyanis kevésbé lesz kényes a termékek ízével szemben. A rosszul táplált tömegek ellátásában az új fehérjeforrások vitamintartalma a normális ellátottsághoz viszonyítva lényeges emelkedést biztosíthat, amely körülmény annak bevezetését erősen alátámasztja. Irodalmi adatok szerint B_{12} vitamin tartalma miatt alkalmazták a B_{12} megatheriumot, továbbá a Fusariumot és a Rhizopus biomasszáját. Megemlíthető még az ehető gombáknak fermentációs úton történő előállítása is.

A fenti, jelenleg aránylag kis jelentőségű próbálkozásoktól eltekintve a probléma megoldása az állati fehérje termelés növelése útján biztosítható. Tekintettel azonban arra, hogy aminosav szintézisre az állati szervezet az ún. esszenciális aminosavak tekintetében nem képes, a takarmány összetételt úgy kell biztosítani, hogy annak kedvező hasznosítása érdekében az esszenciális aminosavakat megfelelő mennyiségben tartalmazza. Amennyiben ez nem biztosítható, úgy a hiányzó esszenciális aminosavakat szintetikus vagy fermentációs úton előállítva külön kell pótolni. Tehát feltétlenül szükséges a szóba jövő takarmánykiegészítőként felhasznált, mikrobiológiai úton előállított fehérjék legfontosabb amino-

* Gyógyszerkutató Intézet

sav tartalmát — elsősorban a lizint, metionint és a triptofánt — azok értékének megállapításánál szem előtt tartani. Mivel a vitamintartalomra vonatkozóan kevés analitikai adat áll rendelkezésre, kénytelenek vagyunk feltételezni, hogy a mikrobiológiai úton keletkező anyagok vitamin- és növekedést serkentő faktor-tartalma megközelítőleg azonos.

A mikrobiológiai úton előállított biomassza aminosavakat, peptideket és fehérjét tartalmaz. Általánosítva bizonyos fenntartással egyes szerzők megállapítják, hogy a baktériumok több fehérjét tartalmaznak mint az élesztő, ez még többet mint a gombák. Noha mikroorganizmusok specifikus proteinjeivel újabban sokat foglalkoznak, az adott probléma megoldása szempontjából az aminosavtartalom mellett ezek nem bírnak érdekességgel.

A fehérjetartalom kiszámítása a N meghatározásával és a fehérjefaktorral való beszorzással történik. Ez azonban bizonytalanságot rejt magában, mivel a N 8—13%-a purin, 4%-a pirimidin, 0,5%-a kolin, 0,5% glükózamin, és egyéb nem protein N formájában van jelen.

Az egyes aminosavak mennyisége a különböző mikroorganizmusokban 100%-os különbséget is mutathat, de az aminosavösszetétel változásban szigorú összefüggést a baktériumok, élesztők és gombák között találni nem lehet. Ugyanazon mikroorganizmus aminosav-összetétele is változhat a táptalaj és fermentációs körülményektől függően. Ez esetben a szabad aminosavakban nagyobb a variáció, mint a kötöttekben.

Az irodalomban néhány kiugróan magas lizintartalomra vonatkozó analízis-eredmény található (Aspergillus flavus 23,5%, Absidia orchidis 12,2%), azonban mint a legkörültekintőbb összeállítás eredménye, a három esszenciális aminosavra vonatkozóan, az alábbi adatok adhatók meg : [4]

Mikroorganizmus	Lizin	Metionin	Triptofán	Átlag N
	100 g fehérjére vonatkoztatva			
Baktériumok	6,50 ±1,97	1,75 ±0,54	0,32 ±0,11	
Élesztők	7,19 ±1,07	1,15 ±0,27	0,80 ±0,23	6,37±1,27
Gombák	6,75 ±1,49	1,25 ±0,45	0,83 ±0,28	6,37±1,41

A mikroorganizmusok tömeges tenyésztése egyszerű lehetőséget biztosít, amellyel hulladék szénhidrátokat és az anorganikus nitrogéntartalmú sókat fehérjévé alakíthatjuk át. Hogy ezen a lehetőségen belül melyik mikroorganizmust milyen táptalajon és milyen technológiával célszerű tenyészteni, annak eldöntésére sok szempontot kell mérlegelni. Ezek között első helyen a gazdaságosság áll, mivel szemben az embergyógyászati készítmények konkurrens gyógyszer hiányában le nem mérhető erkölcsi értékével, itt a ráfordításnak feltétlenül kisebb értékűnek kell lennie az általa elérhető hús súlytöbblet forint értékénél. A döntésnél az alábbi szempontokat kell figyelembe venni :

1. Közegészségügyi szempontból biztosítani kell azt, hogy a mikrobiológiai populáció patogén mikroorganizmusokat esetlegesen se tartalmazzon.

2. Termék szaga, íze az állat számára biztosítsa a kedvező fogyasztást és ez a tulajdonság tárolás közben se változzék.

3. A felhasználandó nyersanyag állandó minőségben nagy mennyiségben és gyorsan álljon rendelkezésre.

4. A fermentációs technológia alkalmazásának üzemköltségei ne legyenek magasak.

5. A technológia kiválasztásánál a beruházási költségek döntő súllyal esnek latba, mivel csak több ezer vagon/év termelési volumenek bírnak népgazdasági jelentőséggel. Ezért a fermentációs volumenre eső kapacitás lényegesen befolyásolja a megoldás gazdaságosságát.

Döntő probléma a kiindulási nyersanyag megválasztása, amelyek között szóba jöhetnek a természetben nagy mennyiségben előforduló szerves anyagok, valamint azok feldolgozási melléktermékei. Tárgyalásainkból kizárjuk a levegő széndioxid-tartalmának hasznosítását megoldó alga tenyésztés kérdését. Hasonlóképpen nem foglalkozunk e helyen a melasz-alapú takarmányélesztő gyártással, amely ma a legnagyobb méretben alkalmazott, és leggazdaságosabbnak tekinthető fehérje előállítás.

Többen felvetették növényi eredetű, cellulóz-tartalmú rostos anyagok hasznosításának kérdését, amely megfelelő cellulázenzimet termelő mikroorganizmussal éppen úgy elvégezhető lenne, mint ahogy a kérődzők bendőjében ezen anyag hasznosítódik.

A hidrolizált cellulóz hasznosításának kérdésével a II. világháború alatt sokat foglalkoztak. A hidrolízis nagy volumenben történő kivitelezése azonban olyan korróziós problémákat vet fel, továbbá olyan nagy a sav szükséglete, hogy az előkészítő művelet költséges volta és nagy beruházási igénye folytán nem igen kerülhet szóba. Hidrolizált cellulóz viszont papírgyártási melléktermékként jelentkezik, ahol a hidrolízis költsége magát a fehérje termelést nem terheli, így gyakorleti megvalósítása feltétlenül gazdaságos.

A mikrobiológiai úton történő fehérje előállításnak egyik legújabban előtérbe került és kétségtelen a legérdekesebb területe a szénhidrogének bontása mikroorganizmusok segítségével biomassza, élesztő, baktériumtest vagy micélium előállítása érdekében [5]. Ezzel kapcsolatban két kérdés vetődik fel. Szerveskémiai ismereteink egyik alapja az, hogy a szénhidrogének behatásokkal szemben igen ellenállóak. Ismeretes továbbá, hogy bizonyos szénhidrogének szelektív antiszeptikumok. Nyilvánvaló azonban, hogy utóbbi tulajdonság nem általános érvényű minden mikroorganizmussal szemben. Kísérletekkel igazolható, hogy ha talajt toluollal vagy benzollal

itatnak át, akkor átmenetileg a mikroorganizmusok száma csökken, majd később növekedni kezd. Ugyanez áll fenn fenolra és krezolra is, amelyek mikrobiológiai úton szintén lebonthatók.

A jelenség már régen ismert, 1895-ből származik az első ilyen irányú közlés és azóta különböző szempontokból vizsgálták a folyamatot [6]. Sokszor leírták, hogy a talajban felszívódott vagy a víz felszínén úszó petróleum-réteg a levegővel való érintkezés hatására eltűnik. Hasonlóan tisztulnak ki az olajjal szennyezett vizek is mikrobiológiai folyamatok eredményeképpen. Ugyanez a folyamat megy végbe paraffin-szigetelésű kábelek, kaucsuk-tárgyak, bitumen burkolatú utak állagának romlása során.

A természetben a szénhidrogének nemcsak lebomlanak mikrobiológiai úton, hanem körforgás figyelhető meg. Mikroorganizmusok élettevékenysége következtében jönnek létre az ásványolajtelepek élőanyagból, így fehérje-tartalmú anyagból is. A talajban levő metán-oxidáló mikroorganizmusok a föld mélyéből felszabaduló metánt jelentős mennyiségben oxidálják, fehérje-tartalmú sejttömeggé alakítva át a metánt, ezzel a föld szénvegyület-tartalmának csökkenését akadályozva.

A petróleum mikrobiológia problémakör fontosságát mutatja, hogy már 1960-ban e témában külön kongresszust rendeztek [7]. Ezen főleg az olajtelepeket kísérő mikroorganizmusok leírásával foglalkoztak. Megállapították, hogy a mélyben végbemenő mikrobiológiai folyamatok laboratóriumban nem reprodukálhatók, mivel a természetben mindig kevert mikroorganizmus populációk fordulnak elő, amelyek szinbiózisát felderíteni rendkívül nehéz, a laboratóriumi színtenyészetben nyert következtetések nem alkalmazhatók minden további fenntartás nélkül az eredeti környezetre, ahol a nyomás és gázösszetétel is eltérő. Az előadók foglalkoztak azokkal a problémákkal, amelyek a desztillált késztermékeknek baktériumokkal való szennyeződéséből illetőleg kutak elfertőződéséből származnak. A tárgykörben korábban megtartott előadások mind utaltak arra, hogy a folyamat során értékes termékek előállítása lehetséges, azonban a kutatás korábban főleg ehető zsírok előállítására irányult. Feltételezhető, hogy ennek kiindulási pontjául az szolgál, hogy a paraffinok katalitikus oxidációja is zsírsavak készítésén keresztül ugyanezt a célt szolgálja. Amíg azonban a kémiai átalakítás során páros és páratlan szénatomszámú zsírsavak egyaránt keletkeztek, addig a mikrobiológiai úton történő előállításnál kizárólag a fiziológiásan értékesíthető termék megjelenését várták.

Az első közlések megjelenése óta sok ezer törzset vizsgáltak paraffinoxidálóképesség szempontjából és azok jelenlétét mindenütt ki tudták mutatni. Tisztázásra vár még, hogy a bontóképességgel rendelkező mikroorganizmusok egyformán terjedtek-e el a természetben, vagy természetes szelekció révén a környezeti adottságok hatására feldúsulnak-e. Nagyon valószínű, hogy az ásványolajjal kapcsolatba kerülő talajokban számuk megnő, sőt olyan irányú szelekció is van, hogy környezetben elforduló típusú ásványolajakat a mikroorganizmusok sokkal jobb hatásfokkal bontják, mint az attól eltérő jellegű olajat. Így az olajmezők, a tartályok, szennyvízderítők melletti talajminták vizsgálata hálás feladat és nagy valószínűséggel szolgálhatja az ott előforduló szénhidrogének bontására alkalmas mikroorganizmusokat.

A legtöbb oxidáló mikroorganizmust a *Pseudomonas*-ok között lehet találni; ezen fajnak legtöbb egyede rendelkezik ezzel a tulajdonsággal. Ezt követi oxidációs képesség szempontjából a *Mycobacterium* csoport. Természetesen a kutatás nem szorítkozik erre a két csoportra, hanem a szokásos törzsizolálási módszerrel talajból nyerhető mikroorganizmusok szilárd szénhidrogénben, vagy porpán-butángázban mint egyedüli energiaforráson történő tenyészthetőségét vizsgálják és ezen a szelektív táptalajon fennmaradó törzseket viszik tovább rázólombik-kísérletekbe.

Ha ezen folyamatokat hasznosíthatóvá óhajtjuk tenni, a folyamat menetét, a keletkező termékeket kell vizsgálni, továbbá az eltérő jellegű szénhidrogéneknek és a különböző genetikai tulajdonságú mikroorganizmusoknak az oxidációra való hatását kell megismernünk. A fenti természetben lejátszódó folyamatokat laboratóriumban reprodukálva, a mikroorganizmust anorganikus só tartalmú vízben olajjal, vagy tiszta, izolált szénhidrogénekkel tenyésztik. Az olaj a szénforrás, amely a bioszintetikus munkához az energiát szolgáltatja, míg az ammónium, nitrát-só, esetleg karbamid biztosítják a fehérjeszintézishez szükséges nitrogént. A széntartalmú vegyületek az energiát úgy szolgáltatják, hogy közben részben széndioxiddá elégnek, ami természetesen a kitűzött cél szempontjából veszteséget jelent.

A mikroorganizmus tehát a saját élettevékenységének biztosításához a szénhidrogénekből a legbonyolultabb biológiai fontossággal bíró vegyületeket képes szintetizálni. Egyes esetekben a tenyésztési idő megrövidítése érdekében induláskor egyéb, a fermentációs iparban alkalmazott táptalajt is adnak minimális mennyiségben vagy más táptalajon sűrű oltóanyagot készítenek. A folyamat elején keletkező vegyületeknek kell azt az emulgeáló hatást elérniök, ami lehetővé teszi az olaj diszpergálását. Az olaj minimális vízoldhatósága folytán a mikrobiológiai tevékenység a cseppek felszínén, a mikroorganizmusnak a cseppre való tapadásával indul meg, ami mikroszkópban is jól megfigyelhető. A folyamat lefolyásához nélkülözhetetlen diszpergáló effektus okozza rendszerint a sejtmassza izolálásánál a legnagyobb problémát.

A bontó mikroorganizmusoknak megfelelő kiválasztása a megoldás üzemszerűsége szempontjából igen fontos, mivel a levegő-igény, szűrhetőség, keletkező biomassza tulajdonsága az ipari termelés önköltség tényezőit döntő módon befolyásolják.

A mikroorganizmusok oxidálóképességének a szénhidrogén szerkezetével való kapcsolatát már sokan tanulmányozták, de még nem rendelkezünk erre vonatkozóan kellő számú adattal. A legújabb irodalmi közlések rendszerint a paraffin-bontó

képességet emelik ki, de ismeretesek aromás, kondenzált, aliciklikus és nafténes vegyületek, kéntartalmú anyagok oxidálására vonatkozó adatok is. A paraffin-oxidáló tulajdonság legáltalánosabb és az oxidáció gyorsabban végbemegy, mint a ciklikus vegyületeké, a nafténes vegyületek ebből a szempontból a kettő között foglalnak helyet. Kétségtelen az, hogy a metán és az etán is oxidálható mikrobiológiai úton, noha kisebb sebességgel, mint a magasabb molekulasúlyú vegyületek. A pentánon felüli paraffinsorbeli vegyületek sokkal több mikroorganizmus által oxidálódnak, mint az alacsonyabb molekulasúlyúak. A $C_{23}H_{48}$-on felüli molekulasúlynál az egyes szerzők adatai ellentmondóak, tehát bizonytalan, hogy a további molekulasúly-növekedés elősegíti-e az oxidációt vagy sem. Feltehető magyarázata az ellentmondásnak, hogy a különböző szerzők nem ugyanazokat a mikroorganizmusokat használták. Telítetlen elágazó vegyületek jobban ki vannak téve a mikroorganizmusok támadásának, mint a telített normál vegyületek. A benzolszármazékoknál jobban oxidálódnak a ciklohexan, továbbá naftalin-származékok, de számos adat áll rendelkezésre a fenolok, krezolok, naftolok lebontására vonatkozóan is.

Bizonyos összefüggés tehát található a kémiai reaktivitás és a mikrobiológiai oxidálhatóság között, de végeredményben nincs olyan szénhidrogén, amelynek oxidálására alkalmas nikroorganizmust ne lehetne találni. Kizáró ok csak az alábbi tényezők között kereshető:

a) a vegyület a sejt lipoidjait feloldja,

b) bizonyos okok folytán (sztérikus hatás) az enzimek a vegyületeket nem tudják lebontani,

c) toxikus metabolitok keletkeznek,

d) a vegyület oldhatósági és diszpergálódási viszonyai a bontást nem teszik lehetővé.

A biokémiai folyamatok általános törvényszerűsége folytán feltételezhető, hogy a szénhidrogének oxidációja a zsírsavakéhoz hasonlóan megy végbe, és a keletkező sejtmassza hasonló ahhoz, mint ami egyéb természetes táptalajon keletkezne. Ismeretes azonban az is, hogy a fermentációs körülmények a sejtek összetételét befolyásolhatják.

A mikroorganizmusok teste bármilyen táptalajon nőjjenek is, fehérjén kívül mindig tartalmaz zsírokat és szénhidrátokat. A folyékony szénhidrogéneken tenyésztett nocardia sejtek jelentős mennyiségű zsírt tartalmaznak, hexadekán és oktadekán esetében az anyag 70%-a zsíroldószerrel extrahálható, ezzel szemben hexán és tridekán tartalmú táptalajon nőtt nocardia a cukortartalmú táptalajon nőttel megegyezően csak 30% zsírt tartalmaz [8]. A frakció nagy része viasz, amely tiszta normál paraffin alkalmazása esetén az alapanyagéval megegyező szénatomszámú alkohol és sav észtere. Ez arra utal, hogy első lépésként végcsoportoxidáció következik be. A fentiek szerint az alapmolekulától függően páros és páratlan szénatomszámú karbonsavak keletkeznek. A kettőnek további oxidációja eltérőnek látszik. *n*-hexánból kiindulva kapronsav, vajsav és ecetsav nyerhető, míg heptánból páros és páratlan szénatomszámú zsírok egyaránt. A β-oxidációs mechanizmus mellett tehát léteznie kell egy olyan lépésnek, amelynek során egy szénatom hasad ki. Feltehető, hogy az oxidáció telítetlen közbeeső vegyületeken keresztül is végbemegy.

A zsír : fehérje arány függ a jelenlevő nitrogénforrás mennyiségétől és a szénhidrogén : inokulum aránytól. Célszerűnek látszik az olajat részletekben adagolni. Legkedvezőbb eredményeket karbamid jelenlétében kaphatjuk.

A petróleum mikrobiológiájának aktualitást az a közlemény adott, amely a British Petrol franciaországi kutatólaboratóriumából 1963 elején jelent meg és amely beszámolt arról, hogy nagyüzemi méretben megoldották az ásványolaj-párlatok paraffinmentesítését, és egyidejűleg állattakarmányozási célra alkalmas fehérjét állítottak elő. Ezen közlést követően újabb adatokat csak a Frankfurtban megtartott Kőolaj Világkongresszuson mondtak el [9]. Ezek az adatok szolgálhatnak ma útmutatóul az ipari megoldás realitásának vizsgálatánál, azonban kezdeti stádiumban levő kísérletek azt mutatják, hogy a francia szerzők által leírt eredmények nem elérhetetlenek.

A felhasznált mikroorganizmus közelebbről meg nem nevezett élesztő, szelektíven csak a paraffinokat fogyasztja. Mivel a használt ásványolaj 10% paraffint tartalmaz, 10 tonna olajból 9 tonna alacsonyabb dermedéspontú, tehát magasabb értékű anyagot nyernek vissza, és a kapott 1 tonna élesztőt centrifugálással és mosással választják el. A fementációt csőben levegőztetéssel 30°-on végzik ; 10—25 g/l. sejtkoncentrációt érnek el. A közölt analízis szerint az élesztő 43,6% fehérjét tartalmaz, amelyben 11,6% lizin van a szokásos vitaminokon kívül.

Az előadásban a szerzők megadták egy napi 50 tonna kapacitású üzem gazdaságossági és beruházási adatait, ami meglepően kedvező : termelési költség 120 $/t élesztő, míg a beruházás 2,6 millió dollár. Ma még nehéz megítélni azokat a nehézségeket, amelyek az elmondottak szerint a technológiánál fellépnek, de előzetes számítások azt mutatják, hogy a világ kőolaj-termelésének 1%-a fedezné a világ fehérjetakarmány hiányát.

A termelési költségben a munkabér nagyon alacsony, aminek megértéséhez meg kell jegyezni, hogy a petrolkémia automatizálási tapasztalatai ezen fermentációnál alkalmazást nyernek, így a fermentáció, szűrés, mosás egyaránt minimális munkaerővel történik.

A British Petrol-nál folyó élesztőgyártás ma még csak kísérleti stádiumban van, a keletkezett termékkel huzamos állatetetési kísérleteket végeznek és előreláthatólag 2—3 év múlva kerülhet sor a nagyüzemi gyártásra. Állítólag a nyert termék íze kellemes és az sütemény készítésére is felhasználható. Tehát emberi táplálkozásra is alkalmasnak minősíthető.

Az esszenciális aminosavak pótlása szempontjából a fermentációs úton történő előállítás

is az érdeklődés homlokterébe került [10]. A szintetikus úton való előállítással szemben határozott előny, hogy csak a biológiailag hatásos L forma keletkezik. Minden mikroorganizmus tenyésztésénél kimutathatók a fermentlében nitrogén tartalmú anyagok. Rendszeres kutatómunka során megállapították, hogy bizonyos esetekben főtömegében egy-egy aminosav keletkezik, amely megfigyelés technológiai szempontból is értékesíthetőnek bizonyult. Ma még nehéz megbecsülni, hogy ez hány aminosav esetében fog ipari jelentőséggel bírni, de feltehető, hogy az eddig fermentatív úton előállítottak köre — glutaminsav, lizin, aszparagin, alanin — bővülni fog. Az aminosav meghatározási metodikák egyszerűsödése nagyban megkönnyítette a kutatások kiterjesztését. E témakörben különösen Japánban folyik igen intenzív kutatómunka és a közzétett szabadalmaknak kb. 60%-a japán szerzőktől származik. Érdemes megemlíteni, hogy Japán speciális földrajzi, mezőgazdasági és állattenyésztési helyzete folytán a termelt aminosavakat nem használják takarmánykiegészítőként, hanem a lizint közvetlenül a lakosság élelmezésének javítására fordítják.

Az előállított aminosavak között volumen szempontjából a glutaminsav szerepel első helyen. Ezt valamennyi mikroorganizmus termeli, alkalmazást mint ételízesítő szerzett, de mivel minden élő szervezetben keletkezik, hiányával számolni nem kell, így takarmány-kiegészítési célra való előállítása nem jön szóba.

Minthogy a lizin a leginkább igényelt aminosav, az elmúlt két évtizedben igen értékes tapasztalatok gyűltek össze fermentációs úton történő előállítására vonatkozóan. A bioszintézise diamino-pimellinsavon, vagy alfa-amino-adipinsavon keresztül megy végbe. Ennek megfelelően egyes szabadalmak szerint először szintetikus vagy mikrobiológiai úton előállítják a diamino-pimellinsavat, majd ezt E. colival dekarboxilálják. Másik módszer szénhidrát-tartalmú táptalajon egy lépésben a diamino-pimellinsav izolálása nélkül állítja elő a lizint. A kapott nyers aminosav-koncentrátumot takarmányozási célra fel lehet használni. Az eljárás gazdaságossága a szénhidrát-lizin konverzió százalékos eredményétől és a fermentlé végső lizin-koncentrációjától függ. Szóbeli információk szerint 5%-os lizin tartalmú fermentlé is elérhető. Egyes szintetikus úton előállított termékek prekursorként a lizin termelést kedvezően befolyásolhatják.

Az aminosavak gyártásának realitása természetesen az önköltségük, illetve áruk függvénye. A lizin esetében két technológiai lehetőség kínálkozik: fermentációs út és szintetikus előállítás. Mindkettő nagyüzemi alkalmazására vannak már adatok, de az adott hazai körülmények között a két módszer közötti választás csak a kérdés alapos elemzésével oldható meg.

Érdemes még folglalkozni a korábban már említett fehérje előállítási úttal, amely közvetlenül emberi fogyasztásra alkalmas anyag előállítását oldja meg: ehető gombáknak süllyesztett fermentációban történő előállításával [11]. A gombának 40% fehérjetartalma van ugyan, azonban ez nehezen emészthető és esszenciális aminosavakban hiányos. Eddig 20-féle gombát növesztettek süllyesztett kultúrában, de csak kettő aromája volt a megszokott. Tisztán szintetikus táptalajon az aromaanyagok nem keletkeznek, ehhez élesztő vagy malátakivonatra van szükség. Ezúton hulladék szénhidrátok jó termeléssel alakíthatók át fehérjévé 72 órás fermentációs idővel.

Népgazdaságunk fejlesztése feladatul tűzi a vegyipar elé a takarmánykérdés megoldását, ami elsősorban olcsó fehérje előállítását jelenti, ezenkívül azonban vitaminokat és egyéb adalék anyagokat is igényel. A probléma kb. egy időben jelentkezik a világ minden táján. Ezért feltehető, hogy az intenzív kutatómunka egészen új utakat fog feltárni és az emberiség a fenyegető éhség rémét le fogj tudni győzni.

A fermentációs ipar az elmúlt két évtizedben az antibiotokumok gyártásával fontos szolgálatot tett a közegészségügynek. Most a drága termékek technológiájának kidolgozása és finomítása után a nagy tömegben előállítandó olcsóbb termékek felé kell fordulnia, a fermentációs folyamatok műveleteinek jobb megismerése révén azok gazdaságossági optimumát kell kidolgoznia és ezúton kell tevékenységi körét kiszélesítenie. Biztosra vehető hogy ezen feladatok megoldása révén a mezőgazdaság fejlesztése érdekében is fontos szolgálatot fog kifejteni.

IRODALOM

[1] *Lowell L., Wallen, Frank H. Stodola, Richard W. Jackson:* Type reactions in fermention chemistry 1959. US. Department of Agriculture.

[2] Nature *198* 743, 1963.

[3] *Aaron Altschul:* Processed plant protein foodstuffs. Academy Press, New York, 1958.

[4] *R. F. Anderson, R. W. Jackson:* Appl. Microbiol. *6*, 369, 1958., *9*, 181, 1961.

[5] *A. Champagnat, C. Vernet, B. Laine, I. Filosa:* Nature 1963. 13. o.

[6] *Ernest Beerstecher:* Petroleum microbiology, Elsevier Press. Hauston, 1954.
Claude E. Zobel: Bact. Rev. *10*, 1, 1946., Adv. in Enzimology *10*, 444, 1950.

[7] Developments in Ind. Microbiology *2*, 1, 1960. Proc. of the sewenteeth general meeting of the Soc. for Ind. Microbiology.

[8] *R. L. Raymond, J. B. Davis:* Appl. Microbiology *8*, 329, 1960.
C. Arnaudi, V. Treccani: Sci Report of the Instituto Superiore di Sanita *1*, 378.

[9] *A. Champagnat, Ch. Vernet, B. Laine, I. Filosa:* Deparaffinage microbiologique avec production de concentres proteines-vitamines. Sixth World Petroleum Conference Section IV. Paper 4 PD 10.

[10] *Shukuo Kinoshita:* Adv. Appl. Microbiol. *1*, 201.

[11] *R. F. Robinson, R. S. Davidson:* Adv. Appl. Microbiol. *1*, 261.
Falanghe: Appl. Microbiol. *10*, 572, 1962.
Ahmad Mustafa: Appl. Microbiol. *8*, 63, 1960.

Az antibiotikumok felhasználása és előállítása állattakarmányozási célra

SZENT-IVÁNYI MIKLÓS*

Mint ahogy a véletlennek köszönhette *Fleming* a penicillin felfedezését, amely a gyógyítás tudományában új korszakot nyitott meg, éppúgy a véletlen műve volt annak felfedezése, hogy az antibiotikumok nemcsak hatásos gyógyszerek, hanem az állattenyésztés, takarmányozás nagy gazdasági jelentőségű stimulátorai is.

Az antibiotikum termelés során felesleges termékként visszamaradt az a micélium tömeg, amelyből az antibiotikumot gyógyászati célra már kivonták. Ebben a maradékban értékes tápanyagok voltak és ezért a gyárak környékén állatok takarmányozására használták fel. Észrevették, hogy az antibiotikum termelő üzemeknek ez a melléktermék nagyobb takarmányozási értékkel bír, mint amennyit a benne kimutatott tápanyagok összesen képviselnek. Ennek az érdekes jelenségnek vizsgálata során derült ki, hogy a melléktermék nem várt növekedésfokozó hatása a visszamaradt igen kis mennyiségű antibiotikumnak köszönhető, az ugyancsak benne levő B_{12} vitamin mellett.

Nincs még húsz éve, hogy *Moore* és munkatársai [1] leírták, hogy az antibiotikumok az emésztőcsőben bizonyos bioszintéziseket befolyásolnak és egyes vitaminokat és növekedési faktorokat termelő, a fehérje anyagcserében pozitíven ható mikrobákat aktiválni képesek, úgy, hogy csökkenteni lehet az ún. teljes értékű fehérjék, tehát az állati eredetű fehérjék bevitelét. Ezáltal azok egyrésze a könnyebben megszerezhető növényi fehérjékkel helyettesíthetők.

Ez az első közlés nem váltott ki nagyobb figyelmet, és csak 3—4 évvel később az 1949—1950-es években kezdték alkalmazni az antibiotikumos takarmánykiegészítést, miután *Stockstad* és *Jukes* annak tudományos magyarázatát megadták [2]. Rövid 10—12 év alatt az egész világon elterjedt a takarmányok antibiotikumos kiegészítése, mint gazdaságos és a takarmányozásban ma már szinte nélkülözhetetlen eljárás. A penicillinen kívül klórtetraciklint, oxitetraciklint, streptomicint, bacitracint, oleandomicint, spiramicint, eritromicint stb. hoznak külföldön ilyen célra forgalomba. Hazánkban a takarmányantibiotikum kísérleti gyártása a Gyógyszeripari Kutató Intézet és az Állami Vakcinatermelő Intézet kollaborálásával 1956-ban indult meg a Gyógyszeripari Kutató Intézet kezdeményezésére. Jelenleg Erra néven oxitetraciklin (továbbiakban OTC) tartalmú (Erra-2, Erra-3, Erra-Vit, Erra-6) és baromfi részére Pul-Pen néven DBED penicillin tartalmú (Pul-Pen-2, Pul-Pen-10, Pul-Pen-Vit) készítmények vannak forgalomban, de felkészült az üzem a bacitracin takarmánykiegészítőként való termelésére is. A magyar állattenyésztők hamarosan felismerték az antibiotikumok takarmányozási jelentőségét és erre a legjellemzőbb, hogy az OTC ilyen célú termelése az 1956. évi 0,1 t-ról 1963-ra 17 t-ra emelkedett. 1964-ben az előzetes adatok szerint 20 t OTC takarmányozási célra való felhasználása várható.

Sokszor felvetődik a probléma szakkörökben is, hogy helyes-e az állatokat olyan anyagok felvételére kényszeríteni, amelyek a takarmányokban nem természetszerűek. Bár az antibiotikumok új anyagnak számítanak, hiszen csak nemrég fedezték fel őket, mégis nyilvánvaló, hogy tudatos felismerésük előtt a természetben éppúgy előfordultak, mint manapság.

Az antibiotikumokat előállító gombatörzseket mindig természetes környezetükből, az OTC-t termelő Streptomyces rimosus törzset pl. a talajból izolálták. A talajban élő számtalan antibiotikumot termelő gomba hatóanyagait a növények felveszik és így amióta legelő állatok csak léteznek, antibiotikumok mindig belekerültek a magasabbrendű állatok szervezetébe. Nemcsak a legelés az egyetlen lehetőség a természetes antibiotikum felvételére, hanem az istállózott állatok széna fogyasztása, a sertések földben való turkálása, vagy a madarak gilisztákkal való táplálékkiegészítése is. Éppen hazai szerzők [3] mutattak rá arra, hogy azok a hízósertések, amelyeket állandóan téglázott kifutójú hizlaldában tartottak, nagyon meghálálták az antibiotikumos takarmánykiegészítést, míg azoknál a sertéseknél, amelyek naponta 2 órán át szabadon turkálhattak a legelőn, nem érvényesült a takarmányhoz kevert antibiotikum előnyös hatása. A kísérleti eredményekből leszűrhető, hogy a hízók a legelőrejárás, túrás alkalmával olyan biológiai hatóanyagokhoz jutnak, amelyek elősegítik súlygyarapodásukat és takarmányhasznosításukat. Antibiotikum mesterséges adagolása ezeket az anyagokat, illetve kedvező hatásukat nagymértékben képes pótolni. Ugyancsak hazai tapasztalat [4, 5], hogy természetes viszonyaiktól részben megfosztott fácánok veszteségmentes tenyésztése során nagy segítség az antibiotikumos takarmánykiegészítés. Mindezek bizonyítják, hogy az antibiotikumos takarmánykiegészítés nem új és szokatlan anyagot juttat az állat szervezetébe, hanem a korszerű takarmányozás csak azt adja vissza az állatoknak, amit az ember mesterségesen megvont tőlük a nem természetszerű tartással.

Az antibiotikumok takarmányozás-élettani hatásmechanizmusa

Az antibiotikumos takarmánykiegészítés hatásmechanizmusa, a témával foglalkozó irodalmi adat nagy száma ellenére egyáltalában nem

* Állami Vakcinatermelő Intézet

tisztázott. A kutatók többsége a növekedésfokozó hatást az antibiotikum bakteriosztatikus tulajdonságának tulajdonítja, mások viszont igazolták, hogy a baktériumokra hatástalan inaktivált antibiotikumok is megtartják takarmányozásélettani hatásukat. A gazdasági eredményekben lemérhető antibiotikum hatást általában két csoportra szokás osztani, az egyik a nutritív hatás, s ebbe tartozik a súlyfelvétel növekedése, a takarmányhasznosítás javulása és az állatifehérje adag csökkentésének lehetősége. A másik gazdasági eredmény a fiatal állatok egyenletesebb fejlődésében, jobb egészségi állapotában és a felnevelés hibáiból adódó elhullások csökkenésében jelentkezik. Ezeket a kedvező jelenségeket nemcsak nyilvánvalóan beteg, csökött állatoknál találjuk meg, hanem klinikailag tökéletesen egészséges állatoknál is. Ezt a második hatáscsoportot profilaktikus hatásnak, vagy higiéniai hatásnak nevezzük. Nagyon valószínűnek látszik, hogy az antibiotikumok takarmányozás-élettani hatásának oka nem egységes, hanem összetett mechanizmuson alapul. Csak a hazai kísérleti eredményeket nézve is biztosan igazolható, hogy a hatás nagyon sokoldalú. *Barna* [6] a pozitív eredmények egy részét a bizonyított étvágynövelő hatásban látta. *Pesti* [7] kimutatta, hogy az antibiotikum a takarmányozásban alkalmazott kis mennyiségekben nem változtatta meg a sertések bélbaktérium flóráját. Az Állatorvostudományi Egyetem Élettani Tanszékén radioaktív jód felhasználásával anyagcserevizsgálatokat végeztek antibiotikummal etetett csirkék szöveteivel [8]. Megállapították, hogy OTC huzamosabb etetése után a vékonybél különböző szakaszaiban, a vakbélben és a pajzsmirigyben fokozódott a szöveti anyagcsere, növekedett az oxigénfogyasztás antibiotikumot nem fogyasztó állatokkal összehasonlítva. A bélszövet megnövekedett oxigénfelvétele az antibiotikum hatására bekövetkező fokozott reszorpcióra enged következtetni. Ugyanakkor a pajzsmirigy jódfelvevő képessége csökkent, úgy látszik, hogy az OTC-vel etetett csirkék pajzsmirigye nagyobb mértékben tárolja a termelt hormont, ezért elképzelhető, hogy az antibiotikum a hormonleadásra is befolyással van. Ezek a hazai vizsgálati eredmények is azt mutatják, hogy az antibiotikum bakteriosztatikus hatása mellett az anyagcserére és az endokrin mirigyek működésére közvetlenül is befolyást gyakorol.

Ez a felismerés már némi támpontot nyújt az irányban is, hogy miképpen befolyásolhatja az antibiotikum a különböző stresszorok által kiváltott stresszt, amelynek kialakulásában nagy szerepe van a neurohormonális folyamatoknak. Napjainkban az állatorvosok mind szélesebb körben alkalmazzák a preventív antibiotikumos takarmánykiegészítést kellemetlen stresszhatások kiküszöbölésére, illetve enyhítésére. Különösen akkor lehet erre a célra a takarmányba, vagy ivóvízbe kevert antibiotikumot felhasználni, ha a stresszor előrelátható, vagy az állatorvos maga idézi azt elő, (falkásítás, mérlegelés, tömegműtétek, vakcináció stb.).

Az antibiotikumok a különböző állatfajok takarmányozásában

A mezőgazdaság kemizálásában máris nagy jelentőségre tett szert az antibiotikumos takarmánykiegészítés, amelynek az a lényege, hogy jóval a terápiás adag alatt, de naponta rendszeresen antibiotikumot keverünk az állatok takarmányába.

Ez a módszer a sertés nevelésben és tartásban egyéb körülményektől függően 10—30%-kal jobb súlygyarapodást és számottevő takarmányértékesülési többletet biztosít, egyúttal csökkentve az elhullások számát. A falkák kiegyenlítettekké válnak.

A borjúnevelésben hasonlóképpen igen jelentős súlytöbbletet lehet elérni az antibiotikumos takarmánykiegészítéssel, de ennél az 5—20%-os súlygyarapodásnövelésnél is nagyobb gazdasági jelentősége van annak, hogy antibiotikum nyújtása esetén csökkenteni lehet a szopós borjak adagjában a teljestej mennyiségét, ami borjanként 4—5 hónapos idő alatt mintegy 150—200 liter teljestej megtakarítást jelent. Az antibiotikum kiegészítéssel, de kevesebb teljestejjel nevelt borjak egészségi állapota kedvező, viselkedésükben, fejlődésükben, szőrköntösük alakulásában és főbb testméreteikben eltérés nem tapasztalható. A tejmegtakarítás és a jobb súlygyarapodás mellett itt is megfigyelhető a fokozottabb takarmányhasznosítás [9, 10]. E kedvező megfigyelések ellenére sajnálatos, hogy a magyar állattenyésztők körében a borjak antibiotikumos takarmánykiegészítése korántsem hódított tért olyan mértékben, mint külföldön, vagy mint a sertések és baromfi takarmányozásában idehaza is.

Tangl és *Czakó* [11] megállapították, hogy az Erra kedvezően befolyásolja a növendékbikák súlygyarapodását is. Ez a súlygyarapodási többlet az ellenőrzőcsoportbeliekhez képest 8—10%, tehát az antibiotikumos takarmánykiegészítés hízómarhák számára is gazdaságos és indokolt.

Megállapították az Állattenyésztési Kutató Intézet Állatélettani és Takarmányozási Osztályán, de a gyakorlatban is, a külföldi megfigyelésekkel egybehangzóan, hogy az antibiotikum a pecsenyebárányok nevelésében is nagy jelentőségű. Emeli a súlygyarapodást és a takarmányhasznosítást jelentősen fokozza. Az Erra bárányoknak való adagolása többlethúst biztosít, tehát gazdaságos.

A lótartásban az előzőkhöz hasonló hatást lehetne elérni, de ott nem szokás antibiotikumos takarmánykiegészítést alkalmazni, mert a lótenyésztésben a súlygyarapodás növelésének nincs jelentősége.

A sertéstartáson kívül jelenleg az antibiotikumok etetésének legnagyobb jelentősége a baromfinevelésben és tartásban van. Vonatkozik ez a legkülönfélébb baromfifajokra — tyúk, kacsa és pulyka — valamint a felnevelésre, hizlalásra és tojáshozam emelésére, illetve a tojások biológiai értékének és keltethetőségének fokozására. Itt is érvényes az általános szabály, hogy a nagy növekedési eréllyel rendelkező fiatal állatoknál

érhető el a legnagyobb eredmény, 8—12 hetes korig az antibiotikumok 10—15%-os, sőt pulykáknál 25%-os súlygyarapodási többletet eredményeznek. A takarmányértékesülés általában 5%-kal javul. Emellett csökken az elhullások száma, jobban értékesülnek a növényi eredetű fehérjék. Tojótyúkok esetében a tojáshozam 10—13%-kal emelkedik [12], a tojások kelési százaléka pedig tyúkoknál 9%-kal, kacsáknál 6%-kal javul. Különösen szembetűnő az Errának az állatok postembrionális (kelés utáni) életképességére gyakorolt kedvező hatása [13, 14].

Jelentősége van a takarmányhoz kevert antibiotikumnak a halak, de főleg tenyésztett pontyok növekedésének serkentésében és a méhészetben is, ahol a családok erőteljesebb gyűjtését eredményezi.

Az antibiotikumos takarmánykiegészítést ellenző vélemények

Nem hallgathatjuk el, hogy az antibiotikumok takarmánykiegészítőként való alkalmazásával szemben aggályok, ellenvetések is felmerülnek. Vannak, akik a tenyészállatok esetében tiltakoznak az antibiotikumok alkalmazása ellen arra hivatkozva, hogy a „mesterségesen" felfokozott növekedés, téteményképesség javulás kontraszelekciót eredményez. Ennek az álláspontnak tarthatatlanságát talán nem is kell bővebben bizonyítani, hiszen ilyen alapon a tenyészállatok gondozása, szakszerű tartása és takarmányozása is kontraszelekciónak mondható s e szerint a felfogás szerint a tenyészállatok nevelésében a legmostohább körülményeket kellene biztosítani, s arra kényszeríteni a tenyészállatokat, hogy a legextenzívebb viszonyok kiállásával bizonyítsák tenyésztésre való alkalmasságukat.

Mások, főleg az antibiotikumos takarmánykiegészítés kezdetének idején attól féltek, hogy az állatok teljesítményének felfokozása biológiai egyensúlyuk felbomlását okozza. Ma már több mint 10 éves tapasztalás birtokában biztonsággal állíthatjuk, hogy a kis mennyiségekben a takarmányhoz adott antibiotikumok nem gyakorolnak semmiféle káros hatást az állatok életfolyamataira, termékenységükre, szaporodóképességükre. A hatás minden vonatkozásban csak pozitív eredményt mutatott.

A húsáru minőségét sem károsan, hanem inkább a fogyasztók szempontjából előnyösen befolyásolja, mert leszállítja a hús kipréselhető víztartalmát, ami csökkenti a főzési veszteséget [15].

Aggályként felmerült az a feltételezés is, hogy a rendszeresen antibiotikumos takarmányt fogyasztó állatok húsa, vagy tojása káros lehet az azt fogyasztó emberre nézve. Széles körű vizsgálatok igazolták, hogy erről az oldalról nem fenyegeti veszély az embert, mert az igen kis mennyiségben (nálunk 100 kg takarmányra 2—3 g OTC) adagolt antibiotikum vagy nem jelenik meg a húsban, illetve tojásban, vagy csak elhanyagolhatóan kis mennyiségben, de a főzés, vagy sütés hőmérsékletén az is teljességgel elbomlik.

Ellenérvként felvetik egyesek a baktériumok antibiotikum rezisztenciájának kérdését. A gyakorlati megfigyelések nem indokolják, hogy a rezisztencia kialakulásától félve aggályosnak tartsuk az antibiotikumos takarmánykiegészítést és itt is magyar szerzőkre hivatkozhatok [16].

A takarmánykiegészítésre szolgáló antibiotikum termelése

Saját megfigyeléseink is kétségtelenül igazolják, hogy a micéliumot is tartalmazó antibiotikumos takarmánykiegészítőkben nemcsak az antibiotikum a stimuláló hatóanyag, hanem B_{12} vitamin mellett még más biológiailag aktív anyagok is, amelyeket az angolszász irodalom egyszerűen UGF-eknek (Unidentified growth factors), meg nem határozható növekedési faktoroknak nevez, s amelyek tekintélyes mennyiségben vannak jelen az antibiotikumot termelő mikroorganizmusok testanyagaiban és életműködésük következtében a szaporodásukat szolgáló táptalajban is. Ennek tudatában a takarmánykiegészítési célra termelt antibiotikum gyártástechnológiáját nálunk a termelő intézet úgy határozta meg, hogy ezek a ma még ismeretlen összetételű, de kedvező hatású anyagok is teljes egészében belekerüljenek a késztermékbe. A takarmányozási célra előállított antibiotikum termelése a hazai Erra vonatkozásában a fermentálás befejezéséig megegyezik a gyógyászati OTC előállításával, de onnan kezdve merőben különbözik attól. A cél az volt, hogy ne csak az OTC, hanem a fermentlében fellelhető minden más takarmányozás-biológiailag aktív anyag (vitaminok, fehérjék, aminosavak, elemnyomok és az előzően már említett UGF-ek stb.) lehetőleg sértetlenül, minél nagyobb mennyiségben és natív, nem denaturált állapotban, hatékonyságuk megőrzésével belekerüljenek a végtermékbe, a takarmánykiegészítésre közvetlen is felhasználásra kerülő, de a hazánkban forgalomba bocsátott keveréktakarmányokban is összetevőként szereplő Errába. Ezt a célt a termelő Állami Vakcinatermelő Intézet úgy érte el, hogy *dr. Richter János* kezdeményezésére a teljes fermentlevet kétlépcsős vákuum besűrítőn való kíméletes előkezelés után „*NIRO ATOMIZER*" rendszerű porlasztva szárító berendezésen porítja. A készülékben a fermentlevet először finom folyadékcseppekre porlasztják, majd a porlasztott részecskéket lebegő állapotban szárítják. Ennek az eljárásnak több előnye van a takarmányozási antibiotikum előállításában. Így a porlasztott anyag a szárító levegőben lebeg és nem érintkezik forró fémfelülettel, helyi túlmelegedés nem léphet fel, az elpárologtatás a percenként kb. 20 000 fordulatszámú porlasztókorong környékén, tehát aránylag kis területen történik, ahol a hőelvonással járó erős párolgás következtében a befújt kb. 170 C°-ú szárítólevegő hőmérséklete jelentősen csökken, a kilépő hőmérséklet nem több 70 C°-nál így a terméknek nem kell magas hőmérsékletet kiállania. A szárítás nagyon rövid ideig tart, ami megint kíméli az anyagot. A szárítás egyetlen folyamatos művelet, s a készülék kezeléséhez egy ember elegendő. A kapott rendkívül finom,

jól homogenizálható port extrahált rizshéjliszttel a deklarált OTC tartalomra beállítják. Az Állatgyógyászati Oltóanyagellenőrző Intézet minden egyes termelési tételt megvizsgál antibiotikum és B_{12} vitamin tartalmára, s csak a forgalombahozatali engedély birtokában kerül ez a műanyagfóliás csomagolásban részben a takarmánykeverékeket, illetve premixeket előállító vállalatokhoz, részben közvetlenül az állattenyésztőkhöz.

Az antibiotikumos takarmánykiegészítés közgazdasági jelentősége

Bár nem törekedhetem teljességre, mégis nagyon hiányos lenne ez az összefoglaló közlemény, ha nem érinteném az antibiotikumos takarmánykiegészítés közgazdasági vontakozásait. Ennek rövid ismertetésénél *Hartai* [17] idevonatkozó munkáját idézem. Hazánkban az OTC takarmányozási célú felhasználása a következőképpen alakult, 1956—57-ben a kísérleti termelés idején 0,1—0,1 t, 1958-ban 0,4 t, 1959-ben az Állami Vakcinatermelő Intézet Erra részlegének üzembelépése után 3,7 t, 1960-ban 4,7 t, 1961-ben 7,4 t, 1962-ben 15 t, 1963-ban 17 t. 1964-ben előzetes adatok szerint 20 t OTC felhasználása várható. E mellett baromfitakarmánykiegészítésre penicillinből 1962-ben 8,4 t, 1963-ban 6,2 t került felhasználásra, 1964-ben pedig 8,5 t felhasználása várható. 1965-re az állattenyésztés antibiotikumos takarmánykiegészítő felhasználási terve — hatóanyagban kifejezve — 33 t.

Az antibiotikumos takarmánykiegészítők felhasználásának hazai elterjedését elősegítette árának évről évre történt csökkentése is. Ezt a termelés fokozása és az önköltség jelentős csökkentése tette lehetővé. A nagyüzemi Erra termelés megindulásakor 10 g hatóanyagtartalmú takarmánykiegészítő ára 70,— Ft volt, amely 1963-ra 17,— Ft-ra csökkent. Ezek az árleszállítások az állattenyésztés takarmánykiegészítési költségét országosan mintegy 150 millió Ft-tal csökkentették.

Az antibiotikumos takarmánykiegészítés népgazdasági szinten jelentkező eredménye az 1962. évi 15 t hatóanyag felhasználás alapulvételével a következő: az állatok súlygyarapodásában jelentkező növekedést csak igen szerényen 10%-kal számolva 1 500 000 sertésnél (ennyire elegendő a 15 t hatóanyag) 150 000 db 100 kg-os sertés összsúlyának felel meg a hústöbblet. 15,— Ft/kg felvásárlási árat számítva ez 225 millió Ft, amelyből a felhasznált Erra 25 millió Ft-nyi árát levonva, a többleteredmény 200 millió Ft. Ezen felül fontos a takarmányértékesülés fokozódása, amely jelentős takarmányimport megtakarítást tesz lehetővé.

Az állatbetegségek, főleg a felnevelés hibáiból adódó megbetegedések és elhullások számának csökkentésében jelentős eredmények érhetők el az antibiotikum tartalmú preventív takarmányok alkalmazásával. A sertéstartás forgási sebessége gyorsul, amely beruházás megtakarítást tesz lehetővé.

A baromfinál ugyanezen tényezők alapján évente 160 millió Ft-os érték jelentkezik a súlygyarapodás javulása útján. A napi súlygyarapodásnövekedés következtében a baromfi rövidebb idő alatt értékesíthető és hamarabb állítható be újabb csoport. A forgási sebesség növelése 65 millió Ft megtakarítást jelent évente az 1962. évben hazánkban felhasznált penicillin-tartalmú Pul-Pen készítmény mennyiségét alapul véve.

A baromfitartásnál igen fontos tényező még a tojástermelésben elérhető 10—12%-os hozamjavulás. Ha itt is csak az alacsonyabb 10%-ot vesszük figyelembe, akkor is az 1961. évi tojástermelési adatok alapján 135 millió darabbal emelhető a hozam. Ez a mennyiség 1,40 Ft-os átlagos felvásárlási árral beszorozva 189 millió Ft, amelyből levonva az antibiotikumos takarmánykiegészítő árát 140 millió Ft többleteredményt kapunk.

Az elmondottak szerint a mezőgazdaság kemizálása terén az antibiotikumos takarmánykiegészítésnek állategészségügyi, állattenyésztési és takarmánygazdálkodási, valamint külkereskedelmi szempontból rendkívül nagy jelentősége van. A pénzben ki nem fejezhető, de senki által sem vitatott állategészségügyi eredményeken felül a hústöbbletben, tojáhozamemelkedésben, a forgási sebesség gyorsulásában jelentkező forintkihatás korrekt számításokkal népgazdasági szempontból is nagyon tekintélyes összegekben realizálható.

Az antibiotikumos takarmánykiegészítés szép példája annak, hogy a tudomány felfedezéseinek ésszerű, gyakorlatias felhasználása, állattenyésztő, állatorvos és kémikus szakemberek termékeny együttműködése nagy értékű többleteredményt produkálhat és világosan bizonyítja, hogy a mezőgazdaság kemizálásának milyen sokirányú gyakorlati lehetősége van a népgazdasági eredmények javításában és népünk jobb fehérje ellátásának biztosításában.

IRODALOM

[1] *Moore, P. R., Evenson, A., Luckey, T. D., Mc Doy, E., Elvehjem, C. A., Hart, E. B.:* J. Biol. Chem. *165*, 437 (1946).
[2] *Stockstad, E. L. R., Jukes, T. H.:* Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. *73*, 523 (1950).
[3] *Tóth S., Holdas S.:* Állattenyésztés *8*, 233 (1959).
[4] *Bertóti I.:* Agrártudomány *11*, 53 (1959).
[5] *Nagy E.:* Magyar Vadász *15*, 5. 4 (1962).
[6] *Barna J.:* Az Állatteny. Kut. Int. 10 éves jubileumi ülésszakának előadásai. 127 (1960).
[7] *Pesti L.:* Magy. Állatorv. Lapja *18*, 156 (1963).
[8] *Stützel M., N. Gáspár Zs., Kemény A., Boldizsár H.:* Magyar Állatorv. Lapja *19*, 52 (1964).
[9] *Czakó J., Kállai L.:* Állattenyésztés *6*,1 (1957).
[10] *Czakó J.:* Magyar Mezőgazdaság *12*, 17. 21 (1957).
[11] *Tangl H., Czakó J.:* Állattenyésztés *9*, 19 (1960).
[12] *Kárpáti Gy.:* Baromfitenyésztés *1*, 9. 11 (1957).
[13] *Tóth M.:* Kísérletügyi Közlemények Állattenyésztés füzete *6*, 81 (1958).
[14] *Tóth M.:* Baromfitenyésztés *2*, 1. 6 (1958).
[15] *Holdas S., Tóth S.:* Állattenyésztés *11*, 323 (1962).
[16] *Kádár T., Nyiredy I., J. Pataky M.:* Magy. Állatorv. Lapja *14*, 10 (1959).
[17] *Hartai Gy.:* Magyar Állatorv. Lapja. Közlés alatt (1964).

Kiegészítő elemek szerepe és felhasználása a takarmányozásban

URBÁNYI LÁSZLÓ*

A gazdasági haszonállatok eleségéül szolgáló takarmányok megfelelő anyagokkal történő kiegészítése meglehetősen régi keletű kérdés. Már az egyszerű legeltetéssel folytatott extenzív gazdálkodás idején is felmerült ez a kérdés, miután kitűnt, hogy bizonyos legelők gyeptermése mostoha körülmények között, különösen tartós szárazság idején, nem táplálja kielégítően a reá utalt haszonállatokat, ugyannyira, hogy azok fejlődése, termelése és szaporodóképessége gyakran hanyatlik ilyenkor, sőt az ilyen ellátás tartós érvényesülése esetén veszélybe kerül az állatok testállományának fenntartása, anyagforgalmuk zavartalansága, azonkívül csontozatuk épsége is. Még inkább rosszabbodott a helyzet az egyre intenzívebb gazdálkodás bevezetésének, különösen pedig az istállózás térhódításának idején, mert a természetes életkörülményeiktől egyre jobban eltérített állatok ösztönös válogatóképessége egyre nagyobb mértékben korlátozódott. A nagyobb teljesítményeket igérő kultúrfajták igénybevétele természetszerűen tovább fokozta az állattartás nehézségeit ugyannyira, hogy a haszonállatok táplálék-kereső és válogató ösztönének helyébe lépő emberi gondoskodás éppen a takarmányok kiegészítésének területén került szembe a legsúlyosabb problémákkal.

A takarmányok kiegészítésének fontosságát felismerő gyakorlat kezdetben csak bizonyos hiányok megszüntetését szorgalmazta. Nem véletlen, hogy legelőször a gazdasági takarmányokból hiányzó, vagy inkább csak szűkös mennyiségben előforduló konyhasó pótlásának fontosságára terelődött a figyelem. Később felismerték a mészben szegény takarmányozás kedvezőtlen, sőt egyenesen káros, csontbetegségeket okozó hatását, úgyhogy sor került bizonyos mészsók, elsősorban kalcium-karbonát és foszfát szükség szerinti adagolására, főként a csontbántalmak elhárítása, illetőleg gyógyítása céljából. Mindezek ellenére a takarmányok megfelelő kiegészítésének kérdése alig fejlődött tovább az esetenként szükségessé váló beavatkozások hasznosságának felismerésénél, mert a kérdés alapvető jelentőségének felismerését nagyrészt elfedte, sőt szélesebb körű, tüzetesebb tanulmányozását bizonyos értelemben szinte akadályozta a takarmányozás tudományos elveinek csaknem kizárólag energetikai alapon történt megfogalmazása, illetőleg az ilyen alapokon nyugvó szemlélet uralkodóvá válása. Ez idő tájt az okszerűség elvének betartását kizárólag az energiát szolgáltató táplálóanyagokkal kapcsolatban tekintették szükségesnek.

Alig néhány évtizedes múltra tekinthet vissza az a további felismerés, hogy a kiegészítő anyagok zömét képező ásványi anyagoknak éppen úgy, mint a táplálék fehérjetartalmának, nemkülönben a természetszerű takarmányokban rendszerint csak egészen kicsiny mennyiségben előforduló hatóanyagoknak elhatározó szerepük van a táplálóanyagok kedvező értékesülésének, a haszonállatok kifogástalan fejlődésének, termelésének, szaporodásának biztosításában, lényegében tehát a zavaroktól mentes anyagforgalom és egészségi állapot fenntartásában. Az ilyen alapokon fejlődött tudományos kutatás főbb vonásaiban nagyrészt tisztázta már a különböző tálpálkozási tényezők, közöttük a kiegészítő anyagok szerepét és jelentőségét a korszerű nagyüzemi takarmányozás nézőpontjából és egyben igazolta, hogy haszonállataink okszerű és minden tekintetben kielégítő takarmányozását a táplálóanyagellátás biológiai, illetőleg állategészségügyi vonatkozásainak figyelmen kívül hagyásával, pusztán energetikai alapon végrehajtani nem lehet.

A kiegészítő anyagok felhasználásának végső célja ezek szerint olyan minden tekintetben kiegyenlített takarmánykeverék összeállítása, amely nemcsak energetikai, hanem a biológiai és az állategészségügyi követelmények szempontjából is maradéktalanul kielégíti a vele táplálkozó haszonállatok szükségleteit. Ez a célkitűzés azért okoz gondot, mert a korszerű üzemi gyakorlatban rendelkezésre álló és gazdasági nézőpontból is elfogadható takarmányok összetétele sok tekintetben egyoldalú és rendszerint egészen más mint amilyen összetételű eleséget fajának, korának és ezzel változó befogadóképességének, továbbá hasznosításának megfelelően igényel az állat. A különbségek kiegyenlítése nélkülözhetetlenül fontos a valóban gazdaságos termelés biztosítása érdekében. Ezeknek a különbségeknek az eltüntetéséhez felhasználható kiegészítő anyagok szolgálnak :

1. a takarmányokból esetleg hiányzó anyagok pótlásához ;

2. a legkedvezőbb kihasználást biztosító arányok beállításához ;

3. a szervezetben levő tartalékok fenntartásának biztosításához ;

4. a táplálóanyagok szükséges koncentrációjának beállításához.

Az üzemi gyakorlatban jelenleg felhasznált kiegészítő anyagok legnagyobb részt a kémiai ipar termékei közé tartoznak. Közöttük szerves és ásványi anyagok egyaránt előfordulnak. Eltekintve a szerves vegyületek túlnyomó többségétől, a gyakorlatban kiterjedten használatos egyszerűbb anyagok szerepéről és jelentőségéről az alábbi összeállítás nyújt áttekintést, a pótlásra szoruló elemi alkotórészek szerinti felsorolásban.

* Állattenyésztési Kutatóintézet

Nitrogén

A nitrogén a különböző fehérjék legjellegzetesebb közös alkotórésze. Csakis ilyen formában nélkülözhetetlen az állati szervezet számára. Az állatok ugyanis csak a már kész fehérjék nitrogéntartalmát képesek felhasználni egyedi fehérjéik felépítéséhez. Ebben a tekintetben sajátságos, látszatra alapvető különbség van az egyszerű és az összetett gyomrú állatok között. Az összetett gyomorral rendelkező kérődzők ugyanis a valódi fehérjék nitrogéntartalmán kívül nagyrészt beérik egyszerűbb, nem fehérjeszerű vegyületek nitrogéntartalmával is, mert ez a bendőbeli emésztés folyamán éppen úgy alakul át biológiailag teljesértékű ún. baktérium-, vagy mikrobafehérjévé, akárcsak a megemésztett valódi fehérjék bomlástermékei.

Ez a sajátos viselkedés ad lehetőséget ahhoz, hogy a kérődzők fehérje-N-szükségletének legalább egy részét egyszerűbb nitrogénvegyületek útján fedezzük. Ennek a lehetőségnek szerfelett nagy jelentősége van hazai állattenyésztésünk szempontjából, amely csaknem mindig, tehát jelenleg is számottevő fehérjehiánnyal küzködik. Különösen kevés a fehérje azokban a gazdasági tömegtakarmányokban, amelyek a kérődzők alaptakarmányának főtömegét teszik ki. Már pedig a fehérjehiány, illetőleg a szűkös fehérjeellátás nagyban korlátozza értékes haszonállataink teljesítőképességének kihasználását az örökletes tényezők által megszabott korlátokig.

A fehérjehiány enyhítéséhez, illetőleg megszüntetéséhez felhasználható nem fehérje természetű egyszerűbb nitrogénvegyületek közül leginkább a gyári méretekben, szintetikus úton előállítható *karbamid* felhasználása mutatkozott előnyösnek. Emellett kísérletek folynak a még egyszerűbb *ammónia* és *ammónium-hidrogén-karbonát* használati értékének megállapítására nézve is. A karbamid kg-onként 467 g-ot kitevő nitrogéntartalma elvileg 2,92 kg nyersfehérjével egyenértékű. Tekintettel értékesülésének mintegy 50%-os voltára, a feletetett karbamid kg-onként 1,46 kg emészthető fehérje és 1,37 kg keményítőérték pótlását teszi lehetővé kedvező feltételek biztosítása esetén. A vegyület azonban, különösen nagyobb adagban, vagy pedig máskor is gyorsabb felszívódás esetén könnyen mérgezést okozhat. Ezért egy felnőtt szarvasmarhával, lassú hozzászoktatás után, naponta mindössze 100—150 g, vagy másként számolva 1 kg szárazanyagban 8—12 g karbamid etethető biztonságosan. Így tehát a karbamid biztonságos napi adagjával 146—219 g emészthető fehérjéhez és közel ennyi, 137—206 g keményítőértékhez juttathatjuk állatainkat. Egyáltalán nem becsülhető le ez a fehérjemennyiség. Vegyük figyelembe, hogy egy 600 kg-os szarvasmarha életfenntartó fehérjeszükséglete mintegy 300 g-ra tehető. Így tehát a naponta etethető karbidamidmennyiséggel az életfenntartó fehérjeszükséglet fele, vagy kétharmad része fedezhető. Ez elérhető akkor is, ha a biztonság érdekében az állat összes fehérjeszükségletének csupán 20%-át fedezzük karbamid segítségével.

A karbamidetetés széleskörű bevezetése sokat segíthet a haszonállatok fehérjeellátásával kapcsolatos országos gondjainkon. Egy-egy számosállat napi 0,25 kg-ra tehető életfenntartó fehérjeszükséglete fele részben biztosan megtakarítható. Ez a megtakarítás, amely számosállatonként naponta mindössze 0,125 kg-ot tesz ki, egy milliónál már napi 12,5 vagonra, évenként pedig több mint 4500 vagonra rúg! A karbamidetetés elterjedését egyelőre korlátozza még az a körülmény, hogy ezt az anyagot külföldről kell behoznunk. Talán ez az oka, hogy múlt évben 250 vagonra tervezett felhasználás helyett, valójában 10—15 vagon karbamidot használtunk fel nyilván kísérleti célokra. Az 1964. évre ismét csak 250 vagon külországi karbamid felhasználásával számol a tervezés..

Kalcium

Életfontosságú elem. Az állati test minden sejtje és szövete több-kevesebb kalciumot tartalmaz. Mennyiségi tekintetben ez a legnagyobb tömegű ásványi anyag az állati szervezetben. Hivatása sokoldalú. Serkenti a sejtek szaporodását, befolyást gyakorol a sejtfalak áteresztőképességére, a kolloidok duzzadására, az idegrendszer, továbbá az izmok, különösen a szív- és a méhizom működésére. Legnagyobb mennyiségben a csontokban és a fogakban fordul elő és foszforral együtt a csontos váz szilárdságát biztosítja. Összes mennyiségének 99%-a a csontozatban és mindössze 1%-a az ún. lágyrészekben található.

A kalciumot az eleségből szerzi meg az állat. A takarmányok közül az abrakfélék csak keveset, a szálasok viszont sokat tartalmaznak belőle. A leveles növények feltűnően nagy kalciumtartalma mellett a vizenyős takarmányok, répafélék, burgonya stb. kalciumtartalma elenyésző. Ezek szerint a takarmányok egy része (abrakfélék) kiegészítésre szorul, másik része viszont akkora fölösleget tartalmaz, hogy felhasználható a mészhiányos takarmányok kiegészítéséhez.

A táplálék kalciumhiánya súlyos következményeket von maga után. Az így táplált állatokban mindenekelőtt csökkenti a szervezet ellenállóképességét különböző fertőző és nem fertőző betegségekkel szemben. Ezenkívül mérsékli a táplálóanyagok, különösen a fehérjék értékesülését, csökkenti a súlygyarapodás nagyságát, a csontok szilárdságát stb. Hiányos kalciumbevitel tartós érvényesülése esetén anyagforgalmi zavarok és ezek kapcsán csontbetegségek, angolkór, csontlágyulás fejlődik ki az állatokban. A kalciumban szegény táplálék kedvezőtlen hatásaival szemben nemcsak a fiatal, hanem a már kifejlődött anyaállatok szervezete is viszonylag nagyfokú érzékenységet árul el. Ilyen ellátás esetén az anyaállatok csontozata gyengül, miközben kisebb életképességű utódokat hoznak a világra.

A táplálék mészhiányának megszüntetéséhez, amennyiben mészben gazdagabb takarmányok etetése nem lehetséges, elsősorban kalcium-karbonátot használ fel a gyakorlat. A kalciumkarbonát adagolásának kettős célja van. A kalciumhiány megszüntetése mellett ezzel állítjuk be

ugyanis a táplálék ún. sóarányát is, amellyel mind a szerves, mint pedig a szervetlen anyagok legkedvezőbb kihasználását, illetőleg értékesülését biztosítjuk. A kalcium-karbonát adagolása azonban kényes természetű feladat. Elégtelen, vagy éppenséggel fölöslegesen túlzott mennyiségben való adagolása egyaránt anyagforgalmi zavart kelt az állatok szervezetében és ennek kapcsán a már említett kedvezőtlen hatások jutnak érvényre. Éppen ezért a gyakorlat nézőpontjából különösen fontos az a szabály, hogy a kalcium-karbonát adagolását csakis az etetendő táplálék ásványi összetételének figyelembevételével szabad végrehajtani.

A takarmányok kiegészítéséhez, illetőleg a gyári keveréktakarmányok, továbbbá az ún. ásványi premixek előállításához az elmúlt évben mintegy 3500 vagon kalcium-karbonátot használt fel a gyakorlat. Ez a hatalmas mennyiség sem minőségi sem pedig mennyiségi tekintetben nem bizonyult megfelelőnek. Állandóan felszínen van az a gondolat, hogy az állattenyésztés ellátását más szükségletektől függetlenül külön kellene megoldanunk, hogy az ellátásban időnként mutatkozó zavarok és hiányok, vagyis az ellátás egyenetlenségéből származó igen tekintélyes károk kiküszöbölhetők legyenek. Ez annál is inkább kívánatos, mert a felhasználás terén mutatkozó fejlődés az előbbinél csaknem kétszer akkora mennyiségű kalcium-karbonát évi felhasználását vetíti előre a következő években.

Foszfor

Oxigén vegyületei alakjában életfontosságú elem. Szerepe és hivatása talán még a kalciumnál is sokrétűbb. Mint a sejtmagfehérje alkotórésze általában minden életfolyamat, különösen pedig a fejlődés, a szaporodás és a öröklődés számára nélkülözhetetlen elem. Részvételének fontossága ugyanilyen nagy az enzimes folyamatok szempontjából is. Ezt a nélkülözhetetlenül fontos szerepet támamasztja alá többek között az a körülmény is, hogy a szervezet foszfortartalmának megoszlása egészen más, mint a kalciumé, amelynek csupán 1%-a, a foszfornak viszont kereken 25%-a fordul elő a test élénkebb anyagforgalmú lágy részeiben. Jelentékeny foszformennyiség található az agyban, a gerincagyban, a májban és az izomban, ahol az izommunka keletkezésében tölt be fontos szerepet. Kalciummal együtt a csontos váz szilárdságát biztosítja.

A foszforban szegény takarmányozás súlyos következményekkel jár elsősorban a fiatal, fejlődő, azonkívül a kifejlődött anyaállatok élettevékenységére nézve. Mindenekelőtt csökken a fiatal állatok fejlődésének üteme, csontfejlődésük megakad, illetőleg angolkór jelentkezése közben halad tovább. Az anyaállatok ivari működésében különböző zavarok támadnak, termékenységük csökken és lassanként az időleges meddőség állapotába jutnak. A szűkös foszforellátásban részesített anyaállatok életképességükben csökkent utódokat hoznak a világra, amelyek felnevelése bizonytalan és sok nehézséggel jár. A tejelő állatok termelése hanyatlik, mert a foszforhiányhoz hozzátársul a tápláló anyagoknak ilyenkor nagyon kedvezőtlen értékesülése is. Hiányos foszfortartalmú táplálék kedvezőtlen befolyása miatt nagymértékben csökken az állatok ellenállóképessége, illetőleg fogékonyságuk növekszik különböző fertőző és parazitás megbetegedésekkel szemben.

Haszonállataink foszforellátása általában szűkös, sőt helyenként egyáltalán nem is kielégítő. Eltekintve a netalán okozott takarmányozási hibáktól ez a körülmény jelentékeny részben arra vezethető vissza, hogy hazai termesztésű takarmánynövényeink, illetőleg az ezekből származó takarmányaink, különösen pedig a nagyüzemi állattenyésztés egyik fontos ellátási alapját képező gazdasági takarmányaink foszfortartalma, a talaj- és az időjárási viszonyaink különös alakulása miatt általában szintén szűkös, bizonyára talajaink foszforvisszapótlásának még mindig nem elég kiadós volta következtében, másfelől arra, hogy a nagyüzemi tenyésztésbe vont nagyobb teljesítményű haszonállataink foszforigénye a múlthoz képest jelentékeny növekedést mutat. Hozzájárul ehhez, hogy a gyakorlat csak nehezen ismeri fel az ásványi anyagellátás és ennek keretében a foszforellátás jelentőségét és nem törekszik a nyilvánvalóan fennálló hiányok megfelelő pótlására. Ez a kiterjedten érvényesülő szűkös foszforellátás nagyban mérsékli lehetőségeinket, hogy tenyészállataink örökletes módon megszabott termelőképességét a gyakorlatilag lehetséges legfelsőbb határig kihasználhassuk.

A foszforhiány megszüntetéséhez jó minőségű *foszfordús abrakféléket*, vagy ezek hiányában *csontlisztet*, illetőleg különböző *foszfátkészítményeket* használ fel a gyakorlat. A csontlisztről régen kitűnt már, hogy annak foszfortartalma nehezen értékesül az állatok, különösen a kérődzők szervezetében. A korszerű gyakorlat szívesebben használja a főként *dikalcium-foszfátból* álló készítményeket (a precipitált csontlisztet pl.), mert ezek foszfortartalma hasonlíthatatlanul gyorsabban szívódik fel és jobban értékesül. Ilyen készítmény a hazai gyártású *Foszkál* (Phylaxia) is, amelyet előzőleg fluórszegényített szuperfoszfátból kiindulóan állítanak elő. Foszkálgyártásunk még nem érte el a kívánt szintet és a szükségletnek csak egy hányadát állítja elő. Az elmúlt esztendőben gyártott 200 vagon Foszkálból főként a baromfitenyésztés részesült, a többi állatfaj számára viszonylag kevés, összesen alig 100 vagon jutott, jóllehet a készítmény a szarvasmarhatenyésztés megsegítését célozta eredetileg. A legközelebbi tervek szerint évi 400—500 vagonra fokozódik majd a termelés.

Vas

A vas átmeneti helyzetet foglal el a szervezetben nagyobb mennyiségben előforduló ún. makro-, továbbá a mikroelemek között. Életfontosságú elem. Viszonylag nagy mennyiségben található az állatok szervezetében. Az összes vas legnagyobb része, több mint fele a vörös vérfestéknek, a

hemoglobinnak alkotórésze és a sejtek oxigénellátásában működik közre. Ezenkívül számos életfontosságú enzim (peroxidáz, kataláz, citokromoxidáz stb.) nélkülözhetetlen, más nehézfémmel nem helyettesíthető alkotórészeként fordul elő. Hatékonnyá teszi az energiatermeléssel nem járó, ún. terminális oxidációkban közreműködő enzimeket. Fontos tartalékul szolgál a májban és a lépben a belső anyagforgalom egyenletességének biztosítása céljából. Fiziológiai szerepét nem annyira szervetlen, mint inkább szerves kötésű vegyületek alakjában tölti be. Ezzel szemben felszívódása csaknem kizárólag szervetlen vegyületekből, elsősorban ferro-ion alakjában történik.

A vashiány súlyos zavarokat idéz elő az állatok szervezetében. Mindenekelőtt csökken, fiatal korban kiadósan, később egyre enyhébb fokban a szervezet vastartaléka, emiatt a hemoglobinképzés hanyatlik és többé-kevésbé súlyos vérszegénység, anémia fejlődik az állatokban. Ilyenkor az állatok bőrének és látható nyálkahártyájának színe halványabb, szőrzetük borzalt, étvágyuk, fejlődésük, termelésük gyenge, ellenállóképességük csökken, fogékonyak a coli-fertőzés okozta bántalmakkal szemben, hasmenés, emésztési zavarok gyakran jelentkeznek közöttük, életképességük és termékenységük gyenge.

Mindez azért feltűnő, mert a használatos takarmányok vastartalma általában kielégítő, sőt gyakran túl bőséges is. Ez a vastartalom azonban túlnyomórészt organikus kötésű, úgyhogy annak értékesítése csak jelentékeny emésztési munka árán lehetséges. A szervetlen sók közül, mint előbb már utaltunk arra, a ferrosók vastartalma szívódik fel és értékesül legjobban a szervezetben. Ennek ellenére a takarmányok szervetlen vassókkal történő kiegészítése hazai és külországi tapasztalatok szerint nem hozza meg mindig a kívánt eredményt. Gyakran az a hiba, hogy túlságosan kevés, vagy ellenkezőleg sok vassót kevernek a takarmányokhoz, vagy hogy a hemoglobinképzést serkentő más ionok (Cu, Co, Mn stb.) elégtelen mennyiségben vannak, illetőleg egyáltalán nincsenek jelen, máskor viszont a tárolás alatti oxidáció csökkenti a keverékben levő ferrosók kihasználhatóságát.

A vashiány következményei viszonylag könnyen megszüntethetők, sőt megelőzhetők, ha a táplálékot esetről esetre *frissen* egészítjük ki jól kihasználható és értékesíthető vasvegyületekkel, továbbá egyidejűleg gondoskodunk megfelelő mennyiségű réz-, illetőleg mangánsó adagolásáról is. Ilyen célra alkalmas vas-, réz- és mangántartalmú sókeverék az újabban gyártott *Hemofer* (KETI) nevű készítmény, amely tablettázott formában tárolható módon tartalmazza a szükséges sókat. Keveréktakarmányt, illetőleg premixeket gyártó iparunk az elmúlt évben mintegy 100 tonna vasszulfátot, 170 tonna mangán-szulfátot és 5 tonna réz-szulfátot használt fel a takarmányok kiegészítéséhez. Számítani lehet arra, hogy ez a felhasználás jelentékenyen növekszik, sőt egyes anyagokból könnyen megkétszereződik az elkövetkező években.

Egyéb kiegészítő anyagok

A közlemény terjedelme nem engedi meg, hogy a további kiegészítő anyagok kérdését az előbbiekhez hasonló részletességgel tárgyaljuk. Ez azonban egyáltalán nem jelenti azt, hogy a soron következő kiegészítő anyagok felhasználása kisebb jelentőségű lenne az állattenyésztés számára, mint az előbbiek. Mindössze arról van szó, hogy a közismertebb okokból szükséges, vagy csak esetenként alkalmazott kiegészítő anyagok tárgyalását lehetőleg rövidebbre fogjuk. Mindenekelőtt a *konyhasó*, illetőleg *takarmánysó* kiegészítő anyagkénti használata illik ide. A konyhasóadagolás az állati szervezet zavartalan nátrium- és klórforgalmának, illetőleg az ezzel kapcsolatos szükségletek kielégítésének biztosítására szolgál. A két elem hiányos bevitele zavart okoz az állatok anyagforgalmában. Másfelől a konyhasó hathatósan hozzájárul a takarmányok ízletességének fokozásához, továbbá az emésztőnedvek elválasztásának és ezáltal a táplálóanyagok, különösen egyes ásványi anyagok (Ca, Fe stb.) és a fehérjék kedvező kihasználásának biztosításához. Amíg a klorid a gyomornedv képződéséhez, a nátrium a szövetnedvek normális összetételének és ozmozisos nyomásának fenntartásához nélkülözhetetlen. Fejlődő keveréktakarmány,-illetőleg premix iparunk mintegy 300 vagon konyhasót használt fel az elmúlt évben kiegészítő anyagul és várni lehet, hogy ez a felhasználás 400—600 vagonra emelkedik a legközelebbi években. A kisebb mennyiségben szükséges mikroelemek közül a már említett *rézzel* kapcsolatban kitűnt, hogy ennek az elemnek igen nagy jelentősége van a haszonállatok ellátásában. A réz bizonyos enzimreakciókban működik közre. Sajátos feladata a terminális oxidációkban szereplő oxidázék aktiválása. Ezenkívül nélkülözhetetlen szerepe van a vérképzés folyamataiban, amennyiben a táplálékvas felszívódását, továbbá a szervezetben levő tartalékvas mobilizációját segíti elő és támogatja a vas értékesülését a vörös vérfesték képződésében. A takarmányok réztartalma nem mindig elegendő a rézszükséglet fedezéséhez. Elégtelen réztartalmú eleség tartós fogyasztása esetén az állatok gyenge kondíciója mellett többnyire a nyalakodás, a vérszegénység stb. jelei mutatkoznak. A réz túladagolása szintén káros, esetenként sárgaságot, sőt kifejezett mérgezést is okozhat. A kiegészítő anyagként használatos *réz-szulfát* évi felhasználásáról a vassal kapcsolatban leírtak nyújtanak tájékoztatást. Ugyanígy a vasellátással kapcsolatban esett szó a *mangánról* is, amelyet szintén az életfontosságú elemek csoportjába kell sorolnunk. Ez az elem számos enzimrendszer fontos alkotórésze. Jelentősége van a belső elválasztású, különösen a nemi működést szabályzó mirigyek működésében, azonkívül a csont- és vérképzés folyamataiban. Hiánya ezeknek megfelelően okoz zavarokat és jelentősen hozzájárul a baromfi perosisának keletkezéséhez. A növényi takarmányok mangántartalma nemcsak a talaj összetétele, hanem annak kémhatása szerint is változó. Így a takarmányok mangántartalma esetenként szűkös lehet. A mangánhiány

megszüntetéséhez *mangán-szulfátot* használ fel a gyakorlat. Adagolása óvatosságot igényel, mert fölöslegesen nagy adagban etetve különböző zavarokat (vérszegénység, vérfesték vizelés, szapora légzés stb.) okoz a szervezetben. Az évi felhasználás mérvéről már a vasnál történt említés.

A *kobalt* elenyészően kis mennyiségben előfordul az állati testben, különösen a májban és a thymusmirigyben. Szerepe nélkülözhetetlenül fontos. Közreműködik egyes enzimreakciókban, továbbá a vérképzésben, a normális bendőemésztés biztosításában, a B-csoportbeli vitaminok, különösen az életfontosságú kobalamin képzésében stb. A kobalamin, mint állati fehérjefaktor elősegíti a növényi fehérjék jobb értékesülését a szervezetben és ezáltal bizonyos megtakarítást tesz lehetővé állati fehérjékben. A kobalthiány jellegzetes megbetegedéseket okoz, azonfelül hátráltatja a növényi fehérjék jobb értékesülését, zavarja a B-csoportbeli vitaminok képzését, hátráltatja a fiatal állatok fejlődését és a vérképzést. A helyenként jelentkező kobalthiányt talajbetegségnek tekintik. Megelőzése, illetőleg megszüntetése céljából *kobalt-szulfáttal* egészítik ki az eleséget. Ez idő szerint évente mintegy 0,3 tonnát használt fel a gyakorlat. Ugyanígy viszonylag szerény mennyiségű, évenként mintegy 0,6 tonna *kálium-jodid* került felhasználásra a jódhiány megszüntetése céljából. A *jód* életfontosságú elem, nélkülözhetetlen alkotórésze a pajzsmirigy hormonjának. Ilyen alakban megszabja az anyagcsere intenzitását és közreműködik a nemifunkciók szabályzásában is. Jelentékeny mennyiségű jód található az izomzatban és a vér normális alkotórészei közé tartozik. A jódhiány golyvaképződéshez vezet, csökkenti az állatok termelését és szaporodását. Egyes vidékeken a jódhiány állandóan otthonos és következményei talajbetegségként jelentkeznek. A jódhiány megelőzése céljából tanácsos a takarmányok kiegészítése káliumjodiddal.

Újabban egyre nagyobb gondot fordítanak a takarmányok cinkben való szegénységének megszüntetésére. A *cink* szintén az életfontosságú elemek csoportjába tartozik. Alkotórésze a sejtmagnak, egyes belső elválasztású mirigyek váladékának, tevékenyen közreműködik számos enzimreakcióban, a vörös vértestecskék képződésében és szerepe van a zavartalan termékenység fenntartásában. Hiánya zavart okoz a szaporodásban, a táplálóanyagok értékesülésében, a bőr anyagcseréjében stb. Sertésben, sőt borjakon sajátságos bőrelváltozást, parakeratozist okoz. A cinkhiány nem mindig a táplálék abszolút cinkhiányának következtében, hanem a cinkfelszívódás mérséklődése miatt áll elő. A keveréktakarmányok kiegészítéséhez évenként mintegy 140 tonna *cinkszulfátot* használ fel a hazai gyáripar.

A kiegészítő anyagok sorozata korántsem zárul az elmondottakkal. Esetenként még más takarmányalkotórészek pótlása is szükséges lehet. A vázlatos áttekintés csupán annak demonstrálására szolgál, hogy a korszerű nagyüzemi állattenyésztés milyen új és egyre újabb követelést támaszt az üzemi takarmányozással szemben. Ez a fejlődés bizonyára nehézségeket támaszt a gyakorlati szakemberek számára, mert a takarmányok megfelelő kiegészítésének munkájában nemcsak egy egészen újszerű és nagyon kényes természetű, hanem egyben olyan feladattal kerültek szembe, amely korábbi működésük során jórészt elő sem fordult. Tekintettel arra, hogy az ebből származó esetleges bizonytalanság súlyos károkat okozhat az állattenyésztő üzemek eredményességében, nagy örömmel kell üdvözölnünk azt az általános törekvést, amely a takarmánykiegészítés munkájának nagyobbik részét megfelelően szervezett központi intézményekre bízza. Ebben a vonatkozásban bízvást remélhetjük, hogy szépen fejlődő keveréktakarmányokat, továbbá különböző premixeket gyártó üzemeink nagyban hozzájárulnak majd hazai állattenyésztésünk termelékenységének fokozásához.

Aminosavak használata gazdasági állatok takarmányozásához

KRALOVÁNSZKY U. PÁL*

Alig kilenc évtizede, hogy a takarmányok kémiai összetételére és emészthetőségére vonatkozó adatokat *Emil Wolff* összegyűjtötte és tudományosan megalapozott takarmányozástanát közreadta. E munkájában aláhúzta ugyan a fehérjék különös jelentőségét, a takarmányozás gyakorlata ennek ellenére az állatok igényét továbbra is energetikai alapon mérte. A takarmányozási tudomány további fejlődésének lehetősége akkor csillant meg, amikor *Karl Thomas*, mintegy félévszázaddal ezelőtt először fogalmazta meg a „fehérjék biológiai értékét" [1], vagyis az értékelésnél tekintetbe vett bizonyos minőségi meggondolásokat is.

A gazdasági állatok biológiai-termelési lehetőségeinek egyre fokozódó méretű kihasználásához nem lehetett sokáig nélkülözni a takarmányfehérjék minőségi megítélését, hiszen kétségtelenné vált, hogy a fehérje mennyiségi kielégítésén túlmenően az állatok termelése csak a minőségileg is kifogástalan takarmányadagok etetése esetén érheti el a maximumot. A fehérjéknek a takarmányozásban betöltött kivételes szerepére tekintettel a kutatás azóta nagy lendülettel folyik. A kémiai és biológiai test-módszerek megismerése, az aminosavak táplálkozásban betöltött szerepének tisztázása, az esszenciális és a nélkülözhető aminosavak minőségi megkülönböztetése, a mennyiségi szükségletek megállapítása stb. mind jelentős fejezetei, eredményei voltak az ez irányú munkáknak.

A testfehérjék építésében a takarmányok fehérjéi különböző mennyiségben vehetnek részt, ennek megfelelően emészthetőségük is különböző. Az állati szervezetnek mindegyik aminosavra szüksége van. Amennyiben a takarmányadagban nem kapja meg elegendő mennyiségben valamelyiket, saját testállományának felépítése, vagy állati terméktermelése (tej, tojás, gyapjú) rovására kell azokat szintetizálnia. A szervezetben lezajló transzaminálási folyamat elvileg valamennyi aminosavat képes szintetizálni, de közöttük a reakciósebességben lényeges eltéréssel számolunk. Az aminosavak egyrésze ugyanis gyorsan képződik, s a még növekvő állat szükségleteit is kielégíti; a lassú folyamatok viszont még a kifejlett állatok fenntartó igényéhez sem elegendőek, így ezeket a szervezetnek a takarmányban készen kell kapnia. Az állat számára azok a legértékesebb fehérjék, amelyeknek aminosavösszetétele mind mennyiségi, mind féleségenkénti tekintetben (garnitúrában) legjobban megközelítik az állati szervezet által előállítandó fehérje összetételét; ezeket biológiailag értékesebbeknek nevezzük.

A teljes biológiai értékű fehérjéből a szervezet azonos mennyiségű testfehérjét képes felépíteni. Minél rosszabb az aminosav-garnitúra, vagyis nagyobb arányban hiányzanak egyes aminosavak, annál kisebb a fehérje biológiai értéke.

Az aminosav-ellátás „mérlegszerű" értékelése érdekében először az állatfajok specifikus testfehérjéinek összetételével szükséges megismerkedni. Az 1. táblázatban közölt adatok alapján megállapítható, hogy a hazánkban jelentős négy gazdasági állatfaj izomzatának aminosav összetétele között lényeges eltérés nincs. Ez a felismerés azonban nem jelenti egyben az állatfajok közel azonos aminosav-igényét. A kérődzőknek — bélflórájuk szintetizáló képessége miatt — kevesebb aminosav iránt van igényük, s emellett nincs szükségük állati eredetű fehérjére sem. A mindenevő állatok — a sertések és a baromfiak — viszont meghatározott aminosav mennyiségeket igényelnek, sőt a fehérje bizonyos hányadát (életkortól függően) nagy biológiai értékű állati eredetű fehérjékkel kell biztosítani számukra. — Az izomzat aminosav összetételétől lényegesen különbözik a tojás, valamint a tej aminosav-garnitúrája, ami az ilyen irányú termelés eltérő takarmány minőségi igényét is jelzi.

1. táblázat

Állati termékek (hús, tej, tojás) aminosav összetétele a fehérje százalékában (N × 6,25)

Aminosav	Húsok				Tej	Tojás
	marha	sertés	juh	baromfi		
Arginin	6,4	6,4	6,2	7,1	3,5	6,4
Fenilalanin ..	4,2	4,2	4,3	4,6	4,6	6,3
Hisztidin ...	3,9	3,8	3,2	2,3	2,4	2,1
Izoleucin	5,7	5,7	5,4	5,7	6,5	8,0
Leucin	7,6	7,2	8,1	7,1	11,8	9,2
Lizin.....	8,9	8,7	8,8	8,4	8,1	7,2
Metionin	2,5	2,4	2,4	3,2	2,2	4,1
Treonin	4,5	4,5	4,8	4,7	4,8	4,9
Triptofán ...	1,4	1,4	1,4	1,2	1,4	1,5
Valin	5,3	5,5	5,4	4,6	6,2	7,3
Cisztin	1,4	1,3	1,2	1,3	1,0	2,4
Glicin	5,0	6,1	6,7			2,2
Tirozin	3,4	3,0	3,2	4,3	5,5	4,5

A takarmányfehérjék minőségi értékelését nem elegendő csak az aminosavak mennyiségi analízis adataira alapozni, hanem arányait, kiegyensúlyozottságát is mérlegelni kell. Mindezek mellett a táplálkozási hatásokat, értékesülést biológiailag is szükséges regisztrálni. A fehérjék biológiai értékének megállapítására tehát kémiai vizsgálatok és állatkísérletek párhuzamosan szolgálnak. — A teljesség érdekében megjegyzendő, hogy ha a takarmányadagok azonos takarmányfélékből is állnak, százalékos összetételük változásával, továbbá az egyes növények az agrotechnikától, talajviszonyoktól, műtrágyázástól, évjáratoktól stb. függően eltérő biológiai értékűek. Ezek az el-

* Állattenyésztési Kutatóintézet

térések a gyakorlati takarmányozás munkáját nem teszik egyszerűvé vagy gépiessé.

Az állatkísérleteket rendszerint laboratóriumi fehér patkányokkal végzik, de napjainkban már gazdasági állatok is vizsgálati alanyul szolgálnak. Legelterjedtebb biológiai eljárás az ún. *Thomas—Mitchell*-féle módszer, ahol az endogén és az anyagcsere nitrogén mennyiségét is figyelembe veszik a N forgalomban. E fehérjehatékonyságot — a Protein Efficiency Ratio-t (PER) — a vizsgálandó takarmányfehérje 9,1%-os adagolásakor elért súlygyarapodáson alapulva, az 1 g súlygyarapodáshoz elfogyasztott fehérje mennyisége alapján számítják ki. Használatos másik módszer szerint kifejlett patkányok fehérje-mentes diétával előidézett 20—30%-os súlyvesztesége után vizsgálják az eredeti súly visszanyeréséhez szükséges fehérje mennyiséget. Általában a testsúly növekedésben elért eredmény képezi az értékelés alapját, de egyéb reakciók is alkalmasak e célra. Így pl. a táplálékfehérje biológiai értéke megállapítható a vérszérum regenerációja révén is.

2. táblázat

Néhány takarmányféle fehérje-értékének megítélése különböző eljárások szerint

Takarmány	Biológiai érték, %	Kémiai bírálat*, %	Fehérje értékesülési arány**	Nélkülözhetetlen aminosav index***
Kukorica	60	28	1,2	70,5
Árpa.....	64		1,8	61,2
Búza	67	37	1,5	67,6
Napraforgó ...	65	53		78,1
Földidió	56	24	1,9	62,3
Szójabab	75		2,3	84,4
Borsó	48		1,1	72,5
Lucernaliszt ..	61	60	2,4	76,2
Élesztő.....	63	45	0,9	80,0
Tojás	94	100	3,8	100,0
Tejpor	84		2,9	87,6
Hús (marha) .	76	71	3,2	93,2

* = Chemical score (100 minusz a maximális százalékos hiány aminosavban az egész tojás fehérjéjéhez viszonyítva).
** = Protein efficiency ratio (egy gramm testsúlygyarapodáshoz felhasznált fehérje gramm).
*** = Essential Amino Acid Index (a tojásfehérjéhez viszonyított aminosavértékek aritmetikai középértéke).

A kémiai vizsgálatok mikobriológiás és különösen kromatográfiai úton történnek. A kémiai vizsgálatok eredményeit a tojás-, vagy a tejfehérje aminosavgarnitúrájához összehasonlítva fejezik ki úgy, hogy az említetteket 100-nak veszik. Minél jobban megközelíti valamely takarmányfehérje a viszonyított tojás, vagy tej aminosav arányait, annál értékesebb. A fehérjék értékének mérésére *Mitchell* a kémiai bírálatot — a chemical score-fogalmát vezette be. E szerint a legkisebb mennyiségben jelenlevő aminosav tojásfehérjéhez viszonyított százalékos arányát fejezi ki. *Oser* a nélkülözhetetlen aminosav indexet — Essential Amino Acid Index (EAA) — a tojásfehérjéhez viszonyított aminosav-százalékok aritmetikai középértékének figyelembevételével állapítja meg. Az így kapott adatok az állatkísérletekkel egybevetve igen szoros ($r = 0{,}959$) korrelációt mutatnak.

Néhány takarmányféle biológiai értékét, a PER, a kémiai bírálat és az EAA index értékeit az összehasonlítás érdekében a 2. táblázatban közöljük. A különböző módon végzett értékelés adatai közötti eltérések érdekesen mutattak rá a minőségi megítélés nehézségeire.

Gyakorlati nézőpontból annak ismerete is fontos, hogy a különféle takarmányokban az egyes aminosavak mekkora mennyiségben szerepelnek. Erre vonatkozóan rendkívül sok külföldi [3., 4., 5., 6] és sajnos kevés hazai [7] vizsgálattal rendelkezünk. A további értékelés érdekében a legfontosabb takarmányféleségre vonatkozó aminosavadatokat a 3. táblázatban közlünk.

Korszerű takarmányozás nem képzelhető el az aminosavak értékelése nélkül összeállított takarmányadagokkal. A helyes adagolás érdekében az állatok aminosavigényét is ismerni kell. Az aminosavigény állatfajonként, fajtánként, életkoronként és termelési formánként is változik. Hazai állatfajtáinkra vonatkozó igényekkel még nem rendelkezünk, de világviszonylatban megfelelő szintű termeléshez a 4. táblázatban közölt adatokat tartják szükségesnek.

A takarmányadagok összeállítása csak az ország takarmánykészleteinek figyelembevételé-

3. táblázat

Néhány takarmányféle aminosav-összetétele a takarmány százalékában (külföldi vizsgálatok átlagadatai)

Aminosav	Kukorica	Árpa	Korpa	Lucernaliszt	Borsó	Napraforgó	Földidió	Szója	Halliszt	Húsliszt	Élesztő	Tejpor
Arginin	0,36	0,46	0,90	0,80	2,30	1,98	4,80	2,86	3,80	3,70	1,90	1,20
Fenilalanin	0,44	0,44	0,53	0,74	1,20	0,99	2,40	2,11	2,70	2,40	2,00	1,70
Hisztidin	0,22	0,18	0,42	0,31	0,31	0,44	0,96	1,10	1,50	1,40	1,10	0,80
Izoleucin	0,41	0,43	0,60	0,73	1,00	1,10	1,77	2,42	3,20	2,30	2,60	2,10
Leucin	1,20	0,64	0,80	1,10	1,60	1,54	3,26	3,30	4,90	4,70	3,30	3,50
Lizin	0,20	0,21	0,51	0,80	1,31	0,84	1,44	2,64	4,00	3,10	3,60	2,20
Metionin	0,24	0,29	0,28	0,17	0,30	0,84	0,62	0,70	1,60	1,50	0,86	0,90
Treonin	0,32	0,25	0,33	0,78	1,00	0,77	1,05	1,76	2,60	2,10	2,30	2,50
Triptofán	0,06	0,06	0,23	0,26	0,18	0,28	0,48	0,57	0,69	0,35	0,59	0,40
Valin	0,46	0,44	0,77	0,78	1,00	1,10	2,30	2,20	3,10	2,70	2,40	2,40
Cisztin	0,12	0,20	0,22	0,28	0,31	0,33	0,77	0,66	0,63	0,58	0,45	0,40
Glicin	0,39		0,45			0,88	2,68	7,04	4,09	2,48	2,16	0,80
Tirozin	0,52	0,19	0,39	0,81		0,55	2,12	1,43	2,00	1,90	1,30	1,70

4. táblázat

Eltérő korú és hasznosítású sertések és baromfiak aminosavigénye a takarmány százalékában kifejezve (nagyobb teljesítmények esetében)

Aminosav	Sertés			Baromfi		
	malac	30—60 kg	60 kg felett	0—4 hetes	4—10 korban	tojó
Arginin	0,25	0,25	0,25	1,30	1,10	0,50
Fenilalanin ..	1,00	1,00	0,90	1,10	1,00	0,46
Hisztidin	0,50	0,45	0,40	0,30	0,40	0,17
Izoleucin	0,85	0,75	0,65	0,65	0,65	0,61
Leucin	0,95	0,90	0,85	1,50	1,40	0,70
Lizin.....	1,20	1,10	1,00	1,00	1,10	0,45
Metionin	0,45	0,40	0,35	0,50	0,55	0,27
Treonin	0,50	0,55	0,50	0,70	0,75	0,35
Triptofán ...	0,20	0,20	0,20	0,25	0,20	0,12
Valin	0,50	0,50	0,50	0,90	0,90	0,56
Cisztin	0,25	0,25	0,25	0,40	0,35	0,19
Glicin				1,30	0,90	0,18
Tirozin				0,75	0,80	0,36

vel történhet. Hazánkban napjainkban az egyes takarmányféleségek részesedése az országos ellátásban a következő :

Kukorica	59,3%
Árpa	19,7%
Egyéb gabonaféle	10,3%
Korpa	8,8%
Olajipari mag	1,3%
Borsó	0,4%
Lucernaliszt	0,1%
Állati fehérje	0,1%
	100,0%

Az adatok a fehérje-mennyisége és minősége oldaláról tekintve nem kedvezők, mivel a takarmányozásra kerülő abraktakarmányok 89,3%-át kukorica, árpa és egyéb gabonafélék teszik ki. A fehérjében értékes takarmányok alig 10%-os mennyiségűek, de ennek is mintegy négyötödét a korpafélék teszik ki. Ilyen takarmányozási lehetőségek esetében érthető, hogy az aminosavigények kielégítése leküzdhetetlen akadályokba ütközik. A kérdés gyakorlati megfogalmazását jelenti az is, hogy állataink mennyiségi fehérje-igénye sincs kielégítve. Összes fehérjében kb. 20%-os, ezenbelül állati fehérjében 82%-os a jelenlegi években felmérhető hiány. (A fehérjehiány kb. 150 000 tonna, ami távlatilag több mint kétszeresére fog növekedni az állattenyésztés fejlődésével arányosan.)

Az aminosav-hiány megszüntetésével kapcsolatosan elsősorban az a megoldás merül fel, hogy amennyiben lehetséges, azokat természetes úton, vagyis takarmányokkal kell csökkenteni. Az aminosavak komplettálására elsősorban az állati eredetű fehérjék, valamint az élesztő és részben egyes értékes olajipari takarmányok alkalmasak. Ahhoz azonban, hogy egy-egy takarmánynyal pótoljuk az egyes aminosav-hiányokat, igen jelentős takarmánymennyiségekre lenne szükség. Pl. a csibéknél jelenleg fennálló mintegy 0,35%-os lizin hiány pótlására 10% élesztő, vagy 9% halliszt további etetése lenne szükséges ; 0,1%-os metionin kiegészítés 7% napraforgódarával oldható meg stb. Ez az út külkereskedelmi relációi és pénzügyi hatásai miatt járhatatlannak látszik.

Az 1920-as években *Rose*, majd *Mitchell* és utánuk számosan laboratóriumi állatokkal végzett kísérletek révén kimutatták, hogy a fehérjék biológiai értékét szintetikus aminosavaknak kiegészítő anyagként történő adagolásával javítani lehet. Ezzel a felismeréssel a takarmányozás új fejezete vette kezdetét ; a mezőgazdasági termelés lehetőségeinek ilyen értelemben vett véges volta elvileg megszüntethető volt — vegyipari hátterek révén a határok kitágulhattak. Szintetikus aminosavak kiegészítésével foglalkozó állatkísérletek a legutóbbi évtizedekben a gazdasági állatokra is kiterjedtek, ami annak tudható be, hogy az iparszerű gyártás gazdaságos megoldása a közeli jövőben realitássá válhat.

Melyek azok az aminosavak, amelyek kiegészítésével számolnunk kell ? Az 5. táblázatban *Mitchell* vizsgálatai alapján közöljük azokat a takarmányféléket, amelyek hazánkban is előfordulnak. A számszerűen ismertetett mennyiségi hiányok figyelembevételével kétségtelen, hogy elsősorban a lizin, a metionin és a cisztin a limitáló aminosavak. Részletesebb elemzés alapján még a triptofán, a treonin, illetve kisebb arányban a hisztidin, izoleucin és fenilalanin hiányával is számolhatunk.

5. táblázat

Leggyakrabban előforduló takarmányok limitáló aminosava és a hiány százalékban kifejezve (a tojás fehérjéjéhez viszonyítva)

(Mitchell adatai)

Takarmány	Limitáló aminosav	Hiány, %
Kukorica	lizin	72
Búza	lizin	63
Korpa	lizin	72
Napraforgó	lizin	47
Földidió	metionin	76
Szójabab	cisztin + metionin	40
Borsó.....	cisztin + metionin	66
Lucernaliszt	cisztin + metionin	40
Élesztő	cisztin + metionin	55
Tej	cisztin + metionin	32
Vér (plazma)	izoleucin	62

A hazai vonatkozásban is legfontosabb három hiányos aminosavnak — a lizinnek, metioninnak és cisztinnek — kiegészítésekor elérhető gazdasági eredményjavulást néhány kutató legutóbbi években elért eredményeivel kívánjuk illusztrálni.

Davidson—Boyne [8] szerint a metionin kiegészítés az alacsony fehérjeértékű, földidiódarás adag értékét javította, s hatására a tojástermelés 20%-kal lett kedvezőbb ; a jobb minőségű földidió értékét a metionin kiegészítés nem emelte. *Müller—Matusov* [9] csibék 10 hetes hizlalása alatt 2 g/kg metionin kiegészítés révén 9%-kal nagyobb élősúlyt és 7%-kal kevesebb takarmányfelhasználást értek el. — *Carew—Hill* [10] mérsékelt kéntartalmú aminosavhiány esetében a csibék lényegesen több takarmányfogyasztását észlelték, s ugyanekkor a metionin-hiányos állatok több zsírt és kevesebb proteint raktároztak szer-

vezetükben. — Összefüggés van a metionin és a B_{12}-vitamin mennyisége között is; *Gruhn—Jeroh* [11] vizsgálata szerint 4 mg/kg B_{12}-vitamin adagolás mellett a metioninkiegészítés sokkal kedvezőbb hatású volt, mint a 0,125% metionin önmagában. E vitaminhiányos és egyben a metioninszükséglet felét és a cisztin-igény egyötödét tartalmazó takarmányon *Scott—Calvert* [12] megállapítása szerint az 5 hetes korban jelentkező izomdisztrófiát a 0,15% cisztin-kiegészítés megakadályozta, a 0,15—19% metionin kiegészítés viszont hatástalannak bizonyult. A cisztin ugyanekkor — a metioninnal ellentétben — a súlygyarapodásra volt hatástalan. — Jelentősen befolyásolja a metioninkiegészítés hatását a takarmány fehérje-színvonala. *Leveille* és *mtsai* [13] broilercsibékkel végzett kísérletekkel kimutatták, hogy a metioninkiegészítés csak az alacsony (10%-os) fehérjeszinten javította a súlygyarapodást. Nagyobb fehérjeszínvonal esetében a metionin hatástalan, de egyidejű lizin, triptofán és arginin kiegészítéssel viszont kedvező volt a súlygyarapodásra. — Fehérjében gazdag takarmányhoz adagolt metioninkiegészítés *Baker* és *mtsai* [14] kísérletei szerint szignifikánsan csökkentette a malacok súlygyarapodási ütemét. — Pulykáknál *Bolloum* [15] szerint a növekedés kezdetén a metionin, a későbbi időszakban pedig a lizin adagolás serkenti a súlygyarapodást.

A lizin-kiegészítés rendkívül sok állatkísérletben volt előnyös. A csak gabonaféléből álló takarmányadaghoz adagolt 0,14—1,00% lizin *Ericson—Larsson—Ostholm* [16] kísérleteiben 23—65%-kal fokozta a súlygyarapodást és 21—23%-kal csökkentette a takarmányfelhasználást. — *Bowland* [17] megállapítása szerint a kevés fehérjetartalmú takarmányhoz adagolt 0,2% lizin fokozta a súlygyarapodást és az így takarmányozott sertések karajkeresztmetszeti területe 6%-kal volt nagyobb a kontrollnál és elérte a több fehérjét fogyasztó állatokét. *Magruder—Sherman—Reynolds* [18] szerint a malacok fejlődése 14% fehérjeadaghoz adagolt 0,1% lizin révén azonos volt a 16%-os fehérjeellátással. — *Evans* [19] kísérletei szerint a kevés és csupán növényi eredetű fehérjét (szóját) tartalmazó takarmányadag lizinnel és metioninnal kiegészítve ugyanazt az eredményt adta, mint a maximális súlygyarapodást biztosító halliszt etetésekor volt elérhető. *Siegl* [20] kísérletében viszont a lizin-adagolás nem pótolta a takarmány állati fehérje forrását. — *Jones—Hepburn—Boyne* [21] malackísérleteik révén megállapították, hogy 12—21% között bármilyen fehérjeszintű volt a takarmányadag, a lizinkiegészítés hatására szignifikánsan fokozódott a N-retenció; a metioninkiegészítés viszont nem gyakorolt hatást. — *Hale—Lyman* [22] sertésekkel végzett vizsgálatukban megállapíthatták, hogy 0,1—0,5% lizinadagolás javította a súlygyarapodást és a takarmányértékesülést, de az adagolás 0,3%-nál nagyobb mennyiségben nem járt további eredményjavító hatással. — *Nielsen* és *mtsai* [23] szerint a lizinadagolás hatása eltérő az azonos fehérjeszint esetében is, ha a takarmány kukoricából+szójából, illetve árpából+szójából áll; árpás adag esetében a lizinkiegészítés (0,05%-ban) nagyobb hatást eredményezett.

A szintetikus aminosavkiegészítések majd mindegyik aminosav esetében DL-formátumban történtek, kivéve a lizint. *Calet* [24] vizsgálatai szerint kisebb arányú kiegészítés esetében a DL-lizin fele annyira hatásos, mint az L-lizin; amennyiben növekszik a lizinszint, a hatásosság a DL-lizinnél tovább romlik. Figyelemre méltó az a megfigyelés is, amely szerint megfelelő fehérje-ellátás esetében a nagyobb arányú lizin-felesleg csökkenti a csibék növekedési ütemét, sőt mérgezési tüneteket is okozhat. *Jones* [25] szerint tehát a túladagolás toxikus hatásával számolni lehet.

Az aminosavkiegészítés számos más problémát is felvet. Így pl. különböző energiaszintű takarmányozás esetében lényegesen változik az egyes aminosavak iránti igény. *Rosenberg—Culik* (hiv: *Albanese* [26]) szerint a lizin hatékonysága a diéta kalóriatartalmának is függvénye; azonos lizintartalom esetében a mintegy kétszeres mennyiségű kalóriatartalom a teljesítményeket kb. egyharmadával fokozza. — Befolyásolja az aminosavkiegészítés hatását az ivar is. *Rosenberg—Rohdenburg* [26] kísérleteiben a maximális eredményfokozást a nőivarú patkányoknál már 0,3% lizinkiegészítés biztosította, ugyanekkor a hímivarúaknál 0,4—0,7% kellett a maximumok eléréséhez. Egy saját vizsgálatban az aminosavkiegészítésre a jércék relatíve nagyobb arányú súlygyarapodással reagáltak, mint a kakasok.

Felvetődhet az a kérdés is: biztosítható-e az állatok életfolyamatai, termelése teljesen szintetikus aminósavellátással *Adkins—Harper-Sunde* [27] kísérletesen kimutatták, hogy fehérjementes, de 19,6%-os fehérjeszintnek megfelelő aminosavtartalmú takarmányozás esetében a tojótyúkok testsúlya, tojástermelése, tollpótlása megfelelő szinten volt tartható. Az étrend aminosavtartalmának részben, vagy egészbeni csökkentése még akkor is lerontja a termelést (tojáshozamot), ha az állatok előzetesen hosszabb ideig megfelelő aminosavellátásban részesültek.

Átlagosnak nevezhető takarmányozási színkonal esetében a takarmányadagok aminosavakkal történő kiegészítése nem csekély mennyiségű szintetikus aminosav-igényt jelent. Amíg a biológiai hatóanyagok — a vitaminok, antibiotikumok stb. — csekély mennyiségben is (mg, gamma pro takarmány kilogramm) hatékonyak, a 0,05—0,3%-os aminosavkiegészítések gazdasági állatainknál már nagyságrendileg lényegesen nagyobb tételeket jelentenek. Kevésbé értékes takarmányféleségeknél a kiegészítésnek több aminosavra is ki kell terjednie annak érdekében, hogy a takarmány biológiai értéke lényegesen, vagy teljesértékűvé emelkedjék. (Egy 63,7 biológiai értékű tojó-baromfikeveréknél [28] pl. a tojásfehérjéhez viszonyított aminosavértékekhez vonatkoztatva, sorrendben limitáló aminosavak kiegészítő adagolásakor összesen 1%-os mennyiség lenne szükséges a biológiai érték mintegy 25%-os javítása érdekében.) Ilyen mennyiségek esetében érthető, hogy az országos aminosavszükségletek csak tízezer tonnákban fejezhetők ki.

A szintetikus aminosavkiegészítés hatásfokának kérdéséhez figyelembe kell venni azokat az újabb megfigyeléseket is, amelyek tápanyagforrások közötti egyensúlyokkal kapcsolatosak. Az aminosavak adagolása addig a határig lesz eredményes, amíg a takarmányban levő összes aminosav-érték figyelembevételével nem módosul jelentősen az esszenciális és a nélkülözhető aminosavak aránya. Az esszenciális aminosavaknak ugyanis nemcsak hiánya, hanem túlzott mennyiségű adagolása is csökkentő hatású lehet a növekedési ütemre, vagy egyéb állati termék termelésre. A biológiai érték javítása érdekében adagolt esszenciális aminosavak egy bizonyos határ után megkívánják a nélkülözhető aminosavak adagolását, tehát közöttük *Devuyst—Arnould* [29] szerint a szükséges egyensúly helyreállítandó. Az angolszász megfogalmazásban I/D hányadosnak nevezett — esszenciális és nélkülözhető — aminosavarány lényegesen kihat a súlygyarapodásra és a takarmányértékesítésre. *Stucki—Harper* [30] baromfiakkal végzett kísérletekkel megállapították, hogy a takarmány N-tartalmának növelésével egyidejűen csökken a legnagyobb súlygyarapodás eléréséhez kívánatos legkedvezőbb I/D hányados. Ez más szóval azt jelenti, hogy nagyobb N-forgalmú takarmányadagokban viszonylag több nélkülözhető aminosav szerepelhet. *Stucki—Harper* [31] további kísérletekben azt is megfigyelték, hogy az I/D hányados alakulására nem egyformán érzékenyek a különböző állatfajok ; a biológiai mérésre általában használatos patkányok kevésbé érzékenyek mint pl. a baromfiak.

Minden új műszaki, vagy biológiai eljárás gyakorlati alkalmazásba vétele elvileg gazdaságossági értékelés alapján dől el. Ilyen számítás az aminosavak vonatkozásában is elkerülhetetlen, de e számítás elvégzése kellő számú hazai vizsgálati eredmény hiánya miatt, véleményünk szerint, még akadályokba ütközik. Valamelyes tájékoztatás érdekében a külföldi kísérletek és világpiaci árak alapján bizonyos kérdések mégis megvilágíthatók. A dolgozatban hivatkozott néhány külföldi kísérlet eredményei alapján kiszámítottuk az 1 kg aminosav felhasználása révén elért tényleges megtakarításokat. Az egyes kísérletekben megmutatkozó kedvezőbb takarmányhasznosulás, vagy jobb súlygyarapodás a szintetikus aminosavkiegészítés nélküli kontrollal egybevetve adja a számítás alapját. Az eredményjavulást jelenlegi átlagos világpiaci áron dollárban is kimutatjuk, első fázisban a közvetlen megtakarításra (takarmány) vetítve, második fázisában az állati terméktermelés céljait tekintve e takarmány további felhasználásával elért élősúlygyarapítás alapulvételével. A 6. táblázatban közölt adatok szerint az elérhető megtakarítás állatfajonként, aminosav-féleségenként és adagolásonként igen eltérő, figyelembe véve a takarmányozási különbségeket is. Véleményünk szerint azonban e számok alkalmasak arra, hogy az aminosavak jelenlegi, valamint várható világpiaci áraival egybevetve rávilágítson a lehetőségekre. A táblázatban hivatkozott kísérletek alapján 1—1 kg metionin, vagy lizin felhasználásával 0,48—6,62 dollár értékű takarmánymegtakarítás, illetve e takarmányok feltakarmányozása révén elért többlet élősúlygyarapodást számítva 0,9—12,5 dollár értékű baromfi- és sertés élősúlytermelés érhető el. E számok más szóval azt is jelentik, hogy az aminosavak gazdaságos felhasználásakor e dollárértékeken belüli áron kell lennie az aminosavaknak.

A teljesség érdekében alá kell húzni azon meggyőződésünket is, hogy az aminosavfelhasználást a gazdaságossági értékelés önmagában nem döntheti el, mert nagy befolyással van erre a takar-

6. táblázat

Szintetikus aminosavkiegészítés eredményessége néhány külföldi kísérletben elért eredmények alapján

Kísérletező neve	Állatfaj	Aminosav kiegészítés	1000 g szintetikus aminosavkiegészítés révén elérhető megtakarítás		
			takarmányban		élősúlygyarapodás
			kg	dollár	dollárban
Müller—Matusov	Baromfi	Metionin	33 + 12,87 kg élősúly	7,98	9,83
Gruhn—Jeroh	Baromfi	Metionin	76	4,94	9,89
Bowland	Sertés 55 kg-ig	Lizin (szója mellett)	45	2,38	4,5
	100 kg-ig		9	0,48	0,9
Magruder—	Sertés	Lizin (szója mellett)	125	6,62	12,50
Sherman—		(földidió mellett)	105	5,56	10,50
Reynolds					
Hale—Lyman	Sertés	Lizin (gyapot mellett)			
		0,1% adagban	105	5,56	10,5
		0,2% adagban	40	2,12	4,0
		0,3% adagban	25	1,32	2,5
		0,4% adagban	18	0,95	1,8
		0,5% adagban	25	1,32	2,5

Felhasznált kulcsszámok : baromfitakarmány 6,5 dollár/q, sertéstakarmány 5,3 dollár/q, csibe, élősúly 43 dollárcent/kg, sertés, élősúly 40 dollárcent/kg.

mányimport lehetőségeinek távlati alakulása, a mezőgazdasági termeléstechnika fejlődése, a vetésterület korlátozott volta stb.

A tervgazdálkodás a népgazdaság fogyasztói (belföldi és export) igényeinek maradéktalan kielégítését írja elő. A feladat esetünkben a szükségelt élelmiszermennyiségek előállítása, s e célok elérésére esetleg a közgazdasági számítások alapján kevésbé vagy egyáltalán nem kedvező módszerekkel is élni kell. Ez azt is jelentheti, hogy adott határok között esetleg világpiaci áron felüli anyagok előállítására, felhasználására is gondolnunk kell. Az ilyen irányú döntésig azonban jelentékeny kutatási bázisra, számos kísérletre és alapos közgazdasági elemzésre van szükség. Mindettől eltekintve *Gaudry* [32]-val egyetértésben az állattenyésztés eredményesebbé tételének egyik legközelebbi időszakban bekövetkező fejlődési útjának kell tartanunk a fehérjehiányok aminosavakkal történő részleges megszüntetését, illetve a fehérjebázis biológiai értékének emelkedését.

IRODALOM

[1] *Sahyun, M.:* Proteins and amino acids in nutrition. New York (1948).
[2] *Procacci, E.:* Charatteristiche chimico-biologiche dei mangimi. Milano (1960).
[3] *Nehring—Schwertfeger:* Zeitschr. Lebensm. Unters· Forsch. *1*, 12—21 (1957).
[4] *Zenisek—Müller:* Aminokyseliny v krmivech a jejich potreba pro hospodarska zvirata. Praha (1960).
[5] *Maynard—Loosli:* Animal Nutrition. New York (1956).
[6] *Block—Bolling:* The amino acid composition of proteins and foods. Springfield (1951).
[7] *Jécsay Gy.-né:* kézirat.
[8] *Davidson—Boyne:* Brit. J. Nutr. *4*, 541—549 (1962).
[9] *Müller—Ruzicka—Bauer:* Chemizace a biologizace v moderni vyzive zvirat. Praha (1961).
[10] *Carew—Hill:* J. Nutr. *2*, 185—190 (1961).
[11] *Gruhn—Jeroh:* Jb. d. Arbeitsgem. f. Fütterungsb. *3*, 276—289 (1961).
[12] *Scott—Calvert:* J. Nutr. *1*, 105—108 (1962).
[13] *Leveille—Shockley—Sauberlich:* J. Nutr. *4*, 321—324 (1962).
[14] *Baker—Berry—Becker—Jensen—Norton:* J. Anim. Sci. *3*, 516—519 (1962).
[15] *Bolloum, S. L.:* Poultry Sci. *2*, 417—424 (1962).
[16] *Ericson—Larsson—Ostholm:* Acta Agri. Scand. *3*, 157—166 (1962).
[17] *Bowland, J. P.:* J. Anim. Sci. *4*, 852—856 (1962).
[18] *Magruder—Sherman—Reynolds:* J. Anim. Sci. *3*, 573—577 (1961).
[19] *Evans, E. R.:* J. Agric. Sci. *1*, 111—121 (1961).
[20] *Siegl, O.:* Arch. Tierernähr. *6*, 400—409 (1962).
[21] *Jones—Hepburn—Boyne:* J. Sci. Food. Agr. *5*, 353—362 (1961).
[22] *Hale—Lyman:* J. Anim. Sci. *4*, 734—736 (1961).
[23] *Nielsen—Hays et al.:* J. Anim. Sci. *2*, 454—457 (1963).
[24] *Calet, C.:* Abstracts. Fifth Intern. Congr. of Nutr. Washington, 1960.
[25] *Jones, J. D.:* J. Nutr. *2*, 107—112 (1961).
[26] *Albanese, A. A.:* Protein and amino acid nutrition, New York, 1959.
[27] *Adkins—Harper—Sunde:* J. Nutr. *4*, 402—408 (1961).
[28] *Kralovánszky U. P.:* Labor. állatok III. orsz. tan. 33—41 (1964).
[29] *Devuyst—Arnould:* Agricultura. *4*, 755—764 (1962).
[30] *Stucki—Harper:* J. Nutr. *4*, 377—383 (1961)
[31] *Stucki—Harper:* J. Nutr. *3*, 278—286 (1962).
[32] *Gaudry, R.:* Biologique. *4*, 5—8 (1960).

---

70 t/nap teljesítményű olvasztott-kén szűrő

A Berdicsevi „Progressz" Gépgyár a Vegyipari Gépészeti Tudományos Intézet tervei alapján elkészítette egy új tárcsás vákuumszűrő mintapéldányát, mely az olvasztott kénből a mechanikai szennyeződések eltávolítására szolgál kénsav-gyártás során.

A szűrő mozgórészét kívülről gőzköpeny fedi, hogy a ként olvasztott állapotban tartsa. A szűrő kinyitásáról, becsukásáról és munkahelyzetben tartásáról elektromos berendezés gondoskodik. A szűrőtest rászorul a karimára. A szorítóerőt önbeállító gyűrű adja át, amely két csővel van felerősítve a vázra, melyek csavaron keresztül az elektro-mechanikus berendezésről kapják az erőt.

A kilenc szűrőtárcsa üres tengelyen ül. Minden tárcsa lépcsőzetekből és két perforált szitából áll. Kívülről a tárcsát saválló acélszitával vonják be. Az üres tengely belsejében vezetik el a szűrletet a fedőben levő kamrába. A kamrából a szűrlet a kiömlőcsövön távozik. A csapadék levétele a szitákról késsel történik, zárt üst mellett, a szuszpenzió leeresztése után, a tengelynek és a rajta ülő tárcsának lassú forgatásával.

A szűrő műszaki jellemzői:

Szűrőfelület 6 m²
Teljesítmény 70 t/nap
Nyomás a kazánban 2 kp/cm² átfúvatáskor a levegő nyomása 0,5 kp/cm²
gőznyomás a kazán, tető, szerelvények és cső gőzköpenyében 6 kp/cm²
Hőmérséklet szűrés előtt 145—150 C°
Szorítóerő (a csavaron) 20 000 kp
A kazán lökete kinyitáskor 1790 mm
A szorító villanymotor típusa AO-42-4
teljesítménye 2,8 kW
fordulatszáma 1420/min
A tengelyforgató villanymotor típusa A0-31-4
teljesítménye 0,6 kW
fordulatszáma 1410/min
A kazán hasznos térfogata 910 l

Lefolytatták a szűrő próbaüzemét, 0,05—0,1% mechanikus szennyeződést tartalmazó kénnel. A próbaüzem ideje alatt több mint 100 tonna ként tisztítottak meg. A szűrlet 0,002% vagy még ennél is kevesebb mechanikai szennyeződést tartalmazott.

A csapadék eltávolítását szolgáló kés nem szedte le teljesen a csapadékot, ezért húros csapadékeltávolítót szereltek fel, ami sokkal jobb eredményt mutatott. 2,5 at üzemi nyomáson a szűrő teljesítménye elérte a 70 t/nap értéket. A „Progressz" gyár elkezdte a szűrők sériagyártását.

(Himicseszkaja Promislennoszty 1962, No. 3, 62.)

Kapacitásnorma meghatározása matematikai-statisztikai úton ammónia-szintézis üzem példáján

ENYEDI BÉLA*

Ipari vállalat fejlesztési, vagy termelési tervének meghatározása során alapvető fontosságú az egyes üzemek, üzemrészek kapacitásnormájának ismerete. A kapacitásnormák ugyanis segítséget nyújtanak a termelési terv túlteljesítését akadályozó, szűk keresztmetszetek feltárásához. Ez a különböző időszakokban kiadott kapacitás-felmérési utasításokban is tükröződik, mivel a felmérések szolgálnak alapul az intézkedési-, a műszaki fejlesztési- és beruházási tervek összeállításánál.

E közlemény célja, hogy egy ammónia-szintézis üzem példáján bemutassa a kapacitásnormának a matematikai-statisztika módszereivel történő kiszámítását. Feltételezzük, hogy az olvasó bizonyos statisztikai alapismereteknek birtokában van.

A kapacitásnorma és a matematikai-statisztika kapcsolata

A termelő folyamatok gondos elemzése azt mutatja, hogy a termelés során a körülmények igen gyakran azonosak, viszont az időegységre eső termékmennyiség mégis különböző. Találkozunk ennek fordítottjával is, melynek során azonos időegységre eső termékmennyiséget különböző körülmények között állítunk elő. E tények alapján megállapíthatjuk, hogy egy termelő berendezésnek az egy üzemórára eső termelése véletlen tömegjelenség, amelyek törvényszerűségeinek tanulmányozásával a valószínűségszámítás fogalalkozik. Mivel ezen belül a matematikai-statisztika feladata a statisztikai (esetünkben a termelési) adatok feldolgozása és a belőlük való következtetés, nyilvánvaló, hogy a kapacitásnorma a matematikai-statisztika módszereivel meghatározható.

A valószínűségszámításnak a kapacitás meghatározásra való alkalmazása nem egészen újkeletű. *Allen* [1] adott kapacitás-problémát részletesen tárgyal. *Rényi* [3] megemlíti, hogy a valószínűségszámítás lehetővé teszi a kapacitás jobb kihasználását.

Matematikai-statisztikai szempontból — az alapidőszakra vonatkozó — *kapacitásnorma a termelő egység egy üzemórájára eső termelés várható értékének 97,5%-os megbízhatóságú egyoldali felső valószínűségi határa.*

A kapacitás-felmérések alapidőszaka

A kapacitás-felmérések természetüknél fogva a tervidőszakot megelőző alapidőszakra vonatkoznak. Az alapidőszak kijelölése többnyire mechanikusan történt: a felmérést megelőző félév eredményei alapján kellett végezni. Az alapidőszaknak ilyen megválasztása abból indul ki, hogy a leghaladottabb eredményeket éppen a legutóbbi időszakban sikerült elérni. Ezzel szemben a gyakorlat azt mutatja, hogy a kapacitásnorma, de főleg a kapacitás-kihasználási norma tekintetében az egyes félévek között jelentős különbség van, amelyek alapján könnyen juthatunk mindkét irányban helytelen következtetésekre. Ennek igazolására szolgáljon az alábbi két példa.

Ammónia-szintézis üzemünkben a gázok komprimálására kissé eltérő szállítóteljesítményű kompresszorok vannak felállítva. Nyilvánvaló, hogy a többtermelés érdekében — ha az egyébként lehetséges — elsősorban a nagyobb teljesítményű kompresszorokat üzemeltetik. Ekkor a homogén gépcsoport kapacitás- és kapacitás-kihasználási normáját nagynak találjuk. A nagyobb teljesítményű kompresszorok üzembe helyezése után a termelés további fokozására már csak kisebb teljesítményű gépek megindításával van lehetőség. Ez viszont maga után vonja az egy kompresszor-üzemórára eső ammónia-termelés csökkenését. A nagyobb teljesítményű kompresszorok adataival számolva jelentős hibát követünk el, mert a kapacitásnormát a ténylegesnél magasabb szinten állapítjuk meg.

Más példa: Az ammónia-szintézis vertikális üzemegységeinek sorában a CO konverzió egységeinek számát fokozták. Ez a bővítés azonban nem állt arányban a vertikális sor többi tagjával. Így a mechanikusan kijelölt féléves alapidőszakon belül a CO-konverzió egy üzemórájára eső ammónia-termelés jelentősen csökkent, holott a valóságban a kapacitásnorma csökkenése csak a berendezés kisebb méreteivel állhatott volna arányban.

Fenti két példa rámutat a mechanikusan kiválasztott alapidőszak okozta torzításokra. Ezek közül a második példában említett esettel a későbbiek folyamán találkozni fogunk. Az említett tények nyomatékosan felhívják figyelmünket az alapidőszak helyes kiválasztására, vagy kellő hosszúságára.

E munkában vizsgálati időszakul 1960. január 1. és 1962. június 30. közötti időszakot választottuk. Ez időszak kiválasztásakor döntő szempont az volt, hogy a gyár első megindulásának ideje a számítások körén kívül maradjon. Az adatok számát az időpont korábbira való kitűzésével növelhettük volna. Az eddigi tapasztalatok szerint azonban egy üzem indításával kapcsolatos nehézségek kiküszöbölése kb. 2 évet vesz igénybe, miért is a korábbi időszak bevonásától eltekintettünk.

Az időpont kiválasztása még így sem a legszerencsésebb. 1961. I. és II. fél évében ugyanis újabb technológiai egységeket helyeztünk üzembe, és ez a körülmény az egy üzemórára eső ammónia-termelést is befolyásolja. E berendezések méretei

* Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika

részben eltértek a már korábban üzemben levőkétől s így kapacitásnormájuk is más. Ezt a körülményt az alapidőszak kiválasztása fontosságának szemléltetése céljából megemlítjük ugyan, de részben kényszerűségből, figyelmen kívül hagytuk.

Az adatgyűjtés szempontjai

Fennálló rendelkezés alapján minden üzemben készítenek napijelentéseket. A számítások alapjául célszerű ezek adatainak felhasználása. Mivel a kapacitásnorma meghatározása során az egy üzemórára eső termékmennyiséget kell megállapítani, a termékmennyiség és a termelő homogén gépcsoport üzemidejének ismeretére van szükség. Ezek az adatok a főbb egységekre nézve általában rendelkezésre állnak, vagy könnyen kikereshetők.

A termékmennyiséget illetően egy napnál rövidebb időtartamra vonatkozó adat felhasználása nem célszerű. Ennek oka az, hogy rövidebb időszakban számos zavaró tényező érvényesülhet, amelyeknek hatása a napi jelentésekben már elmosódik.

A homogén gépcsoportok üzemidejére vonatkozó adatok összegyűjtése több figyelmet kíván. A vegyipari termelőberendezések az esetek nagyobb részében nem forgó-gépek, de működésüknek sokszor előfeltétele a rendszerhez tartozó gépi berendezés üzemeltetése is. Néha ez utóbbi nem követelmény. Az első esetre példa: a széndioxid kimosásánál a Pelton-gépcsoport üzemeltetése nélkül a mosás nem hajtható végre. A második eset példája: a CO-konverzió vegyi folyamata elegendő vízgőz biztosításakor úgy is lejátszódhat, ha a gazdaságos üzemet biztosító forróvíz-szivattyúk nem üzemelnek.

Ha a termelőberendezés alapvető feladatának ellátására a hozzátartozó gépi berendezés üzemeltetése nélkül is képes, a számítások szempontjából csak a termelő berendezés üzemidejét kell alapul venni.

Ha a termelőberendezés a forgó-gép üzemeltetése nélkül feladatát ellátni nem tudja, a forgógép idejét is figyelembe kell veni. Néha előfordul, hogy a forgó-gép üzemideje a termelő berendezés lehetséges üzemidejénél nagyobb. Ez azzal függ össze, hogy bizonyos gépek hosszabb-rövidebb bejáratási időt igényelnek. Ilyenkor az egy üzemórára eső ammónia-termelés kiszámításához mindig a kisebb üzemidőt vegyük figyelembe. Előfordul az is, hogy a forgó-gépet akkor is üzemeltetik, amikor a tulajdonképpeni termelőberendezés nem működik. Ennek ellenkezője, a termelőberendezések forgó-gép nélküli működtetése a kívánt folyamat lejátszathatatlanságával egyértelmű, s nem is fordul elő.

Az adatok gyűjtése és feldolgozása

A vizsgált ammónia-szintézis üzem technológiai egységei a következők: gázgyártás, gázkéntelenítés, gázpkomresszió, CO-konverzió, szénsavmosás, finomtisztítás (rézlúg- és nátronlúg-mosás), ammónia-szintézis. Az egységek szoros technológiai egységet képeznek, bármely egységben bekövetkező hiba kihat a többire is. E szempontból az egységek statisztikailag nem függetlenek. E cikkben csak a szorosan vett szintézis üzemi egységek (gázkompresszió stb.) kapacitásnormáját vizsgáljuk.

A számítások alapjául szolgáló adatokat az üzemi napijelentésekből, ill. a CO-konverzióra vonatkozóan a műszaknaplóból állapítottuk meg. Ezek az első forrásban gépegységenként, a másodikban műszakonként és gépegységenként állnak rendelkezésre. Ezeket napi értékekké vontuk össze. Az ammónia-termelést és a termelő berendezések — fentiek figyelembe vételével meghatározott — üzemóráit időrendi táblázatba foglaltuk. (Ezzel az összeállítással az egy üzemórára eső ammónia-termelés számításánál időmegtakarítás érhető el, mert ha az összes egység üzemideje azonos, a számítást elegendő egyszer elvégezni.) Ezután kiszámítottuk az egyes technológiai egységek egy üzemórájára eső ammónia-termelés napi átlagát, ami a statisztika törvényei szerint az átlag körül kisebb ingadozást mutat, mint az órai értékek. Esetenként feljegyeztük az új berendezések üzembe helyezésének időpontját is.

Külön meg kell emlékeznünk a rendszeres nyári leállással kapcsolatos kérdésekről. A jelenlegi gyakorlat szerint a leállás az ammónia-termelés

1. táblázat

A szintézis üzem technológiai egységei egy órára eső termelésének gyakoriságai 1960. jan. 1—1962. jún. 30. között

NH_3 t/h	Kompresszió	CO-konverzió	CO_2-mosás	Rézlúgmosás	NH_3 szintézis
0,5	—	1	—	—	—
6	—	—	—	1	—
7	—	—	—	—	—
8	—	—	2	—	—
9	1	1	—	1	—
1,0	—	—	2	—	—
1	—	6	1	2	—
2	—	4	2	1	—
3	—	4	1	1	—
4	4	5	2	3	3
5	2	5	1	3	1
6	2	6	4	6	1
7	6	16	5	7	8
8	7	16	9	4	10
9	3	49	5	11	11
2,0	17	105	11	14	13
1	22	30	5	6	15
2	33	44	30	29	27
3	21	15	20	17	19
4	41	27	38	35	37
5	81	40	64	74	53
6	132	54	110	107	115
7	139	94	177	166	171
8	128	83	146	143	144
9	130	115	124	132	137
3,0	62	68	75	75	75
1	36	31	34	33	34
2	3	2	2	3	2
3	2	—	1	—	—
4	1	1	1	—	—
5	—	1	—	1	—
Össz.:	873	873	872	875	876

megindulásával lezárul még akkor is, ha még csak egy berendezés termel. Ugyanakkor megtörténhet, hogy egyes berendezések már üzemelnek, de ammóniatermelés még nincsen. Az ammónia-termelés nélküli napokat a kapacitásnorma számításánál természetesen nem vettük figyelembe, viszont az első termelő napot már felhasználtuk.

Az egy üzemórára eső termelés időrendi táblázatainak birtokában az értékeket technológiai egységenként és félévi időszakokban — mivel az eddigi felméréseknek ez az időtartam volt az alapja — nagyságrendben csoportosítottuk. A csoportosítást 0,1 t-ás osztályközökkel végeztük. Ezzel a módszerrel tecnhnológiai egységenként megállapítottuk az egyes osztályközökbe tartozó értékek félévenkénti, és a teljes alapidőszakra vonatkozó gyakoriságait. A gyakoriságok fogalmait és alkalmazásukat illetően itt csak az irodalomra [pl. 4] utalunk. Az alapidőszakra vonatkozó gyakoriságokat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az adatok csoportosítása során kiderült, hogy — valószínűleg — az üzemórák helytelen értéke miatt egyes esetekben lehetetlenül nagy szintet kaptunk. Ezért az 1. táblázat végleges összeállítása előtt bizonyos mértékű korrekciót kellett alkalmaznunk. Mivel a helyes értékek utólagos megállapítására már nem volt lehetőség, a 3,5 t ammónia/üzemóra értéknél nagyobbakat kihagytuk. A szénsavmosásnál egy esetben a lehetetlenül kis értéket is ki kellett hagyni. Ezt annak az elvnek alapján tettük, hogy nyilvánvalóan helytelen adatoknak a feldolgozása további műveleteiben már nem szabad szerepelniök.

A kapacitásnorma számítása

A kapacitásnorma meghatározásának számítási része két fő csoportra oszlik:

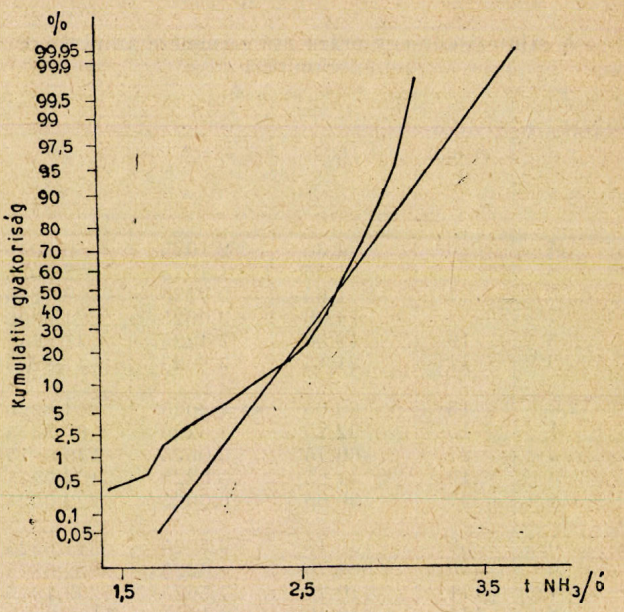
a) az egy üzemórára eső ammónia-termelés szórásának és

b) a felső valószínűségi határnak megállapítására.

Az egy üzemórára eső termelés szórásának meghatározása

Az egy üzemórára eső ammónia-termelés szórásának meghatározásakor feltételezzük, hogy a minta (az adatok összessége) normális eloszlású, vagy attól csak igen kevéssé tér el. Ez a feltétel eléggé nagy tételszámú minta esetében általában teljesül. Az ilyen sokaság eloszlása a Gauss-féle eloszlás-függvénnyel írható le.

Annak eldöntésére, hogy ez a feltételezés esetünkben helyes-e, vagy alaptalan, a normalitásvizsgálat szolgál. Ennek legegyszerűbb módja a kumulatív gyakoriságoknak valószínűségi papíron való ábrázolása. A normális eloszlásfüggvény a Gauss papíron egyenessel jellemezhető. Ha a normális eloszlású minta tételszáma elég nagy, a tapasztalati eloszlásfüggvény elég közel esik a normális eloszlás egyeneséhez. A tapasztalati eloszlásfüggvény megszerkesztéséhez a függvény egyes értékeit az intervallumok jobboldali határpontjaiban mérjük fel, s a kapott pontokat összekötjük. Példaként az 1. ábrán bemutatjuk a



1. ábra. A szintéziskör kapacitásnormájának normális- és tapasztalati eloszlásfüggvénye Gauss papíron ábrázolva

szintéziskör egy üzemórára eső termelésének normális- és tapasztalati eloszlásfüggvényét. A normalitásvizsgálat egyéb módjait illetően az irodalomra [2, 4] utalunk.

A következőkben azokat a képleteket közöljük, amelyek egy normális eloszlású minta szórásának kiszámításához szükségesek. A nagyság szerint egyenlő osztályközökbe rendezett minta matematikai átlagértékét az

$$\bar{x} = \frac{\Sigma f_i x_i}{n} \qquad (1)$$

képlet fejezi ki, ahol x_i értékei az osztályközepeknek felelnek meg, n pedig a minta tételeinek száma. A korrigált szórás számítására az

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (2)$$

képletet alkalmazzuk, ahol:

$$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = \Sigma f_i x_i^2 - n\bar{x}^2 \qquad (3)$$

A korrigált szórás számításának első lépéseit a szintéziskör példáján a 2., a továbbiakat pedig az összes technológiai egységével közösen a 3. táblázatban mutatjuk be.

Annak oka, hogy a CO-konverzió egy üzemórára eső ammónia-termelésének szórása és középértéke különbözik, az a tény, hogy az újabb egységek már említett üzembe helyezése az addig fennálló összhangot megbontotta és ezzel az egységnyi időre eső termelést csökkentette. Ez a körülmény egyébként az 1. táblázat megfelelő oszlopában is tükröződik, ahol két nagy gyakoriságú érték figyelhető meg.

A valószínűségi határok, ill. a kapacitásnorma meghatározása

A matematikai-statisztikai gyakorlatban mind az egyoldali, mind a kétoldali szignifikanciaszint használatos. A kapacitásnorma meghatáro-

2. táblázat

A szintéziskör egy órára eső termelése szórásának számítása

NH_3 t/h x	Gyakoriság f	fx	x^2	fx^2
1,4	3	4,35	2,1025	6,3075
5	1	1,55	1,4025	2,4025
6	1	1,65	2,7225	2,7225
7	8	14,00	3,0625	24,5000
8	10	18,50	3,4225	34,2250
9	11	21,45	3,8025	41,8275
2,0	13	26,65	4,2025	54,6325
1	15	32,25	4,6225	69,3375
2	27	60,75	5,0625	136,6875
3	19	44,65	5,5225	104,9275
4	37	90,65	6,0025	222,0925
5	53	135,15	6,5025	344,6325
6	115	304,75	7,0225	807,5875
7	171	470,25	7,5625	1293,1875
8	144	410,40	8,1225	1169,6400
9	137	404,15	8,7025	1192,2455
3,0	75	228,75	9,3025	697,6875
1	34	107,10	9,9925	339,7450
2	2	6,50	10,5625	21,1250
	876	2383,50		6565,5100

zása szempontjából az egyoldali szint vizsgálata a fontos.

A kapacitásnormának az érvényben levő rendelkezések szerinti meghatározásából következik, hogy az nem csúcsérték, hanem az egy üzemórára eső termelési értékek olyan sorozatából képzett érték, amely kedvező feltételek között tartósan teljesíthető. Egy korábbi kapacitás-felmérési utasítás a kapacitásnorma mai fogalmának megfelelő számot az alapidőszakként kijelölt félév 30 legnagyobb értéket eredményező napjának adataiból képzett matematikai átlagában határozta meg. Ilyen útmutatást a jelenlegi rendelkezések viszont nem tartalmaznak.

A matematikai-statisztikai gyakorlatban több szignifikancia szint, a 90 ; 95 ; 99%-os használatos, amelyeknek megfelelő egyoldali szintek : 95 ; 97,5 ; 99,5%. Leggyakrabban a 95%-os kétoldali, illetve az ennek megfelelő 97,5%-os egyoldali szint túllépését veszik szignifikánsnak. A kapacitásnormát befolyásoló igen sok tényezőre való tekintettel, amelyek a becslés biztonságát csökkentik, magunk részéről a 97,5%-os egyoldali szint használatát javasoljuk, és alkalmazzuk. Ez természetesen nem zárja ki — a körülmények gondos mérlegelése alapján — más szint kiválasztását.

A szignifikancia szint ismeretében a kapacitásnorma kiszámítása a :

$$x' = \bar{x} + ts \qquad (4)$$

egyenlettel történik. t értékét táblázatból állapíthatjuk meg, a választott szintünkön $t = 1{,}96$. Ez érték felhasználásával számított kapacitásnormákat a 3. táblázat utolsó sorában tüntettük fel.

Az eredmények értékelésével kapcsolatban fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy a fentiek szerint megállapított kapacitásnorma nem független a termelési körülményektől. A körülmények jelentős megváltozása a kapacitásnorma szignifikáns változását is maga után vonja. Ezért valamilyen változtatás, módosítás stb.után az eredmények azonosságáról, vagy különbözőségéről szignifikancia vizsgálattal meg kell győződni. Ilyen vizsgálat végzéséhez az alapidőszakon kívüleső, tehát statisztikailag független időszakot kell választani. Ez a további számításoknak alapfeltétele, mert az alábbiakban ismertetendő F és u próba csak független minták esetén adhat felvilágosítást.

Az első eldöntendő kérdés a szórások azonossága. A döntés az $n—1$ szabadsági fokú F próba alapján történik :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}. \qquad (5)$$

Ha F értéke kisebb a táblázatokban megadott F_{95} értéknél, a szórások azonosaknak tekinthetők.

Azonos szórásból származó, két, nagy tételszámú minta középértékének összehasonlítása az

$$u = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \qquad (6)$$

egyenlet alapján történik, míg szignifikánsan

3. táblázat

A szintézis üzem technológiai egységei egy órára eső termelésének szórása 1960. jan. 1—1962. jún. 30. között

	Kompresszió	CO-konverzió	CO_2-mosás	Rézlúgmosás	NH_3 szintézis
n	873	873	872	875	876
Σfx	2357,95	2182,45	2368,40	2370,75	2383,50
$\bar{x}$	2,7009	2,4999	2,7160	2,7094	2,7208
Σfx^2	6453,9625	5643,4525	6526,18000	6521,4575	6565,5100
$\bar{x}^2$	7,2948608	6,2495000	7,3766560	7,3408484	7,4027526
$n\bar{x}^2$	6368,4135	5455,8135	6432,4440	6423,2424	6484,8113
$\Sigma(x - \bar{x})^2$	85,5490	187,6390	93,7360	98,2151	80,6987
s^2	0,098106	0,215182	0,107618	0,112374	0,092227
s	0,31322	0,46388	0,32805	0,33522	0,30369
Kapacitás norma, t/h	3,3148	3,4091	3,3590	3,3664	3,3160

különböző szórás esetén az

$$u = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \qquad (7)$$

egyenletet kell alkalmazni. A (7) egyenlet alkalmazásának feltétele a függetlenségen kívül az, hogy n legalább 30 legyen. Ha u értéke nagyobb, mint a táblázatokban található $n_1 + n_2 - 2$ szabadsági fokhoz tartozó t értéke, a kapacitásnormát megváltoztató változás történt.

Mivel a nagy tételszámú mintának feldolgozása a fent vázolt aránylag egyszerű módszerrel is elég hosszadalmas, a számítások elvégzését meggyorsítandó, National Elliot 803 B típusú digitális számítógépre használható programot dolgoztunk ki, amelyet az érdeklődőknek szívesen rendelkezésükre bocsátunk.

A valószínűségszámításnak a kapacitásnorma meghatározására való felhasználásával, de főleg a számítások eredményeivel szemben egyesek meglehetősen bizalmatlanul viseltetnek. Az eredmények a kétkedőket minden bizonnyal meggyőzik álláspontjuk helytelen voltáról, s az ismertetett eljárás — különösen elektronikus számítógéppel végrehajtva — szélesebb körben is alkalmazásra talál.

IRODALOM

[1] *Allen, W. R.:* Operations Research. *7*, 303—312 (1959).

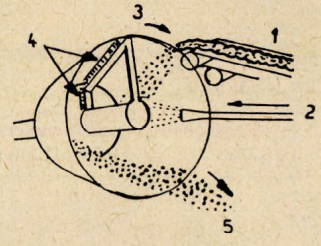
[2] *Bennett, Carl A., Franklin, Norman L.:* Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. New-York, J. Wiley and Sons Inc. 1954. p. 92.

[3] *Rényi Alfréd:* Valószínűségszámítás. Bp. Tankönykiadó, 1954. p. 10.

[4] Statisztikai minőségellenőrzés. Szerk.: *Vincze István.* Bp. Közgazdasági és Jogi kiadó, 1958.

Kúpos pilulakészítő

Pilula, pasztilla, gömböcske készítésére építették az 1. ábrán látható berendezést. Angliában 1200 mm,



1. ábra. Kúpos pilulakészítő

1 anyag betáplálás, *2* nedvesítőszer befúvás, *3* forgó kúpos dob *4* kaparókés *5* kész anyag elvezetés

Amerikában 6000 mm átmérőig építettek kúpos készüléket. A készülékek kitűnően működnek és mindig azonos átmérőjű anyagot készítenek. Ilyen készülékre gyógyszert, műtrágyát, növényvédőszereket gyártó vállalatoknak van nagy szüksége.

A készülék működése a következő: a pasztillázandó anyag a készülékbe felül az *1* helyen lép be. Az anyag saját sebességének és a középen befujt nedvesítő (*2*) hatására megfelelő részecskékre esik szét és a forgó kúpos *3* köpenyrészen gördül. Az esetleg köpenyre ragadt részecskéket a *4* kés szedi le. A kész pasztillák az *5* helyen távoznak a készülékből.

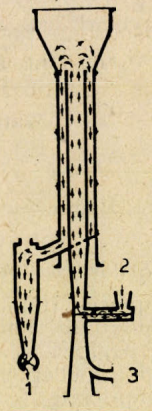
Brit. Chem. Eng. *8*, 208. (1963).

Ellenáramú szárító (termo-venturi)

A *2.* ábrán látható ellenáramú szárítóberendezés egyszerű kivitelezési lehetősége az, amely elterjedését elősegíti. A készülék tulajdonképpen kettős csőből áll, mely előtt az anyag és szárítóközeg-adagoló, utána az anyag-elválasztó berendezés van.

A készülék működése a következő :

Az anyagot csigás adagoló juttatja a venturi-cső legszűkebb pontjára, ahol az alul belépő szárítóközeg szinte porlasztva felviszi a kettős csőbe. A felfelé haladó anyag a cső felső részén elveszti mozgási energiájának egy részét és külső csövön áramlik lefelé, majd az anyaglevválasztó ciklonba kerül.



2. ábra. Ellenáramú szárító

Szárítóközegként bármilyen gáz vagy levegő használható a szárítandó anyagtól függően.

Brit. Chem. Eng. *8*, 216 (1963).

A cseppfolyós műtrágyák elterjedése és alkalmazása

GUSZTÁV ANDRÁS*

A műtrágyagyártás és alkalmazás területén az utóbbi évtizedek folyamán világszerte tért hódítanak a folyékony műtrágyák. Gabonafélék, kapásnövények, zöldségfélék, gyapot, szőlők, sőt még gyümölcsfák, legelők és erdők terméshozamának növelésére is felhasználhatók. Elterjedésük a korszerű mezőgazdaság követelményeiből fakad: lehetővé teszik a műtrágya szállításának, kezelésének és talajbajuttatásának teljes gépesítését, nitrogén viszonylatban a legtöményebb hatóanyag adagolását. Oldatoknál tág lehetőség kínálkozik sokoldalúan összetett növényi tápanyagok létrehozására, gyom- és rovarírtókkal való kombinációkra. A szántóföldi növényeknél a földbeadagolás új módszere hasznos a talajművelés szempontjából is, mert együtt jár a föld fellazításával. A cseppfolyós műtrágyák a mezőgazdasági munka további gépesítését, magasabb fokú szervezettségét igénylik, ennek következtében lényeges termésnövekedést tesznek elérhetővé kis munkaráfordítással. A két legelterjedtebb folyékony műtrágya, a vízmentes és vizes ammónia a legolcsóbb szintétikus nitrogénvegyület. E körülmények a nagyüzemi szocialista mezőgazdaság számára is igen fontosak. A népi demokratikus országok és főleg a Szovjetunió e téren elért eredményeit népgazdaságunknak figyelembe kell vennie, mert körülményeink leginkább ezekére hasonlítanak és számunkra a legjobban hasznosíthatóak.

* Vegyipari Tröszt.

A cseppfolyós műtrágyák térhódítása

A folyékony műtrágyák nagyüzemi alkalmazása a 30-as évek elején kezdődött el az Egyesült Államokban. Vízmentes ammóniát injektáltak a talajba, másutt az öntözővízben oldottak fel víz-

1. táblázat

Az USA nitrogénműtrágya termelésének %-os megoszlása [8]

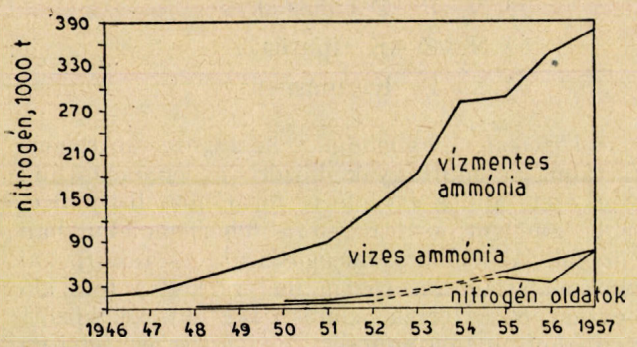
Megnevezés	1939	1948/49	1951/52
Szilárd műtrágyák			
Ammónium-szulfát	30,4	24,1	21,2
Nátrium-nitrát	28,5	11,0	8,0
Kalcium-(cián-amid) ...	5,3		
Egyéb szilárd*	23,6	32,6	35,2
Összes szilárd	87,8	67,7	64,4
Cseppfolyós műtrágyák			
Cseppfolyós ammónia közvetlen felhasználásra	—	5,5	12,2
Ammónia ammónizálásra	—	3,0	—
Nitrogénoldatok	12,2	23,8	23,4
Összes cseppfolyós ...	12,2	32,3	35,6

2. táblázat

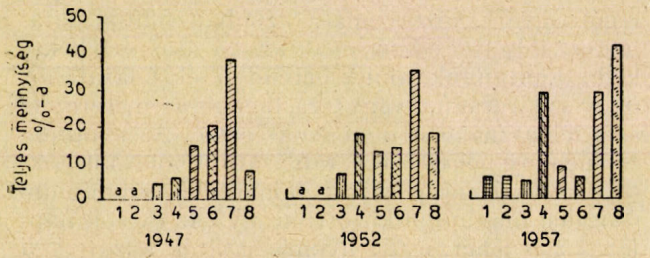
Műtrágyázási célokra kereskedelmi forgalomba hozott műtrágya az USA-ban
(1000 tonna nitrogénben) [8]

Megnevezés	1954/55		1955/56 becsült		1957/58		1958/59 becsült	
	e. tonna	%	e. tonna	%	e. tonna	%	e. tonna	%
Szilárd műtrágyák								
Ammónium-nitrát (mindenfajta)	480,8	23,55	427,3	20,45	332,9	15,05	323,9	13,72
Ammónium-szulfát, ammon- (szulfo-nitrát) ..... (beleértve a melléktermékből nyert ammónium-foszfát nitrogéntartalmát)	293,9	14,40	319,3	15,28	332,0	15,01	294,8	12,49
Karbamid	61,7	3,02	61,7	2,95	76,2	3,45	90,7	3,84
Egyéb szilárd anyagok*	261,3	12,80	234,0	11,20	256,9	11,61	336,6	14,26
Összes szilárd	1097,7	53,77	1042,3	49,88	998,0	45,12	1046,0	44,31
Cseppfolyós műtrágyák								
Ammónia és oldatai (beleértve az ammónium-hidroxidot)	528,0	25,87	588,8	28,19	670,4	30,31	707,6	29,98
Összetett oldatok, beleértve az ammónia + ammonnitrát + karbamid vizes oldatokat)	415,5	20,36	458,1	21,93	543,4	24,57	606,9	25,71
Összes cseppfolyós	943,5	46,23	1046,9	50,12	1213,8	54,88	1314,5	55,69
Összesen szilárd + cseppfolyós	2041,2	100	2089,2	100	2211,8	100	2360,5	100

* Összetett szilárd műtrágyák nitrogénrésze; karbamid, ammónium-foszfát, ammónium-nitrát. 1. táblázatra is vonatkozik.



1. ábra. Folyékony nitrogénműtrágyák megoszlása a gyakorlati felhasználásnál (az év június 30-án végződik) [2]



2. ábra. Különféle nitrogénműtrágyák megoszlása a gyakorlati felhasználásnál, az összmennyiség %-ában (az év június 30-án végződik) [2]

1. vizes ammónia, 2. nitrogénoldatok, 3. ammónium-nitrát — mészkő, 4. vízmentes ammónia, 5. ammónium-szulfát, 6. nátrium-nitrát, 7. ammónium-nitrát, 8. összes cseppfolyós, 9. 1%-nál kevesebb

mentes ammóniát. A háború az első sikeres eredmények tovább fejlesztését meggátolta, az ugrásszerű fejlődés 1947-től indul meg (1. és 2. tábl.). Az USA-ban ma a nitrogénműtrágyáknak több mint 50%-át folyékony alakban használják fel. A választék is bővült, az ammóniaoldatok mellett a piacon számtalan „nitrogénoldat" és folyékony összetett műtrágya jelent meg. Mégis: a folyékony műtrágyafféleségek között jelenleg a vízmentes ammónia a legelterjedtebb (1. és 2. ábra). Ez igen olcsó előállítási árán kívül azzal magyarázható, hogy a kisebb városok és farmok fűtésére igen elterjedt fűtőgázok szállító- és tároló-berendezéseinek megalapozottsága lehetővé tette egy hasonló igényű, nagynyomású ammóniát szolgáltató korszerű szervezet gyors létrehozását. Döntő szerepet játszhatott az a körülmény is, hogy a nitrogéntársaságok a szállítást és talajbajuttatást saját eszközeikkel valósították meg a farmerek részére. Említésre méltó, hogy az USA meleg éghajlatú vidékein a vizes ammónia használata hódít tért, amit a kisebb tenzióval járó kisebb ammóniaveszteség magyaráz.

1932 és 1935 között a szovjet kutató intézetekben is eredményes munkát folytattak cseppfolyós műtrágyákkal kapcsolatban, de azokat csak 1956-ban kezdték nagy mértékben feleleveníteni. Egyidejűleg csehszlovák és lengyel kísérletek is folytak (3. tábl.). A különféle éghajlatú vidékeken végzett szovjet kísérletek legfontosabb eredménye, hogy legeredményesebb módszerként a vizes ammónia használata mutatkozott, mert ez volt a

3. táblázat

Cseppfolyós nitrogénműtrágya felhasználása a szocialista országokban, tonna nitrogénben [1]

Ország	1956	1957	1958	1959	1960 becsült
Szovjetunió	930	2930	8609	11 520	22 900
Csehszlovákia	41	495	2050	3 375	
Lengyelország		607	741	810	

4. táblázat

Szovjet kísérletek tájegységi megoszlása (1000 hektárban) [1]

Tájegység	1956	1957	1958	1959
Oroszországi Sz. Sz. K.	0,03	36,2	160,4	126,0
Ebből				
moszkvai körzetben	0,03	2,4	1,6	5,0
leningrádi körzetben	—	0,5	—	—
kurszki körzetben	—	1,3	—	—
tulai körzetben ...	—	—	21,8	51,0
irkutzki körzetben	—	32,0	137,0	70,0
Ukrán Sz. Sz. K.	8,77	7,7	22,5	103,0
Üzbég Sz. Sz. K. ...	5,30	14,8	10,3	9,0
Összesen	14,1	58,7	193,2	238,0

5. táblázat

A cseppfolyós műtrágyák egyes válfajainak felhasználása a Szovjetunióban 1956—58 között [1]

Megnevezés	1956	1957	1958
	hektár		
Vízmentes ammónia	5 070	10 740	4 350
Vizes ammónia oldat ...	30	43 480	189 450
Ammóniakátok	8 990	4 460	—
Összesen	14 490	58 680	193 800

szovhozok és kolhozok gyakorlatában a leggazdaságosabb. A 4. táblázatban jellemezett kísérletek folyamán 1956-ban 14,1 e.-hektárból vizes ammóniával minössze 30 hektárt műtrágyáztak, a többit vízmentes ammóniával és ammóniakátokkal; 1959-ben, a kísérlet befejezésének évében a kísérleti terület 98%-át vizes ammóniával kezelték és az ammóniakátokat teljesen mellőzték (5. tábl.).

A Szovjetunióban jelenleg forgalomba hozott cseppfolyós műtrágyafélék: a 100%-os ammónia, a 20—25%-os vizes ammóniaoldat és az A., B., V. jelű akátok, amelyek közül az A. és B. típusú 34—37%, illetőleg 37—40% nitrogéntartalmú, szabad ammóniát tartalmazó ammónium-nitrát oldat, az V. típusú pedig 28,6—31,7% nitrogéntartalmú, és a fenti összetevők mellett kalcium-nitrátot is tartalmaz.

A Szovjetunióban ma már kialakult vélemények szerint a folyékony műtrágyák nitrogén vonalon az összesnek 20%-át fogják kitenni és

ez a szám a déli köztársaságokban az 50%-ot is elérheti. Az 1959—1965-ös népgazdasági tervben az 1959. évi 10,6 m tonna műtrágyával szemben 1965-re 31 m tonna műtrágya termelését irányozták elő. Az e tervidőszakban létesítendő nitrogénműtrágyagyárak részben már ún. rövidített technológiai folyamattal, azaz ammóniafeldolgozó üzemek nélkül épülnek, mert ezek termékét cseppfolyós alakban kívánják forgalomba hozni.

A két legnagyobb ipari és mezőgazdasági állam mellett sok más országban folynak kísérletek, vagy rendszeres felhasználás. Lengyelországban 1947., Csehszlovákiában 1955 óta intenzív munka folyik, gyakorlati megfigyeléseket tettek a mezőgazdaság számos területén és e munkákhoz szükséges gép- és berendezés típusokatfejlesztettek ki. Lengyelországban vizes, Csehszlovákiában vízmentes ammóniával dolgoztak. A nyugati államok közül Franciaországban, Dániában, Nyugat-Németországban a szilárd és cseppfolyós műtrágyákkal összehasonlító kísérleteket végeztek ; Mexikóban elhanyagolt földek feljavításával próbálkoztak. Angliában az ammóniatartalmú gázgyári vizek felhasználása terjedt el.

A cseppfolyós műtrágyák felosztása és kémiája

A cseppfolyós műtrágyák változatosságára jellemző adat, hogy pl. az USA-ban több mint 600 féle nitrogénoldatot és közel 2000 féle folyékony kevert műtrágyát tartanak védjegyalapon nyilván, nem szólva a védjegy nélkül forgalomba hozott termékekről. Áttekinthetőség kedvéért a cseppfolyós műtrágyákat az alábbiak szerint csoportosíthatjuk :

A) Cseppfolyós nitrogénműtrágyák.
- *a)* vízmentes ammónia,
- *b)* vizes ammónia,
- *c)* ammóniakátok (ammóniátok), „nitrogénoldatok".

B) Foszforsavoldatok.

C) Kevert folyékony állapotú műtrágyák.*

* Összes tápanyagtartalom jelölése :

$$\%N + \%P_2O_5 + \%K_2O$$

- *a)* N—P—Ø típusúak,
- *b)* N—Ø—K típusúak,
- *c)* N—P—K típusúak.

Vízmentes ammónia. 82,2%-os nitrogéntartalma a műtrágyák között a legmagasabb ; szerkezete ahhoz a végleges formához áll legközelebb, amelyet a nitrogén a fehérjemolekulában elfoglal. Az elillanás meggátlására és talajfizikai okokból átlagosan 15 cm mélyre kell a föld alá bevinni, ez az érték azonban tág határok között változhat a talajminőség, nedvesség és beviteli mód függvényében. Szállítani és tárolni nyomás alatt kell. Tárolása korróziós szempontból egyszerű, mert szénacéltartályokban kezelhető ; ammóniának ellenálló szelepeket, csapokat az ipar régóta gyárt. Gőznyomása azonban fontos paraméter. Méretezéseknél gyakran 25 atás értékekre kell számítanunk, ami a berendezések falazatához nagy szilárdságú, vagy vastagabbra méretezett acél felhasználását teszi szükségessé. Az alkalmazás néhány nehézsége 6. táblázatunkból is kitűnik: a gőznyomásnak a hajnali hőmérsékleti minimum és a déli maximum közötti aránya az év sok napján 1:2 is lehet, e tág nyomáshatárok között kell a rendelkezésre álló térfogatot biztonságosan és gazdaságosan felhasználni, a gőznyomásnak pedig mindig elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy az ammóniát a tároláson és szállítóberendezéseken keresztül végül a talajba juttassa. A berendezések nyomásálló szerelvényeinek, műszereinek kezeléséhez és a biztonsági intézkedések végrehajtásához szakképzett személyzet szükséges.

Nagy töménységben emberre, állatra veszélyes. 2,5 l ammónia/m³ levegő töménységű ammónia belélegzése már súlyos ártalmakat okoz. Az éghető és gyulékony üzemanyagokkal azonos óvatossággal kezelendő. Levegővel alkotott keveréke 15—27 tf% között szikra hatására robbanhat, ezért gondosan ügyelni kell a tartályok tisztaságára, különösen ha azokat olajpárlatok tárolására is felhasználják.

Vizes ammónia. A szakemberek hiánya a mezőgazdaságban, a nyomásálló berendezés magas

6. *táblázat*

Cseppfolyós ammónia gőznyomása

C°	—20	—15	—10	—5	0	+5	+10	+15	+20	+25	+30
atm.	1,94	2,41	2,97	3,62	4,38	5,26	6,27	7,43	8,74	10,23	11,90

7. *táblázat*

Összgőznyomás vizes ammónia oldatok felett
(torrban)

Ammónia mól·%·ban	—30	—20C°	—10	0	+10	+20	+30
5	—	—	—	14,6	27,0	51,7	81,0
10	—	—	15,4	28,7	51,4	87,8	143,9
20	12,5	24,7	46,2	81,7	138,8	224,7	351,6
30	35,0	65,7	88,0	195,8	317,5	494,5	745,0
40	87,3	155	262	425	660	992	1449

költségei és a nagy tenzió-okozta ammóniaveszteségek elkerülésének lehetősége irányította a figyelmet kis gőznyomású, sőt néhány esetben gőznyomásmentesnek nevezhető folyadékokra. Az *ammóniával telített víz* bizonyult ezek között a legalkalmasabbnak. Az ammónia vízben igen jól oldódik, de a telítést csak 30 C°-ig használhatjuk ki, mert magasabb hőfok mellett ismét nyomásálló berendezés válik szükségessé (7. táblázat). 20—25%-os ammónia nem korrodeálja a szénacélféleségeket, de hígabb oldatoknál korróziós hatás észlelhető.

Az ammóniásvizet csak 8—10 cm mélyre visszük a talajba. Az áttöltéseknél szivattyúkra van szükség, mert saját nyomása szállításához nem elegendő; mégis az oldatban levő ammónia parciális nyomása elegendő ahhoz, hogy áttöltésnél, tárolásnál tetemes veszteségek keletkezhessenek. Fagyáspontja alacsony: a 25%-os oldaté —56 C°, a 20%-osé —30 C°; ez a tulajdonság hideg vidékeken és a téli kezelésnél előnyös. *Ammóniakátok.* A vizes ammónia alacsony nitrogéntartalmában jelentkező hátrányt a kis gőznyomás előnyeinek megtartásával a magasabb hatóanyag-tartalmú *ammóniakátok* alkalmazásával lehet kiküszöbölni. Ezek telített vizes ammónia oldatban feloldott nitrogéntartalmú vegyületek, — pl. ammónium-nitrát, karbamid vagy ezek keveréke, melyben a szabad ammónia a teljes nitrogéntartalomnak mintegy harmad részét szolgáltatja. Olyan akátok is vannak, amelyek szabad ammóniát nem tartalmaznak, ezek a hagyományos nitrogénműtrágyák vizes oldatai. Ezek fejtrágyázásra használhatók előnyösen, mert ammóniaveszteséggel nem kell számolni. Alkalmazásuk legnagyobb hátránya, hogy erősen korrodeálják az egyszerű szerkezeti anyagokat, ezért minden berendezést ötvözött acélból vagy jó minőségű alumíniumból kell készíteni.

Az ammóniakátok készítésének alapvető feltétele a felhasználandó anyagok oldhatósága. A legfontosabb vegyületek vízoldhatóságát a 8 táblázat tartalmazza.

Az ammóniakátok* — más néven nitrogénoldatok, amminsók, aminvegyületek stb. — hatásmódja az összetevőktől függően igen változatos. Közéjük soroljuk a szénsavval telített ammóniaoldatot, amely az ammóniaveszteség megelőzésére alkalmas. Ez a szénsavammóniakát 25%-os ammóniaoldatnak felel meg, de nitrogénre vonatkoztatva több mint 80%-nyi ammónium-karbonát jelenléte a veszteségeket lényegesen csökkenti gőznyomáscsökkentés útján.

A 9. táblázat a vízmentes és vizes ammónia, a szabad ammónia tartalmú és ammóniamentes akátok fizikai tulajdonságait hasonlítja össze.

Fontos jellemző a kisózódási (kikristályosodási) hőmérséklet, mert az oldat összetevői telítési pont alá hűléskor kicsapódnak. Ez a felhasználónál a berendezés eldugulása miatt zavarokat okozhat.

Foszforsavoldatok jöhetnek egyedül tekintetbe egykomponensű cseppfolyós foszfortartalmú műtrágyaként. A fehérfoszfor (elektrokemencefoszfor) és az extrakciós foszforsav mind minőségi, mind árszempontból megfelelő anyagbázisként kínálkozik.

Káliumsók cseppfolyós halmazállapotban önmagukban nem, csak keverékek komponenseiként kerülnek forgalomba.

8. táblázat

Nitrogéntartalmú anyagok vízoldhatósága
(100 g vízben)

Hőmérséklet, C°	$CO(NH_2)_2$	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	$NaNO_3$	KNO_3
0	66,7	118,3	70,6	73	13,3
20	103,3	192	75,4	88	31,6
40	166,7	297	81	104	63,9
60	259,9	421	88	124	110
80	400,0	580	95,3	148	169

* A kristályvíz molekulákhoz hasonlóan ammóniával is képződhetnek molekula-vegyületek, amelyeket „kristály-ammónia-molekulák" alkotnak különböző sókkal — néha kristályvízzel együtt (pl. $CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$). Ezeket a hidrátok módjára „ammóniátok"-nak nevezik, pontosabb elnevezésük amminvegyületek (két m-mel a szerves aminóvegyületek megkülönböztetéséül). Ezt az elnevezésmódot vették át a cseppfolyós műtrágyák azon típusánál ahol valamely só (pl. NH_4NO_3) oldatában ammóniát oldunk.

9. táblázat

Nitrogéntartalmú vegyületek és keverékek fizikai tulajdonságai

Sorszám Megnevezés	Összes nitrogén, %	Illó nitrogén, %	NH_4 nitrogén, %	NO_3 nitrogén, %	Gőznyomás, 40 C°	0 gőznyomás, max. C°	Kisózódási C°	Megközelítő fs. 15,6 C°
1. Vízmentes ammónia	82,2	82,2	—	—	14,83	—33,3	—77,8	0,618
2. Ammóniás víz	24,7	24,7	—	—	0,80	+25,6	—80,0	0,896
3. Ammónia ..... +	41,0	21,6	9,7	9,7	1,20	+20,6	—31,7	1,079
4. Ammónium-nitrát ...	41,0	18,3	11,35	11,35	0,70	+25,6	— 6,1	1,137
5. Ammónia ..... +	33,5	28,0	—	—	1,62	+13,9	—35,0	0,905
6. Karbamid	33,5	21,4	—	—	0,84	+24,4	— 7,8	0,962
7. Ammónium-nitrát ...	21,0	—	10,5	10,5	Ø	—	+ 8,3	1,287
8. Ammónium-nitrát + + karbamid	32,0	—	8,0	8,0	Ø	—	0,0	1,327
9. Ammónium-nitrát + + nátrium-nitrát ...	20,0	—	8,0	12,0	Ø	—	+14,4	1,410

10. táblázat

Nyersanyagforrások a cseppfolyós műtrágyákhoz

Megnevezés	Hatóanyag-százalék $N_2 : P_2O_5 : K_2O$
Nitrogénforrások :	
Cseppfolyós ammónia	82 — Ø — Ø
Ammónizáláshoz :	
vizes ammóniaoldat*	24 — Ø — Ø
NH_3—NH_4NO_3 oldat* ...	41 — Ø — Ø
NH_3—$CO(NH_2)_2$ oldat* ..	33,5 — Ø — Ø
Karbamid	46 — Ø — Ø
Ammónium-nitrát	35 — Ø — Ø
Foszforpentoxidforrások :	
Foszforsav (75%-os)	Ø — 54,3 — Ø
Mono-(ammonfoszfát)	21,6 — 61,16 — Ø
Di-(ammonfoszfát)	21 — 53,8 — Ø
Káliumoxidforrások :	
Kálium-klorid	Ø — Ø — 62,5
Kálium-szulfát	Ø — Ø — 54
Kálium-nitrát	13,7 — Ø — 46,0

*-gal jelölteknél különféle koncentrációk jöhetnek szóba.

A kevert cseppfolyós műtrágyákkal kapcsolatban elsőnek a folyékony műtrágyák előállítására felhasználható nyersanyagokat kell felsorolni (10. táblázat). Felsorolásunkban a „jellemző" a hatóanyag százalékot jelzi $N_2 : P_2O_5 : K_2O$ sorrendben. Meg kell jegyezni, hogy számos közismert anyag nem jöhet számításba cseppfolyós-műtrágyák gyártásához rossz oldhatósága, kis hatóanyagtartalma vagy költséges volta miatt ; ez utóbbi körülmény természetesen a helyi körülményekkel változik. Ilyen anyagok : a szuperfoszfát, a nedves eljárással készült orto-foszforsav, a kalcium-, nátrium-káliumfoszfátok, ammónium-szulfát, a kalcium- és nátrium-nitrát, és ahol nincs olcsó nyersanyagforrás, kálium-szulfát és -nitrát.

A kevert műtrágyákat egyaránt szívesen használják kert- és mezőgazdasági viszonylatban, mert összetételük a növények és a talaj követelményeihez mérten tág határok között változtatható. A szilárd keverékeknél 15—15—15 és 12—24—12 jellemzőjű rendszerek minden további nélkül forgalomba hozhatóak, de a cseppfolyós keverékeknél igényeinket csökkenteni kellett a 9—9—9 és 8—16—8 jellemzőhatárig, ha a kisózódási hőmérsékletet 0 C° alatt kívántuk tartani.

A cseppfolyós kevert műtrágyák előállításánál a legfontosabb művelet a foszforsav ammónizálása. A $N_2 : P_2O_5$ arányt nagyjából az 1 : 3 viszonynak megfelelően állítják be, ami megfelelő érték mind oldhatóság, mind p_H-viszonylatában. Az ammónizálás általában ammónium-hidroxidos közömbösítéssel történik. Nitrogén- és kálium-adalékokkal további lépésben 0 C°-ig stabil, 9—9—9 ; 7—14—7 ; 6—18—6 jellemzőjű oldatok készíthetők. A közömbösítést ammóniát és karbamidot tartalmazó vizes oldattal is végezhetjük. Ilyenkor pl. 6,9 p_H-értékű, 12—20—Ø vagy 6,6 p_H-értékű, 13—23—Ø jellemzőjű cseppfolyós műtrágyát kapunk.

Tudományos, de jelentős mértékben empirikus úton is a cseppfolyós kevert-műtrágya rendszerek oldékonysági viszonyainak kibővítésén dolgoznak. Eredményes módszernek bizonyult az összetevő anyagok legmegfelelőbb összeválogatása ; a 10. táblázatban foglaltak szerint. E módszerrel legújabban megközelítették a szilárd keverékrendszerek jellemző értékeit.

Gondosan kell megválasztani a folyékony keverékek tárolóedényeinek anyagát. Illó ammóniát tartalmazó oldatoknál réz, vörösöntés, bronz nem használható, de lágyacél vagy alumínium igen. Ammónium-iont, ammónium-nitrátot tartalmazó folyékony műtrágyáknál csak rozsdaálló acél vagy különleges minőségű alumínium ötvözetek felelnek meg. Ideiglenes tárolásra fahordók is alkalmasak, de ezeket használat után nagyon gondosan meg kell tisztítani.

A cseppfolyós műtrágyák hígítására használt víz keménysége káros lehet foszfátok jelenlétében, mert ezek lecsapódásra hajlamosak bázikus sók, pl. kalcium- (monohidrogén-foszfát) alakjában. E lecsapódott sókat a növény nem tudja jól felvenni és hasznosítani, ezért ott, ahol csak kemény víz áll rendelkezésre, nem célszerű a foszfátok és foszfáttartalmú kevert műtrágyák gyártását előirányozni.

Gyártás- és alkalmazástechnika

A cseppfolyós műtrágyákkal kapcsolatban gyártástechnológiai vonatkozásban különleges eljárásokra nincs szükség.

Hazánkban első lépcsőként nitrogéntartalmú folyékony műtrágyák alkalmazására kerül sor ; e célra a szokásos eljárások bármelyikével és bármely nálunk használatos nyersanyagból előállítható az ammónia. Az ammóniából azonban nem kell salétromsavat, majd ammonium-nitrátot készítenünk, szükségtelenné válnak a szemcsézés és a töltőanyag bevitelével kapcsolatos műveletek. E körülmények lényegesen csökkentik a beruházási és gyártási költségeket és olcsó műtrágya előállítását teszik lehetővé.

Mégis, két olyan fontos szempontot is említenünk kell, ami az ipart közelről érinti, és a cseppfolyós műtrágyák bevezetésénél a legnagyobb probléma. Tudott dolog, hogy a műtrágya földbejuttatása időszakos munka, a nitrogénműtrágyagyárak pedig folyamatosan üzemelnek egész évben. Ezért, jó szervezés esetében is, a gazdaságokban levő tárolótartályoknak az üzemek évi termelésének felét kell befogadnia. A jó szervezés azt kívánja meg a mezőgazdaságtól, hogy a műtrágyát ne csak tavasszal a vetés előtt, vagy a tenyészidőszakban fejtrágyaként szórják szét, hanem jelentős részét, az évi szükséglet 30—40%-át az őszi vetési idényben.

Az ipar szempontjából jelentős igény az is, hogy a szállítási nehézségek csökkentésére decentralizált, átgondolt telepítési terv szükséges.

A gyárból való elszállításhoz új hálózatok szükségesek : vasúti tartálykocsik, tartályhajók vagy csővezetékek ; közbenső elosztóállomások szükségesek a fő közlekedési vonalak és a mezőgazdasági létesítmények között tartályparkkal, vizes ammónia esetében szivattyúállomással és

tankautókkal. A gazdaságok is ellátandók tárolóciszternákkal, mert a tankautók csak műtrágyázási idényben szállíthatnak közvetlenül a mezőre.

A gazdaságokban a cseppfolyós műtrágyák talajba juttatására és elosztására e célra szerkesztett gépek szükségesek. E gépek fő berendezései: az 5—700 l-es tartály, vizes oldatoknál adagolószivattyú, csővezeték-kezelő és biztonsági szerelvényekkel és végül a műtrágyát a talajba fecskendező szerkezet, amely egyúttal az okozott nyílást is betakarja földdel. E művelőtestek egymástól való távolsága 30—70 cm között állítható. Egy ilyen berendezéssel a traktoros segítő személyzet nélkül napi 16 hektárt tud megtrágyázni. E berendezésekre világszerte számtalan eljárást dolgoztak már ki.

Az elosztóállomások, az egész hálózat kiépítése oly nagy költséggel jár, hogy vitathatóvá teszi az ipari beruházásoknál elért megtakarítás értékét. Azonban sok tényezőt kell figyelembevenni. E mezőgazdasági beruházások elsősorban vasban és acélban jelentkeznek — sőt legújabban olyan törekvések is jelentkeztek, hogy a nagy tárolókat betonból építsék meg — míg a műtrágyaipari megtakarítás igényesebb munkában, krómnikkelacélban, platinában, alumíniumban és drága műszerekben mutatkozik meg. Az elosztóhálózaton történő szállítás gépesítése, a szilárd műtrágyával kapcsolatos mellékműveletek elmaradása, a földbejuttatás gyors és olcsó módja munkaerőben és a szállítóeszközök munkaidejének állásidőmentes kihasználásában jelent hatalmas megtakarítást (11. táblázat).

11. táblázat

100 hektár termény műtrágyázására fordított emberi munkaidő [1]

Körzet	Termény	Vizes ammónia		Szilárd ammóniumnitrát	
		összes	talajba juttatás	összes	talajba juttatás
		munkanapigény			
Moszkvai	Burgonya	13	10	50	29
Taskenti	Gyapot	23	11	73	39
Cserkaszki	Cukorrépa	16	15	78	41

Az ammóniaveszteség csökkentésére felhasználják a kőolajiparban jól bevált módszereket: a gázszállító palackokat, a tartályok festését fehér, ill. ezüst színűre, a tartályok félig földbesüllyesztését, bár ez utóbbi túl drága módszer. A töltésnek alulról felfelé kell történnie, a tartályokat közös légzővezetékkel kötik össze. A tartályokat úgy szerkesztik, hogy a folyadékfelület, ezzel együtt a párolgás minél kisebb legyen. Nagy tartályok építése a legelőnyösebb, mert így nemcsak az 1 m³ tároló-térfogatra eső párolgási felület csökken, hanem a fajlagos fémszükséglet is (12. táblázat). A cseppfolyós műtrágyák alkalmazása a mezőgazdaságot is sok feladat megoldására készteti. Hatás szempontjából ma már egyöntetű az a vélemény, hogy az ammónianitrogén hatékonysága azonos a szilárd műtrágyákéval. Ma

12. táblázat

Tárolótartályok gazdaságossági adatai

Űrtartalom, m³	Átmérő, m	Hengermagasság, m	Párolgási felület, m²	Fémsúly, t	A térfogategység értéke, %
100	5,25	4,8	21,5	6,0	100
200	7,05	5,5	39,0	8,4	62,0
400	8,0	8,2	50,0	11,0	40,2
2000	15,15	11,28	180,0	40,5	20,8
5000	22,8	11,7	405	96,2	16,8

hazánkban és részben a többi szocialista országban is az elosztás és talajbajuttatás helyes megszervezése a probléma. Mégis, gondos kutatómunkát igényel az új eljárások növényekre gyakorolt hatásának vizsgálata, a talajminőség és tápanyagszükséglet megállapítása. Megfontolandók a párolgási veszteségekre és a kristályosodási pontra való tekintettel a hőmérsékleti körülmények is, általában: valamennyi körülmény együttes mérlegelése szükséges ahhoz, hogy az új eljárás bevezetéséhez és kifejlesztéséhez a legmegfelelőbb megoldást megtalálják.

Gazdaságosság

A cseppfolyós műtrágyákról — legalábbis nitrogén vonalon — ma már egyöntetű a vélemény, hogy olcsóbbak a szilárd műtrágyáknál. A már előadottak szerint ez elsősorban az előállító mű beruházási és üzemeltetési költségeinek csökkentéséből adódik. A 13. és 14. táblán e kérdés magyar vonatkozásaira utalunk. Kedvezően hat a szilárd műtrágya rakodásánál, szórásának előkészítésénél

13. táblázat

Beruházási költségek magyar viszonylatban 1 tonna nitrogénre vonatkoztatva
(ammónium-nitrát = 100) [9]

Megnevezés		Raktárhálózatra	Összesen
Ammónium-nitrát gyártáshoz	95,5	4,5	100
25%-os pétisó	90,0	—	90
Cseppfolyós ammónia	72,0	11,0	83
Ammóniásvíz	77,0	8,0	85

Megjegyzés: a pétisóra vonatkozó adatok kedvezőbbek a valóságos helyzetnél, mert nem új üzem beruházási költségeit vették számításba, hanem bővítést, ami gazdaságosabb.

14. táblázat

1 tonna nitrogénre eső üzemeltetési, szállítási és elosztási költség; magyar viszonylatban
(ammónium-nitrát = 100) [9]

Megnevezés	Előállítási	Szállítási	Elosztási	Összes
	költség			
Ammónium-nitrát	95,0	3,0	2,0	100
25%-os pétisó	103,5	3,3	0,2	107
Cseppfolyós ammónia	55,0	2,5	6,5	64
24,7%-os ammóniásvíz	60,0	4,5	5,5	70

15. táblázat

40 000 tonna nitrogén termelői költségei

(millió rubelben) [1]

Költségek	Vizes ammónia 200 000 tonna	Szilárd ammónium-nitrát, 112 500 tonna
Előállítási ár (kereskedelmi ártöbblettel)	3,50	6,58
Szállítás a gazdaságig	0,27	0,25
Szállítás a mezőre	0,05	0,07
Előkészítés a talajbevitelhez	—	0,23
Talajbavitel költségei vetés előtt	0,36	0,72
Talajbavitel költségei fejtrágyázáskor	0,20	0,23
Összes költség	4,38	8,08
Megtakarítás a vizes ammónia javára	3,70	—
Hektár/rubel költség	6,20	11,3
Költségek %-ban	100	184,0

16. táblázat

1952-es USA ár dollárban

112 kg nitrogén/hektár [1]

Szilárd ammónium-nitrát	Cseppfolyós ammónia
Frankó gyár 9	Frankó gyár .... 5,6—6
Frankó farm 12,5	Frankó farm ... 9,0

és magánál a szórásnál fellépő költségek elmaradása vagy csökkenése (l. 15. táblázat). A gazdaságosságra vonatkozóan *Baranov* érdekes példát említ az USA gyakorlatából (16. táblázat). 1952-ben, a nagy fellendülés időszakában a farmer farmján vízmentes ammóniát kapott azon az áron, amenynyiért a szilárd műtrágyát ab gyár vehette volna meg. 1,5 dollárért a nitrogéntársaság emberei és gépei a farmon a műtrágyát injektálták a talajba és ezzel együtt is kevesebb pénzt adott ki, mintha szilárdat vett volna. Persze, amerikai források is utalnak arra, hogy az árkérdéseknél döntő tényező a fogyasztó és a gyár közötti távolság és a szállítási körülmények. Mindent tekintetbe véve, 1957-es USA adat szerint a vízmentes ammónia és szilárd műtrágya ára a felhasználás helyén 1 : 1,5 arányban áll (17. táblázat).

17. táblázat

Műtrágyák viszonylagos ára a felhasználás helyén [8]

Anyag	Index
Vízmentes ammónia	1,0
Ammónium-nitrát	1,4
Ammónium-szulfát	1,6
Nátrium-nitrát	2,1

IRODALOM

[1] *Baranov—Korenykov—Pavlovszkij:* Zsidkie azotnüe udobrenyija. Moszkva, Szelkozgiz. (1961).
[2] *Sauchelli, Vincent:* Chemistry and Technology of Fertilizers. New York. Reinhold Publishing Corp. (1960).
[3] *Dr. Loczka Alajos:* Folyékony és gáznemű műtrágyák. Témadokumentációs kiadványok. 7. sz. Budapest. O. M. K. (1960).
[4] *Römp:* Vegyészeti Lexikon. Műszaki Könyvkiadó. Budapest. (1960).
[5] *Mikes—Korensky:* Rozvoj pouzivani tekutych dusikatych hnovij ve svetet. Zemedelstvi i Zahranici. 8. k. 5. sz. (1958).
[6] *Collings, G. H.:* Commercial Fertilizers. New York (1955).
[7] U. S. Department of Agriculture. „Agricultural Prices." (Ap. 30. 1958.)
[8] U. S. Dept. of Agric., Commodity Stabiliz. Service Rep. (sorozat/1955/1956) és kiegészítései.
[9] A szerző saját számításai.

Kohósalak adalékanyagú kísérleti nitrogénműtrágya

(Kohó-nitrammon-só)

KISS A. SÁNDOR*

Az ammónium-nitrát műtrágya tapadóképességének és a gyártástechnológia során a bekeverési nitrogénveszteség csökkentésére, továbbá a hatóanyagféleségek növelése céljából folytatott kísérleteink során hígító adalékul mészkőliszt helyett őrölt dolomitot [7], homokmárgát [8], kohósalakot stb. használtunk. A kohósalak adalékkal készített ammónium-nitrát műtrágyát neveztük el „kohó-nitrammon-só"-nak.

Kohósalak mint talajerőpótló

A kohósalaknak műtrágyázási célra való felhasználása nem újkeletű. A kohósalakot Hollandiában 1936 óta „Silikalk" néven használják savanyú talajok meszezésére. Németországban 1937-ben „Hüttenkalk" elnevezéssel szabványosították. Kísérletek azt mutatták [10, 13], hogy a kohósalak nemcsak meszező hatású, hanem mikroelemekkel is dúsítja a talajt. A mikroelemek fontos növényi tápanyagok [3, 9], melyek hiányát erősen megsínylik a növények [1]. *Prjanyisnyikov* [14] vizsgálatai szerint pl. kis mennyiségű mangán mikroelemmel végzett trágyázás 40—600%-os termésnövekedést eredményezett. Ezenkívül a kohósalak szilikátjából és alumino-szilikátjaiból származó kolloidális szilícium-dioxidot a növény felveszi és ez fokozza a gombás betegségekkel szembeni ellenállóságát [4]. *Kappen* szerint [5] a kohósalakot talajhumuszt védő anyagnak kell tekinteni, ami a talajerőgazdálkodásnál igen jelentős tényező.

A kohósalak semlegesítő hatására a humusz- és gyökérsavak, továbbá az ammónia átalakulásakor keletkező salétromsav megkötődik, így a talaj savanyodását akadályozza meg. A salak semlegesítő hatása vegyi összetételén kívül elsősorban a salakláva hűtésmódjától függ. Vizsgálva az általunk használt salak és mészkő semlegesítő hatását, azt találtuk, hogy a granulált kohósalak semlegesítő értéke (azonos szemcseméret esetén) 85—95%-a a mészkőének. A mérést 0,09 mm-nél (DIN 70-es szitán áthullott) kisebb szemnagyságú anyaggal végeztük úgy, hogy feleslegben adott 1 *n* sósavban 1 órán át keverés közben oldottuk, majd a savfelesleget 1 *n* nátrium-hidroxiddal titráltuk.

A kohósalak kéntartalma főleg kalcium-szulfidként van jelen a salakban. A szulfid nem kívánatos, de *Kappen* vizsgálatai szerint 7%-os szulfid meg megengedhető. A kész műtrágyában szulfidot már nem tudtunk kimutatni, csak szulfátot, így a kohó-nitrammon-sónál a szulfid probléma nem áll fent.

A kohósalakot előzőkben röviden vázolt jó tulajdonságai alapján és *Szafnicki* [11] dolgozata nyomán, ammónium-nitrát műtrágyához a mészkőnél nemesebb adalékanyagnak tételeztük fel.

Vizsgálatainkhoz a diósgyőri nagyolvasztónál nedvesen granulált kohósalakot használtunk. Azért választottuk a granulált salakot, mert kutatások szerint legjobb semlegesítő és műtrágyázó hatása a finoman porított, granulált kohósalaknak van [2]. Az őrölhetőségi vizsgálatok is a granulált salaknál voltak kedvezőbbek. A mészkő és granulált salak őrlési fajlagosait összehasonlítva azt találjuk, hogy mészkőnél 67—40 kg/kWh, míg a salaknál 32—18 kg/kWh [12]. A kohósalak nagyobb őrlési energiaszükségletét kompenzálja, hogy a mészkőnél szükséges előtörés a salaknál elmarad.

Laboratóriumi kísérletek

Kísérleteinkhez a használt kohósalak és mészkő elemzési adatait az 1. táblázatban mutatjuk be.

A kísérleti műtrágyát úgy készítettük, hogy ammónium-nitrátot V2A acélból készült edényben villamos főzőlapon való közvetlen melegítéssel megolvasztottunk és kb. 160 C°-on annyi adalékanyagot (mészkő, kohósalak) kevertünk bele, hogy a végtermék össznitrogéntartalma 25% körül legyen. Az olvadék-oldatot még 10 percig, állandó keverés közben, 160 C°-on tartottuk. Ezután az ömledéket zománcozott tálba öntöttük ki és így vékony (max. 5 mm) műtrágyalepényt kaptunk. A terméket kb. 2—5 mm szemnagyságúra aprítottuk és becsiszolt dugós porüvegben tároltuk.

Vizsgáltuk ezután a bekeverési és raktározási nitrogénveszteséget, mely értékeket a 2. táblázat-

* Borsodi Vegyi Kombinát

1. táblázat

Adalékanyagok elemzési adatai %-ban

Adalék	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	S	P_2O_5	Fe_2O_3	MnO_2	K_2O	Cr_2O_3	TiO_2
Kohósalak I.	33,9	16,7	42,1	3,3	1,1	1,0	2,1	1,2	1,5	0,1	1,1
Kohósalak II.	41,8	10,1	30,5	17,5	0,5	0,8	1.9	1,2	—	0,2	1,0
Mészkő	1,2	1,5	53.8	0,1	—	—	—	—	—	—	—

ban gyűjtöttük össze. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a kohósalakos minta bekeverési vesztesége átlag fele, a raktározási vesztesége pedig negyede a mészköves műtrágyánál mért értéknek. Megjegyezni kívánjuk, hogy raktározás alatt ilyen nagymértékű bomlás nincsen, mert ott egyensúly áll be, ahogy erre korábbi dolgozatunkban rámutattunk [7], de összehasonlítási célra a mérési eredményeket megfelelőnek találtuk.

2. táblázat

Nitrogénveszteségi méréseredmények

Adalékanyag	N_2-veszteség, %		
	bekeverésnél	5 nap alatt	10 nap alatt
Salak I.	0,56	2,7	2,7
Salak II.	0,70	1,5	2,1
Salak III.	0,49	2,0	2,4
Salak IV.	0,56	1,7	2,2
Mészkő I.....	1,09	5,3	10,0
Mészkő II. ...	1,50	6,1	11,8

A nedvességfelvétel mérését 60% relatívnedvességű 25 C° hőmérsékletű térben végeztük. A relatív nedvességet megfelelő koncentrációjú kénsav segítségével biztosítottuk. A nedvességfelvétel mérés adatait a 3. táblázatban mutatjuk be.

3. táblázat

Nedvességfelvételi adatok %-ban

Adalékanyag	Vizsgálat időtartama			Vízoldható CaO,%
	48 óra	96 óra	148 óra	
Salak I.	2,92	3,18	3,36	0,82
Salak II.	2,88	3,18	3,33	0,78
Salak III.	2,88	3,22	3,42	0,76
Salak IV.	2,90	3,23	3,40	0,80
Mészkő I. ...	3,96	4,56	4,83	1,40
Mészkő II. ...	3,72	4,20	4,40	1,30

Üzemi kísérletek

A laboratóriumi kísérletek alapján üzemi méretben is állítottunk elő kohósalakos műtrágyát (2000 t). Az üzemi kísérlet alatt mértük a bekeverő nitrogénveszteségét, a bekeverő utáni és a műtrágya vízoldható kalciumtartalmát, nedvességét, valamint a műtrágya tapadóképességét. Vizsgáltuk a bekeverésre kerülő kohósalak összetételét, melyet az 1. táblázatban adunk meg.

Az üzemi kísérlet eredményeit nem mészköves, hanem dolomitos adalékkal készült műtrágya adataihoz hasonlítottuk, mivel a Borsodi Vegyi Kombinátnál a mészkövesnél jobb, dolomitos műtrágyát [7] állítanak elő. Ez tehát szigorúbb összehasonlítási alap, mint a laboratóriumi kísérletnél a mészköves.

A bekeverő ammónia veszteségét 0,5 *n* kénsavban való elnyeletéssel, a savfelesleg titrálása útján határoztuk meg. Ezzel párhuzamosan formalinos ammóniameghatározást is végeztünk. A két mérés jó egyezést mutatott. A bekeverőben bekövetkezett ammóniaveszteséget, a dolomitos adalékkal végzett mérésekkel együtt, a 4. táblázatban tüntettük fel. Megjegyezzük, hogy a táblázatban szereplő három magasabb érték annak eredménye, hogy a mérések előtt 20, illetve 60 percig állt az üzem (bukásszám 12, míg a többi mérésnél 80—104 között változott) így a bekeverőben megrekedt anyag felett ammóniadús lett a levegő, mivel az ammónium-nitrát bomlása időfüggő. A mérési eredmények alapján a bekeverés nitrogénvesztesége mindkét esetben azonos értékűnek mondható.

4. táblázat

Ammóniaveszteség az üzemi bekeverőben g/Nm³

Dolomittal	Kohósalakkal	Jegyzet
11,20	8,67	—
11,20	12,98	Leállás
11,02	9,96	—
11,12	37,25	Leállás után
11,90	38,61	Leállás után
8,70	10,00	—/
	8,99	Formalinos
Átlag : 10,69	Súlyozott : 10,15	

A bekeverés során észleltünk kéndioxid felszabadulást is, mely 200—504 mg/Nm³ volt a bekeverő kémény levegőjéből mérve. Ennek elszívásáról feltétlenül gondoskodni kell, mert a helyiség levegőjébe jutva kellemetlen és az egészségre ártalmas.

Felvetődött annak lehetősége, hogy a kéndioxid a szulfid nitráttal való reakciója során keletkezett. Laboratóriumi modell-kísérletek ezt a feltevést megcáfolták. A kén-dioxidot a savasan hidrolizáló ammónium-nitrát salétromsava szabadítja fel, a salak minimális szulfitjából.

A bekeverő utáni olvadék nedvességtartalma 1,19 ; 1,14 ; 1,10 ; 1,05 átlag 1,12% volt, míg a kész műtrágyában 0,78, 0,82%-ot mértünk. A vízoldható kalciumtartalom (CaO) a bekeverő után 0,11 ; 0,13%, míg a kész műtrágyában talált értékeket, a dolomitoshoz hasonlítva, az 5. táblázatban közöljük.

5. táblázat

Vízoldható kalciumtartalom (CaO%)

Dolomitos	Kohósalakos		növekedés
	eredeti	összes	
0,11	0,045	0,13	0,085
0,10	0,047	0,12	0,075
0,09		0,19	0,140
0,09		0,19	0,140
0,098			0,085

Megjegyezzük, hogy a kohósalak eredetileg is tartalmaz vízoldható kalciumot, melyet a táblázatban ugyancsak feltüntettünk. A mérések szerint a kohósalakos műtrágya vízoldható kalciumtartalmának növekedése kisebb, mint a dolomitos műtrágyában, ami összhangban van a bekeverési veszteség kisebb voltával.

A műtrágya tapadásvizsgálatok eredményei (6. táblázat) azt mutatják, hogy a kohósalakos műtrágya átlag 29%-kal kevésbé tapad, mint a dolomitos műtrágya. Az eredmény azért jelentős, mert ez a csökkenés a műtrágya könnyebb és egyenletesebb kiszórását teszi lehetővé, ami a mezőgazdaságban gyakran nagy problémát jelent. Ezt üzemi méretű raktározási kísérleteink is igazolták.

6. táblázat

Tapadásvizsgálati eredmények

Dolomitos, kg/cm²	Kohósalakos, kg/cm²
1482	842
1211	833
1516	832
1062	860
1353	895
1490	846
1085	877
1245	863
1337	—
Átlag	
1309	856

A kísérlet alatt az őrlőüzem fűtőgáz fogyasztása, a kohósalak nagy nedvességtartalma (8,6%) miatt, megnőtt. Az őrlésnél nehézségek mutatkoztak (befulladás) a granulált salak nagy fajtérfogata miatt és ezért az áramfogyasztás is megnövekedett. Mindkét nehézség megoldható, ha nem vízzel granulált kohósalakot, hanem osztályozott (max. 30 mm Ø) terméket használunk, mert ennek nedvességtartalma max. 1% és fajtérfogata a dolomittal azonos.

A kohósalakos műtrágya előállítási ára kb. 6—7%-kal alacsonyabb mint a dolomitos műtrágyáé, mert a kohósalak (a gyártelepre szállítva) olcsóbb, mint a dolomit (a dolomit ára 48,00 Ft/t, granulált kohósalak 36,00 Ft/t, osztályozott kohósalak 32,70 Ft/t, osztályozatlan kohósalak 15,00 Ft/t).

Növénytermesztési kísérletek

A kohósalakos műtrágya növényélettani hatásának vizsgálatát is elvégeztük. Először csak tenyészedény kísérlettel vizsgáltuk hatását. A tenyészedény kísérletet a Keszthelyi Agrártudományi Főiskola Növénytermesztéstani Tanszéke végezte el japán köles jelzőnövénnyel, barna homoktalajon. A kísérlet pozitív eredményt mutatott a péti-sóval szemben.

A tenyészedénykísérlet csak fenológiai megfigyelést tett lehetővé. A mennyiségi hatás vizsgálatára az Északkelet-magyarországi Mezőgazdasági Kísérleti Intézet kompolti és putnoki kísérleti telepein, továbbá a Mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola Kémiai-talajtani Tanszékén kisparcellás kísérleteket állítottunk be. A kísérleteket Kompolton csernozjom-barna erdőtalajon, Putnokon savanyú barna erdőtalajon, Mosonmagyaróváron semleges réti agyagtalajon folytattuk le, tavaszi árpa és zab, illetve siló-kukorica jelzőnövényekkel. Így különböző talaj és éghajlati viszonyok között kaptunk egyidejűleg eredményt.

A vizsgálatok eredménye (7., 8., 9., 10. táblázat) igazolja, hogy a kohósalakos ammónium-nitrát műtrágya (kohó-nitrammon-só) legalább egyenlő, de általában nagyobb értékű az azonos N_2 tartalmú Péti-sónál.

Az azonos nitrogéntartalmú Péti-sóval szemben a kohó-nitrammon-sóval végzett trágyázás azért adott nagyobb termést, mert nitrogénen kívül mikroelemeket (Fe, Mn, Cr) is juttat a talajba. A talajok mikroelem készlete nagymértékű csökkenést mutat az utóbbi évtizedek mérései szerint, így minden talajon várható a kohósalakos műtrágya kedvező hatása. Az olyan talajon, mely különösen kevés mikroelemet tartalmaz fokozott termésnövekedés várható. Ez a hatás akkor is érvényesül, ha elemzés szerint elegendő a talaj

7. táblázat

Terméseredmények 150 kg/kh mennyiségű különböző műtrágyákkal

Talaj : csernozjom-barna erdőtalaj. Kompolt.
Jelzőnövény : tavaszi árpa
Parcellaméret : 44,0 m²
Ismétlések száma : 5
Elrendezés : véletlen elrendezési blokk
Vetés ideje : IV. 23.
Kelés ideje : V. 2.
Érés ideje : VII. 15. (kényszerérett !)
Műtrágyázás : IV. 23-án vetés előtt kiszórva 150—150 kg/kh műtrágya és beboronálva
Terméseredmények 5 sorozat átlaga

Kezelés	Szemtermés			Szalmatermés		
	kg/parc.	q/kh	Δ/kh	kg/parc.	q/kh	Δ/kh
1. 0 kontrol	10,9	14,2	—	12,2	15,9	—
2. Péti-só	10,9	14,2	0,0	14,8	19,2	3,3
3. Kohósalakos	11,2	14,6	0,4	15,9	20,7	4,8
4. Péti-só + szuperfoszfát	11,0	14,3	0,1	15,3	19,9	4,0
5. Kohósalakos + szuperfoszfát	11,0	14,3	0,1	16,2	21,1	5,2

Szemtermés-többletet egyik műtrágya sem eredményezett, kényszerérés miatt. Szalmatermést mindkét műtrágya hibahatáron belül azonos mértékben növelte.

8. táblázat

Terméseredmények 100 kg/kh mennyiségű műtrágyázással

Talaj : savanyú-barna erdőtalaj. Putnok.
Jelzőnövény : tavaszi árpa.
Parcella méret : 40,5 m².
Ismétlések száma : 5
Elrendezés : latin négyzet
Vetés ideje : IV. 24.
Kelés ideje : V. 5
Érés ideje : VII. 22.
Műtrágyázás : Szuperfoszfát 100 kg/kh IV. 10-én kiszórva és alátárcsázva. Nitrogénműtrágyák vetés előtt 100—100 kg/kh kiszórva és befogasolva.
Terméseredmények : szemtermés 5 sorozat átlaga.

Kezelés	Termés átlagok		
	kg/parc	q/kh	Δ/kh
1. Ø kontrol.....	8,9	12,6	—
2. Péti-só	9,9	14,0	1,4
3. Kohósalakos	9,4	13,3	0,7
4. Péti-só + szuperfoszfát	9,8	13,9	1,3
5. Kohósalakos + + szuperfoszfát	10,5	14,9	2,3

A kísérletben a két nitrogén-műtrágya hatása között nem volt szignifikáns különbség.

9. táblázat

Terméseredmények zab jelzőnövénnyel

Talaj : savanyú barna erdőtalaj. Putnok.
Jelzőnövény : zab.
Parcella méret : 40,5 m².
Ismétlések száma : 5.
Elrendezés : latin négyzet.
Vetés ideje : IV. 24.
Kelés ideje : V. 7.
Érés ideje : VII. 26.
Műtrágyázás : Szuperfoszfát 200—200 kg/kh IV. 10-én kiszórva és alátárcsázva. Nitrogénműtrágyák 150—150 kg/kh vetés előtt kiszórva és befogasolva.
Terméseredmények : szemtermés 5 sorozat átlaga.

Kezelés	Termés átlagok		
	kg/parc.	q/kh	Δ/kh
1. Ø kontrol.....	5,5	7,8	—
2. Péti-só	6,2	8,8	1,0
3. Kohósalakos	6,5	9,2	1,4
4. Péti-só + szuperfoszfát	7,0	9,9	2,1
5. Kohósalakos + + szuperfoszfát	6,9	9,8	2,0

A kísérletekben a két nitrogén-műtrágya gyakorlatilag azonos mértékben növelte a zab szemtermését mind egymagában mind szuperfoszfáttal együtt alkalmazva.

mikroelem tartalma, csak a növények számára nehezen felvehető állapotban van. Agyagos, meszes talajon olyan erősen adszorbeálják a talajkolloidok a mikroelemeket, pl. mangánt, hogy a növény nem tudja felvenni [9]. Az ilyen talajra jutott mikroelem-trágyát a növény rendszerint előbb veszi fel, mint ahogy azt az agyagkolloidok megkötnék.

Eredmények értékelése

Kísérleteink során előállított adalékanyag — általunk „kohó-nitrammon-só"-nak nevezett — ammónium-nitrát műtrágya jellemzői :

10. táblázat

Terméseredmények kukorica jelzőnövénnyel

Talaj : semleges rétiagyag. Mosonmagyaróvár.
Jelzőnövény : silókukorica.
Ismétlések száma : 6.
Elrendezés : véletlen blokk.
Terméseredmény : siló-kukorica zöldtermése 5 sorozat átlaga.

Kezelés	Termés átlagok		
	q/kh	Δ/kh	Δ%
1. Ø kontrol.....	96,1	—	—
2. Kohósalakos 50 kg/kh	91,7	—4,4	—4,5
3. Péti-só 100 kg/kh ..	95,9	—0,2	—0,2
4. Kohósalakos 85 kg/kh	100,1	+4,2	+4,2
Legkedvezőbb szignifikáns különbség a kohósalakosnál volt		+11,3	+13,1

A vetés erősen foltos volt, ezért nem szignifikánsak végig az eredmények. A hatodik ismétlést nem is aratták, annyira szemmellátható volt a foltosság.

1. A gyártás során kisebb a bekeverési nitrogénveszteség.

2. A raktárállóság jobb (nedvesedési-, tapadási-hajlam kisebb).

3. Mikrotápanyagokat juttat a talajba (pl. Fe, Mn, Cr).

4. Terméstfokozó hatása legalább azonos, de általában nagyobb a hagyományos Péti-sónál, éppen mikroelemtartalma miatt.

5. Eddig nem, vagy csak csekély mennyiségben hasznosított kohósalakot használunk fel.

6. Önköltség-csökkenést eredményez.

7. Az adalék szállítási távolságát jelentősen rövidítjük és így a vasutat tehermentesítjük.

IRODALOM

[1] *di Gléria, J.* : Mezőgazdasági Kémia. Bp. (1959.)
[2] *Górski, M.—Koter, M.* : Dotychezasowe polskie badania nad zastosovaniem zuzla wielkopiecowego w rolnietwie, ITB. Praee Komisji Zuzlowej nr 8, Varsó, (1951.)
[3] *Győri, D.* : Agrokémia és Talajtan. *7.* 97, (1958)
[4] FIAT Final Report nr. 823.
[5] *Kappen, H.* : Stahl u. Eisen, 66—67. 307. (1947) Die Hochofenschlake als Mittel zur Verbesserung des Bodens und zur Steigerung der Ernte. Berlin. (1950)
[6] *Kiss, A. S.* : Nitrogénműtrágyák összetapadásáról. Előadás a Georgikon Akadémiai Napokon. Keszthely. (1960) VIII. 25.
[7] *Kiss, A. S.* : Magyar Kémikusok Lapja. *16.* 63—65. (1961) és *17.* 120—122. (1962)
[8] *Kiss, A. S.* : Beszámoló különböző adalékanyagú kísérleti ammónium-nitrát műtrágyákról. I. Borsodi Vegyésznapok előadásgyűjteménye. Miskolc, (1960) 56—60.
[9] *Kiss, A. S.* : Agrokémia. I. Felsőfokú Mezőgazdasági Technikum. Putnok, (1963) 103.
[10] *Rockwood, C.* : Rock Prod., *4.* 50, (1950)
[11] *Szafnicki, J.* : Przem. Chem. *38.* 410. (1959)
[12] *Szafnicki, J.* : Przem. Chem. *38.* 595. (1959)
[13] *Pálfalvi, I.* : Kohászati Lapok, *92.* 198, (1958)
[14] *Prjanyisnyikov, D. N.* : Agrohimija. Goszudarszt. izd. szelsz. lit. Moszkva. (1952.)

Kísérletek lassan ható nyomelemes műtrágya gyártására

ALMÁSSY GYULA*, GÁTI FERENC**, SCHEIBER GÁBOR*

A természetes trágya egyre csökkenő felhasználásának következtében számolni kell azzal, hogy a talaj nem kapja meg a növény számára szükséges mikrotápanyag (nyomelem) szükségletet, s így a talaj nyomelemtartalma egy idő múlva olyan alacsony szintre csökken, melyen a kívánt terméshozam és minőség már nem biztosítható. A legfontosabb nyomelemek, mint a réz, mangán, cink, kobalt, molibdén, bór (sőt tágabb értelemben a magnézium is mikroelemnek tekinthető), megfelelő koncentrációban elősegítik a növény fejlődését, illetve hiányuk a fejlődésre gátlólag hat, csökkenti a terméshozamot, legrosszabb esetben pedig a termés teljes hiányát eredményezi [1—4]. A nyomelemek pozitív hatása azonban egy optimális koncentráció felett elmarad, sőt a koncentráció növekedtével növekvő mértékű mérgezés lép fel, amely a növényt fejlődésében, elsősorban pedig a termés létrehozásában visszatartja. Ebből az következik, hogy a talaj nyomelemekkel történő trágyázásánál, nem szabad figyelmen kívül hagyni a nyomelemek mérgezési koncentrációját, azaz a nyomelemeket nem szabad a talajba túladagolni. A túladagolás elkerülhető olyan nyomelemes műtrágya alkalmazásával, mely a nyomelemeket vízben nem, vagy rosszul oldódó formában tartalmazza, s így a talajban a nyomelemtartalom sohasem éri el a mérgezési szintnek megfelelő koncentrációt. Az ilyen típusú, ún. lassan ható nyomelemes műtrágyák lényegében a következőképpen csoportosíthatók (szerzők szerint):

1. Fémkomplex, főleg kelát-komplex tartalmú műtrágyák, melyekben a nyomelemek stabil, gyengén disszociáló kelát-komplexek formájában vannak jelen [5—12].

2. Fémhulladékok, ötvözetek összeolvasztása és aprítása útján nyert nyomelem adalék, mely műtrágyával keverve kerül felhasználásra [13].

3. Foszfát alapú nyomelemes, összetett-műtrágyák

a) nyersfoszfátok savas feltárása és ammónizálása útján nyert műtrágyák, melyeknél a nyomelemeket az ammóniázó keverékbe adagolják [14].

b) fém-ammónium-foszfát tartalmú nyomelemes műtrágyák [15—27].

4. Nyomelemeket tartalmazó üveg, mint nyomelemes műtrágya [28—30].

5. Speciális nyomelemes műtrágyák, mint pl. a mangán-foszfáttartalmú szuperfoszfát [31, 32], a szfalerittartalmú műtrágya [33], nyomelemtartalmú műgyanta, mint műtrágya adalék [34] stb.

* Budapesti Vegyiművek

** MTA. Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet,

Nyomelemes műtrágya gyártásának hazai lehetőségei

Nitrogéniparunk fejlődéséből, továbbá szuperfoszfát termelésünk fokozásából kiindulva, szinte természetes, hogy a nyomelemes műtrágya hazai gyártását e két iparággal célszerű összekapcsolni. Ennek alapján a nyomelemek hordozóját olyan N—P műtrágya képezné, amelyben a nyomelemek citrátoldható formában vannak jelen. Ilyen típusú nyomelemes műtrágya, a bevezetőben ismertetett csoportosítás 3/*b* pontja szerint, a fém-ammónium-foszfát tartalmú műtrágya.

Egy másik és nem lényegtelen szempont az is, hogy a nyomelemes műtrágya a makroelemeket minél nagyobb koncentrációban tartalmazza citrátoldható formában, vagyis a makro és mikro elemek oldódása egyszerre következzék be a talajban. Ez véleményünk szerint igen lényeges, mert

a) a nyomelemes műtrágya helyes koncentráció-viszonyainak megválasztásával, a talajban biztosítani tudjuk a helyes makro- és mikrotápanyag arányt,

b) a nyomelemekhez képest nagy feleslegben levő makro-tápanyag (pl. foszfátion) — oldódása során — komplexképzés folytán a nyomelemek ionkoncentrációját csökkenti és ezáltal a mérgezési koncentráció elérését gátolja. A makroelemekre nézve koncentrált műtrágyák közül kimagasló helyet foglal el a kálium-metafoszfát, amely, mint a nyomelemek hordozója, összetételénél fogva biztosítani tudja a nyomelemekhez képest nagy makrotápanyag-felesleget. Kísérleteinket, az említett elgondolásokból kiindulva kezdtük el és kutatásaink eredményét a következőkben ismertetjük.

Magnézium-ammónium-foszfát alapú nyomelemes műtrágya előállítása

Kísérleteinket a bevezetőben ismertetett 3/*b* pont alapján kezdtük el azzal a megszorítással, hogy nitrogén forrásként ammónium-szulfátot használtunk, mely a Budapesti Vegyiművek kaprolaktám üzemében és a gázgyárakban nagy mennyiségben keletkezik, mint melléktermék.

A magnézium-ammónium-foszfátot általában monomagnézium-foszfátból ammóniázással állítják elő a következő reakció értelmében:

$$Mg(H_2PO_4)_2 + 2\,NH_3 = MgNH_4PO_4 + NH_4H_2PO_4 \quad (1)$$

A folyamat eléggé ammóniaigényes és a képződő termékben a nitrogén fele vízoldható. Minthogy célunk elsősorban citrátoldható műtrágya előállítása, másodsorban pedig az említett ammónium-szulfát hulladék felhasználása volt, kísér-

leteinket a következő reakciók alapján végeztük [35—37]:

$$2\,H_3PO_4 + CaCO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 + H_2CO_3 \quad (2)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + (NH_4)SO_4 = 2\,NH_4H_2PO_4 + CaSO_4 \quad (3)$$

$$NH_4H_2PO_4 + MgCO_3 = MgNH_4PO_4 + H_2CO_3 \quad (4)$$

Azt tapasztaltuk, hogy a (2) és (3) reakció nem pillanatszerű, a csapadék ($CaSO_4$) kiválása csak a kalcium-karbonát hozzáadása után, néhány perc múlva indult meg és 10—15 perc múlva fejeződött be.

Ha a (3) reakciónál monokalcium-foszfát hatóanyagot tartalmazó szuperfoszfátból indulunk ki, melyet ammónium-szulfát oldattal kevergetünk, szintén monoammónium-foszfáthoz jutunk [35, 36] A reakció lezajlásához azonban még magasabb hőmérsékleten is (50—60 C°) kb. két óra szükséges, vagyis lényegesen több, mint a foszforsav, ammónium-szulfát és kalcium-karbonát közötti reakcióhoz (10—15 perc).

Ezután a gipsz szűrletével a (4) reakciót tanulmányoztuk és azt tapasztaltuk, hogy a reakció előrehaladtával az oldat p_H-ja nő, s így valószínű, hogy a reakció-termék nem egységes. Ennek eldöntésére a gipsz szűrletéhez szobahőmérsékleten különböző mennyiségű $MgCO_3$-t adtunk, az oldatot szűrtük és megvizsgáltuk a kapott szűrletek p_H-ját, P_2O_5- és N-tartalmát, valamint a szobahőmérsékleten szárított csapadék mennyiségét, P_2O_5- és N-tartalmát Kísérleteink ered ményét az 1. táblázat tartalmazza.

A táblázat alapján a következők állapíthatók meg: Az oldathoz adott $MgCO_3$ mennyiségének növekedtével arányosan csökken az oldat P_2O_5 tartalma és a bevitt P_2O_5-nek csak 3,9%-a marad oldatban. A nitrogéntartalom csökkenése viszont az $MgCO_3$ mennyiségének növekedtével nem arányos és a bevitt nitrogénnek 17,7%-a oldatban marad. Az oldat pH-ja az $MgCO_3$ mennyiségének növekedtével nő. Az oldat p_H-ja, valamint P_2O_5-tartalma és nitrogéntartalma alapján megállapítható, hogy a nitrogén az oldatban csak részben lehet foszfátionhoz kötve.

A táblázatból következtetve, 5,7 p_H-ig a reakció $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ képződéséhez vezet, amit a csapadék P_2O_5- és N-tartalma is igazol. 5,7 p_H felett azonban, az oldat viszonylag magas nitrogéntartalma miatt a következő reakciók valószínűségével is számolnunk kell:

$$2\,NH_4H_2PO_4 + MgCO_3 = MgPHO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + H_2CO_3 \quad (5)$$

$$MgCO_3 + H_2CO_3 = Mg(HCO_3)_2 \quad (6)$$

$$NH_4H_2PO_4 + Mg(HCO_3)_2 = MgHPO_4 + NH_4HCO_3 + H_2CO_3 \quad (7)$$

$$2\,NH_4H_2PO_4 + Mg(HCO_3)_2 = Mg(H_2PO_4)_2 + 2\,NH_4HCO_3 \quad (8)$$

Az $MgHPO_4$ kis oldékonyságánál fogva, a csapadékba kerül és ezáltal csökkenti a csapadék nitrogéntartalmát (1. táblázat). A táblázat elemzési adatai alapján a csapadéknak csak kb. 83%-a $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, a fennmaradt 17% minden valószínűség szerint $MgHPO_4 \cdot xH_2O$.

Lényegesen jobb eredményt értünk el, ha a (4) reakciót magasabb hőmérsékleten, 90 C°-on végeztük. Így egységesebb terméket kaptunk, javult a nitrogén-kihasználás és a szárított termék nitrogéntartalma, valamint P_2O_5 tartalma is nagyobb volt. Magasabb hőmérsékleten ugyanis $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ képződik [27, 37].

Vizsgálataink eredményét a 2. táblázat tartalmazza.

A táblázat alapján megállapítható, hogy a magnézium-karbonát mennyiségének növekedtével a szűrlet P_2O_5- és N-tartalma arányosan csökken, vagyis forró oldatban a melléktermékek képződése elhanyagolható. Ezt a szárított csapadékok P_2O_5- és N-tartalma is igazolja.

1. táblázat

Magnézium-ammónium-foszfát előállítása szobahőmérsékleten, változó $MgCO_3$ mennyiségekkel

P_2O_5, g	Szürletben N, g	A számított $MgCO_3$, %	p_H	Szárított csapadék		
				mennyisége, g	P_2O_5-tart., %	N-tart., %
12 (100%)	2,36 (100%)	0	3,5	—	—	—
3,4 (28,3%)	0,71 (30%)	72	5,7	29,5	29,5	5,55
1,54 (12,8%)	0,55 (23,5%)	90	6,1	36,5	29,0	4,9
0,47 (3,9%)	0,42 (17,7%)	103	6,6	39,7	29,0	4,95

2. táblázat

Magnézium-ammónium-foszfát előállítása 90 C°-on, változó $MgCO_3$ mennyiségekkel

P_2O_5, g	Szürletben N, g	A számított $MgCO_3$, %	p_H	Szárított csapadék		
				mennyisége, g	P_2O_5-tart., %	N-tart., %
12 (100%)	2,36 (100%)	0	3,5	—	—	—
3,5 (29,1%)	0,7 (29,6%)	72	5,8	19,5	42,7	8,1
1,54 (12,8%)	0,4 (16,9%)	90	6,3	23,5	43,5	8,0
0,26 (2,1%)	0,11 (4,6%)	103	6,7	26,5	43,8	8,1

A 90 C°-on előállított $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ lényegesen stabilabb, mint az $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ és 105 C°-on szárítható. Az $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ viszont már 30 C°-on bomlani kezd.

Ezután megvizsgáltuk a hidegen és a 90 C°-on előállított termékek víz- és citrátoldható N-, valamint P_2O_5-tartalmát (3. táblázat).

3. táblázat

Szobahőmérsékleten és 90 C°-on előállított magnézium-ammónium-foszfát összetétele

	Vízoldható, %		Citrátoldható (össz), %	
	(hideg)	(meleg)	(hideg)	(meleg)
N	0,14	0,18	4,9	8,1
P_2O_5	1,0	0,8	29,1	43,8

A táblázat alapján a termékek megfelelnek a követelményeknek, mert a nitrogént és a P_2O_5-t is citrátoldható formában tartalmazzák.

Az anyalúg, foszforsav és ammónium-szulfát hozzáadása után visszavihető a folyamatba és kiindulási oldatként alkalmazható. A folyamat — kísérleteink alapján szerkesztett — sémáját az 1. ábrán tüntettük fel.

A séma alapján a gyártás I. és II. szakaszra bontható, melyekben a következő termékek képződnek :

I. Főtermék : $NH_4H_2PO_4$ oldat.
Melléktermék : gipsz.

II. Főtermék : $MgNH_4PO_4$ aq.
Melléktermék : anyalúg, mely I. szakaszba visszavihető.

A magnézium-ammónium-foszfát, mint a kétvegyértékű nyomelemek hordozója

A kétvegyértékű nyomelemek, mint a Cu, Zn, Mn, Co, foszfát- és ammónium-ion jelenlétében, megfelelő p_H-n fém-ammónium-foszfátokká alakíthatók át. A kétvegyértékű fémeket (Me^{II}) szulfát alakban alkalmazva, a fém-ammónium-foszfátok képződése a következő reakciókkal írható le :

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Me^{II}SO_4 = Me^{II}(H_2PO_4)_2 + CaSO_4 \quad (9)$$

$$Me^{II}(H_2PO_4)_2 + 2\,NH_3 = Me^{II}NH_4PO_4 + NH_4H_2PO_4 \quad (10)$$

A (9) reakció a közölt séma alapján a gyártás I. szakaszában megy végbe. A kétvegyértékű nyomelemek szulfátjait, tehát a foszforsavat és ammónium-szulfátot tartalmazó kiindulási oldatba adagoljuk úgy, hogy 1 mól foszforsavra fél mól szulfát [$(NH_4)_2SO_4 + Me^{II}SO_4$) essen. Az oldathoz ezután, 1 mól H_3PO_4 : 1/2 mól $CaCO_3$ arányban, kalcium-karbonátot adunk. A nyomelemek — gipsz kicsapódása mellett — oldatban maradnak, ha az oldat p_H-ja 3 és 4 értékek között van. Magasabb p_H-n a gipsz nyomelemekkel szennyeződik. A nyomelemek kicsapódása $Me^{II}HPO_4$ képződésével magyarázható, mely kis oldékonyságánál fogva részben a gipsszel együtt kiválik az oldatból. A (10) reakció a közölt séma alapján, a gyártás II. szakaszába tartozik.

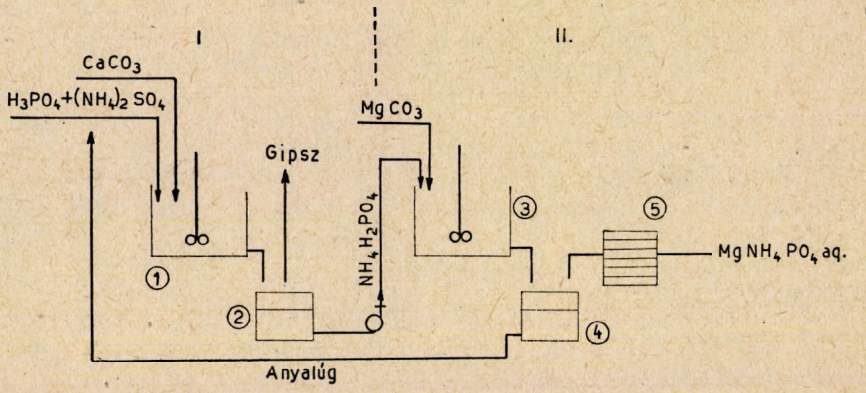
Nyomelemek távollétében ammóniára nincs szükség. Nyomelemek jelenlétében a (10) reakcióhoz ammónia szükséges. Az ammónium-hidroxid és a kiindulási oldat $Me^{II}SO_4$ tartalma között a következő egyenértékűség áll fenn : 2 mól NH_4OH: 1 mól $Me^{II}SO_4$.

Az ammóniaszükséglet csökkentése

A (10) reakció ammóniaszükséglete csökkenthető, ha a nyomelemeket nem a kiindulási oldathoz adjuk szulfát alakban, hanem a reakció II. szakaszában a magnézium-karbonátot részben a kétvegyértékű nyomelemek karbonátjaival, oxidjaival, vagy hidroxidjaival helyettesítjük a következő reakció egyenlet alapján :

$$NH_4H_2PO_4 + Me^{II}CO_3 = Me^{II}NH_4PO_4 + H_2CO_3 \quad (11)$$

A reakció — kísérleteink szerint — cink és mangán esetén csaknem teljes, réz és kobalt esetén azonban az oldat ammónium-ion-tartalmának kb. 70%-a változatlanul megmarad. A réz és kobalt nyomelemeket tehát célszerű a reakció I. szakaszában, szulfát alakban alkalmazni, a cinket és a mangánt pedig, karbonát, oxid, vagy hidroxid alakban, a reakció II. szakaszában a monoammónium-foszfát oldatba adagolni. Ha a négy nyomelemet egyenértékű mennyiségben alkalmazzuk, akkor így az ammóniaszükséglet (NH_3) a felére csökkenthető. A 90 C°-on végzett kísérletek alapján nyomelemes műtrágyát állítottunk elő, melynek összetételét a 4. táblázatban közöljük. A nyomelemtartalom tetszés szerint változtatható.



1. ábra. A magnézium-ammónium-foszfát gyártásának vázlata

1. Semlegesítő kád, 2. Vákuumszűrő gipsz szűréséhez, 3. Lecsapó kád, 4. Vákuumszűrő a magnézium-ammónium-foszfát szűréséhez, 5. Szárító berendezés (100 C°) a kész termék szárítására

4. táblázat

Nyomelemtartalmú magnézium-ammónium-foszfát összetétele

	Vízoldható, %	Citrátoldható, %
N	0,18	8,1
P_2O_5	0,9	43,5
MgO	Nyomok	21,0
Cu	0	0,3
Mn	0	0,3
Zn	0	0,4
Co	0	0,3

Dermesztett nyomelemes műtrágya

Kísérleteinknél az előzőekben közölt gyártási folyamatot alkalmaztuk azzal a különbséggel, hogy

1. a gyártás I. szakaszában képződő gipszet nem szűrtük, hanem a magnézium-karbonátot a gipsztartalmú zagyhoz adagoltuk,

2. a kiindulási oldat térfogatát olyan mértékben csökkentettük, hogy — magnézium-karbonát hozzáadása után — a képződő termék megszilárduljon, megdermedjen. A dermesztéses eljárás bevezetésével kiküszönböljük a gipsz és a kész termék vákuumszűrését, továbbá a késztermék szárítását. Hátránya azonban a dermesztéses eljárásnak, hogy a termék P_2O_5 és N-tartalma kisebb, mint a lecsapott és szűrt terméké.

Laboratóriumunkban előállított dermesztett nyomelemes műtrágya összetételét az 5. táblázatban közöljük. Figyelembe véve a dermesztéses eljárás előnyeit és hátrányait, célszerűnek tartjuk nyomelemekre nézve dús műtrágya előállítását, melyet azután koncentrált nitrogén-, vagy foszforműtrágyával keverve bocsátunk a mezőgazdaság rendelkezésére.

5. táblázat

Dermesztéssel előállított nyomelemtartalmú magnézium-ammóniumfoszfát összetétele

	Vízoldható, %	Citrátoldható, %
N	0,7	3,7
P_2O_5	0,9	17,2
MgO	Nyomok	10,5
Cu	0	0,2
Mn	0	0,2
Zn	0	0,25
Co	0	0,2

Koncentrált P-K műtrágya, mint a nyomelemek hordozója

Kísérleteink alapját a magnézium-ammónium-foszfáthoz hasonló összetételű magnézium-kálium-foszfát előállításának lehetősége képezte. Az előállítás menete megegyezett az $MgNH_4PO_4$ aq. előállításának menetével, azzal a különbséggel, hogy ammónium-szulfát helyett egyenértékű kálium-szulfátot alkalmaztunk.

39,2 g foszforsavból és 35 g kálium-szulfátból 60,3 g 100 C°-on szárított terméket nyertünk, melynek összetétele a következő volt (6. táblázat) :

6. táblázat

Kálium-magnézium-foszfát tartalmú csapadék összetétele

	Vízoldható		Citrátoldható	
	%	g/60,3 g	%	g/60,3 g
P_2O_5	3,1	1,9	33,9	20,4
K_2O	2,5	1,5	5,3	3,2

A termék szűrlete (anyalúg) 15 g K_2O-t és 8 g P_2O_5-t tartalmazott. Ezekből az adatokból megállapítható, hogy a foszforsav zöme, mint terciér magnézium-foszfát csapódik ki és a magnézium-kálium-foszfát képződése alárendelt. A kálium fő tömege mint szekunder kálium-foszfát az anyalúgban marad. További kísérleteinknél a hőmérséklet növelésével igyekeztünk a magnézium-kálium-foszfát képződését elősegíteni. A kísérlet körülményeit is megváltoztattuk és a következő reakciót alkalmaztuk :

$$2\ H_3PO_4 + K_2SO_4 + 3\ MgCO_3 = 2\ MgKPO_4 + \\ + MgSO_4 + 3\ H_2CO_3 \qquad (12)$$

Az exoterm reakció folytán az elegy hőmérséklete forrásig emelkedett. A reakció befejeztével a zagy megdermet és nedves, morzsalékos terméket képezett. Ezt a terméket 100 C°-on szárítottuk és növekvő hőmérsékleten egy órán át hevítettük. A hőkezelt termékeket elemeztük és az eredményeket a hőmérséklet függvényében a 7. táblázatban tüntettük fel. Megjegyezzük, hogy a káliumot nátrium-tetrafenil-boráttal (kalignost) súlyszerint elemeztük. Az elemzéseket, a magnéziumion zavaró hatásának kiküszöbölése céljából, lúgos oldatban végeztük.

7. táblázat

A hőmérséklet befolyása a kálium-magnézium-foszfát képződésére

Hőmérséklet, C°	I. Víz-oldható K_2O, %	II. Citrát-oldható K_2O, %	III. Víz-oldható P_2O_5, %	IV. Citrát-oldható P_2O_5, %	V. Összes P_2O_5, %
350	14,2	19,5	3	26,6	26
400	14,7	22	3	27	28,4
480	15	21,6	1,6	23,2	32,3
560	15,4	23,3	1,2	20,2	32
630	16,5	22,7	0,8	19	34
740	18,9	21,9	0,7	17,8	35
880	16,3	23	0,9	19,8	33
990	13,5	22,5	1,0	20,5	32
1100	5,5	22,4	1,1	32	32

A táblázatban a IV. oszlop a citromsavban, ortofoszfát alakban oldódó P_2O_5-t jelenti. Az V. oszlop a minták salétromsavas oldása és hidrolízise után mért P_2O_5-tartalmát mutatja. Minthogy a minták citromsavban és salétromsavban oldódtak, a két oszlop közötti különbség kondenzált foszfát (pirofoszfát) képződésére enged következtetni. 740 C°-ig nő a vízoldható K_2O, valamint az összes P_2O_5-tartalom és csökken a citrát-oldható P_2O_5 mennyisége. A reakció tehát

740 C°-ig kálium-szulfát és kondenzált-foszfát (magnézium-pirofoszfát) képződése irányában halad. Tovább növelve a hőmérsékletet, 800 C° felett SO_3-képződést észleltünk, mely a hőmérséklet növekedtével fokozódott. 1100 C°-on az anyag megolvadt. Ezen a hőmérsékleten, az elemzési adatok alapján, a K_2O-nak és P_2O_5-nek kb. 75%-a $MgKPO_4$ alakjában van jelen. A termék többi részét K_2SO_4, $Mg_2P_2O_7$, $MgSO_4$ és MgO képezi.

Az így előállított műtrágya hatóanyag tartalma nagyobb, mint 50%. A reakcióhoz szükséges magas hőmérséklet, továbbá az SO_3 képződése azonban különleges szerkezeti anyagot igényel, ami az üzemi megvalósítás lehetőségét csökkenti. Éppen ezért a kísérleteket a hőmérséklet csökkentésének irányában folytattuk. A magnézium-karbonát mennyiségét harmadára csökkentettük, hogy ezáltal kálium-metafoszfát képződését tegyük lehetővé.

$$2\,H_3PO_4 + K_2SO_4 + MgCO_3 = 2\,KH_2PO_4 + MgSO_4 + H_2CO_3 \qquad (13)$$

$$KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O \qquad (14)$$

Az irodalomból ismert, kálium-metafoszfát előállításával foglalkozó eljárásoknál a kiindulási anyag foszforsav és kálium-klorid, vagy -szulfát [38—40]. A reakció hőmérséklete 450 C°, melyen HCl, illetve SO_3 képződik. A magas hőmérsékleten korrodeáló savgőzök elvezetése miatt komplikált, korrózióálló berendezésre van szükség, ami az eljárás előnyét (alacsony hőmérséklet) jelentősen csökkenti. A (13) reakció alapján meg van a lehetősége, hogy a káros gázfejlődést elkerüljük.

A reakció hőfejlődés közben ment végbe és morzsalékos, nedves terméket kaptunk, melyet 100 C°-on szárítottunk. Ezután a terméket különböző hőfokon hevítettük és vizsgáltuk a minták K_2O tartalmát (8. táblázat).

A táblázat alapján 1000 C° felett már nem történik lényeges változás.

8. táblázat

A hőmérséklet befolyása a kálium-metafoszfát képződésére

Hőmérséklet, C°	K_2O, %	
	vízoldható	citrátoldható
500	17	25
800	13	25,5
1000	7,1	27,2
1100	6,7	27

9. táblázat

A kálium-metafoszfát képződéséhez szükséges hőmérséklet csökkentése $MgCO_3$—$CaCO_3$ keverékkel

$MgCO_3 : CaCO_3$ (mólarány)	Olvadási hőmérséklet, C°	800 C°-on hevített minták K_2O tartalma	
		vízoldható, %	összes, %
1 : 0	970—1030	13	25,5
0,75 : 0,25	870— 930	12,5	25
0,5 : 0,5	750— 800	6	25,7
0,25 : 0,75	800— 850	8,7	24,9
0 : 1	970—1030	12,6	24,3

A hőmérséklet további csökkentése céljából a (13) reakcióban szereplő magnézium-karbonátot részben, vagy egészben kalcium-karbonáttal helyettesítettük. A kísérletek eredményét a 9. táblázat tartalmazza. A táblázat alapján az olvadási hőmérséklet 750—800 C°-ra csökkenthető, ha tiszta $MgCO_3$ helyett, 1 : 1 mólarányban $MgCO_3$ és $CaCO_3$ keverékét használjuk. Ezen a hőfokon CO_2-n kívül más gáz fejlődése nem észlelhető. Az $MgCO_3$ és $CaCO_3$ 1 : 1 mólaránya mellett a hőmérséklet csökkentésével nő a vízoldható K_2O tartalom (10. táblázat).

10. táblázat

A vízoldható K_2O-tartalom csökkenése a hőmérséklet növekedtével

Hőmérséklet, C°	Vízoldható K_2O, %
500	13,5
650	10,6
720	8,9
780	6,1

A 9. és 10. táblázatok alapján 750—800 C° az optimális hőmérsékleti intervallum. Az így előállított műtrágya elemzési adatai a következők (11. táblázat). Az összes hatóanyag tartalom kb. 65%, amelynek csak 8%-a vízoldható.

11. táblázat

Kálium-metafoszfát-tartalmú műtrágya összetétele

	Vízoldható, %	Citrátoldható, %	Összes, %
K_2O	6,1	23,7	25,9
P_2O_5	1,9	33,5	38,5

Nyomelemtartalmú kálium-metafoszfát előállítása

Célunk volt olyan nyomelemes kálium-metafoszfát műtrágya előállítása, melyben a nyomelemek citrátoldhatók. Megállapítottuk, hogy az irodalomban közölt eljárások [38—40] alapján a probléma nem oldható meg. Foszforsavból, kálium-kloridból és fém-kloridokból 450 C°-on kaptunk ugyan nyomelemes műtrágyát, ez azonban a nyomelemeket vízoldható formában tartalmazta. A helyzet akkor sem változott, ha a nyomelemeket oxid, vagy hidroxid formában adtuk a foszforsavhoz. A magas hőmérsékleten felszabaduló sósav ugyanis, a nyomelemek foszfátjaival reagálva, kloridok képződését eredményezte.

Jó eredményt értünk el, ha a nyomelemek szulfátjait kálium-szulfát-tartalmú foszforsavban oldottuk és az oldathoz számított mennyiségű 1 : 1 mólarányú $MgCO_3$—$CaCO_3$ keveréket adtunk, vagyis a kálium-metafoszfátot a (13) és (14) reakciók alapján állítottuk elő. A reakció hőmérséklete 750—800 C° volt.

Az előállításhoz a következő anyagmennyiségeket használtuk:

117,6 g H_3PO_4 (84 ml tömény foszforsav)
105 g K_2SO_4
5 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$
3 g $MnSO_4 \cdot H_2O$
4 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$
5 g $CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$

Fenti anyagokat 150 ml vízben 70—80 C°-on oldottuk, majd az oldathoz 30 g kalcium-karbonátot és 30 g magnezitet (80% $MgCO_3$-tartalom) adtunk. A megszilárdult terméket 100 C°-on szárítottuk és 750—800 C°-on egy órán át hevítettük, majd az olvadékot hideg fémlapra öntöttük.

A porított műtrágya összetételét a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat

Nyomelemtartalmú kálium-metafoszfát összetétele

	Vízoldható, %	Citrátoldható, %	Összes, %
K_2O	2	22,7	23,7
P_2O_5	1,9	32	34,5
MgO	3,5	4,5	4,9
Cu	0	0,4—0,6	
Mn	0	0,3—0,5	
Zn	0	0,3—0,5	
Co	0	0,4—0,5	

A táblázat alapján a műtrágyában, a magnézium kivételével, az összes alkatrész fő tömegében citrát-oldható formában van jelen.

A kálium-metafoszfát alapú és a dolgozat első részében ismertetett magnézium-ammónium-foszfát alapú nyomelemes műtrágya keverésével különféle összetételű nyomelemes N—P—K-műtrágyák állíthatók elő.

IRODALOM

[1] *Scharrer, K.:* Biochemie der Spurenelemente. Berlin, Parey 1955.
[2] *Di Gleria J.:* Mezőgazdasági kémia, Budapest, Akadémiai kiadó 1959.
[3] *Saucheli, V.:* Chemistry and Technology of Fertilizers. New-York, Chapman and Hall 1960.
[4] *Shawarbi, M. Y.:* Soil Chemistry. London, Chapman and Hall 1952.
[5] *Waeser, B.:* Chemiker-Zeitung *85*, 109 (1961).
[6] *Haertl, E. J.:* Farm. Chemicals *124*, 46 (1961).
[7] *Jeffreys—Hale—Wallace:* Soil Sci. Baltimore *92*, 268 (1961).
[8] Amerikai szabadalom, 2828182 sz. (1958).
[9] *Schatz, H.:* Die Umschau im Wissenschaft und Technik *24*, 746 (1955).
[10] *Beckwith, R. S.:* Australian J. of Agricultural Research *6*, 685 (1955).
[11] *Brown—Tiffin:* J. Agric. Chem. *10*, 192 (1962).
[12] *Essington—Nishita—Wallace:* Soil Sci. Baltimore *95*, 331 (1963).
[13] Angol szabadalom, 756101 sz. (1956).
[14] NSZK szabadalom, 1017188 sz. (1960).
[15] Magyar szabadalom 104560 sz. (1932).
[16] Magyar szabadalom 104820 sz. (1933).
[17] Magyar szabadalom 106199 sz. (1933).
[18] Magyar szabadalom 106576 sz. (1933).
[19] Magyar szabadalom 106577 sz. (1933).
[20] NSZK szabadalom, 1013668 sz. (1957).
[21] NSZK szabadalom, 939814 sz. (1956).
[22] NSZK szabadalom, 961627 sz. (1957).
[23] *Selke, W.:* Die deutsche Landwirtschaft *11*, 450 (1960).
[24] *MacIntire—Marschall:* J. Agric. Food Chem. *7*, 566 (1959).
[25] *Bridger—Grace:* Agric. Chem. *16*, 180 (1961).
[26] *Caro:* Agric. Chem. *16*, 34 (1960).
[27] *Bridger—Murrell—Salutsky—Starostka:* J. Agric. Food Chem. *10*, 181 (1962).
[28] *Holden—Engel:* J. of the Association of Official Agricultural Chemists *37*, 976 (1954).
[29] *Lunt—Kwate:* Soil Sci. Baltimore. *82*, 3 (1956).
[30] *Holden—Page—Wear:* J. Agric. Food Chem. *10*, 188 (1962).
[31] NSZK szabadalom, 817310 sz. (1951).
[32] Francia szabadalom, 1038683 sz. (1953).
[33] *MacIntire, W. H.:* Farm. Chemicals *124*, 22 (1961).
[34] Amerikai szabadalom, 2958594 sz. (1960).
[35] NSZK szabadalom, 965332 sz. (1957).
[36] *Gracsov—Grinspan—Babenko:* Zsurnal vszjeszojuznogo himicseszkogo obscsesztva im D. I. Mendelejeva. Tom. VII., 513 (1962).
[37] *Korickaja—Remen:* Zsurnal vszjeszojuznogo himicseszkogo obscsesztva im D. I. Mendelejeva. Tom. VII., 520 (1962).
[38] Angol szabadalom, 832011 sz. (1958).
[39] NSZK szabadalom, 1118232 sz. (1961).
[40] *Audrieth—Mills—Netherton:* J. physic. Chem. *58*, 482 (1954).

A növényvédőszeripar és -kutatás világhelyzete, különös tekintettel a magyar viszonyokra

RÁSKAI BÉLA*

A mezőgazdaság kemizálásának — mely az utóbbi időben egyik súlyponti problémája népgazdaságunknak — a műtrágyák alkalmazása mellett a vegyszeres növényvédelem a legfontosabb területe. A termőföldek fajlagos hozamának műtrágyázással elérhető jelentős növelése ugyanis csak abban az esetben biztosítható, ha korszerű növényvédelmi eljárásokkal megvédjük a kártevőktől, amelyek egyes esetekben teljesen tönkretehetik a termést.

A mezőgazdaság időszerű problémáinak megoldása tehát a kemizálás e két jelentős ágának ésszerű összekapcsolásával, ill. együttes alkalmazásával érhető el. Egyik a másik nélkül nem képes eleget tenni a nagyarányú fejlődéssel járó követelményeknek, mert hiába gondoskodunk mezőgazdasági terményeink fajlagos mennyiségének nagyarányú műtrágyázással való növeléséről, ha annak nagyrésze a kártevők, betegségek és gyomok következtében veszendőbe megy megfelelő színvonalú növényvédelem hiánya miatt.

Ebből kifolyólag mezőgazdaságunk fokozatosan növekvő feladatokat állít növényvédőszeriparunk fejlesztésével szemben, melynek ésszerű kialakítása céljából feltétlenül ismernünk kell a növényi kultúrák kártételeit, valamint a növényvédőszeripar és -kutatás fejlődését világ- és hazai viszonylatban egyaránt.

A rovarok, növényi betegségek és gyomok által okozott kártételek

A világ mezőgazdasági termelésében a rovarkártevők és növényi betegségek együttvéve évről-évre általában 25% tényleges kárt okoznak még a jelenleg alkalmazott növényvédelem mellett is. Ezenkívül jelentkezik még a gyomkártétel, mely világviszonylatban 15% körül mozog. Az ENSZ Gazdasági Bizottságának becslése szerint átlagban mintegy 50 millió tonna gabona megy évente veszendőbe a Föld egész területén az említett károk következtében.

Magyarországon az elmúlt 10 esztendő során az észleltek alapján becsült tényleges károk átlagban az 1. táblázatban szereplő értékeket mutatják a fontosabb kultúrnövények esetében [1]. A táblázat adataiból látható, hogy hazánkban a jelenleg alkalmazott növényvédelem mellett jelentkező ún. *tényleges károk* — egyes kártételektől eltekintve — nem haladják meg az átlagos értékeket, tehát növényvédelmünk jelenlegi színvonala világviszonylatban is kielégíthetőnek minősíthető. Tekintve azonban, hogy az eddig alkalmazott védelem mellett is tetemes veszteségek jelentkeznek mezőgazdasági terményeinkben, — ami éves átlagban 7 milliárd forint körüli [2] — feltétlenül

1. táblázat

A magyar mezőgazdaság tényleges kártételei [1]

Növénykultúra	Tényleges kártétel		
	rovarok és betegségek, %	gyomok, %	összesen, %
Búza	21,3	15,0	36,3
Szemeskukorica	23,5	15,0	38,5
Burgonya	28,6	8,0	36,6
Rizs	12,0	15,0	27,0
Cukorrépa	25,4	10,0	35,4
Dohány	12,5	8,0	20,5
Paradicsom	10,0	8,0	18,0
Lucerna (széna)	20,0	15,0	35,0
Lucerna- és vörösheremag	50,0	—	50,0
Szőlő	28,3	7,0	35,3
Alma	53,5	—	53,5
Szilva	34,0	—	34,0
Cseresznye	27,0	—	27,0
Kajszibarack	16,8	—	16,8

indokolt elkövetni minden lehetőt e kártételek nagyarányú csökkentésére, mely az eddig jól bevált növényvédelmi eljárások kiterjedtebb alkalmazásán kívül, jobb és hatásosabb növényvédelmi módszerek állandó bevezetésével, valamint mezőgazdasági kultúráink általános színvonalának folyamatos emelésével érhető el.

A növényvédőszeripar fejlődésének világhelyzete

A fejlődés történeti áttekintése

A kártevők által okozott nagyarányú mezőgazdasági terméskiesések csökkentésére kivétel nélkül minden állam jelentős erőfeszítéseket tesz és a szakemberek több nemzetközi konferencián vitatták meg az ezzel kapcsolatos problémákat és ennek csökkentése érdekében teendő általános intézkedéseket. Az egyre fokozódó népszaporulat, valamint a folyamatosan emelkedő életszínvonal kényszerítővé teszi ui., hogy az élelmiszerek termelése e fejlődéshez alkalmazkodjék. Kézenfekvő, hogy ezt — a műtrágyák fokozottabb felhasználásán kívül — a kártevők, betegségek és gyomok okozta nagyarányú termésveszteségek jelentős csökkentésével igyekszenek elérni. E célból nélkülözhetetlenül szükséges a vegyszeres növényvédelem minél fokozottabb mértékű alkalmazása és a lehető legszélesebb körű kiterjesztése, amely a növényvédőszeripar nagyarányú fejlesztését vonja maga után.

Bár a növényvédőszerek üzemszerű gyártása már a múlt század végén megkezdődött, a növényvédőszeripar nagyarányú fejlődése csak az 1940-es években indult meg. Eddig az időpontig a növényi

* Nehézvegyipari Kutató Intézet, Veszprém

kártevők és betegségek ellen főleg *szervetlen anyagokat* — elsősorban réz- és arzénsókat, valamint kénkészítményeket — *természetes növényi anyagokat*, ill. ezek kivonatát, — mint például a nikotin, pirétrum és rotenon, — továbbá *ásványolaj- és kőszénkátrányféleségeket* alkalmaztak.

A növényvédőszeripar alapvető változását előidéző rohamos fejlődés az 1940-es évek elején a *p,p'-diklór-difeniltriklóretán* (DDT) rovairtó hatásának korszakalkotó felismerésével vette kezdetét, melyet a hexaklór-ciklohexán (HCH), a *klórozott ciklodién-származékok* és a méhekre nem veszélyes poliklórkámfén (toxafén) követett. Nagy jelentőségű felfedezés volt továbbá a *szerves foszforvegyületek* rendkívüli rovarölő hatásának felismerése, amelyeket főleg szívó-kártevők — levéltetvek és takácsatkák — ellen használnak. E vegyületcsoport egyik jellegzetes képviselője a *dietil-p-nitrofeniltiofoszfát* (Paration). Az utóbbi években olyan szerves foszforvegyületeket is sikerült szintetizálni, amelyek képesek felszívódni a növénybe és szervezeti méregként hatni. Ezeknek az ún. *szisztémikus* hatású vegyületeknek legfontosabb képviselői az O,O-dietil-O-(2-etilmerkapto etil)-tiofoszfát (szisztox) és az O,O-dimetil-O-etilmerkaptoetiltiofoszfát (metaszisztox) [90].

A gombák okozta növényi betegségek elleni védelemben az utóbbi időben szintén a szintetikusan előállított szerves vegyületek kezdenek tért hódítani. Ilyenek az *etilén-bisz-ditiokarbamát cinksója* (cineb), az *N-triklórmetil- merkapto-tetra hidroftalimid* (kaptán), a tetrametil-tiurámdiszulfid (TMTD), valamint a vetőmagvak csávázására alkalmas *szerves higanyvegyületek*.

A gyomirtás vonalán is a szerves készítmények vették át a vezető szerepet az utóbbi időben, mint amilyenek a *2,4-dinitro-o-krezol* (DNOC) nátrium- és ammóniumsója, a hormonhatású *2,4-diklórfenoxiecetsav-* (2,4-D), a *2-metil-4-klórfenoxiecetsav-* (MCPA), a *2,4,5-triklór-fenoxiecetsav-* (2,4,5-T) *sói, aminjai* és *észterei*, továbbá egyes *karbaminsav- és karbamid-származékok*, valamint a pár évvel ezelőtt felfedezett *triazin-típusú vegyületek*, melyeknek legelterjedtebb képviselői a *2-klór-4,6-bisz-etilamino-s-triazin* (szimazin, Hungazin DT), a *2-klór-4-etilamino-6-izopropil-amino-s-triazin* (atrazin, Hungazin PK) és a *2-metilmerkapto-4,6-bisz-izopropilamino-s-triazin* (prometrin, merkazin).

A növényvédőszeripar mennyiségi fejlődése

A világ összes országainak növényvédőszer-termelésére, ill. felhasználására vonatkozó megbízható részletes adatok nem kerülnek rendszeresen nyilvánosságra. Így nincs mód arra, hogy a szórványos és sokszor egymásnak ellentmondó statisztikai adatokból összefogó képet alkothassunk és a fajlagos felhasználás alapján megállapíthassuk az egyes országok növényvédelmi fejlettségi fokát, hasonlóan a műtrágyázáshoz. Ezért csak egyes fejlett vegyiparral és mezőgazdasággal rendelkező országok megbízhatónak tekinthető adatai, valamint az utóbbi években világviszonylatban létesített növényvédőszer-üzemek kapacitása alapján van mód és lehetőség következtetéseket levonni ennek az iparágnak a jelentőségéről és fejlődéséről.

A tőkés országok közül az Amerikai Egyesült Államok foglalja el az első helyet a növényvédőszer-termelés vonalán. A többi országok közül számításba jönnek még a fejlett vegyiparral rendelkező államok, mint amilyenek Anglia, Japán, Német Szövetségi Köztársaság, Olaszország és Franciaország. Ezekben az országokban az *összes növényvédelmi készítmények* gyártási volumenjeit 1956—58 között a 2. táblázat tünteti fel [3, 4, 5]. A táblázat adataiból látható, hogy az összes többi tőkés ország növényvédőszer-termelése mintegy 65%-át teszi ki az Amerikai Egyesült Államokénak.

2. táblázat

Tőkés országok növényvédőszer-termelése 1956—58 között átlagértékben

Ország neve	Termelt mennyiség, 1000 t
Amerikai Egyesült Államok	600—700
Anglia	90—100
Olaszország	80—100
Japán	90— 95
Német Szöv. Közt.	75— 80
Franciaország	60— 70

A növényvédőszerek termelése, ill. felhasználása vonalán sokkal pontosabb tájékoztatást és hűbb képet kapunk, ha a termelt mennyiségek helyett az egyes országok termelési értékét vizsgáljuk és hasonlítjuk össze. A legújabb statisztikai adatok szerint [6] a világon a 3. táblázatban szereplő értékű növényvédelmi készítményeket termelték. Ezekből az adatokból látható egyrészt, hogy a megnevezett hat ország a világ növényvédőszer-termelésének mintegy 80%-át képviseli és az Amerikai Egyesült Államok — termelési értéke alapján — az egész világénak közel 50%-át teszi ki. Másrészt, hogy a feltüntetett két év alatt a világ növényvédőszeripara — termelési értékben kifejezve — több, mint 25%-ot növekedett és 1962-ben meghaladta az 1 milliárd dollárt.

3. táblázat

A világ növényvédőszeriparának termelési értéke 1960—62-ben

Ország neve	Termelési érték, millió $			1960-hoz viszonyított növekedés, %
	1960	1961	1962	
Amerikai Egy. Áll.	336,0	406,7	431,7	+38,5
Anglia	39,2	42,0	44,3	+13,0
Olaszország	45,0	52,0	57,5	+27,8
Japán	68,7	83,7	94,0	+36,8
Német Szöv. Közt.	81,9	84,5	90,7	+10,8
Franciaország	60,0	70,0	75,0	+25,0
Többi országok*	170,0	180,0	210,0	+22,2
Összesen	800,8	918,9	1003,2	+25,3

* Becsült értékek

4. táblázat

Jelentősebb kapitalista országok növényvédőszer-iparának termelési értéke és százalékos megoszlása csoportokra való bontásban

Növényvédőszer-csoportok	Amerikai Egy. Áll.		Anglia		Japán		Olaszország	
	1960	1962	1961	1962	1960	1962	1960	1962
	termelési érték, millió $							
Rovarirtók	150,9	217,3	16,9	16,1	40,5	50,4	12,0	20,0
Gombaölők	63,9	48,0	8,9	8,5	20,6	21,6	30,0	33,0
Gyomirtók	59,9	126,1	13,6	17,3	5,4	18,8	2,0	3,0
Egyéb	61,3	40,3	2,6	2,4	2,2	3,2	1,0	1,5
Összesen	336,0	431,7	42,0	44,3	68,7	94,0	45,0	57,5
	Százalékos megoszlás							
Rovarirtók	44,9	50,3	40,2	36,2	59,0	53,5	26,6	34,8
Gombaölők	19,1	11,2	21,2	19,2	30,0	23,1	66,7	57,3
Gyomirtók	17,8	29,2	32,4	39,0	7,9	20,0	4,5	5,2
Egyéb	18,2	9,3	6,2	5,6	3,1	3,4	2,2	2,7

Nem érdektelen megvizsgálni továbbá a világ növényvédőszer-iparának alakulását a három nagy növényvédelmi ágazat, — a *rovarirtás*, *gombaölés* és *gyomirtás* szemszögéből is. A 4. táblázatban a legjelentősebb kapitalista országok növényvédőszer-iparának termelési értékeit tüntetem fel főbb csoportokra való bontásban, valamint ezeknek százalékos megoszlását [6].

A 4. táblázat adataiból látható, hogy az 1960—62 közötti időben az Amerikai Egyesült Államok több mint kétszeresére, Japán pedig több mint 3,5-szeresére növelte a gyomirtószerek gyártási volumenjét. Angliában viszont 1962-ben már a gyomirtószerek foglalják el az első helyet mind érték, mind százalékos megoszlás alapján, sőt még a kiterjedt szőlőültetvényekkel rendelkező Olaszországban is — ahol a gombaölőszerek játsszák a főszerepet — 50%-kal emelkedett ez alatt a két év alatt a gyomirtószerek termelési értéke.

Szintén a 4. táblázatból állapítható meg a gombaölőszerek arányának jelentős csökkenő tendenciája, melynek oka egyrészt a másik két csoport — de főleg a gyomirtószerek — gyártásának nagyfokú növekedése, másrészt pedig a rézkészítmények mezőgazdasági felhasználásának jelentős csökkenése, melyeket — magas áruk miatt — fokozatosan kezdenek kiszorítani a gazdaságosabb szerves szintetikus készítmények.

Az Amerikai Egyesült Államok saját mezőgazdasága részére a termelt növényvédelmi készítményeknek mintegy 60%-át használja fel, 25—30%-át exportálja, míg a fennmaradó részt egyéb célokra fordítja, mint pl. egészségvédelemre, utak és vasúti pályatestek gyomtalanítására stb. [7, 8]. A többi tőkés állam is exportra termeli a növényvédőszerek egy részét. Így pl. Anglia mintegy 20%-át exportálja az általa gyártott növényvédelmi készítményeknek, az NSZK exportja is évről évre növekszik, mert míg 1954-ben csak 30%-át tette ki az össztermelésnek, addig 1959-ben elérte a 45%-ot [9].

Bár a *Szovjetunió* növényvédőszeriparának fejlődéséről számszerű adatokat nem közöl az irodalom, mégis a rendelkezésre álló értesülések szerint megállapítható, hogy a termelés évenkénti növekedése többszörösét teszi ki a fejlett vegyiparral rendelkező tőkés országokénak. Jellemző, hogy előirányzatok szerint 1965-ben a fajlagos növényvédőszer-felhasználás 1 kg/hektár körül lesz, míg 1980-ban el fogja érni a 2—2,5 kg/hektárt, a termelt növényvédelmi készítmények volumene pedig rövidesen el fogja érni az évi 800—900 000 t-t.

Ugyanezek vonatkoznak a fejlett vegyiparral rendelkező KGST-országokra is, mint a Német Demokratikus Köztársaságra és a Lengyel Népköztársaságra, mely utóbbinál a 16—20%-ot is elérte az utóbbi időben a termelés évenkénti növekedése [10].

A szintetikus szerves növényvédő-hatóanyagok termelésének fejlődése

A növényvédelem terén a szintetikus szerves vegyületek térhódítása maga után vonta a vegyipar ezirányú számottevő fejlődését, ezért szükséges megvizsgálni világviszonylatban a *szerves növényvédő-hatóanyagok* termelésének alakulását, hogy képet tudjunk alkotni ennek az iparágnak a jelentőségéről.

Az *Amerikai Egyesült Államok* az 1940-es évek elejéig főleg szervetlen hatóanyagú növényvédőszereket gyártott. Ettől kezdve viszont fokozatosan fejlesztette a szerves növényvédő-hatóanyag iparát, mely az utóbbi 12 év alatt közel ötszörösére emelkedett [11] és 1963-ban meghaladta a 350 000 t-t [12]. A szintetikus növényvédő-hatóanyag-ipar alakulását az USA-ban az 5. táblázat szemlélteti, amelyből látható, hogy a termelés az utóbbi öt év alatt átlagban évente 9%-ot növekedett [12—16].

A *Német Szövetségi Köztársaság* szerves növényvédő-hatóanyag-iparának fejlődését a 6. táblázat adatai szemléltetik [5], melyből látható, hogy az 1957-es stagnálásnak minősíthető jelentéktelen csökkentéstől eltekintve a termelés fokozatosan emelkedett, átlagban évenként 6,5%-ot.

5. táblázat

Az Amerikai Egyesült Államok szerves növényvédőszer-iparának termelési adatai

Év	Termelt hatóanyag, 1000 t
1947	56,4
1952	189,6
1954	190,4
1955	225,5
1956	258,8
1957	232,2
1958	244,9
1959	265,4
1960	294,0
1961	316,6
1962	331,0
1963	350,1

6. táblázat

A Német Szövetségi Köztársaság szerves növényvédőszer-iparának termelési adatai

Év	Termelt hatóanyag mennyisége, 1000 t
1953	53,7
1954	57,2
1955	66,3
1956	75,1
1957	74,7
1958	78,8
1959	82,0

*Angliá*ban a gyártott szerves növényvédő-hatóanyagok évi mennyisége mintegy 50 000 tonnára tehető, melynek termelési értéke 1962-ben 5,5%-kal emelkedett az előbbi évihez viszonyítva, ami kizárólag a gyomirtószereknek köszönhető, melyeknek növekedése meghaladta a 29%-ot [18].

*Franciaország*ban a szerves hatóanyagok gyártása szintén felfejlődőben van és évi mennyiségük 15—20 000 tonnára becsülhető [19].

Japán szerves növényvédő-hatóanyag-termelési értéke az utóbbi három év alatt átlagban 16%-ot növekedett [20]. Az egyedi termékeket illetően 1962-ben a rovarirtó hatóanyagok közül Japánban elsősorban az aldrin termelése növekedett az előző évihez viszonyítva — 38,4%-kal — a gyomirtó hatóanyagok közül pedig a hormonhatású szerek, kereken 60%-kal.

Olaszország is erőteljesen fejleszti a szerves növényvédő-hatóanyag-iparát. Így pl. a cinebtermelés 1961-ben elérte az évi 15 000 t-t és tervbe van véve e termék jövőbeni gyártásának évi 25 000 t-val való növelése [21].

*Magyarország*on a felszabadulás előtt főleg kalcium-arzenátot, rézkészítményeket, kénvegyületeket és gyümölcsfavédelemre alkalmas kátrányolajat állított elő a növényvédőszer-ipar [22]. A szerves szintetikus növényvédőszer-gyártás kezdetét jelentő *DDT* és *HCH* gyártása csak 1948-ban indult meg, melyekből fokozatos bővítések után több száz tonna kapacitású üzemek épültek. Az 1950-es évek elején valósult meg a *DNOC* (2,4-dinitroortokrezol) gyártása, majd néhány évvel később a 2,4-D (2,4-diklór-fenoxi-ecetsavas-nátrium) termelése is megkezdődött, mely már 1000 tonna nagyságrendben állítja elő ezt a mezőgazdaság részére szükséges hormonhatású gyomirtószert. 1961-ben új gyomirtószer-típussal bővült a magyar növényvédőszer-gyártás, amikoris a kukorica-, szőlő- és gyümölcsültetvények gyomirtására alkalmas *triazin-származékok* közül a 2-klór-4,6-biszetilamino-s-triazin és a 2-klór-4-etilamino-6-izopropilamino-s-triazin termelése kezdődött meg szintén 1000 tonnás nagyságrendű évi kapacitással.

A növényvédőszer-kutatás helyzete és legújabb eredményei

A növényvédőszeripar rohamos fejlődése természetszerűleg maga után vonta világszerte az ezirányú kutatás számottevő növekedését. Ma és a közelmúltban egyaránt a világ minden vegyiparral rendelkező országában jelentős összegeket fordítanak növényvédőszer-kutatásra. Ennek köszönhető, hogy ma már az ezres nagyságrend körül mozog a forgalomban levő növényvédő-hatóanyagok száma, melyek majdnem kizárólag többlépcsős szintézissel előállított szerves vegyületek.

Az 1940-es évektől kezdődően a kutatás fő irányvonala természetszerűen a szerves vegyületek felé tolódott el és jelenleg — hasonlóan a gyógyszeripari kutatáshoz — gyakorlatilag a szerves kémia majdnem minden ágában szintetikusan felépíthető vegyületek előállításával és növényvédelmi célokra való felhasználásával foglalkoznak kutatóink és szakembereink.

A növényvédőszer-kutatás nagyon szerteágazó — viszonylag költséges — kutatás, amely a vegyi jellegű kutatómunkán kívül nem nélkülözheti a biológiai és mezőgazdasági vonatkozású észleléseket és megállapításokat sem. Egy vegyület növényvédőszerként ugyanis csak abban az esetben alkalmazható, ha preparatív előállításán és gyártástechnológiájának kidolgozásán kívül megállapítják — első fokon — ún. laboratóriumi toxikológiai vizsgálatok alapján a kártevőkre gyakorolt hatását, valamint a növényi kultúrákkal szembeni viselkedését. Amennyiben ezek a vizsgálatok kedvező eredménnyel járnak, utána kerülhet sor a többéves — kezdetben üvegházi, majd kisparcellás, végül pedig nagyparcellás — mezőgazdasági kipróbálásra. Tekintve továbbá, hogy nem közömbös a növényvédő-hatóanyagoknak az emberre és hasznos állatokra gyakorolt hatása, humántoxikológiai vizsgálatok segítségével kell felderíteni esetleges káros következményeit és meg kell állapítani az élelmiszerekben és takarmányokban megengedhető növényvédőszer-maradékok maximális értékét.

Természetesen a növényvédőszer-kutatás is komoly és széleskörű alapvető vizsgálatokat és kutatómunkát igényel. Egyrészt ui. feltétlenül szükséges annak felderítése, hogy a növényvédő-hatóanyagok milyen változásokon, ill. átalakulásokon mennek keresztül a kártevők és növények szervezetében, másrészt viszont összefüggéseket szükséges megállapítani egyfelől a vegyületek kémiai képlete és térszerkezete, másfelől pedig a

biológiai, ill. fiziológiai hatása között, hogy ily módon tervszerűbbé lehessen tenni a tudományos kutatómunkát.

Ez a szerteágazó és minden vegyület részére több évet igénybe vevő együttes kutató és kísérleti munka, valamint a növényvédőszerekkel szemben támasztott fokozódó követelmények és szigorítások okozzák, hogy általában minden 5000 előállított és kipróbált vegyület közül csak egy bizonyul megfelelőnek mezőgazdasági célra. Statisztikai adatok szerint az utóbbi időben minden bevált, ill. forgalomba hozott növényvédő-hatóanyag összes kutatási költsége — beleértve a használatba nem kerülő termékek kutatására fordított összegeket is — átlagban 2 millió dollárt tesz ki [8].

A növényvédőszerekre irányuló tulajdonképpeni vegyi jellegű kutatás — az alapkutatásokon kívül — a következő három főcsoportra osztható :

1. hatásosnak remélhető vegyületek szintetikus előállítása,
2. hatásosnak bizonyult vegyületek gyártástechnológiájának kidolgozása,
3. a hatásos növényvédő-hatóanyagok növényvédelmi készítménnyé való alakítása.

E három főcsoporton kívül — kiegészítő kutatásképpen — számításba jön még a növényvédő-hatóanyagok, valamint a kész szerek minősítésére és az élelmiszerekben levő növényvédőmaradékok megállapítására szolgáló specifikus vizsgálati módszerek kidolgozása.

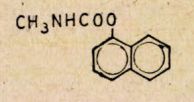
Hazánkban jelenleg kémiai jellegű növényvédőszerkutatással a *Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete*, a *Nehézvegyipari Kutató Intézet*, a *Növényvédelmi Kutató Intézet*, az *Élelmezés- és Táplálkozástudományi Kutató Intézet*, továbbá a *Nitrokémia Ipartelepek* és a *Budapesti Vegyiművek* kutató részlegei foglalkoznak. E szervek által elért sokoldalú tudományos és gyakorlati jellegű kutatási eredményekről — melyeket helyszűke miatt nincs módon ismertetni — tanúskodnak mind e számban megjelent közlemények, mind számos más hazai és külföldi szakfolyóiratban napvilágot látott cikkek [23—78], továbbá több szabadalmi oltalmat nyert önálló eljárás [79—87].

Bár világviszonylatban az eddig folytatott széleskörű kutatómunka számottevő nagy jelentőségű gyakorlati eredménnyel járt, mégis mindig újabb és újabb feladatok jelentkeznek a mezőgazdaság részéről a vegyi növényvédelem terén. Ezek a problémák egyrészt abból származnak, hogy egyes kártevők idővel ellenállókká válnak az alkalmazott növényvédelmi készítményekkel szemben, másrészt abból, hogy legtöbb vegyianyag nemcsak a kártevőkkel szemben fejt ki káros hatást, hanem az emberrel és a hasznos állatokkal szemben is. Ezen túlmenően a föld népességének nagyfokú növekedése szükségessé teszi az eddigieknél jobb tulajdonságú és hatású, valamint gazdaságosabban gyártható újabb és újabb vegyitermékek előállítását, amelyeknek segítségével folytonosan tökéletesíthetők a növényvédelmi eljárások.

A legfontosabb problémák, amelyeket a korszerű mezőgazdaság támaszt a növényvédőszerkutatással szemben, a következők :

Rovarölőszerek vonalán : Olyan szelektív hatású rovarölő-hatóanyagok előállításának kidolgozása, melyek az eddigieknél kevésbé veszélyesek az emberre, háziállatokra és hasznos rovarokra, továbbá nyersanyaggal könnyen elláthatók, valamint gazdaságos és egyszerű gyártástechnológiával rendelkeznek.

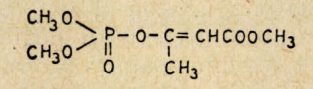
A legújabb kutatási eredmények szerint a melegvérűekre teljesen ártalmatlan *rovarirtó vegyületek* közül máris sikerült az elsőt feldfedezni az *1-naftil-N-metil-karbamát*ot (**I**), mely *szevin* néven ismeretes [88]:



I.

Az eddig végzett vizsgálatok bebizonyították, hogy e vegyület hatásosan alkalmazható mindazokkal a kártevő rovarokkal — sőt ezeknek ellenállóvá vált törzseivel — szemben is, 0,4—1 kg/hektár mennyiségben, melyek ellen eddig a DDT-t és HCH-t használták, sőt mi több, bizonyos atkaféleségekkel szemben is megfelelő hatású [89].

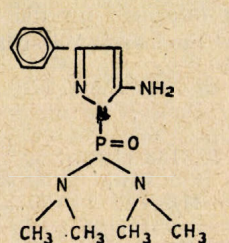
Ugyancsak az utóbbi időben sikerült szintetizálni, illetve felfedezni egy olyan gyorsan bomló foszforsavésztert, az O,O-*dimetil*-O-*(1-karbometoxi-1-propén-2-il)foszfát*ot (**II**) (foszdrin), amely 3—4 nap alatt teljesen ártalmatlan vegyületekké alakul és így nem tud károsan hatni az emberre és hasznos állatokra táplálékfelvétel útján :



II.

Gombaölőszerek vonalán a kutatás legfontosabb soronkövetkező feladata a növénybe felszívódó — szisztemikus hatású — vegyületek előállítása, amelyek hosszú időn keresztül biztosítanak védelmet, továbbá a legfontosabb vírusos növényfertőzések ellen is alkalmazhatók.

Ezen a területen folyó kutatások is eredménnyel jártak, mert máris sikerült felfedezni az első szisztemikus gombaölő hatóanyagot az *5-amino-1-(bisz-dimetilamino)-foszforil-3-feniltriazol-1,2,4-t* (**III**) (vepszin), amely nemcsak gombaölő-, hanem rovarirtó hatással is rendelkezik a levéltetvekkel szemben:

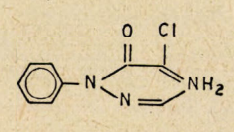


III.

A *gyomirtó-hatóanyagok* terén a kutatás legfontosabb feladata olyan specifikus, nagyhatásspektrumu vegyületek kikísérletezése, melyek al-

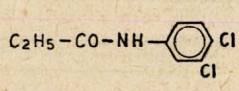
kalmazhatók azoknak a kultúrnövényeknek a gyomtalanítására, amelyeknek gyomirtása még nincs megoldva és kiirtják a főféléket, a hasznos növény károsítása nélkül.

Ezen a vonalon a legújabb kutatási eredmény az *1-fenil-4-amino-5-klórpiridazin-6-on* (**IV**) (piramin) felfedezése, amely a cukorrépa és takarmányrépa gyomirtására alkalmas. Megállapították ugyanis, hogy ezek a kultúrnövények e vegyülettel szemben valódi biokémiai rezisztenciát mutatnak és enzim-rendszerük révén képesek hatástalan termékekké alakítani.



IV.

Szintén az utóbbi években fedezték fel a *3,4-diklór-propion-anilid* (**V**) előnyös szelektív gyomirtó hatását, mely *Stamm-F-34* gyári elnevezés alatt van forgalomban és amely kiválóan alkalmas a rizsvetésekben leggyakrabban előforduló gyomok irtására.



V.

Az újabban szintetizált szerves növényvédőhatóanyagok közül csupán a legjellegzetesebbeket kívántam felsorolni, mégpedig azokat, amelyek az utóbbi időben teljes mértékben beváltak, ill. amelyeket máris széles körben alkalmaznak a növényvédelem különböző területein. Ezeken a növényvédő-hatóanyagokon kívül több százra tehető azoknak a szintetikusan előállított szerves vegyületeknek a száma, amelyek szabadföldi kipróbálás alatt állnak és biztató eredménnyel kecsegtetnek. Így remélhető, hogy a közeljövőben az eddigieknél jóval hatásosabb és sokkal szelektívebb számos új hatóanyag fog a növényvédelem rendelkezésére állni, melyeknek alkalmazásával sikerül a lehető legkisebbre csökkenteni a mezőgazdaság jelentős kártételét, amely világviszonylatban — még a jelenleg alkalmazott védelem mellett is — száz milliárd dollár nagyságrendű.

IRODALOM

[1] *Ubrizsy, G.:* MTA Agr. Tud. Közl. *22* 147 (1963).
[2] *Nechay, O.:* Pártélet *9* 112 (1964).
[3] *Arrington—World:* Survey of pest control products, Washington (1957).
[4] Statistisches Jahrbuch für die BRD (1958).
[5] Statistisches Bundesamt Wiesbaden, Die Industrie der BRD (1959).
[6] Chem. Ind. *15* 783 (1963).
[7] *Unanjanc—Ivanova:* Zsurn. Vszesz. Him. Obs. *5*, 325 (1960).
[8] Chem. Ind. *15*. 133 (1963).
[9] Statistisches Bundesamt Wiesbaden, Der Aussenhandel der BRD, Teil 2 (1957—59).
[10] Chem. Ind. *13*, 231 (1961).
[11] The pesticide situation for 1958—59, Washington, (1959).
[12] Chem. Ind. *16*, 247 (1964).
[13] Chem. Eng. News *36*, 114 (1959).
[14] Farm. Chem. *6*, 20, 32 (1959).
[15] Chem. Ind. *8*, 12 (1959).
[16] Chem. Ind. *13*, 530 (1961).
[17] Chem. Ind. *14*, 328 (1962).
[18] Chem. Ind. *15*, 268 (1963).
[19] Cahiers des Ingeniuers Agronomes *113*, 16 (1957).
[20] Chem. Ind. *15*, 223 (1963).
[21] Chem. Ind. *13*, 34 (1961).
[22] *Terényi, S.:* Magy. Kém. Lapja *13*, 317 (1958).
[23] *Cieleszky—Josepovits:* Magy. Kém. Folyóirat *56*, 199 (1950).
[24] *Josepovits—Joachim:* Mezőg. Tud. Közl. *2* 125 (1950).
[25] *Josepovits—Joachim:* Növényvédelem *2*, 1 (1950).
[26] *Josepovits—Joachim:* Növényvédelem *2*, 3 (1950).
[27] *Joachim-Josepovits:* Mezőgazd. Tud. Közl. *3* 128 (1951).
[28] *Josepotvits Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat *57* 353 (1951).
[29] *Josepovits-Joachim:* Növ. Véd. Kut. Int. Évkönyve *5*, 283 (1952).
[30] *Josepovits Gy.:* Magy. Kém. Folyóirat *58*, 273 (1952).
[31] *Josepovits—Görögné:* Magy. Kém. Folyóirat *59*, 161 (1953).
[32] *Joachim-Josepovits:* Növ. Véd. Kut. Int. kiadványa *2*, 1 (1953).
[33] *Josepovits Gy.:* Növ. Véd. Kut. Int. Évkönyve *6*, 331 (1953).
[34] *Oláh—Pavláth:* MTA Kém. Tud. Közl. *4*, 169 (1954) és Acta Chim. Hung. *4*, 89 (1954).
[35] *Oláh—Pavláth:* MTA Kém. Tud. Közl. *4*, 211 (1954) és Acta Chim. Hung. *4*, 511 (1954).
[36] *Josepovits—Ubrizsy:* MTA Agr. Tud. Közl. *8*, 164 (1955).
[37] *Josepovits Gy.:* MTA Agr. Tud. Közl. *8*, 203 (1955).
[38] *Lőrincz—Andriska:* Magy. Kém. Lapja *10*, 81 (1955).
[39] *Oláh—Pavláth:* Chemische Technik *7*, 204 (1955).
[40] *Szabó—Görögné:* MTA Agr. Tud. Közl. *7*, 190 (1955).
[41] *Szabó—Görögné:* Magy. Kém. Folyóirat *61*, 84 (1955).
[42] *Sipos Z.:* Magy Kém. Lapja *11*, 9 (1956).
[43] *Görögné—Szabó—Vidéki—Hamránné:* Sp. ex Ann. Inst. Prot. Plant. Hung. *7*, 445 (1956).
[44] *Szabó—Görögné—Hamránné:* Növénytermelés *5*, 185 (1956).
[45] *Fodor Pné:* OMMI évkönyv *4* 323 (1956—57).
[46] *Görög L.-né:* Növénytermelés *6*, 175 (1957).
[47] *Josepovits Gy.:* MTA Kém. Tud. Közl. *9*, 133 (1957).
[48] *Josepovits Gy.:* MTA Kém. Tud. Közl. *9*, 233 (1957).
[49] *Cieleszky—Dénes:* Élelmiszervizsg. Közl. *3*, 245 (1957).
[50] *Josepovits Gy.:* Acta Chim. Hung. *14*, 211 (1958).
[51] *Südi—Josepovits—Matolcsy—Hamránné—Végh:* Kísérletügyi Közl. *52*, 75 (1959).
[52] *Végh—Josepovits:* Kísérletügyi Közl. *52*, 119 (1959).
[53] *Andriska V.:* Magy. Kém. Lapja *14*, 282 (1959).
[54] *Fehérvári G.:* NEVIKI Közl. *1*, 307 (1959).
[55] *Görög L.-né:* NEVIKI Közl. *1* 309 (1959).
[56] *Kovács Ö.-né:* NEVIKI Közl. *1* 313 (1959).
[57] *Görögné—Matolcsy—Végh:* Zsurn. Prikl. Himii *33*, 1224 (1960).
[58] *Cieleszky—Dénes:* Élelmiszervizsg. Közl. *5*, 195 (1959).
[59] *Dénes A.:* Die Nahrung *2* 493 (1959).
[60] *Südi—Josepovits—Matolcsy:* Nature *188*, 244 (1960).
[61] *Josepovits—Südi—Matolcsy:* Növ. Véd. Kut. Int. Évkönyvre, *8*, 183 (1961).
[62] *Südi—Josepovits—Matolcsy:* Journ. Exper. Botany *12* 390 (1961).
[63] *Messmer—Krasznay:* Acta Chim. Hung. *28*, 399 (1961).
[64] *Andriska—Bruckner:* Magy Kém. Folyóirat *67* 257 (1961).

[65] *Andriska—Bruckner:* Magy. Kém. Folyóirat *67* 301 (1961).
[66] *Sándi—Wight:* Chem. and Ind. *(1961)* 1161.
[67] *Bruckner—Párkány:* Magy. Kém. Folyóirat *68* 164 (1962).
[68] *Kovács M.:* Magy. Kém. Folyóirat *68*, 366 (1962).
[69] *Kovács—Ráskay:* Zsurn. Him. Prom. *10*, 212 (1962).
[70] *Sándi E.:* Die Nahrung *6*, 57 (1962).
[71] *Sándi—Kővári:* Élelmiszervizsg. Közl. *8*, 17 (1962).
[72] *Andriska—Párkány:* NEVIKI Közl. *2*, 763 (1963).
[73] *Andriska—Bruckner:* NEVIKI Közl. *2*, 267 (1963).
[74] *Scheiber—Bánki—Vásárhelyi—Sároly:* Magy. Kém. Lapja *18*, 524 (1963).
[75] *Szekeres—Kardos:* Magy. Kém. Lapja *18*, 617 (1963).
[76] *Ihász I.:* Magy. Kém. Folyóirat *69*, 521 (1963).
[77] *Matolcsy—Pintér—Messmer:* Acta Chim. Hung. (Közlés alatt).
[78] *Messmer—Pintér:* MTA KKI Közl. (Közlés alatt).
[79] *Szabó—Görögné:* 1637 lstrsz. magyar szerzői tanúsítvány (1955).
[80] *Soltész—Pál:* 143 923 lstrsz. magyar szabadalom (1958).
[81] *Fehérvári G.:* 145 262 lstrsz. magyar szabadalom (1959).
[82] *Sipos—Kovács:* 145 494 lstrsz. magyar szabadalom (1959).
[83] *Andriska—Görögné—Ráskai—Matolcsy:* 149 189 lstrsz. magyar szabadalom (1961).
[84] *Almásy — Róna — Korányi — Kovács — Ráskai:* 150 904 lstrsz. magyar szabadalom (1963).
[85] *Andriska—Matolcsy—Görögné:* 150 929 lstrsz. magyar szabadalom (1963).
[86] *Andriska—Ráskai—Görögné—Bruckner—Párkány* NE-304 alapszámú magyar szabadalom (1964).
[87] *Kovács—Ráskai—Ravasz:* NE-290 alapszámú magyar szabadalom (1964).
[88] *Melnyikov N. N.:* Zsurn. Vszesz. Him. Obs. *5*, 242 (1960).
[89] *Popov P. V.:* Him. Ved. Zascs. Raszt. *7*, 31 (1958).
[90] *Matolcsy Gy.:* Magy. Kém. Lapja *19*, 590 (1964).

A „BERLIN-CHEMIE"

aminosavak és aminosavszármazékok széles skáláját állítja elő:

Szállítjuk többek között a következő termékeket:

β-alanin
α-amino-vajsav (DL, D, L)
triptofán (D, L)
glutaminsav (L)
izoleucin (D, L)
norvalin (DL, D, L)
α-aminofenil-ecetsav
fenilalanin (DL, D, L)
szarkozin
szerin (D, L)
valin (DL, D, L)

Továbbá:

Peptideket és peptidszármazékokat, aminosavakat szövettenyészetekhez, stabil izotópok által jelzett aminosavakat

Kérje gyártmányismertetésünket!

VEB BERLIN-CHEMIE
BERLIN-Adlershof
NDK

Exporttal kapcsolatos felvilágosítással szolgál:
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
BERLIN C-2, Georgenkirchplatz 6—12

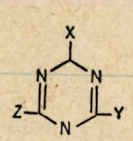
Triazin alapú gyomirtószerek

ANDRISKA VIKTOR*

A gyomirtásra használt vegyianyagokat két csoportra szokás osztani: a szelektív és nem szelektív hatású szerekre. Mindkét szertípuson belül vannak levélzeten és gyökéren keresztül ható anyagok. A levél felületére juttatott anyagok kontakt úton és transzlokációval fejtik ki hatásukat, a gyökérherbicidek kizárólag transzlokáció útján. A szelektív hatású szerek nagyobb dózisokban szelektivitásukat elvesztik és totális hatásúvá válnak.

A szubsztituált triazinok csoportjában — a szubsztituens gyököktől függően — totális és szelektív anyagok egyaránt találhatók.

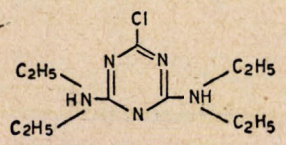
A gyomirtószerek céljaira szintetizált szimmetrikus triazinok az alábbi általános képlettel jellemezhetők:



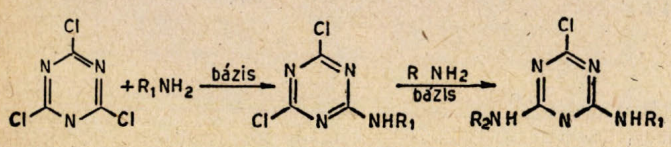
ahol az x lehet hidrogén, halogén, alkil, alkenil, cikloalkil-, cikloalkenil-csoport (az utóbbiak kötődhetnek közvetlenül a gyűrűhöz és kötődhetnek iminocsoporton, oxigénen vagy kénen keresztül), végül lehet polimetilénimin- vagy morfolingyök; az y és z lehet amin-, hidroxil- és merkapto-csoport, az x-nél említett többi gyök vagy aromás, ill. heterociklusos csoport.

A felsorolt helyettesítések és kombinációk százezres nagyságrendű vegyületszámot képviselnek, ezért a teljes terület szintézismunkái és a vegyületek biológiai értékelése még nagyon sok kutatást igényel.

Az első hatásos triazinvegyületről 1955-ben számoltak be a Geigy kutatói [1]; a vegyület a 2-klór-4,6-bisz-(dietilamino)sz-triazin volt:



A fenti típusú helyettesített triazinok előállítására ipari szempontból legkézenfekvőbb eljárás a cianur-kloridnak és az alkilaminoknak savlekötő bázis jelenlétében végrehajtott — ellenőrzött reakciója — az alábbi reakcióvázlat alapján:

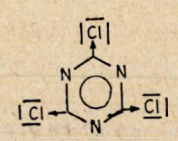


E reakció gyakorlati kivitelezésére az irodalom kétféle elvi módszert ismertet: odószerben, homogén fázisban [2] és oldószeres-vizes közegben, heterogén fázisban [3, 4] végrehajtott reakciót. Az előbbi módszer esetében savlekötő bázisként feles mennyiségű amint, az utóbbi esetben nátrium-hidroxidot vagy nátrium-karbonátot alkalmaznak.

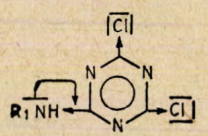
Reakciómechanizmus

A hidrogén-cianidból és klórgázból katalitikusan előállított cianur-klorid rendkívül reakcióképes vegyület, klóratomjai könnyen cserélhetők más gyökökre. A vegyület három klóratomjának reakciókészsége azonban lépcsőzetes, azaz a klóratomok lecserélésének sebessége a szubsztitúció előrehaladtával csökken.

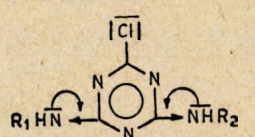
Elektronszerkezeti meggondolásokkal a cianur-klorid lépcsőzetes reakciókészsége jól értelmezhető. A triazingyűrű nitrogénatomjai a szénatomokénál nagyobb magtöltésük folytán deformálják a gyűrű π-elektronrendszerét és a szénatomoktól elirányult torzult ciklus:



jön létre. Ez a jelenség természetszerűen a C—Cl kötések gyengülését eredményezi. Ennek következménye a cianur-klorid klóratomjainak nagyfokú reakciókészsége. Az amin részéről jövő nukleofil támadás megtörténtével azonban az amin szubsztituens +T effektusa túlkompenzálja a —I effektust és a szubsztituens nitrogénatomjának osztatlan elektronpárja benyomul a gyűrű π-elektronfelhőjébe. Az ilyen módon előállt nagyobb elektronsűrűség csökkentőleg hat a megmaradt két klóratom reakciókészségére:



Újabb klóratomnak aminnal való lecserélése további elektronpárral gazdagítja a π-elektronfelhőt, amelynek sűrűsége most már igen nagyfokú stabilitást kölcsönöz a megmaradt C—Cl kötésnek:



* Nehézipari Minisztérium

A cianur-klorid első klóratomja homogén közegben 0°-on pillanatszerűen reagál a jelenlevő aminnal, a második klóratom helyettesítése már magasabb hőmérsékletet és hosszabb időt igényel. A harmadik klóratom viszont már csak erélyes és hosszas forralás hatására cserélhető le.

Ipari szintézis

A gyakorlatban — a keletkező helyettesített triazinok csekély oldhatósága folytán — ipari szintézisre a heterogén fázisban végrehajtott reakció jön számba. Az oldószer-víz elegyben lejátszódó reakció során a keletkező monoszubsztituált termék — amely az elegyben viszonylag jól oldódik — leválik a cianur-klorid felületéről, és ez a folyamat mindaddig tart, amíg a cianur-klorid teljes egészében monoalkilamino-diklórtermékké alakul át. A szubsztitúció második lépcsőjében a keletkezett és nagytömegben kivált finomkristályos monoszubsztituált termék az aminnal tovább reagál.

A szintézis gazdaságossága szempontjából nem közömbös a felhasznált oldószer és az oldószer regenerálásának valamint az oldószer veszteségének kérdése. Kézenfekvőnek látszik a heterogén reakciónak oldószer nélkül — vizes közegben való — végrehajtása. Ennek ellenére a szakirodalomban ilyen eljárást nem közöltek. A Nehézvegyipari Kutató Intézetben megindított kutatás a vizes közegben való kapcsolás lehetőségeit vizsgálva azt eredményezte, hogy ilyen módon hosszú reakcióidő alatt sem tehető teljessé a kívánt átalakulás és az előállított terméket jelentős mennyiségű diklór-triazin és annak hidrolízisterméke szennyezi, annak ellenére, hogy a vizes fázisban reagálatlan amin maradt.

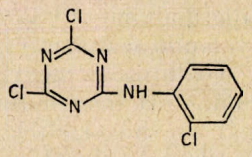
A hidrofób, szemcsés cianur-klorid nem oszlatható el jól a vízben, a keletkező monoszubsztituált termék a cianur-klorid szemcse felületén bevonatot képez és azt elzárva meggátolja reakcióját. Az ilyen módon keletkező cianur-klorid és alkilamino-diklór-triazin zárványok aggregálódnak és szubsztitúció helyett hidrolitikus bomlást szenvednek. A kipreparált mono- és dihidroxiszármazékok gyomirtó hatása elhanyagolhatóan csekély, gyakorlatilag tehát csupán indifferens ballasztanyagnak tekinthetők.

A fenti eredmények értékelése után kolloidikai megfontolások alapján került sor a felületaktív szerek és védőkolloidok alkalmazására a reakció teljessé tétele érdekében. A kutatómunka eredményeképpen sikerült az emulgátort tartalmazó vizes reakcióközegben gyors és gyakorlatilag teljes helyettesítést elérni. A végtermék — az oldószeres-vizes közegben nyert termékkel ellentétben — rendkívül finom — 0,1—3 μ szemcseméretű — kristályok alakjában válik ki, ami a biológiai hatás szempontjából rendkívül előnyös. A félkolloid méretű hatóanyag fajlagos felülete őrletlenül kb. 5—8-szorosa az oldószeres-vizes eljárásban keletkező és utólag megőrölt termék fajlagos felületének. Minthogy az alkil-amino-klórtriazinok vízben rendkívül kevéssé oldódnak (5—70 mg/l), ezért az oldódás sebességét meghatározó fajlagos felület döntő fontosságú a gyakorlati felhasználás szempontjából.

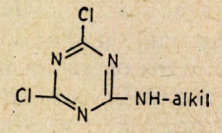
Az intézet az eljárást ipari szintézissé fejlesztette és a Nitrokémiai Ipartelepek együttműködésével előbb kísérleti üzemi, majd nagyüzemi méretben megvalósult a gyártás.

Diklór-triazinok

A monoszubsztituált cianur-klorid származékokkal (diklór-sz-triazinok) *Wolf* és munkatársai foglalkoztak. Megállapították, hogy a 2-alkilamino származékok különösen 2-klór-anilino-4,6-diklór-sz-triazin jó fungicid tulajdonságú vegyület. Ezt az anyagot tartalmazza a „Dyrene", amelyet fuzikládium és egyéb parazitagombák ellen nagy mennyiségben alkalmaznak az Egyesült Államokban gyümölcsösök védelmére [6]:



Az egy alkilamino csoport helyettesítésű cianur-klorid : (2-alkilamino-4,6-diklórtriazinok)

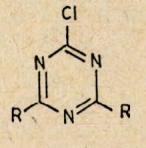


jó kontakthatású herbicidek. A gyakorlatban azonban nem alkalmazzák ezt a vegyülettípust, mert nem stabil vegyületek, nedvesség hatására már raktározás közben hatástalan hidroxivegyületté hidrolizálnak és a bőrre jutva súlyos bántalmat okoznak.

Koopman és munkatársai mono-alkoxi és mono-alkiltio-diklórtriazinok előállítását publikálták, [7, 8] megállapítva azoknak gyomirtó hatását. Ezen vegyületek között a hosszabb alkilláncal helyettesített termékek hidrolízissebessége fokozatosan csökken, azonban ezzel párhuzamosan csökken a gyomirtó hatásuk is. Így nem nagyon valószínű, hogy az alkoxi és alkiltio-2,4-diklórtriazinok gyakorlati használatban beváljanak.

Szimmetrikus 2-klór4,6-diszubsztituált triazinok

Ez a vegyületcsoport az alábbi általános képlettel jellemezhető :



Wolff [9] és a Geigy kutatógárdája ebből a vegyületcsoportból az alábbi szubsztituens cso-

portokat vizsgálta meg :

	biológiai aktivitás
R = O-aril és S-aril	0
O-alkil és S-alkil	+
N-aril	0
N-aralkil	+
N-alkil	++++

Az O-aril és S-aril származékok gyenge fungicid hatásúak, azonban gyomirtóhatáuk nincsen.

Az alkoxi és alkiltio-sz-triazinok csupán közepes kontakthatású gyomirtóvegyületek.

A bisz-arilamino és a N-alkil-N-arilamino-sz-triazinok gyengén fungicidek, de gyomirtó hatásuk nincsen.

A 4,6-bisz-aralkilamino-sz-triazinoknak van gyenge gyomirtó hatása.

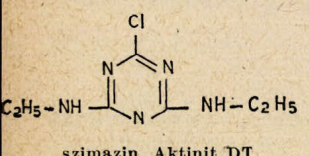
A 2-klór-4,6-bisz-alkilamino-sz-triazinok között nagyszámú igen aktív gyomirtószer van. Ebbe a csoportba tartozik a már említett klórazin (2-klór-4,6-bisz-dietil-amino-sz-triazin) és a később részletesen tárgyalandó szimazin és atrazin.

Az elsőként előállított és megvizsgált klórazin semmiféle hormonhatást nem mutatott. A kezelt növények normálisan növekedtek 10 napon át, majd klórotikus tünetek között a 10-ik és 20-ik nap között elpusztultak. A fitotoxikus hatás egyaránt mutatkozik az egyszikű és kétszikű növényeken, egyedül kukoricára nem volt káros hatású.

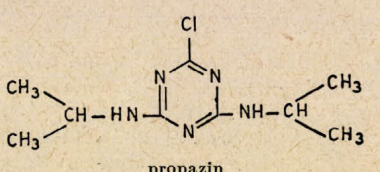
A klórazin a többi 2-klór-bisz-alkilaminotriazinhoz hasonlóan nagyon állandó vegyület. Neutrális és alkálikus vizes oldatban nem bomlik, erős ásványi savak azonban szobahőmérsékleten is hidrolizálják. A nagy kémiai stabilitás és a kis vízoldhatóság (klórazin 10 mg/l) folytán a csoport tagjai a talajban hosszú időn át — száraz időjárási viszonyok között évekig — megmaradnak és hatásukat megtartják. A jó kémiai stabilitás és csekély vízoldhatóság részben előnyös, részben hátrányos tulajdonságuk. Előnyös a tartós hatás szempontjából, mert a kezelés esztendejében a később kelő gyomokat is elpusztítják, tehát hatásuk a teljes tenyészidőre biztosított, sőt a kezelést követő esztendőben is számottevő utóhatásuk van. Ugyanakkor hátrányuk, hogy csapadékszegény esztendőben hatásuk csökken, sőt extrém esetekben teljesen el is maradhat. A talajban változatlanul maradó szer a kezelést követő évben a kukorica után vetett kalászosokat erősen károsítja, esetleg teljesen el is pusztítja.

A 2-klór-bisz-alkilamino-triazinok két vegyülettípusát szokás megkülönböztetni : a szimmetrikusan helyettesített és aszimmetrikusan helyettesített vegyületeket.

A szimmetrikusan 2-klór-4,6-bisz-alkil-aminotriazinok két leghatásosabb képviselője a 2-klór-4,6-bisz-etilamino-sz-triazin (szimazin, Aktinit DT) és a 2-klór-4,6-bisz-izopropilamino-sz-triazin (propazin) :



szimazin, Aktinit DT

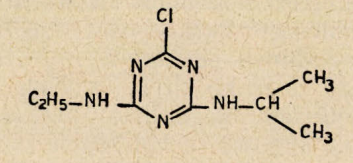


propazin

A többi alifás amino-származék, a metilamino, alkilamino-, propil- és hosszabb szénláncú aminoszármazékok biológiailag lényegesen gyengébbek, vagy gyakorlatilag hatástalanok. Hatástalannak szokás azokat a származékokat tekinteni, amelyeknek katasztrális holdanként 5 kg-os adagban lényeges gyomirtóhatásuk nincsen.

A szimazin és propazin egyaránt lassan ható, legalább egy éven át hatásos preemergens (kelés előtti) gyomirtószer, amelyek a talajtípustól függően — magyarországi viszonyok között — 2—6 kg-os katasztrális holdankénti adagban teljes gyommentességet biztosítanak kukoricában, szőlő- és gyümölcsültetvényekben. Mindkét vegyület csak gyökéren keresztül szívódik fel, tehát kelés utáni (posztemergens) gyomirtásra nem alkalmas. A propazin a Convulvulus arvensis teljes kipusztítására jobb, mint a szimazin, amellyel szemben ez a növény elég erősen toleráns. A Daucus carota irtására viszont a szimazin vált be jobban.

Az aszimmetrikus 2-klór-4, 6-bisz-aminotriazinok között szintén számos aktív gyomirtószert találtak. Messze a legjobb hatásúnak a 2-klór-4-etilamino-6-izopropilamino-sz-triazin (atrazin, Aktinit PK) mutatkozott :

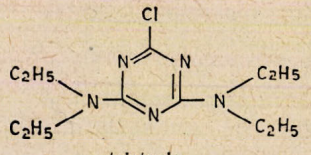


atrazin, Aktinit PK

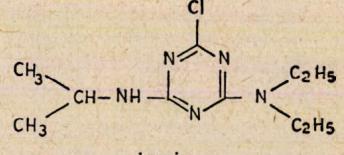
Vízoldhatósága 70 mg/l, tehát egy nagyságrenddel nagyobb a szimazinnál, a szerves oldószerekben való jobb oldhatósága még fokozottabb mértékű.

Az atrazin nem várt módon levélen keresztül is felszívódik, jobb vízoldhatósága révén kevesebb csapadék esetén is bemosódik a talajba és ott a mélyebben gyökerező gyomokat is elpusztítja. A szimazin és atrazin szelektivitásában az oldhatósági különbségeken túlmenő eltérések is vannak. A szimazin a Panicum fajták ellen hatásos, az atrazin csak kevéssé ; a Sorghum fajták ellen fordított a helyzet.

Az aszimmetrikus 2-klór-4,6-bisz-alkilaminotriazinok között jó szelektivitású még a trietazin és ipazin :



trietazin



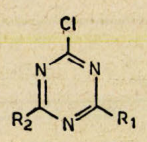
ipazin

A trietazin dohányültetvények, szója- és borsóvetemények ; az ipazin gyapotföldek gyomirtására használható a külföldi kísérletek alapján (Geigy). Magyarországi tapasztalatok a két utóbbi gyomirtószerrel nincsenek.

A szimmetrikus bisz-alkilamino-klórtriazinok hátrányos tulajdonságát, a gyenge vízoldhatóságot poláros (hidroxi-, karboxi-, nitril stb.) csoportok

beépítésével csökkenteni lehet. A Növényvédelmi Kutató Intézetben *dr. Matolcsy György* és munkatársai ezzel a céllal mintegy 200 új triazinszármazékot szintetizáltak [10, 11 és kiadatlan közlemény alapján].

Az előállított termékek részben szimmetrikus, részben aszimmetrikus helyettesítésű, alábbi általános képlettel jellemezhető vegyületek voltak :



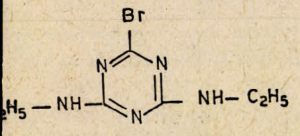
ahol az R_1 és R_2 azonos és ahol az R_1 és R_2 különböző és végül olyan származékok, amelyekben az R_2 etilamino, vagy izopropilamino csoport.

Az üvegházi és részben szabadföldi biológiai vizsgálatok alapján megállapították, hogy a gyomirtóhatás teljesen megszűnik, ha alkilamino helyettesítő csoport nincsen a triazingyűrűn. Ha egy etil- vagy izopropilamino helyettesítés marad a gyűrűn, akkor a másik szubsztituens viszonylag szabadon változtatható a hatás elvesztése nélkül.

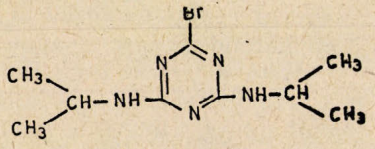
A kísérletek eddigi eredményeképpen sikerült néhány, a szimazinnal és atrazinnal gyakorlatilag azonos biológiai hatású, de azoknál jobb oldhatóságú helyettesített klórtriazint előállítani. A vegyületek további értékelő vizsgálatai folyamatban vannak.

Matolcsy és munkatársai beszámoltak [12] a 2-klór-sz-triazin néhány új típusú kéntartalmú származékáról, amelyek közül a 6-klór-bisz-2,4-[S(-dimetiltiokarbamil)-merkapto-]-sz-triazin rendkívül erős fungicid hatású vegyületnek bizonyult. Az Alternaria tenuis gomba csírázását 0,0002%-os koncentrációban 96%-ban meggátolta, a kontrollként használt cink-dimetil-ditio-karbamát ugyanezen koncentrációban csak 69%-os gátlást okozott.

A teljesség kedvéért megemlítjük a klór helyett brómot tartalmazó analóg vegyületeket, amelyek cianur-bromidból a klóraminotriazinoknál ismertetett módon állíthatók elő. A Geigy cég előállította és megvizsgálta a 2-bróm-4,6-bisz-etilamino-sz-triazint (bróm-szimazin) és a 2-bróm-4,6-bisz-izopropilamino-sz-triazint (brómpropazin)



brómszimazin

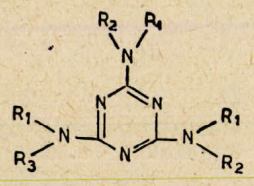


brómpropazin

és megállapította, hogy a gyomirtóspektrumuk nagyjából megegyezik a klórszármazékokéval, azonban azoknál valamivel szelektívebbek. Szélesebb körű felhasználásukat gátolni fogja a lényegesen nagyobb előállítási költségük.

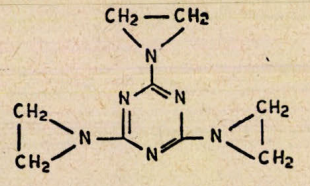
2,4,6-trisz-alkilamino-triazinok

A 2-klór-bisz-alkilamio-triazinok klóratomját alkilaminnal lecserélve az alábbi általános képletű 2,4,6-trisz-alkilamino-triazinok keletkeznek :



A helyettesítetlen 2,4,6-triamino-triazin (melamin) teljesen hatástalan vegyület, a másik szélső eset a 2,4,6-trisz-(dietilamino)-sz-triazin viszont 5 kg/kh adagban a szimazinnál gyengébb gyomirtóhatású. A gyengébb hatást azzal lehet magyarázni, hogy erősebb bázikus sajátságaik miatt jobban kötődnek a talajhoz és fokozottabban inaktiválódnak.

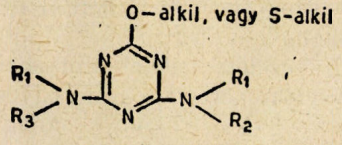
A 2,4,6-trisz-etilénamino-sz-triazin :



noha nagyon hasonló a fenti általános képlethez, mégsincs semmiféle gyomirtóhatása. Viszont a vegyület gátolja a sejt-szövetek osztódását, ezért a rák elleni kutatásban van jelentősége [13, 14, 15]. A metilénimino-csoportok térhálóképzési hajlama okozza a mitózisgátló hatást.

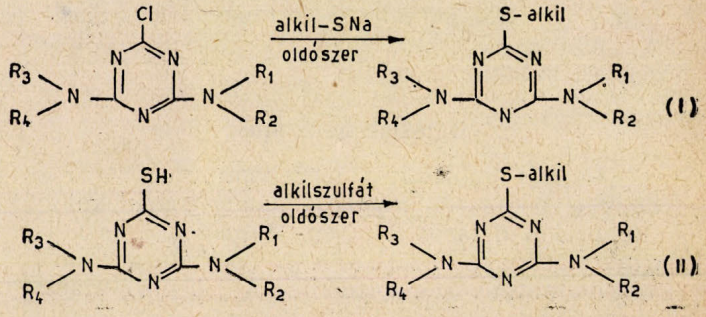
2-alkoxi-4,6-bisz (alkilamino)-sz-triazinok és merkapto analógjaik

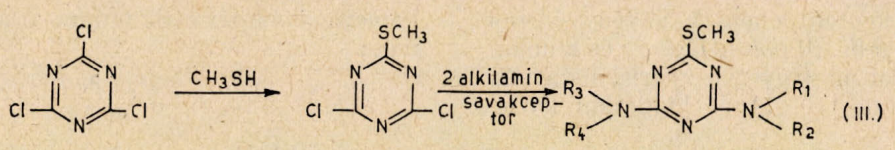
E vegyületcsoport az alábbi általános képlettel jellemezhető :



A bisz-alkilaminoklórtriazinok klóratomja a megfelelő alkoholokkal, nátrium-hidroxid vagy nátrium-alkoholát jelenlétében alkoxi csoporttal lecserélhető [16, 17, 18].

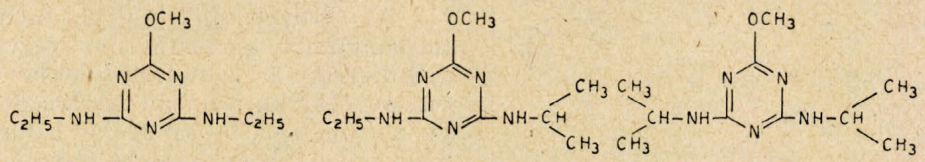
Az alkilmerkapto-bisz-alkilaminotriazinok előállítására több módszer ismeretes. Előállíthatók bisz-alkil-amino-klór-triazinokból alkil-merkaptánnal (I), merkapto-triazinokból [19, 20, 21] alkilezőszerekkel (II) és cianur-kloridból alkil-merkapto-diklór-triazinon keresztül [22, 23] alkilaminokkal :





(III.)

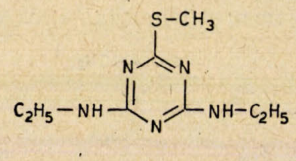
Az alkoxiszármazékok közül a metoxi-, az alkilmerkapto származékok közül a metilmerkapto származékok gyomirtóhatása jelentős. Bemutatjuk a gyakorlatban alkalmazott vegyületeket:



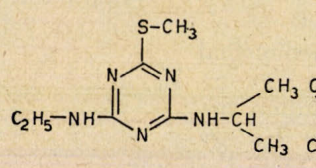
szimeton

atraton

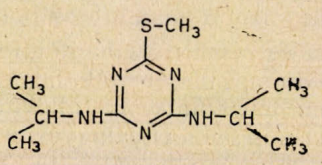
prometon



szimetrin



ametrin



prometrin (Merkazin)

Fizikai szempontból legjellemzőbb, hogy vízoldhatóságuk sokkal jobb, mint a klór-analógoknak. A Simeton vízoldhatósága 3,2 g/l, a Prometoné 0,75 g/l, és az Atratoné 1,8 g/l. Biológiai szempontból a szelektív hatás más spektruma jellemző rájuk. A klóraminotriazinokkal szemben az összes alkoxi és alkilmerkapto származék károsítja, illetőleg el is pusztítja a kukoricát. A kukorica sokkal nagyobb mennyiségben veszi fel az alkoxi-aminotriazinokat, mint pl. a szimazint és enzimrendszere nem képes detoxifikálni olyan mértékben, hogy ne halmozódhassanak fel fitotoxikus mennyiségben. A 2-metoxi-4,6-bisz-alkilamino-sz-triazinok legtöbbje posztemergens (kelés utáni) kezeléssel is alkalmazható, mert a növények levelein keresztül is felszívódik. A metoxi származékokat 5—20 kg/hk adagban totális gyomirtószerként, különösen mélyen gyökerező évelő fűféle gyomok ellen eredményesen próbálták ki a Geigy telepein. Alkalmazhatók totális gyomirtásra (talajsterilizálás) klóralkilaminotriazinokkal kombináltan is. A prometon olajos emulzióban jó bozótirtó szer.

A 2-alkilmerkapto-bisz-alkilaminotriazinoknak gyakorlatilag legszélesebb területen kipróbált képviselője a prometrin (Merkazin). A 2-alkilmerkapto származékokra jellemző, hogy tartós hatásuk a 2-klór származékokhoz képest rövid (2—4 hónap) és a kultúrnövények közül a borsó, bab, burgonya, napraforgó és répa jól tűri őket. Az alkil-merkapto-triazinok posztemergens kezeléssel is alkalmazhatók.

Hatásmechanizmus

Gast és munkatársai megállapították [24,25], hogy a 2-klór-4,6-bisz-alkilamino-sz-triazinoknak fitohormon hatásuk nincsen. A magok csírázása gyakorlatilag változatlan, a szerek hatása a növekedő növényeken kezdődik. A jellemző tünet a klorózis, ami a szereknek a CO_2 asszimilációra, vagy a keményítőképződésre gyakorolt hatására következhet be. *Gysin* és *Knüsli* kísérleteikkel igazolták, hogy a triazinok a Hill-reakciót (a víz fotolízise és O_2 fejlődés) gátolják (1958, 1960). A keményítőképződést a szerek nem bénítják, azonban a cukorszintézist igen. Így a karbamát herbicidekhez (pl. CMU: 3-(p-klórfenil)-1,1-dimetil-karbamid) hasonló biológiai hatásuk van.

Exer, *Moreland* és mások a számos triazinszármazék és egyéb herbicid Hill-reakció gátló hatását sorozatban vizsgálták és jó összefüggést találtak a gátlóhatás és a gyakorlati gyomirtóhatás között. Az egyszerű és gyors módszer azonban mégsem alkalmas a szerek gyakorlati gyomirtóhatásának elbírálására, mert pl. a 2-klór-4-etilamino-6-butilamino-sz-triazin a Hill-reakciót négyszer kisebb dózisban gátolja, mint a szimazin, mégis csupán gyenge gyomirtóhatású. Továbbá számos olyan — nem triazin típusú — gyomirtószer van, amelyek a Hill-reakciót egyáltalán nem gátolják.

A gyomirtóhatás kifejlesztéséhez nyilvánvalóan egyéb tényezők is szükségesek. A vitális enzimrendszerekre gyakorolt hatás a CO_2 asszimiláció megzavarása, transzlokációs folyamatok, a vegyületeknek a talajban való megkötődése, oldhatóság stb. határozzák meg végeredményben a vegyületek gyomirtószerként való használhatóságát.

Nagyon intenzív vizsgálatokat folytattak annak kiderítésére, hogy mi okozza a különféle növények különböző érzékenységét a triazin-herbicidekkel szemben [26, 27, 28].

A fiatal kukoricapalántákkal laboratóriumban végzett kísérletek igazolták, hogy a kukorica különleges ellenállóképessége azon alapszik, hogy enzimrendszere a klórtriazinokat nem mérgező hidroxi-triazinokká alakítja át [29].

A detoxifikációs folyamatban kétségtelenül nagy szerepe van a kukoricanövény sejtnedvének nagy peroxidáz-enzim tartalma valamint a sejtnedvből kromatográfiásan elkülöníthető polifenol frakció.

A gyomirtószer a talajba kerülve adszorpció útján részben vagy egészében megkötődhet, a talajba jutó esővíz a mélyebb talajrétegekbe moshatja és végül az atmoszferiliák és talajbaktériumok hatására elbomolhat. Mindezek a tényezők együttesen határozzák meg a szerek használhatóságát, gyakorlati alkalmazási idejét és adagját és végül az utóhatás időtartamát. A fenti komplex jelenségek és folyamatok egészének felderítése még nem fejeződött be.

Mezőgazdasági alkalmazás szempontjából mindezeknek a folyamatoknak felderítése rendkívül fontos és világszerte kiterjedt vizsgálatok folynak megismerésükre.

Hazai gyártás és alkalmazás

Hazai takarmánybázisunk alapját képező kukoricatermesztésünk fokozására, a szocialista nagyüzemi táblás gazdálkodásunk termelékenységének növelésére egyaránt nagy jelentőségű volt a triazin alapú gyomirtók hazai gyártásának megvalósítása. A Nehézvegyipari Kutató Intézet Növényvédőszer Osztálya ipari eljárást fejlesztett ki a klór-amino-triazinok és alkilmerkapto-triazinok gazdaságos előállítására és nagyhatóanyagtartalmú — ködpermetezésre alkalmas — triazin formulázási eljárásra. A szabadalmazott eljárások a Nitrokémia Ipartelepek, a Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termények Gyára, a Budapesti Vegyiművek és az Első Vegyi Indusztria KTSZ üzemeiben valósultak meg 1961—1962-ben.

A hazai ipar kapacitása a mezőgazdaság igényeit fedezi. A második 5 éves tervben új — a jelenleginél korszerűbb — többezer tonnás nagyüzem épül a Nitrokémia Ipartelepeknél.

A triazin-származékok szerekké való feldolgozását a Budapesti Vegyiművek Illatos-úti gyára végzi. Hungazin DT és PK és Merkazin márkaneveken 50% hatóanyagot tartalmazó nedvesíthető porkészítmények alakjában kerülnek a szerek forgalomba. Nagyüzemi kísérleti gyártási mennyiségekben kipróbálás alatt áll a Budapesti Vegyiművek 70% hatóanyagot tartalmazó készítménye és a Nehézvegyipari Kutató Intézetben kidolgozott új technológiai elv szerint a Nitrokémia Ipartelepeken készült 95% hatóanyagtartalmú, ködpermetezhető szer. Az utóbbi anyag az eddig alkalmazott permetezési eljárástól eltérően, a k. holdankénti 300—500 l vízadag helyett — a permetezőgéptípustól függően — 40—80 l vízadaggal szórható ki. Ez a készítmény rendkívül nagy vízmegtakarítást és a permetező gépi berendezések teljesítményének többszörösre való emelését eredményezi.

A Nehézvegyipari Kutató Intézet Növényvédőszer Osztályán kutatások folynak —a fentieken kívül — a triazinszármazékok más úton történő szintézisére és új, biológiailag hatásosabb, vízben jobban oldódó, rövid utóhatású anyagok előállítására. Néhány, az elővizsgálatok alapján jóhatású anyag szabadföldi kipróbálása folyamatban van.

IRODALOM

[1] *Gast—Knüsli—Gysin:* Experientia, *11*, 107(1955).
[2] *Pearlman—Banks:* J. Am. Chem. Soc. *70*, 3726 (1948).
[3] 329272 sz. svájci szab.
[4] *Thurston* et al. J. Am. Chem. Soc. *73*, 2981 (1951).
[5] 149189 sz. magyar szabadalom.
[6] 1061791 sz. francia szabadalom.
[7] *Koopman—Daam:* Rec. trav. chim. *77*, 235 (1958).
[8] *Koopman, H.* et al.: Nature *180*, 147 (1957)
[9] *Wolf, C. N.* et al.: Science *121*, 61 (1955).
[10] *Matolcsy Gy., Hamrán M., Végh A.:* Magyar Kém. Foly. *65*, 414 (1959).
[11] *Matolcsy Gy.:* Acta Chim. Hung., *20*, 335 (1959).
[12] *Matolcsy Gy., Hamrán J.-né, Végh A.:* Magyar Kém. Foly *65*, 282 (1959).
[13] *Buckley, S. M.*, et al.: Cancer Research, *10*, 207 (1950).
[14] *Bruchenal, J. H.*, et al.: Arch. Bischem., *26*, 321 (1950).
[15] *Rose, F. L.*, et al.: Nature *165*, 993 (1950).
[16] *Controulis, J.*, et al.: J. Am. Chem. Soc. *67*, 1946 (1945).
[17] *Dudley, J. R.* et al.: J. Am. Chem. Soc. *73*, 2986 (1951).
[18] *Pearlman, W. M.*, et al.: J. Am. Chem. Soc. *71*, 3248 (1949).
[19] *Grundmann, C.* et. al.: J. Am. Chem. Soc. *76*, 632 (1954).
[20] *Grundmann, C.* et al.: Ber. *86*, 181 (1953).
[21] 552496 sz. belga szabadalom.
[22] *Koopman, H.:* sajtó alatt.
[23] *Knüsli, E.:* Kiadatlan munka.
[24] *Gast, E.* et al.: Experientia, *11*, 107 (1955).
[25] *Gast, E.* et al.: Experientia, *12*, 146 (1956).
[26] *Roth, W.:* Compt. rend., *245*, 942 (1957).
[27] *Roth, W.:* Experientia, *14*, 137 (1958).
[28] *Roth, W.:* Kiadatlan doktori értekezés (1959).
[29] *Davis, D.:* Alabama Polytech. Inst. Auburn. Kiadatlan munka.

Felszívódó növényvédőszerek

MATOLCSY GYÖRGY*

A napjainkban alkalmazott növényvédőszerek túlnyomó többsége permetezés vagy porozás után a növények felületére lerakódva fejti ki hatását. Az utóbbi években azonban egyre inkább előtérbe került az a törekvés, hogy olyan vegyületeket dolgozzanak ki a kultúrnövényeket károsító rovarok, gyomok és gombák leküzdésére, amelyek a növények külső rétegén át vagy a talajból a gyökereken keresztül behatolnak a szövetekbe majd a nedvkeringéssel szétáramlanak a növény egész szervezetében. Az ilyen felszívódó (ún. szisztemikus) hatású szerek alkalmazása — a felületen ható, ún. kontakt szerekkel szemben — számos előnnyel jár: 1. szükségtelenné válik az egész növényfelület gondos és időtrabló permetezése, mert a nedvkeringéssel a szer eljut a nem permetezett növényrészekbe is; 2. a szer bekerül a permetezés után képződött új hajtásokba is, amelyeknek egyébként csak ismételt kezeléssel lehetne védettséget biztosítani; 3. a szer érintkezésbe jut az eldugott, nehezen hozzáférhető helyeken (levélzugokban, a kártétel folytán összesodródott levelek hajtásaiban) megbúvó kártevőkkel és a szövetek belsejében megtelepedett kórokozó gombákkal is; 4. míg a kontakt szereket az eső könnyen lemossa a növények felületéről, addig a növényi szövetekben eloszló felszívódó szerek nincsenek kitéve az időjárás káros hatásának és nem szenvednek veszteséget párolgás útján.

A felszívódó szerek gyakorlati értékéből nem sokat von le (legfeljebb a kutatómunkát hátráltatja) az a tény, hogy igen keveset tudunk a felszívódóképesség szerkezeti követelményeiről. Feltevések szerint a vegyület fiziko-kémiai tulajdonságai szabják meg a felszívódó hatást; eszerint a molekulának két egymással ellentétes feltételt kell kielégítenie: a növények külső rétege, az epidermisz ugyanis lipoid karakterű anyagokból épült fel, ezért ezen a rétegen való áthatolás legkönnyebb a lipoidoldékony, hidrofob, apoláros anyagok számára. Az epidermiszen túljutva viszont a vegyületnek a növényi szállítórendszer vizes fázisán kell továbbhaladnia, ezért itt már a hidrofil, poláros tulajdonság kedvező. Eszerint a gyakorlati követelményeket azok a vegyületek elégítenék ki a leginkább, amelyeknél e két ellentétes tulajdonság aránya a legmegfelelőbb. De még e túlzott egyszerűsítésnek ható feltevésre is rácáfoltak újabb kísérleti adatok. *Metcalf* [1] kimutatta, hogy a később említendő Systox rovarölőszer vízoldékonyabb tiol-izomérje hatszor gyorsabban hatol be a levelekbe, mint a lipofilebb tion-izomer.

Ésszerűbbnek látszik annak feltételezése, hogy egyes jellegzetes (és talán a növények természetes anyagaiban is fellelhető) atomcsoportok biztosítják a felszívódó hatást. Igaz ugyan, hogy ez az elképzelés mint kutatási munkamódszer, nem állta meg a gyakorlat próbáját és mind ez ideig eredménytelenek maradtak az arra irányuló kísérletek, hogy a felszívódó hatás hordozójaként feltételezett atomcsoportok beépítésével felszívódó tulajdonságot kölcsönözzenek kontakt hatású vegyületeknek.

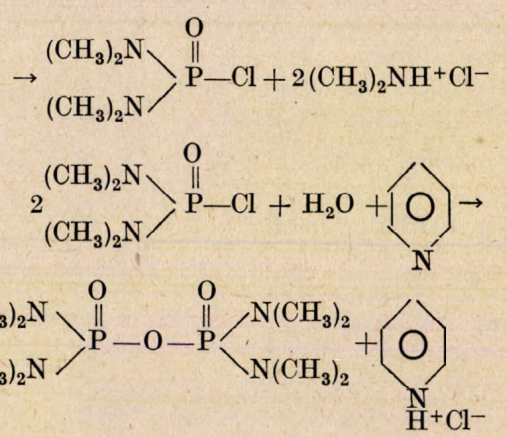
* Növényvédelmi Kutatóintézet

Felszívódó rovarölőszerek

A növényvédőszerek három nagy csoportja közül a rovarölőszerek (inszekticidek) területén vált a legjelentősebb gyakorlati tényezővé a felszívódó hatás felfedezése. A felszívódó rovarölőszerek szinte kizárólag az úgynevezett foszfátészter-típusú vegyületek közül kerülnek ki. Ezek a szerek elsősorban a szívókártevőkre (levéltetvek, atkák stb.) hatnak. A rovarvilágnak ezek az apró, szabad szemmel sokszor alig látható tagjai szívócsövüket a levelek szöveteibe szúrják és a levélnedvek szivogatásával, valamint mérgező váladékuk befecskendezésével károsítanak. Szükségszerűen következik ebből, hogy az elpusztításukra szánt szer a legjobban akkor tudja hatását kifejteni, ha a növényi szövetek belsejében oszlik el. Ez egyben biztosítéka annak is, hogy a levelek felületén táplálkozó, gyakran hasznos rovarok nem mérgeződnek meg.

Időrendben az első felszívódó hatású foszforsavészter-inszekticid az oktametil-pirofoszforsavamid (OMPA) volt. Felfedezése a német *Schrader* [2] nevéhez fűződik. A vegyület ipari előállítása során dimetilamint foszfor-oxikloriddal reagáltatnak, majd az így képződő bisz-dimetilaminofoszforil-kloridot közbülső izolálás nélkül ekvivalens mennyiségű vízzel és piridinnel reagáltatják:

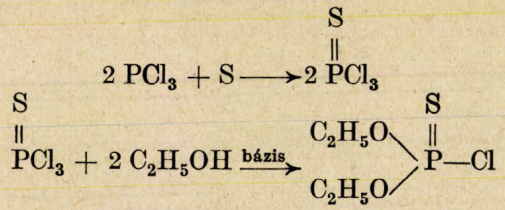
$$4\,(CH_3)_2NH + POCl_3 \rightarrow$$



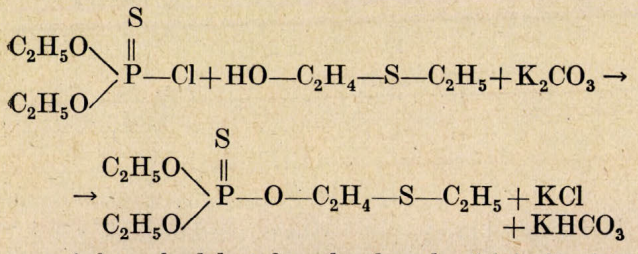
A vegyület melegvérűekre is erősen mérgező, ami nagymértékben gátolta növényvédelmi alkalmazását.

Az oktametil-pirofoszforsav-amid ma már csak történelmi érdekességű; helyét átadta a Systox-típushoz tartozó, könnyebben előállítható és előnyösebb tulajdonságokkal rendelkező felszívódó szereknek, melyeknek felfedezése szintén

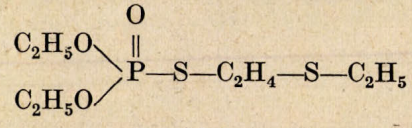
Schrader érdeme. E típus első és ma is egyik legjelentősebb tagja a Systox néven ismert O,O-dietil-O-(2-etilmerkapto-etil)-tiofoszfát. Az előállításához szükséges legfontosabb közbülső terméket, a dietil-tiofoszforil-kloridot úgy állítják elő, hogy foszfor-trikloridot megfelelő katalizátor (aktívszén, $AlCl_3$, $FeCl_3$ stb.) jelenlétében kénnel hevítenek [3], majd az így kapott foszfor-tio-trikloridot savmegkötő bázis jelenlétében etanollal reagáltatják :



A Systox előállításának másik közbülső terméke az etil-merkaptán és etilén-oxid reakciójakor képződő etil-merkapto-etanol. Ezt a vegyületet káliumkarbonát jelenlétében reagáltatják a fent említett dietil-tiofoszforil-kloriddal [4] :



A kereskedelmi forgalomban levő készítmény két izomér elegye, amely 70%-ban a fenti tion-észtert, 30%-ban ennek tiol-izomérjét

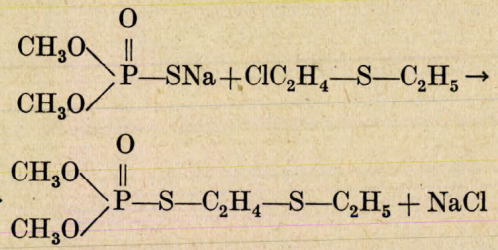


tartalmazza. A kevésbé hatékony tion-izomér növényi enzimek hatására az erősebb hatású tiol-izomérré alakul és ilyen alakban fejti ki hatását [5]. Ez a tion → tiol izomerizáció magasabb hőmérséklet hatására is végbemegy és nyomon követhető a vízoldékonyság és a biológiai hatás fokozódása alapján : a vízoldékonyság ugyanis 30-szorosára, a mérgező hatás (patkányon vizsgálva) 20-szorosára növekszik.

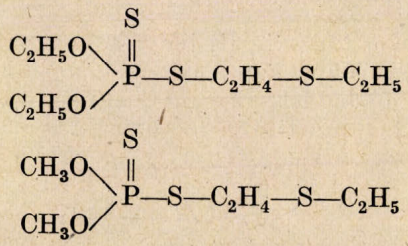
A Systox — a többi foszfátészter-alapú rovarölőszerhez hasonlóan — vízben rosszul oldódik, ezért emulgátorral keverve kerül forgalomba. Ebből az elegyből olyan permetlevet készítenek, amely 25—50 gramm hatóanyagot tartalmaz hektoliterenként. A szer hátránya, hogy emberre is erősen mérgező, ezért alkalmazása szigorú munka- és élelmezésegészségügyi rendszabályokat tett szükségessé. A foszfátészter-inszekticidek legtöbbje ugyanis erősen bénítja a kolineszteráz-enzim működését, ezért ezen a területen a kutatások egyik legfőbb célkitűzése a melegvérűekre kevésbé mérgező és ugyanakkor erős rovarölő hatású vegyületek kidolgozása.

A Metasystox néven ismert készítmény a Systox metilváltozata. Hatása hasonló a Systoxéhez, de annál gyorsabb, bár valamivel gyengébb. Nagy előnye, hogy melegvérűekkel szembeni mérgezősége lényegesen kisebb : míg a Systox (tion-izomér) perorális toxicitása (LD_{50}) patkányon 30 mg/kg [6], addig a metil-homológé 180 mg/kg.

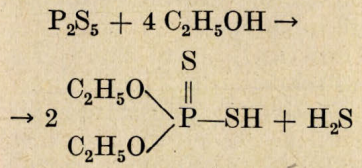
A Metasystox továbbfejlesztése a Metasystox-i amely tisztán tiol-izomért tartalmaz. O,O-dimetil-tiolfoszforsav-nátriumsóból és etil-merkapto-etil-kloridból állítják elő :



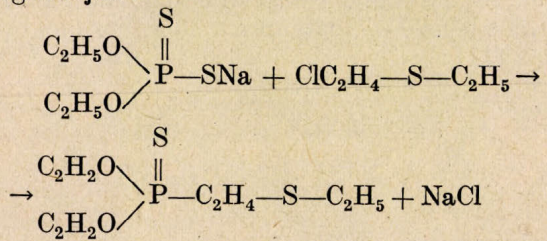
Mind a Systoxnak, mind a Metasystoxnak ismeretesek a tio-analogjai Disyston, illetőleg Thiometon néven :



Előállításukhoz dimetil-, illetőleg dietil-ditio-foszforsav szükséges, melyet úgy állítanak elő, hogy foszfor és kén magas hőmérsékleten való összeolvasztásával nyert foszfor-pentaszulfidot etanollal, illetőleg metanollal reagáltatnak hűtés közben :

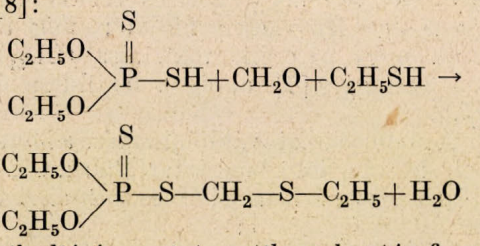


A Disyston előállítása során a dietil-ditio-foszforsav nátriumsóját etil-merkapto-etilkloriddal reagáltatják :



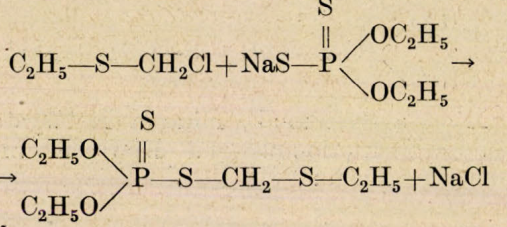
A Thimet néven ismert O,O-dietil-S-etil-merkapto-metil-ditiofoszfát szintén erős felszívódó hatású rovarölőszer de ugyanakkor melegvérűekkel szembeni mérgezősége is rendkívül erős ; perorális halálos adagja (LD_{50} patkányon 1,1 mg/kg. Hatása csak részben felszívódó : a leveleken át nem jut be a növényi szövetekbe, de a talajba bedolgozva a növények gyökérzónájából a gyökereken át gyorsan felszívódik. A vegyületet úgy állítják elő, hogy dietil-ditio-foszforsavat formaldehid jelenlétében etil-merkaptánnal reagál-

tatnak [8]:

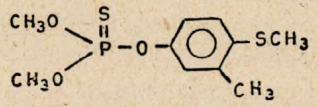


Egy másik eljárás szerint az etil-merkaptán,formaldehid és sósav reakciójakor képződő etil-merkapto-metil-kloridot ditiofoszforsav-nátriumsóval reagáltatják [9, 10]:

$$C_2H_5SH + CH_2O + HCl \rightarrow C_2H_5{-}S{-}CH_2Cl + H_2O$$

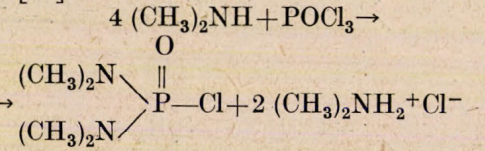


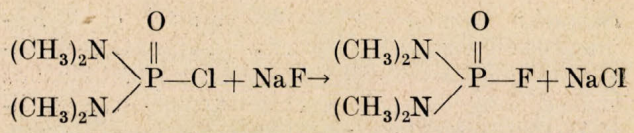
Érdekes tapasztalati tény, hogy a szulfid-híd aromás gyűrűhöz kapcsolva is biztosítani tudja a felszívódó hatást. Erre utal a Lebaycid néven ismert O,O-dimetil-O(4-metilmerkapto-3-metilfenil)-tiofoszfát kiváló felszívódó inszekticid hatása.



Hogy a felszívódó hatás valóban a szulfid-kénatom jelenlétének köszönhető, az könnyen belátható, ha tekintetbe vesszük, hogy az aromás gyűrűn más helyettesítőket tartalmazó 0,0-dialkil-0-fenil-tiofoszfátok közül több származék mutat erős kontakt inszekticid tulajdonságot (pl. a Parathion néven ismert O,O-dietil-O-*p*-nitro-fenil-tiofoszfát), de ezek egyike sem rendelkezik felszívódó hatással.

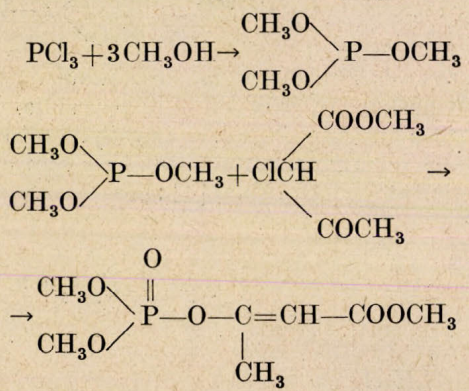
A felszívódó foszfátészter-inszekticidek területén érdekes csoportot képeznek a foszforil-fluoridok. Legfontosabb képviselőjük a bisz-dimetilamino-foszforil-fluorid. Előállítása során foszfor-oxikloridot dimetilaminnal reagáltatnak, majd az így kapott bisz-dimetilamino-foszforil-kloridot benzolos oldatban nátrium-fluoriddal forralják [11]:





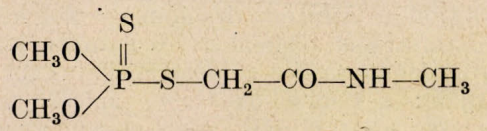
A felszívódó hatás talán épp ennél a vegyülettípusnál a legkifejezettebb; ezek a vegyületek ugyanis csak igen kisfokú kontakt hatást mutatnak. Hátrányuk, hogy melegvérűekre is erősen mérgezők.

A Phosdrin néven ismert O,O-dimetil-O(1-karbo-metoxi-1-propen-2-il)-foszfát felszívódó és ugyanakkor kontakt hatással is rendelkezik. Ipari előállítása során trimetil-foszfitet klór-acet-ecetsavas metilészterrel reagáltatnak [12]:

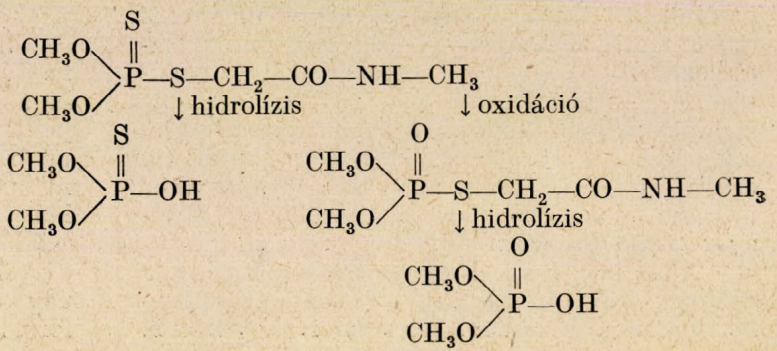


Más foszfátészter alapú rovarölőszerekkel szemben megkülönböztethető tulajdonsága, hogy a növényi szövetekben enzimek hatására gyorsan elbomlik és a bomlás végtermékeként hatástalan dimetil-foszforsav és aceton képződik. Ez a kémiai labilitás olyankor hasznos, amikor az utolsó permetezés és a szüretelés közti, élelmezésügyi okból betartandó biztonsági időszak nem engedi meg kémiailag stabilabb foszfátészter-inszekticidek használatát.

Az elmúlt években egyre nagyobb szerephez jutott a Rogor néven ismert O,O-dimetil-S-(N-monometil)-karbamilmetil-ditiofoszfát:

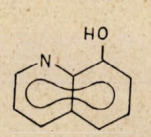


Felszívódó hatása mellett erős kontakt rovarölő tulajdonsággal is rendelkezik. Különös előnye, hogy melegvérűekre viszonylag kevéssé mérgező. A növényi szervezetben oxidatív, majd hidrolitikus lebomlás során hatástalan dimetil-tiofoszfáttá és dimetil-foszfáttá alakul át [13]:



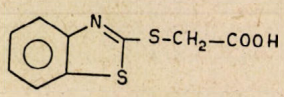
Felszívódó gombaölőszerek

A felszívódó szerek kutatása a növények gombabetegségei ellen alkalmazott gombaölőszerek (fungicidek) vonalán hozta a mai napig a legkevesebb hasznosítható eredményt. Az eddig ismert számos gombaölőszer kizárólag kontakt hatás kifejtésére képes, ezért csak a növények felületén megtelepedett gombaspórákat pusztítja el. A kórokozó gombák jelentős része azonban a növényi szövetek belsejében él. Ez a körülmény, valamint a korábban már vázolt permetezéstechnikai okok egyre sürgetőbb szükségességgé teszik hatékony felszívódó gombaölőszerek kidolgozását. Ezen a téren mindeddig csupán néhány biztató kezdeti eredmény született. A humán kemoterápiában elért átütő eredmények, elsősorban *Domagh*-nak a szulfonamidok és *Flemingnek* az antibiotikumok területén végzett úttörő munkái ösztönzőleg hatottak a növények belső terápiáját célzó kutatásokra. Természetesen a szulfonamidszármazékok szisztemikus fungicid hatását is megvizsgálták. Bár ezek némelyike, elsősorban a helyettesítetlen p-aminobenzol-szulfonamid mutatott belső terápiás hatást gabonarozsda és más, gombás eredetű növénybetegségekkel szemben, de a növények is károsodtak, alkalmazásuk ezért nem jöhetett számításba [14]. Az első biztató eredmények *Horsfall* [15] nevéhez fűződtek, aki megállapította a 8-kinolinol felszívódó fungicid



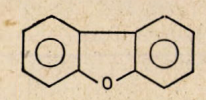
8-kinolinol

hatását. Hatása valószínűleg azon alapul, hogy kelátképzés folytán kivonja a gombaszervezet működéséhez életfontosságú cinket. Ennek egyik bizonyítéka, hogy cink adagolásával a vegyület fungitoxikus hatása ellensúlyozható. *Horsfall* későbbi kutatásai során azt állapította meg, hogy egyes vegyületek csökkenteni képesek a növények gombafertőzöttségét, de in vitro nem mutatnak gombaölő hatást. Valószínűnek látszik, hogy ez esetben nem tényleges gombaölő hatásról van szó, hanem a gazdanövény ellenállóképességének fokozásáról. Az ilyen hatású anyagok közül elsősorban a benztiazolil-tioglikosavtűnt ki.

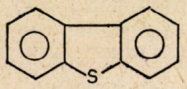


benztiazolil-tioglikosav

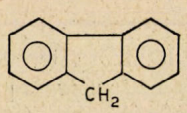
Dimond és munkatársai [16] vizsgálatai szerint a két benzolgyűrűvel kondenzált öttagú gyűrűs vegyületek szintén fokozni képesek a növények ellenállóképességét egyes gombabetegségekkel szemben. Az általuk vizsgált és hatásosnak talált vegyületek :



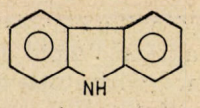
dibenzfurán



dibenztiofén



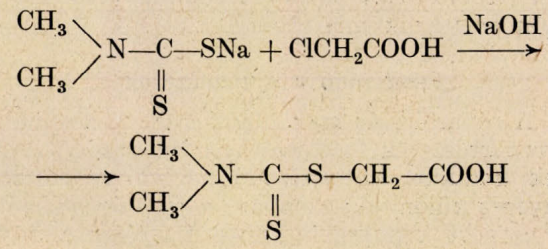
fluoren



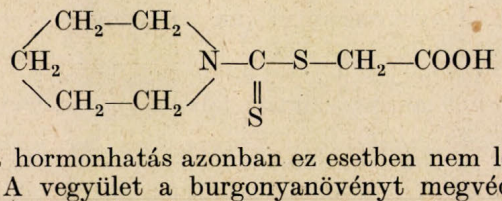
karbazol

E vegyületek hasonló hatása szemléletes igazolása az izoszter csoportok gyógyszertani elméletének, miszerint hasonló térkitöltésű (izoszter) atomok, illetve atomcsoportok (pl. —O—, —S—, —CH_2—, —NH—) felcserélhetők egymással a biológiai hatás lényeges változása nélkül.

Van der Kerk és munkatársai [17] érdekes kísérletet tettek arra, hogy ismert fungicid hatású, de felszívódó hatással nem rendelkező vegyületekhez a felszívódó hatást biztosító atomcsoportokat kapcsoljanak. E munka során többek közt előállították a dimetil-ditio-karbaminsav — amelynek egyes sóit erőteljes kontakt gombaölő hatásuk folytán kiterjedten alkalmazzák — karboximetilészterét, feltételezve, hogy a karboxilcsoport a szisztemikus hatás hordozójaként szerepel majd. Ehhez a feltételezéshez más típusú vegyületekkel kapcsolatos megállapítások szolgáltak alapul. A vegyületet nátrium-dimetil-ditio-karbamátból és monoklór-ecetsavból állították elő :



Ez a vegyület valóban mutatott felszívódó gombaölő tulajdonságot, de ugyanakkor a kezelt növényeken váratlan módon a hormonhatású gyomirtószereknél (lásd később) megismert torzulásos tünetek léptek fel. Hasonló felszívódó fungicid hatásúnak bizonyult a piperidil-ditio-karbaminsav-karboximetilészter :

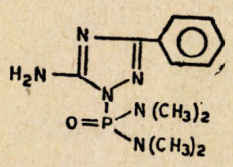


is, a hormonhatás azonban ez esetben nem lépett fel. A vegyület a burgonyanövényt megvédi az Alternaria solani kórokozó gomba fertőzése ellen.

Más oldalról is megmutatkozott egy érdekes párhuzam a felszívódó gombaölő hatás és a hormonhatás között. *Wain*, aki a hormonhatású gyomirtószerek (l. ott) területén fejtett ki úttörő munkásságot, megállapította, hogy egyes olyan származékok, amelyek nem mutatnak hormon- (azaz gyomirtó) hatást, felszívódó gombaölő tulajdonsággal rendelkeznek. A vizsgált származékok közül leghatékonyabb a 2,4,6-triklór-fenoxi-ecetsav, az α-fenoxi-izovajsav és a γ-fenoxi-vajsav volt (vö. 594. oldal). Mivel ezek a vegyületek in vitro nem mutatnak fungicid hatást, valószínű, hogy ez esetben is a növény ellenállóképességének fokozásáról van szó. Ugyanilyen közvetett

fungitoxikus hatáson alapul a fenil-tiokarbamid és a tioacetamid felszívódó védőhatása is, amit nemrég állapított meg *Sijpesteijn* és *Pluijgers* [18].

Mindmáig az egyetlen felszívódó gombaölőszer, amely eljutott a gyakorlati alkalmazásig, a Vepsin néven ismert 5-amino-1-bisz-(dimetil-amido)-foszforil-3-fenil-triazol-1,2,4.



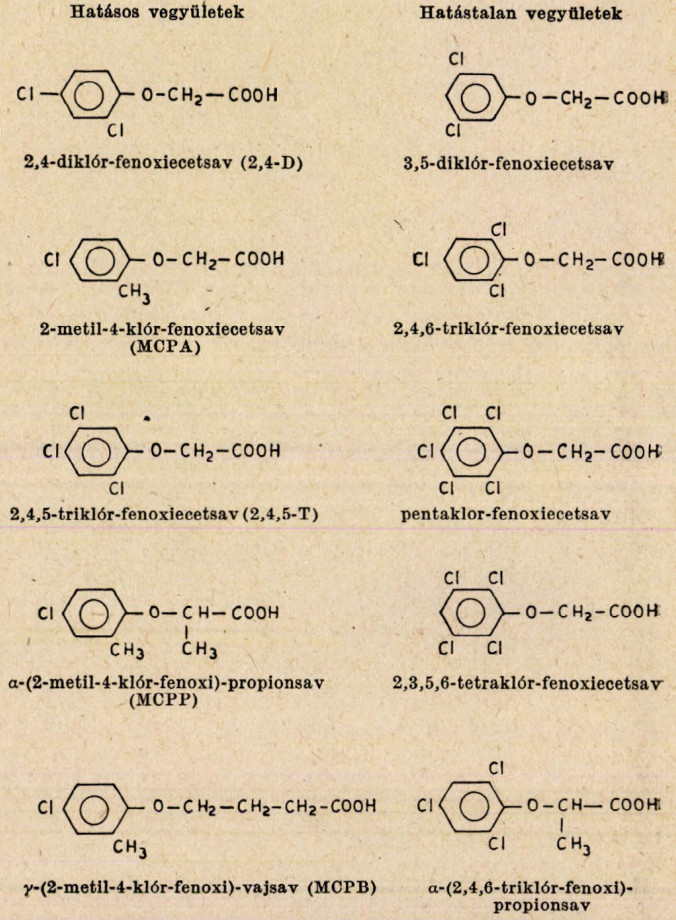
Ez a vegyület az első gombaölőszer, amely — nyilván foszforsavamid-csoportja révén — egyidejűleg rovarölő hatással is rendelkezik. Gombaölő hatása elsősorban a lisztharmat-gomba ellen irányul. A növényi szövetekbe felszívódik és elpusztítja az ott élősködő gomba-micéliumot, feltehetően az enzimrendszer gátlása útján.

Az utóbbi években egyes antibiotikumok (streptomicin, aktidion, griseofulvin, blasticidin stb.) mutattak jó védőhatást bizonyos gombabetegségekkel (almafa-lisztharmat, dohány-peronoszpora stb.) szemben. Alkalmazásuk azonban magas áruk miatt korlátozott.

Felszívódó gyomirtószerek

A rovarölő- és gombaölőszerekhez hasonlóan a gyomirtószerek (herbicidek) területén is ismeretesek kontakt és felszívódó hatású vegyületek. Lényeges különbség azonban, hogy míg az előbb két csoport képviselőit szinte kizárólag a növények földfeletti részére történő permetezés útján alkalmazzák és csak elvétve találkozunk egyes felszívódó rovarölőszereknek a talajba való bevitelével a gyökereken át való felvétel céljából, addig a gyomirtószerek jelentős részét, az úgynevezett gyökérherbicideket a talajra permetezik többnyire még a növények kelése előtt (preemergens kezelés) és a szer a talaj víztartalmában oldódva, a gyökereken át jut a növényekbe. Ez a hatásbeli eltérés szerkezeti tekintetben is további differenciálódást jelent, hiszen a levélzeten át történő behatolás szempontjából a lipoidoldékonyság kedvező, ugyanakkor a gyökérzeten át érvényesülő felszívódó hatáshoz a szernek vízben kell oldódnia. A vízoldékonyság azonban csak igen szűk határok között mozoghat; a vízben túlságosan jól oldódó vegyületek gyorsan kimosódnának a talaj termőrétegéből, a túl kevéssé oldódó vegyületek viszont elégtelen csapadék esetén oldatlanul maradnak a talaj felszínén és hatásuk természetszerűen elmarad vagy csak a következő évben jelentkezik, súlyosan károsítva a vetésforgó soron következő kultúrnövényét.

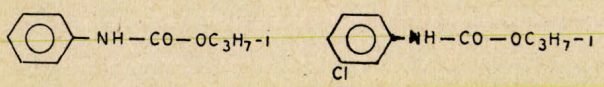
A levélzeten át ható gyomirtószerek közül legfontosabbak a gombaölőszerek kapcsán már említett helyettesített fenoxizsírsavak. E vegyületeknek elsősorban a kisebb szénatomszámú homologoknak (fenoxiecetsav, fenoxipropionsav, fenoxivajsavak), valamint ezek gyűrűn helyettesített származékainak közös tulajdonsága a felszívódó hatás, de csak kis részük mutat egyidejű gyomirtó hatást is. Érdekes összehasonlítani néhány hatékony és gyomirtószerként is használatos származékot olyan származékokkal, amelyek felszívódó hatással rendelkeznek ugyan, de gyomirtó hatással nem.



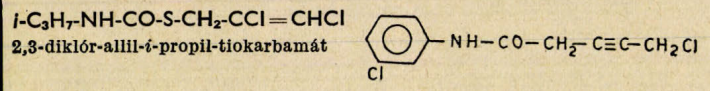
Mindeddig nem sikerült magyarázatot adni e vegyületek felszívódó tulajdonságainak okaira; ilyen irányú próbálkozásokkal az irodalomban alig találkozunk. Viszonylag több figyelmet szenteltek a gyomirtó hatás szerkezeti követelményeinek felderítésére, de a néhány napvilágot látott elméletre gyakran cáfoltak rá újabb kísérleti eredmények. Hatásuk elsősorban a kétszikű növényekre terjed ki. A mérgezett növényeken az úgynevezett hormonhatás jellegzetes tünetei mutatkoznak. Azonos hatást lehet elérni a természetes növényi auxinokkal (pl. indolilecetsav) is erős túladagolás esetén. A növények jellegzetes torzulásokat, csavarodásokat mutatnak, a levelek megsodródnak vagy spirálisan megcsavarodnak, végül a növekedési és anyagcsere-folyamatok egyensúlyának megbomlása folytán az egész növény elpusztul. Az egyszikű növények (gabonafélék, füvek) ezekre a szerekre alig érzékenyek, ezért a hormonhatású szereket elsősorban gabonavetések túlnyomóan kétszikűekből álló gyomállományának szelektív irtására használják. Előállításuk a megfelelő helyettesített fenolból és monoklór-zsírsavból történik, lúgos-vizes közegben.

A gyökéren keresztül felszívódó gyomirtószerek túlnyomórészt nitrogéntartalmú vegyületek, elsősorban karbaminsav-, karbamid- és heterociklikus származékok.

A karbaminsav-származékok (karbamát-herbicidek) közül legjelentősebbek az alábbiak:



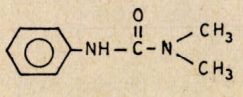
i-propil-N-fenil-karbamát (IPC) *i*-propil-N-3-klórfenil-karbonát (CIPC)



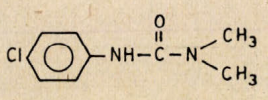
4-klór-2-butinil-N-3 (klórfenil)-karbamát

A karbamidszármazékok vonalán számos vizsgált vegyület közül csak néhány mutatott gyakorlatilag alkalmazható, szelektív gyomirtó hatást. A hatásos származékok szerkezetileg megegyeznek egymással abban, hogy az egyik nitrogénatom egyszerű vagy klórszubsztituált fenilgyököt, a másik két alkilcsoportot tartalmaz. A tisztán alifás vagy tisztán aromás helyettesítésű karbamidszármazékok hatástalanok.

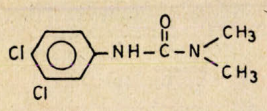
A legfontosabb karbamid-herbicidek az alábbiak:



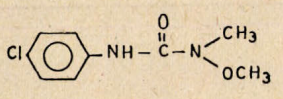
fenil-dimetil-karbamid



p-klór-fenil-dimetil-karbamid



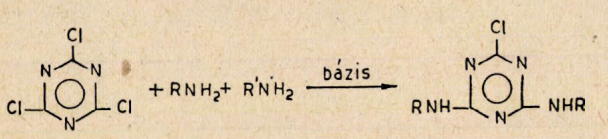
3,4-diklór-fenil-dimetil-karbamid



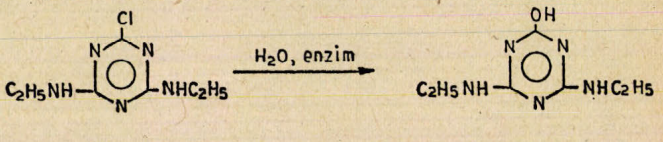
p-klór-fenil-metil-metoxi-karbamid

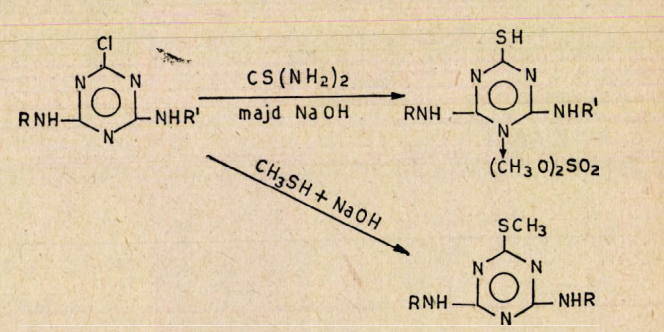
Míg a három első vegyület jellegzetes gyökérherbicid, azaz csak a talajból tud oldott állapotban a gyökereken át a növényi szervezetbe bejutni, addig az utóbbi származék, amely az elmúlt években került forgalomba Afalon néven, a földfeletti növényrészeken keresztül is felszívódik. Ezeket a vegyületeket úgy állítják elő, hogy a megfelelő aril-izocianátot dimetilaminnal, illetőleg — a p-klór-fenil-metil-metoxid-karbamid esetében — *O*,N-dimetil-hidroxilaminnal reagáltatják.

A heterociklikus nitrogénszármazékok közül kétségkívül a triazin-herbicidek a legjelentősebbek. Előállításuk során a klórcián trimerizációja útján képződő cianur-kloridot savlekötő bázis jelenlétében alkilaminnal reagáltatnak:



Egy-egy klóratom lecserélődése után a további klóratom(ok) reakciókészsége rohamosan csökken. Ezért a fenti képlet szerinti 2-klór-4,6-bisz-alkilamino-s-triazinok 2 helyzetű klóratomja már csak igen erélyes körülmények között vihető reakcióba és a vegyület olyan mérvű kémiai stabilitást mutat, ami a mezőgazdaságban a sokszor több éven át is tartó utóhatás miatt kifejezetten káros. A növényi enzimrendszerek erőteljes és ugyanakkor szelektív hatására jellemző, hogy a kukoricanövény, valamint annak présnedve hidrolitikusan lehasítja a klóratomot [19]:





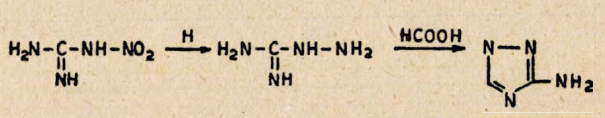
Az így képződött 2-hidroxi-származéknak már nincs herbicid hatása. Erre az enzimatikus lebontásra csak a kukoricanövény és ennek közeli rokonai képesek. Ennek köszönhető, hogy a triazin-típusú gyomirtószerek két legfontosabb képviselője, a 2-klór-4,6-bisz-etilamino-s-triazin (simazin, Hungazin DT) és a 2-klór-4-etilamino-6-i-propilamino-s-triazin (atrazin, Hungazin PK) teljes gyommentességet képes biztosítani a kukorica károsítása nélkül, feleslegessé téve ezáltal az időtrabló és munkaigényes kapálást.

Újabban tettek szert jelentőségre a fenti triazin-származékok metilmerkapto-analogjai. Előállításuk a megfelelő klórszármazékból történik [20, 21].

A metilmerkapto-származékok kukoricavetések gyomtalanítására már nem alkalmasak, mivel a fentebb leírt enzimes hidrolízis lehetősége hiányában a kukoricát is károsítják. Ehelyett más kultúrnövények (burgonya, zöldségfélék stb.) esetében mutatnak értékes gyomirtó hatást.

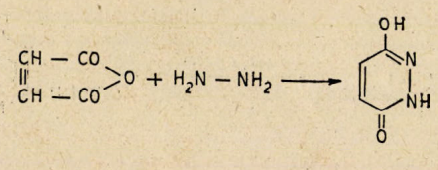
A triazin-herbicidek a növények cukor-anyagcseréjét gátolják. Ennek egyik bizonyítéka, hogy a növényekre kifejtett mérgező hatásuk cukoradagolásával semlegesíthető.

A felszívódó gyomirtószerek között a triazol-származékokat egyetlen vegyület képviseli: a 2-amino-1,3,4-triazol. Ipari előállítása során nitroguanidin redukciója útján nyert aminoguanidint hangyasavval ciklizálnak [22]:

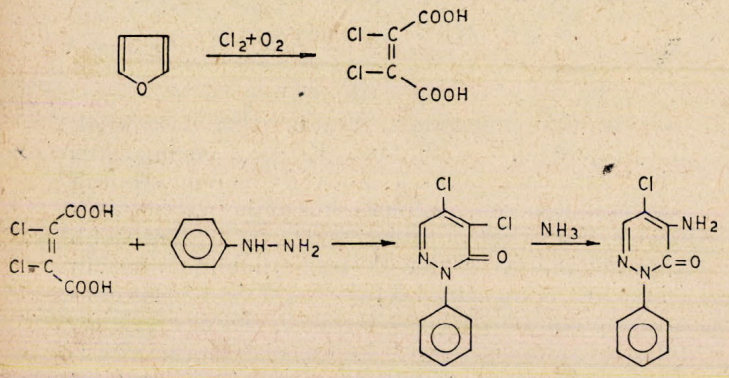


A vegyület a leveleken keresztül gyorsan behatol a növényekbe. Gátolja a klorofil-szintézist, ezért a mérgezett növények jellegzetes sárgulás (klorózis) tünetei között pusztulnak el. Hatása nem szelektív, a legtöbb kultúrnövényt károsítja, ezért csak úgynevezett totális gyomirtószerként használható nem mezőgazdasági területeken.

A piridazin-származékok közül két vegyület vált jelentőssé: egyik a maleinsavanhidrid és hidrazin reakciójakor keletkező 6-hidroxi-3-piridazinon:



másik az 1-fenil-4-klór-5-amino-piridazin-6-on, amelyet úgy nyernek, hogy furfurol oxidatív klórozása útján képződő mukoklórsavat fenilhidrazinnal reagáltatnak, majd az így nyert fenil-diklór-piridazinont nyomás alatt ammoniával hevítik [23]:



Az első vegyület főleg az egyszikű, fűnemű gyomok irtására alkalmas. Az utóbbival megoldódni látszik a cukorrépa vegyszeres gyomtalanításának kérdése, mivel a cukorrépanövény a vegyületet enzimes úton lebontja, a gyomnövények viszont erre nem képesek.

A felszívódó növényvédőszerek területén folyó kutatásokra számos feladat megoldása vár: az eddigieknél hatékonyabb, szelektívebb szerek kidolgozása, a melegvérűekkel szembeni mérgezőség csökkentése, a vízoldékonyság és a kémiai stabilitás optimálissá tétele, az előállítás gazdaságosságának fokozása stb. Az új vegyületek kutatása ma még túlnyomórészt empirikus alapokon nyugszik, a hatásmechanizmus pontosabb megismerése, a hatás és szerkezet közti összefüggések megállapítása azonban elméleti alapokra helyezheti és ezzel jelentősen meggyorsíthatja az ezirányú kutatásokat.

IRODALOM

[1] *Metcalf, R. L., March, R. B., Fukuto, T. R., Maxon, M. G.:* J. Econ. Entomol. *47*, 1045 (1954).
[2] *Schrader, G.:* Die Entwicklung neuer insektizider Phospsäure-Ester. Verl. Chemie, Weinheim, 1963.
[3] *Perot, G.:* Chimie et Industrie, *87*, 82 (1962).
[4] Német Szvets. 836349/1950; USA szab. 2571989/1951.
[5] *Fukuto, T. R., Metcalf, R. L.:* J. Am. Chem. Soc. *76*, 5103 (1954).
[6] *Wirth, W.:* Naunyn-Schmiedebergs Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. *217*, 144—152 (1953).
[7] Uo. *234*, 352—363 (1958).
[8] Német Szövets. Szab. 917668/1952; USA szab. 2759010/1953.
[9] *Böhme, J.:* Chem. Ber. *69*, 1612 (1936).
[10] Német Szövets. Szab. 947369/1955.
[11] *Holmstedt, B.:* Acta physiol. scand. *25*; Suppl. 90, 32 (1951).
[12] USA szab. 2685552/1952.
[13] *Dauterman, W. C.* és munkatársai: J. Agric. Food Chem. 7, 188—193 (1954).
[14] *Jones, D. R.:* Outlook on Agriculture, *1*, 7, 112 (1956).
[15] *Horsfall, J. G.:* Principles of Fungicidal Action. Waltham, 1956.
[16] *Davis, D., Zhien-Pen Lo, Dimond, A. E.:* Phytopathology, *44*, 680.
[17] *Van der Kerk, G. J. M.:* Mededelingen van de Landbouwhoegschool en de Opz. Sta. van de Staat Gent. *21*, 3, 305 (1956).
[18] *Sijpesteijn, A. K., Pluijgers, C. W.* uo.: *27*, 3, (1962).
[19] *Gysin, H., Knüsli, E.:* Advances in Pest Control Research, 3 köt. Interscience, New York (1960).
[20] *Grundmann, Ch. Kreutzberger, A.:* J. Am. Chem. Soc. *76*, 632 (1954).
[21] Belga szab. 552496/1956.
[22] Angol szab. 765728/1957.
[23] Német Szövets. Szab. 1105232/1958.

MŰANYAGIPARI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MIKES JÁNOS

Kísérletek polimerekkel erősített műtrágyák és talajjavító anyagok előállítására

GÁTI FERENC* — MIKES JÁNOS**

A mezőgazdaság termelékenységének a növelése nem oldható meg kizárólag a hagyományos műtrágyákkal, mint pl. a péti-só, szuperfoszfát és kálisó, mert részben a talajadottságok, részben pedig a növények táplálkozásbeli igénye szükségessé teszik megfelelőbb műtrágyák kialakítását.

Ezen új műtrágyáknál nem elhanyagolható szempont, hogy a káros sóhatást vagy a kedvezőtlen ionegyensúlyt már eleve kiküszöböljék és gazdaságossági szempontból is (szállítás, műtrágyázás technikai kivitele stb.) a konvencionális műtrágyák jelenleg még kis hatóanyag faktorát nitrogénnél és foszfornál 20% fölé növeljék, a koncentrált hatóanyagtartalmú műtrágyák javára.

A fenti elvek figyelembevételével kialakított, több tápelemet tartalmazó, összetett és kevert műtrágya, nyomelemes műtrágyák, koncentrált hatóanyagtartalmú kémiai vegyületek stb. ma már a műtrágyaipar termelésében jelentős helyet foglalnak el, viszont számos olyan megvalósításra váró feladat van, melynek szükségességét az agrokémia már igazolta vagy a kívánalmakat felvetette. Ezek még a kutatás, illetve a kísérletek stádiumában vannak.

Az agrokémiai kutatás egyik ilyen előtérben álló problémája a lassan, illetve egyenletesen ható műtrágyák és egyéb növényi táplálóanyagok iránti igény, amivel egyrészt a túlműtrágyázás káros hatását lehetne elkerülni, másrészt a tápanyagok leadásának szabályozásával egyszeri nagyadagú műtrágyázás esetén is biztosítani lehetne a tenyészidő egész tartama alatt a növény számára a megfelelő szintű tápanyagellátást. E cél elérésére 3 út látszik alkalmasnak :

1) Az első csoportba olyan nagy hatóanyagtartalmú vegyületek tartoznak, mint a fém-ammónium-foszfátok (pl. $MgNH_4PO_4$), metafoszfátok (pl. KPO_3) stb. Ezek műtrágyaként való alkalmazása egyenletes oldódásuk és 50% feletti hatóanyagtartalmuk miatt igen eredményesnek látszik. Ezen vegyületek további előnye, hogy nyomelemes foszfátműtrágya koncentrátumok alapvegyületét képezhetik [1].

Lassan ható nitrogénforrást képviselnek a karbamid-formaldehid polikondenzációs alapú „Ureaform" műtrágyák [2—7] és a hozzá hasonló vegyületek, mint az „Urea-Z" [8] és a „CD-Harnstoff" [9], alkalmazásuk azonban, részben az ellentétes tapasztalatok miatt, egyelőre még kísérleti stádiumban van.

2) Az oldódást gátló bevonás látszik a legnehezebben járható útnak, mert a műtrágyagranulumok műanyagfilmmel való bevonása technológiailag bonyolult és igen költséges és a trágyahatás nagymértékben függ a bevonóanyag minőségétől és annak vastagságától [10].

3) Nagyon jelentősnek bizonyulhat az ioncserélő gyanták alkalmazása a mezőgazdaságban. Az ismert kation- és anioncserélő gyanták (pl. Varion, Wofatit, Amberlite stb.) analitikai felhasználásukon kívül [11] főleg az adszorbeált tápanyagok dinamikájának és hatásának vizsgálatára alkalmasak [12]. Az ioncserélő gyanták tehát — mint az adszorbeált tápanyagok hordozói — trágyázási szempontból — áruk és meghatározott adszorpciós kapacitásuk miatt (max. 10 mekv/g) — egyelőre nem jöhetnek számításba.

Más oldalról azonban történtek próbálkozások arra, hogy műgyantaoldatokat, lineáris és térhálós polimereket mezőgazdasági területen használjanak fel ; részben talajkondicionálási, szerkezetjavítási célra [12—14], részben pedig kevert műtrágyákhoz hozzátétként vagy azok granulálására [15, 16].

Ebből látható, hogy a műtrágyák előállításánál szerepet kapnak a polimerek is, ami azt jelenti, hogy a műanyagipar mind nagyobb részt kér a műtrágyaipar mellett, illetve azzal karöltve a mezőgazdaság kemizálásában.

Az alábbiakban ismertetjük azokat a hazai kísérleteket, amelyek polimerek felhasználásával aktív-retard műtrágyák és talajjavító anyagok előállítására irányultak, továbbá ezen készítmények jellemző kémiai, illetve agrokémiai tulajdonságait és alkalmazásuk lehetőségeit a mezőgazdaságban [17—20].

A kísérleti anyagok előállítása és jellemzése

A készítmények előállítására ioncserélő tulajdonságú polikondenzációs műgyantaoldatokat használtunk, de ismeretes, hogy a szervetlen kolloidokkal dúsított agyag-humusz-polimer alapú szervestrágya anyagok hatásának növeléséhez a lineáris polimerek is alkalmasak [21, 22].

* MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

** Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest

Térhálós polimerekkel erősített növényi tápanyagok

Kísérleteink szerint a térhálós polimerek alkalmasak arra, hogy segítségükkel

a) egyenletesen ható nitrogéntartalmú műgyanta-műtrágyákat,

b) ioncserélő műgyantával erősített szervetlen műtrágyakeverékeket,

c) aktív-retard hatású szerves talajjavító anyagokat állítsunk elő.

Ezen készítményeknek általános jellemzője, hogy térhálós makromolekula váz szövi át az egész készítményt, ami kompatibilis a tápanyagkomponensekkel, a növénnyel és a talajjal is. Ennek közelebbi mechanizmusára talán következtethetünk abból, ha megvizsgáljuk a szereplő anyagok szerkezetét és egymásra gyakorolt hatását. *A talaj* vegyesen hidrofob és hidrofil felületrészeket tartalmaz — ezek egy része a többi komponens adszorpciójára is alkalmas. *A gyökér* jellegzetes ioncserélő, cellulózvázon kapcsolódó poláros csoportokkal. *A tápanyagok* vízben oldott alakban szívódnak fel, még akkor is, ha oldhatatlan formából kontakt ioncsere útján jutnak a növény hajszálcsövecskéibe. A rendszer intenzív érintkezését, legalábbis közös vagy átmenő határfelületi fázisok kialakulását, jó nedvesedését — a rendszer kompatibilitását az összes résztvevő komponensek között — elősegítjük egy szerves makromelekula átszövéssel, amelyen ugyancsak poláros, sőt ionos csoportokról gondoskodunk. Így tulajdonképpen kiterjesztjük a gyökér aktív hatószféráját a környezetére, viszont egyben a retard hatásról is gondoskodunk a tápanyagfelhasználás ütemére.

A műgyantaváz kialakításához igen sokféle kiindulási polimer alkalmas. Pl. melamin-, guanidin-, helyettesített karbamid-kondenzátumok, utólagosan polimeranalóg reakcióban polárossá tehető vinilpolimerek, akrilátok stb. Az alkalmazott műgyantaanyagot úgy választjuk meg, ill. úgy alakítjuk át, hogy azon poláros, hidrofil csoportok foglaljanak helyet, ill. hogy maga a műgyanta ilyen csoportokat tartalmazzon. Ennek célja kettős: egyrészt a nedvesedést segíti elő, másrészt az említett csoportok — helyes megválasztásuk esetén — kation, ill. anioncserélő működést is kifejtenek; a polaritás fokától függően mobilizálva vagy éppen ellenkezőleg lekötvén az oldható tápanyagokat. (Pl. műtrágyáknál a megkötés és a vázba való beépítés, viszont szerveseredetű trágyaanyagoknál a tápanyagok leadásának az előmozdítása a cél). Ilyen csoportok az imino-, hidroxi-, karbonil- és hasonló csoportok, melyek elősegítik a bevitt valóságos ioncserélő szulfosav, karboxil, amin és foszfonsavas csoportok működési hatását.

A műgyanta-műtrágya kombinációkhoz kompabilitást adó komponensként kapilláraktív anyagot, emulgeátort és aktív ásványi adalékot, pl. bentonitot adagolhatunk.

A készítmények előállításánál először elkészítjük a műgyanta vizes oldatát vagy diszperzióját, homogenizáljuk a vizes fázisban az egyes polimereket, a kompatibilitást adó anyagokat, a szervetlen és szerves növényi tápanyagokat és a keményedéshez szükséges katalizátort. Fenntartjuk az egyenletes elosztottság állapotát a keményedés periódusán át, amikor a kompatibilitást adó anyagok részben a védőkolloid szerepét is ellátják. A keményedés folyamatát melegítéssel gyorsíthatjuk. A készterméket apríthatjuk, szükség szerint szárítjuk, szemcsézzük vagy porítjuk.

Fenti eljárás alapján tehát az egyes készítmények előállítási módja változatos lehetőségeket biztosít, aminek igazodni kell a kiválasztott tápanyagokhoz, a termesztendő növény igényéhez és a talajadottságokhoz.

Fentiek figyelembevételével a következő készítményeket állítottuk elő:

Nitrogéntartalmú műgyanta-műtrágya.

Melamintartalmú karbamid-formaldehid polikondenzátumra utólagosan szulfocsoportot vittünk rá s a polikondenzációs folyamatban a C-fázis kialakítását savas közegben fejeztük be. (A N-tartalmat bevihetjük a készítménybe úgy is, hogy részben a makromolekula vázhoz kapcsolt poláros NH_2, NH=N—N=, vagy ionos imin, ill. ammóniumcsoportokból adódjék, esetleg ilyen csoportokat tartalmazó polimert alkalmazunk a műgyanta keverékben.) A készítményben additív N-forrásként NH_4NO_3-ot használtunk, mely egyúttal savas hidrolízis révén pH = 6 alatt a kondenzációt a C-fázisba vitte. A terméket szárítottuk és apró szemcsésre daráltuk. A készítmény jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Műgyanta-műtrágya készítmények N-oldhatósága

Készítmény	Műgyanta : NH_4NO_3 arány	Összes N, %	Vízoldható N az összes N%-ában
1.	1 : 9	30,88	78,70
2.	1 : 3	30,79	63,14
3.	1 : 2	30,71	41,53
4.	1 : 1	29,95	25,54
5.	3 : 1	29,28	18,25
6.	9 : 1	29,03	10,91

Mitscherlich-féle tenyészedénykísérletben megvizsgáltuk ezen sorból az 5. sz. készítmény műtrágyakihasználásának mértékét NH_4NO_3-al, karbamiddal és a BASF UF-5010 jelzésű Ureaform készítményével összehasonlítva. A szárazanyaghozam és a rozsnövények által felvett N-mennyiséget a műtrágyával a talajba juttatott N%-ában kifejezve a 2. táblázat foglalja össze. Az SzD jelzés a mérés hibaszámítása szerinti minimális effektus küszöbértéket (szignifikáns differencia) jelzi [23].

A növényi szárazanyaghozam az UF-5010 és az 5. sz. készítmény között a szignifikancia határán belül (SzD 3%) megegyezett, viszont a műtrágyákihasználás az 5. sz. anyagnál a BASF készítményével szemben kisebb értéket adott, ami a polimerműtrágya fokozott retard hatását mutatja azonos terméssznt mellett.

2. táblázat

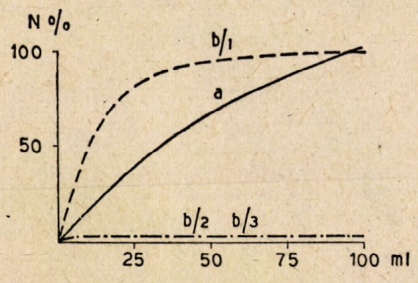
Ureaformés műgyanta-műtrágya készítmény összehasonlítása

Műtrágya megnevezése (kezelések)	Száraz-anyag-hozam, g/edény	Műtrágya-kihasználása, %
1. Kontroll	2,00	—
2. NH_4NO_3	18,42	51,87
3. Karbamid	16,16	44,72
4. UF-5010	14,02	35,64
5. K (karbamidgyanta)	9,17	19,09
6. 5-ös készítmény	14,21	30,77
7. UF-5010 + NH_4NO_3 (1 : 1)	20,40	54,01
8. K + NH_4NO_4 (1 : 1) (1 : 1)	17,76	45,27
9. 5-ös készítmény + NH_4NO_3 (1:1)	20,30	51,04
SzD 3%	**2,53**	

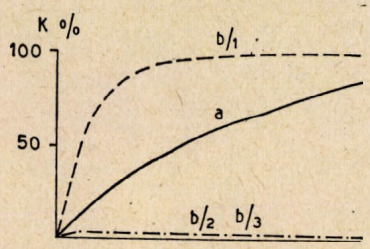
Műgyantával erősített ioncserélő összetett NPK műtrágya

A készítmény alapműtrágyakeveréke a Pétisó, szuperfoszfát és kálisó (N : P : K = 5 : 3,33 : 1,66) volt. A műgyantaoldat 2 mól hexametilol-melamin + 1 mól fenol-szulfosav + 5 mól tetrametilol-karbamid 20%-os vizes oldata. A 7,6 pH-ra beállított műgyantaoldathoz hozzáadunk 1 kg 20%-os kazeinoldatot és az egész mennyiség kétszeresét kitevő fenti műtrágyakeveréket, majd a műgyantaoldat fele mennyiségét kitevő montmorillonittal az egész keveréket homogénné gyúrjuk és 80 °C-on drazsírozzuk (*a* készítmény).

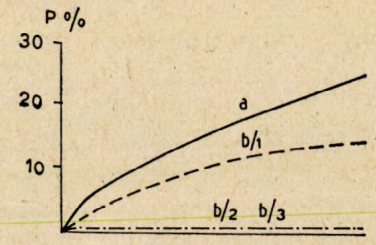
Ezen készítmény tápanyagkioldódásának vizsgálata céljából összehasonlító modellanyagokat készítettünk úgy, hogy a fenti polimer nélküli NPK keverékből azonos szemcseméretű drazsékat készítettünk (*b*/1), melyeknek egy részét acetonban oldott klórozott PVC-filmmel vontuk be (*b*/2), egy másik részét pedig metanolos poliamidoldatból származó filmmel (*b*/3).



1. ábra. A nitrogéntartalom oldódása



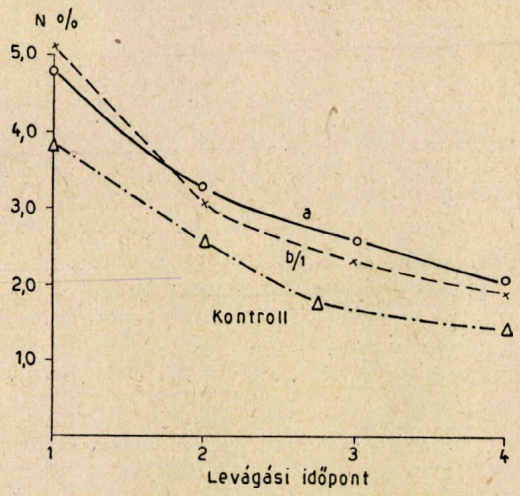
2. ábra. A káliumtartalom oldódása



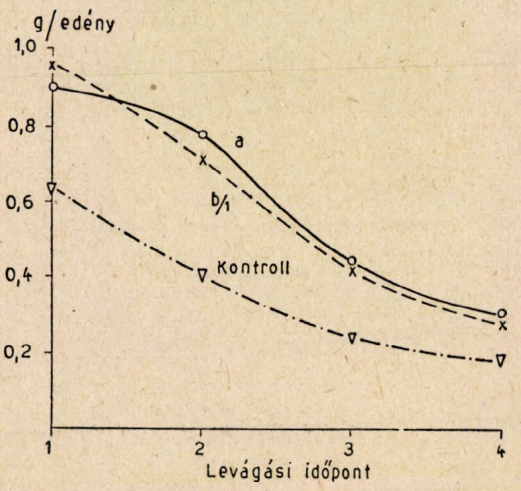
3. ábra. A foszfortartalom oldódása

A készítményekből azonos NPK-tartalmú részleteket azonos mennyiségű és minőségű homokkal elkeverve szűrőcsőbe helyeztünk és azonos hőfokon és sebességgel 25—25 ml deszt. víz mennyiséget folyattunk át rajtuk. Az eredményeket az 1., 2. és 3. ábrák diagramjai mutatják.

A kezeletlen műtrágya gyakorlatilag az első 25 ml-ben oldódott (*b*/1), míg a polimeres készítmény *(a)* egyenletesen adta le a N-t és a K-ot. A filmmel bevont minták (*b*/2 és *b*/3) használhatatlanok. A P-leadásnál megfigyelhető, hogy — nyilván az alkalmazott műgyanta kationkicserélő csoportjának foszfátfeltáró hatása következtében — a bemért P-mennyiség nagyobb há-



4. ábra. Tenyészedénykísérlet: a levágott sarjnövények szárazanyag-hozama



5. ábra. Tenyészedénykísérlet: a levágott sarjnövények nitrogéntartalma

nyada oldódott ki a polimeres készítményből *(a)* mint az eredeti műtrágyából.

Ilyen típusú készítményekkel tenyészedény kísérletet végeztünk a tápanyagleadás, illetve felvétel mértékének megállapítása céljából. A *Neubauer*-féle kísérletben [23] a tenyészidő folyamán 4 hetes időközökben learatott sarjnövények analízise rámutat arra, hogy a szárazanyaghozam és a tápanyagfelvétel a műtrágyák tápanyagtartalmának mobilizálódásával arányos. (4. és 5. ábra).

Laboratóriumi kísérletek

Aktív-retard hatású szerves trágyaanyagok

A mezőgazdaságban évezredek óta szinte változatlanul használják a szerves trágyáknak ma is alkalmazott formáját, az istálló- és komposzttrágyát. A szerves trágyák hatása azonban legfeljebb 2—3 termésidőszakra korlátozódik, mivel a talajban gyorsan átalakulnak, mineralizálódnak. A természetes szervesanyagok viszont (pl. kukoricaszár, szalma, csicsókaszár stb.) — melyek szintén alkalmasak műtrágya adalékkal vagy komposztálás után trágyázásra — önmagukban nehezen bomlanak le, kedvezőtlen C/N arányuk miatt a felszabaduló N-tápanyagot rendszerint a mikrobiológiai tevékenység hasznosítja, ami sokszor a terméshozam csökkenését idézi elő (pentozánhatás).

Ezen anyagok hatásosságának megnövelése céljából kettős, részben ellentétes célt tűztünk ki:

a) a természetes szervesanyagok tápanyagainak mobilizálását és

b) a trágya-anyag tartamhatásának növelését.

A megfelelően kiválasztott és elkészített műgyantaoldattal való kezelés alkalmasnak bizonyult arra, hogy a szervesanyagokat átitatva velük, a tápanyagok feltáródjanak és mobilizálódjanak, a műgyanta saját N-tartalma révén a készítmény tág C/N aránya lecsökkenjen 20-ra, a szervesanyag vízoldhatatlan részének adszorpcióképessége növekedjék és a műgyantakomponens térhálósodása következtében a szervesanyag tartamhatása is egyidejűleg megnövekedjék. A kémiai funkciók biztosítására a műgyantavázra kapcsolt ioncserélő csoportok szolgálnak, az adszorpcióképességet az egyéb poláros csoportok hordozzák.

Modellanyagként tőzeget, istállótrágyát, kukoricaszárat és szalmát választottunk, összehasonlító etalonnak pedig a bentonitot, melyet a fenti anyagokhoz vagy szerves, ill. komposzttrágyákhoz keverve tápanyagadszorbensként a gyakorlatban is használnak.

A polikondenzációs műgyanták közül erős kationcserélő sajátságú, melamintartalmú karbamid-formaldehid készítményt használtunk. A vizsgálandó anyagokat darálás után 10%-os polimeroldattal alaposan átitattuk, majd szárítószekrényben 105 C°-on szárítottuk. A készítmények polimertartalma 10% volt.

Mivel a talajba kerülő szervesanyagokból természetes viszonyok között a csapadék és a talajvíz átnedvesítő hatásának következtében tápanyagkioldódás következik be, annak a kérdésnek eldöntése állott előttünk, hogy a polimerrel kezelt szerves anyagok a kationcserélő folyamatokban szerepet játszó tápanyagokat a vizes kioldás során milyen mértékben adják le és ezután a kezeletlen és a polimerrel kezelt szerves anyagok kationcserélő kapacitása között milyen különbség van?

A vizes kivonásnál 0,5 g anyagot *Schachtschabel*-csőben kétszer egymásután 125—125 ml deszt. vízzel lassú csepegés mellett átmostunk és a szűredékből a K, Na és Ca-ot lángfotométerrel, a Mg-ot pedig a titánsárgás módszerrel kolorimetrikusan meghatároztuk. A kationcserélő kapacitás meghatározásához a *Mehlich*-féle módszert [23] használtuk (3. és 4. táblázat).

3. táblázat

A polimeres kezelés hatása a kationok vízoldhatóságára természetes szerves anyagokból

Vizsgálati anyagok	A vizes kivonás során kioldódott kationok, mekv/100 g									
	K	Ca	Na	Mg	Összes kation	K	Ca	Na	Mg	Összes kation
	Kezeletlen anyagok					Polimerrel kezelt anyagok				
I. szüredék										
B	0,78	17,50	2,39	4,72	25,39	3,39	36,75	10,43	15,32	65,89
T	0,41	27,80	0,46	11,51	40,18	2,43	63,12	9,34	9,66	84,55
I	30,38	12,50	6,41	29,60	78,89	21,54	24,37	10,65	28,78	85,34
K	22,05	5,30	0,97	28,38	56,70	15,51	24,37	8,91	18,71	67,50
Sz	16,41	0,92	0,51	6,68	24,52	14,23	27,80	10,00	9,55	61,58
II. szüredék										
B	—	0,92	0,29	—	1,21	0,48	8,75	2,06	9,04	20,33
T	—	18,75	0,32	3,59	22,66	0,54	26,25	2,82	13,16	42,77
I	0,99	11,25	0,46	20,25	32,95	8,39	19,05	5,21	32,90	65,55
K	0,54	3,42	0,24	7,29	11,49	4,74	13,42	3,31	23,23	44,70
Sz	0,77	1,25	0,13	—	2,15	2,82	0,67	2,28	10,90	25,67
I. + II. szüredék										
B	0,78	18,42	2,68	4,72	26,60	3,87	45,50	12,49	24,36	86,22
T	0,41	46,55	0,78	15,10	62,84	2,97	89,37	12,16	22,82	127,32
I	31,37	23,75	6,87	49,85	111,84	29,93	43,42	15,86	61,68	150,89
K	22,59	8,72	1,21	35,67	68,19	20,25	37,79	12,22	41,94	112,20
Sz	17,18	2,17	0,64	6,68	26,67	17,05	37,47	12,28	20,45	87,25

Jelzések: B = betonit (Mádi) T = tőzeg (Isaszegi) I = istállótrágya K = kukoricaszár Sz = szalma

4. táblázat

A polimeres kezelés hatása a természetes szerves anyagok adszorpciós kapacitására

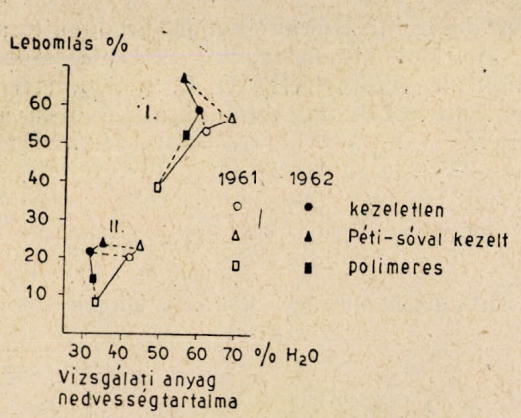
Vizsgálati anyagok	A vizes kivonás utáni S- és T-érték, mekv/100 g											
	kezeletlen anyagok						polimerrel kezelt anyagok					
	K	Ca	Na	Mg	S*	T**	K	Ca	Na	Mg	S*	T**
B	0,17	29,50	0,05	3,28	33,00	48,47	0,47	17,00	0,17	3,08	20,72	73,34
T	0,16	95,00	0,23	8,63	104,02	145,50	0,51	80,00	0,28	3,49	84,28	153,70
I	0,32	61,50	0,20	17,27	79,29	94,88	0,55	56,00	0,31	15,63	72,49	100,12
K	1,21	17,75	0,05	0,86	19,87	36,46	0,34	29,50	0,26	4,11	34,21	56,76
Sz	1,06	12,75	0,05	3,23	17,09	22,07	0,14	15,00	0,12	8,22	23,48	50,38

S* — A Ba^{2+}-ionokra cserélt kationok összege (mekv/100 g anyag)
T** — 100 g anyagban található kationcserélő csoportok mennyisége

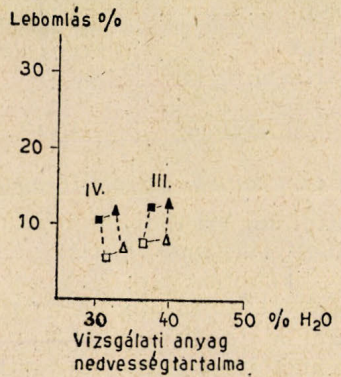
A vizes kivonás adataiból a polimer erős kationcserélő sajátságaira lehet következtetni, mert a polimeres kezelés eredményeként a vízoldható kationok mennyisége jelentősen megnövekszik. Valószínűleg az a folyamat játszódik le, hogy a polimer aktív csoportjain kötődik a készítmény kicserélhető kationjainak nagy része és ezek ioncsere után az egyébként vízoldható kationokkal együtt a szűredékbe kerülnek.

A polimertartalmú anyagok T-értéke minden készítménynél megnövekszik. Ezt a tényt a polimer aktiváló hatásának lehet tulajdonítani, mely nagyrészt az aktív helyek számszerű növekedésére utal.

A polimeres kezelés tehát a kicserélhető kationok nagyobbmérvű mobilizálódását vonja maga után. Ez nincs ellentétben azzal a tapasztalati



6. ábra. Polimeres szerves trágyaanyagok lebomlása



7. ábra. Polimeres agyag-humusz alapú talajjavító anyagok lebomlása

ténnyel, hogy a szabadföldi kísérleteknél az első évben a polimerrel kezelt természetes szervesanyagok kisebb terméshozamot adtak, mint ugyanezen anyagok kezeletlen és pétisóval kevert állapotban (9. táblázat). A jelenség okát ezen anyagok lebomlásában kell keresnünk, mert amíg a kezeletlen és pétisóval kevert anyagok a talajban gyorsan bomlottak le, addig a polimeres anyagok lebomlása a polimer retardáló hatása következtében azokénál lassúbb volt (lásd 6. és 7. ábrát).

A fentiekből megállapíthatjuk, hogy a szervestrágya készítményeknél a polimeres kezelés legfőbb előnye az aktív-retard hatáson van, ami azt jelenti, hogy a kedvezőbb tápanyagmobilizálódás az adszorpcióképesség megnövekedésével és a lassúbb lebomlással párosul.

Lineáris polimerekkel kezelt szerves trágyaanyagok

A lineáris polimereket — mint hidrolizált poliakril nitril (HPAN), vinilacetát-maleinsavanhidrid kopolimer (VAMA), izobutilén-maleinsavanhidrid kopolimer (IBMA), karboximetilcellulóz (CMC) — főleg talajkondicionáló szerként használják a mezőgazdaságban. A talaj felszínre permetezve jó eredményeket értek el velük a leromlott szerkezetű talajok megjavításánál és a szélerózió elleni küzdelemben [24—26]. A kísérletek azonban azt is igazolták, hogy szerves és komposzttrágyához vagy szervetlen kolloidokkal dúsított trágyaanyagokhoz keverve növénytáplálkozási szempontból is előnyös hatásúak [21, 22].

A Solacrol-nak (hazai gyártmányú poliakrilsav (HPAN) agyagásványra és természetes szervesanyagra gyakorolt aktiváló hatását az alábbi kísérlettel szemléltetjük.

A modellanyagok elkészítéséhez bándi Ca-típusú bentonit (jelzése : *A*) és keszthelyi tőzegkorpa (jele : *H*) szolgált alapanyagként, a polimeres kezeléshez Solacrolt (HPAN) használtunk. A polimerrel való kezelés (aktiválás) úgy történt, hogy az alapanyagokat 4%-os HPAN oldattal 30 percen át ráztuk, vízfürdőn 1 órán át állandó keverés közben melegítettük, majd szárazra pároltuk, porítottuk és 0,25 mm-es szitán átszitáltuk. A polimer nélküli modellanyag elkészítése ugyanilyen módon, de deszt. vizes kezeléssel történt. Háromféle modellanyagot állítottunk elő :

1. Polimerrel aktivált agyagásvány (agyag-polimer kombináció), mely 85 sr. bentonitnak

5. táblázat

A HPAN aktiváló hatása ásványi és szerves anyagok adszorpciós komplexusára

Vizsgálati anyagok	K	Na	Ca	Mg	S	T	T—S
	mekv/100 g						
1. A	0,53	2,17	37,50	12,33	52,53	80,82	28,29
2. AP	10,00	63,47	50,00	12,33	135,80	168,32	32,52
3. AH	0,90	3,07	146,50	10,79	161,26	207,59	46,33
4. AHP	6,75	34,78	158,75	12,32	212,78	262,78	50,16

15 sr. HPAN-nal (szárazanyag) való kezelésével készült. Jelölése: AP.

2. Agyagásvány és szervesanyagtartalmú modellanyag (agyag-humusz kombináció), mely 100 sr. bentonit és 100 sr. tőzeg keveréke. Jelölése: AH.

3. Polimerrel aktivált agyagásvány és szervesanyagtartalmú modellanyag (agyag-humusz-polimer kombináció), mely 85 sr. bentonitnak és 100 sr. tőzegnek 15 sr. HPAN-nal való kezelésével készült. Jelölése: AHP.

A modellanyagok kationkicserélő kapacitását *Mehlich*-féle módszerrel állapítottuk meg. A kation- és anionmegkötőképességet a K, Cu és PO_4 ionok példáján 0,5% KCl, 0,1 n $CuCl_2$ és 2‰-es KH_2PO_4 oldattal vizsgáltuk. A modellanyagok 1 g-nyi mennyiségét pro anal kvarchomokkal való összekeverés után *Schachtschabel*-csőbe helyeztük, azokon lassú lecsepegés mellett adszorpciós kapatásuknak megfelelő mennyiségű iont tartalmazó oldatot folyattunk keresztül, majd reakciómentesre való mosás után a normállombikba felfogott és feltöltött szüredék aliquot részéből a K-ot lángfotométerrel, a Cu-ot 0,1 *n* $Na_2S_2O_3$-mal való titrálással, a P-t pedig Fiske—Subarov módszerével határoztuk meg [23]. A modellanyagokon lekötött ionok mennyiségét az eredeti átmosó folyadékban levő és a szüredékben maradt ionok különbsége adja.

A modellanyagok kationadszorpciós kapacitását egy- és kétértékű kation, valamint anionmegkötőképességét az 5. és 6. táblázatok mutatják.

6. táblázat

A HPAN aktiváló hatása ásványi és szervesanyagok kation- és anionmegkötő képességére

Vizsgálati anyagok	K	Cu	PO_4
	mg/1 g anyag		
1. A	6,64	12,72	8,00
2. AP	18,10	14,72	10,30
3. AH	6,21	39,32	6,68
4. AHP	12,04	44,50	8,07

A kísérleti adatok szerint a HPAN aktiváló hatása a növényi táplálkozásra szolgáló tápanyagok mobilizálásában jelentkezik és ugyanakkor az adszorpciós kapacitás és a tápanyagmegkötés is növekszik. Sorrend: A<AP<AH<AHP.

Üzemi méretekben az agyag-humusz-polimer készítmények előállítása gépi úton pl. betonkeverőgépben vagy Z-karú keverőben történhet. Először a műtrágyakiegészítéssel ellátott agyag- és humuszkomponenst keverjük össze egymással, majd a polimer oldatot (pl. Solacrol) célszerűen felhígítva folyamatosan hozzáadagoljuk és a massza duzzadásának mértékéig végezzük a homogenizálást. A duzzasztás által nemcsak a homogenizálás, de a tápanyagoknak az agyag-humusz-polimer komplex rendszerbe való beépülése is tökéletesebbé válik. A homogenizálás befejezése után az egységes anyagot szárítjuk, majd porítjuk.

Szabadföldi kísérletek

A szabadföldi kísérletek mind a térhálós, mind pedig a lineáris polimerekkel erősített készítmények pozitív hatását igazolták.

Nitrogéntartalmú műgyanta-műtrágyák

Különböző oldhatóságú és különböző vízoldható N-tartalmú műgyanta-műtrágya készítményekkel ebben az évben állítottunk be szabadföldi kísérleteket édes szudáni fű növénnyel; az eredmények ősszel jelentkeznek.

Műgyantával erősített ioncserélő NPK műtrágya

Szabadföldi kísérleteinkből burgonyatermesztési kísérletet ismertetünk 1962-ből Monplex III-nak elnevezett $(NH_2)HPO_4$, K_2SO_4, NH_4NO_3 és bentonit tartalmú keverékműtrágyával és ennek polimeres változatával (N = 12—14%, P_2O_5 = = 18—22%, K_2O = 12%) (lásd 7. táblázat) és 1963-ból egy őszi rozs kísérletet (8. táblázat) NPK keverékműtrágyával [27].

7. táblázat

Műgyanta alapú műtrágya hatása a burgonyatermésre (1962)

Kezelés	Terméseredmény	
	kg/100 m²	viszonyszám
1. Kontroll (0)	26,83	100
2. NPK	31,66	118
3. Monplex III.	34,75	129
4. Monplex III. pol.	38,33	143
SzD 5%	**4,10**	**15**

Aktív-retard hatású szerves trágyaanyagok

A szabadföldi kísérletekbe beállított szervesanyag-kombinációk a következők voltak: I. Édescirok+kukoricaszár; II. Tőzeg+istállótrágyakeverék; III. Agrofix elnevezésű agyag-humusz alapú talajjavító anyag [27]; IV. Trasszal dúsított organominerális trágyakészítmény.

1961 és 1962-ben laza homoktalajon szabadföldi kísérleteket állítottunk be, a tápanyagokat

8. táblázat

Műgyanta alapú műtrágya hatása az őszirozs terméshozamára (1963)

Kezelés	Szemtermés q/ha	Viszonyszám
1. Kontroll (0)	3,31	100
2. Péti-só	8,68	262
3. Péti-só + szuperfoszfát + Kálisó— (2 : 1 : 1)	9,06	274
4. Ua., mint 3. + pol. ...	9,50	287
SzD 5%	0,87	26

45 cm mélyre szőnyegszerűen elhelyezve. A termés-eredmény a polimeres készítmények második évi kedvező utóhatására — amint az a 9. táblázat adataiból látható — a lebomlás mértéke (6. és 7. ábra) pedig a készítmények tartamhatására utal.

Lineáris polimerekkel kezelt szerves trágyaanyagok

Kétfajta agyag-humusz-polimer készítményt használtunk a szabadföldi kísérletekhez. Az egyik nagy agyagásványtartalmú (87,6% bentonit) és kis szervesanyagtartalmú (9,9%) anyag volt (I. sz. AHP készítmény); a másik közel fele-fele arányban szerves és szervetlen komponenst tartalmazott (II. sz. AHP készítmény). A polimer komponens mindkettőnél 2—2,5%-nyi mennyiségben a hazai gyártmányú Solacrol (HPAN) volt. Az I. sz. AHP anyagot 1 kg/m² mennyiségben a talaj felszínbe 10 cm mélyen bedolgoztuk, a II. sz. AHP anyagot pedig 35 cm mélyre az alsó talajrétegbe szőnyegszerűen helyeztük el. A termés-eredmény a polimeres anyag javára pozitív, a

9. táblázat

A polimeres szervesanyagok 1961. és 1962. termés-eredményei

Kezelések	Termés-eredmény 1961. Kukorica-csalamádé, kg/100 m²	viszonyszám	Szárazanyag 1962. Rozsnövény, kg/100 m²	viszonyszám
1. Kontroll	46,4	100	11,3	100
2. Forgatott	45,7	98	10,8	96
3. *a)* cirok és kukocaszár 1 : 1 kev.	46,1	99	15,3	135
b) ua. + pétisó	59,9	129	37,4	331
c) ua. + 10% polimer sz. a.	50,0	108	35,4	313
4. *a)* Tőzeg és istálló-trágya 1 : 1 kev.	51,7	111	17,8	157
b) ua. + péti-só	53,0	114	18,1	160
c) ua. + 6% polimer sz. a.	48,6	105	23,8	210
5. *a)* Agrofix	64,2	138	23,0	203
b) ua. (Péti-só helyett polimer)	64,9	140	23,3	206
6. *a)* Trasz alapú org. min. készítm.	63,2	136	18,0	159
b) ua. (Péti-só helyett polimer)	76,0	164	36,6	323
SzD 5%	18,7	40	7,9	70

10. táblázat

Kukorica-csalamádé (1961) és rozs (1962) terméshozama

Kezelés		Kukorica-csalamádé 1961. szárazanyag, kg/100 m²	viszonyszám	Rozs kalász és szár együtt 1962. szárazanyag, kg/100 m²	viszonyszám
Felszíni kezelés	1.	17,20	100,0	9,95	100,0
	2.	34,70	201,7	10,15	102,0
	3.	24,95	145,0	10,80	108,5
	4.	40,30	234,3	11,55	116,0
35 cm mélyen trágyázva	5.	30,75	178,7	12,30	123,6
	6.	19,25	111,9	13,45	135,1
	7.	32,50	188,9	15,00	150,7
SzD 5%		8,82	51,2	2,26	22,7

1. Kontroll
2. NPK
3. I. sz. AHP anyag
4. I. sz. APH anyag + NPK
5. NPK
6. II. sz. AHP anyag
7. Ua. + NPK

szignifikáns szintet (SzD 5%) csak a mélyen elhelyezett anyag éri el [22]. A terméshozamok a 10. táblázatban láthatók.

Kiértékelés

Az agrokémiai tudomány és a korszerű növénytermesztés mai színvonalán szükségszerű kívánalomként jelentkezett olyan egyenletesen ható aktív retard növényi tápanyagok előállítása, melyek a növény táplálkozás igényének megfelelően a műtrágyák és szervestrágyák intenzív kihasználását, továbbá a makro- és mikrotápanyagok komplex hasznosítását lehetővé teszik.

A polimer ugyanis egyrészt a térhálós szerkezet hatásánál fogva a szervesanyagok gyors lebomlását gátolja, másrészt ioncserélő csoportjai a szervesanyag kationjait a növények tápanyagfelvételéhez mobilizálják és önmaga is saját lebomlása során a nitrogént lassan leadó tápanyagforrássá válik.

A hazai gyártmányú Solacrol (HPAN) szintén alkalmasnak bizonyult kedvező trágyahatással rendelkező agyag-humusz-polimer alapú szervestrágya készítmények előállítására.

Az ismertetett készítmények előállítása, főleg a polimer komponens ára miatt, ma még nagyon drága. 1 q 30%-os szárazanyagtartalommal rendelkező ioncserélő műgyantaoldat ára kb. 300 Ft, a Solacrol ára 800 Ft. Ezenkívül szükséges még a készítmények üzemszerű gyártásához a megfelelő technológia kidolgozása, továbbá a legmegfelelőbb műtrágyákkal és talajjavító anyagokkal nagyüzemi szabadföldi kísérletek beállítása is.

Egyik-másik esetben az első terméseredmények nagyobb számértékeket mutattak a konvencionális műtrágyák alkalmazásakor, azonban ezt a gyors, szinte ugrásszerű felhasználódást bőven felülmúlta az a hosszabb tartalmú, egyenletes hatás, amit a műgyanta-váz beépítésével nyertünk.

Végeredményként megállapíthatjuk, hogy a műgyantavázas átszövés és az ioncserélő, ill.

poláros csoportok bevitele pozitívan hat az alkalmazott növényi tápanyagok és talajjavító anyagok hasznosításában.

IRODALOM

[1] *Almássy, Gy.—Gáti, F.—Schneiber, G.:* Kísérletek lassan ható nyomelemes műtrágya gyártására. Magyar Kémikusok Lapja *19*, 571 (1964)
[2] *Jung, J.:* Ztsch. Pflernähr. Düng. Bkde *91*, 122 (1960).
[3] *Clark, K.G.—Yee, J. Y.—Love, K. S.:* Ind. and Eng. Chem. *40*, 1178 (1948).
[4] Német szabadalom : 431.585 (1924).
[5] USA Szabadalom : 2,415.705 (1947).
[6] Francia Szabadalom : 956.459 (1950).
[7] USA Szabadalom : 2,845.401 (1952).
[8] *Kuntze, H.:* Ztsch. Pflernähr. Düng. Bkde *86*, 131 (1959).
[9] *Jung, J.:* Ztsch. Pflernähr. Düng. Bkde *94*, 39 (1961).
[10] *Jung, J.:* Ztsch. Pflernähr. Düng. Bkde *91*, 122 (1960).
[11] *Moller, J.—Mogensen, T.:* Soil Sci. *76*, 297 (1953).
[12] *Bergmann, W.:* Albrecht—Thaer-Archiv *6*, 128 (1962).
[13] *Emerson, W. W.:* J. Agric. Sci. *47*, 117 (1956).
[14] *Kazó, B.:* Agrokémia és Talajtan *7*, 141 (1958).
[15] *Homenko, A. D.:* Zemledelie, Moszkva *24*, 65 (1962).
[16] *Zsabickij, P. F.:* Kukuruza, Moszkva *1*, 20 (1962).
[17] Magyar Szabadalom : MI-283 (Bej.: 1961).
[18] *Gáti, F.—Láng, I.—Mikes, J.:* Die Steigerung der Wirkung von organischen Bodenverbesserungsmitteln durch ionenaustauschenden Harzgerüsten. Magyar Kémikusok Egyesülete : Az ioncserélők és alkalmazásuk, Szimpózium, Balatonszéplak (1963). Sajtó alatt.
[19] *Egerszegi, S.—Gáti, F.—Láng, I.—Mikes, J.:* Die Erhöhung der Wirksamkeit von Pflanzennährstoffen mit Hilfe von ionenaustauschenden Harzgerüsten. Magyar Kémikusok Egyesülete : Az ioncserélők és alkalmazásuk, Szimpózium, Balatonszéplak (1963). Sajtó alatt.
[20] *Gáti, F.—Mikes, J.:* Plant Nutrients Reinforced with Ion-Exchange Groups Containing Resins and Their Agrochemical Investigation XXXV. Nemzetközi Vegyipari Kongresszus, Varsó (1964). Sajtó alatt.
[21] Magyar Szabadalom : 151.300 (Bej.: 1960).
[22] *Gáti, F.—Kazó, B.:* Kísérletek agyag-humusz-polimer (AHP) alapú trágya-készítmények felhasználására homoktalajon. Agrokémia és Talajtan (1964). Sajtó alatt.
[23] Talaj- és Trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazdasági Kiadó (1962).
[24] *Chepil., W. S.:* Soil Sci. Soc. Amer. Proc. *18*, 386 (1954).
[25] *Kazó, B.—Elek, E.:* Agrokémia és Talajtan *9*, 123 (1960).
[26] *Klimes-Szmik, A.—Kazó, B.:* Agrokémia és Talajtan *6*, 297 (1957).
[27] *Egerszegi, S.:* A homoktalajok mély termőterének kialakítása (1962). Kandidátusi disszertáció.

GÁZOK SŰRÍTÉSE KENŐOLAJ NÉLKÜL

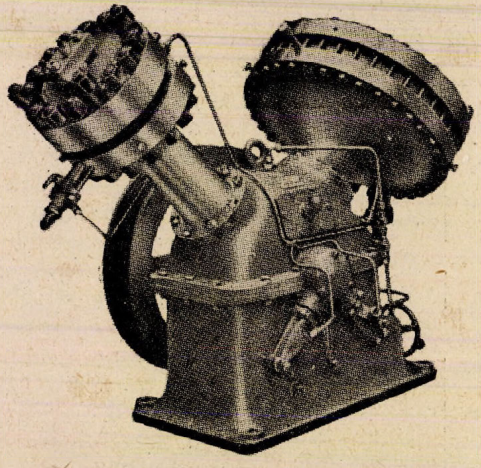
VEGYIPAR

●

Membrános kompresszorok valamennyi tiszta gáz számára, *2000 kp/cm²-nyomásig*
Rozsdamentes acél, Monel-fém, titán stb. kivitelben *korródeáló gázok* részére külön fejjel *radioaktív gázokhoz*

●

Membrános túlsűrítők és keringtető szivattyúk minden gázra, minden nyomásra



CORBLIN

78-80 Bulevard Saint-Marcel
PARIS 5e Tel.: 707-35-19
Telex 25905 Corblin Paris

ATOMIPAR

●

Membrános szivattyúk minden folyadékhoz, minden nyomásra, rögzített vagy működés közben szabályozható teljesítménnyel. Külön fejjel *veszélyes vagy radioaktív* folyadékok számára

●

Adagoló szivattyúk

●

Membrános pulzálók szabályozható amplitúdóval és frekvenciával

Beszélhetünk-e *sok új gépek*-ről?

Természetesen nem. *Sok új gép*-ről bátran szólhatunk és írhatunk, *sok új gépek*-ről azonban nem.

Ezzel nem mondok újat. A Magyar Kémikusok Lapjának olvasói nyilván valamennyien tudják, érzik, hogy a címben idézett forma súlyosan beteg. Hogy miért beszélünk róla mégis? Nos, azért, mert bár az efajta hibát — ha valaki elkövette — mindnyájan észrevesszük, hanyagságból, gondatlanságból azonban, sajnos, nemegyszer el is követjük. Az idevágó alapszabály ez.: mennyiségjelző vagyis a tőszámnév (pl. *huszonhárom, ezer*), a határozatlan számnév (pl. *kevés, néhány)* és a számnévi névmás (pl. *semmi, annyi*) után a jelzett szónak mindig egyes számban kell lennie. Tehát *huszonhárom forint* (nem *forintok)*, *kevés ember* (nem *emberek*), *semmi gondunk* (nem gondjaink) stb. Kivétel persze van egy-kettő, de az nem ízig-vérig mai alakulat, hanem inkább csak meg őrződött régiség. Ilyen a *háromkiályok* összetétel, amelyet mai nyelvi logikánk szerint *háromkiály*-nak mondanánk, ha nem rögződött volna meg bennünk az előbbi forma, ilyen a *minden* jelzővel alakult néhány szókapcsolatunk (pl. *minden körülmények között, mindenszentek, minden idők* legszebb asszonya), ilyenek azok a kifejezések, amelyek a régibb vagy újabb költői nyelvben bukkannak fel stíluseszközként (pl. „A *Minden-Titkok* versei" Adynál; Megemlítjük még, hogy mai nyelvünkben meglehetősen nagy az ingadozás az *összes* és a *többi* melléknév jelzett szavának egyeztetésében. A nyelvtörténeti határ s az említett két szó nyelvi fejlődésvonalának ismeretében ma sem a többes számú (az *összes dolgozók*, a *többi eredmények*), sem az egyes számú (az *összes dolgozó*, a *többi eredmény*) szerkesztésmódot nincs jogunk hibáztatni, de — legalábbis a *többi* esetében — az egyes számú jelzett szóval való összekapcsolást jobbnak, korszerűbbnek érezzük.

Természetesen az, hogy e két, részben átmeneti kategóriájú szavunknak ingadozó az egyeztetése, egyáltalán nem jelentheti azt, hogy a mennyiségjelzők után bármikor használhatunk többes számot. Szó sincs róla! Nagyon hálátlanul bánnánk nyelvünkkel, ha az egyes számú alakkal való egyeztetésben megnyilvánuló ősi, finnugor örökségről könnyelműen lemondanánk, s a jobbára idegen, elsősorban latin hatásra elterjedt, többes számú alakkal való egyeztetést népszerűsítenénk helyette.

Az elmondottak után, azt hiszem, érthető, hogy ha szakíróink csakugyan vétenek e nyelvi szabály ellen, joggal hívjuk fel figyelmüket az elkövetett hibákra. Márpedig vétenek, s bár természetesen nem mindnyájan, de mégis sokkal többen és sokkal gyakrabban, mint gondolnánk. Bizonyítékként közlök néhány adatot különféle szaklapokból, üzemi újságokból, többek között a Magyar Kémikusok Lapjából is. Hogy a példák ne foglaljanak el nagy teret, nem teljes mondatokat idézek, hanem csupán a kritikus szókapcsolatokat ragadom ki. Forrásukat nem tüntetem fel, de ha valaki kíváncsi rájuk, szívesen rendelkezésére bocsátom. A példákat a nagyobb áttekinthetőség végett a mennyiségjelző jellege és gyakorisága szerint négy csoportba osztom. Hogy a bemutatott szókapcsolatokban a többes szám helyett mindenütt az egyes szám a helyénvaló, azt fölöslegesnek tartottam külön-külön jelezni.

A) *Nagyszámú, nagy mennyiségű*-féle jelzők: *megfelelő számú káderek, nagyobb mennyiségű munkadarabok, nagyszámú felszólalók, nagyszámú növényféleségek, nagy tömegű dokumentációk.*

B) *Sok, több, legtöbb: sok helyreállított épületek, sok különböző gépek, sok kisebb-nagyobb intézkedések, sok megpróbáltatások, sok új kiállítású gépek, sok nehézségek, sok-sok filmszerepek, igen sok munkagépek, több kiemelt létesítmények, minél több blokkszerszámok, a legtöbb más német városok.*

C) *Számos, kevés, rengeteg*-féle határozatlan számnevek: *kevés* és szűk *helyiségek, pár keresetlen szvaak, rengeteg: számos más sportolók, számos új termékek.*

D) Tőszámnevek (ezekkel már valóban csak elvétve történik ilyen baleset): *hat kockaházak 68 lakások.*

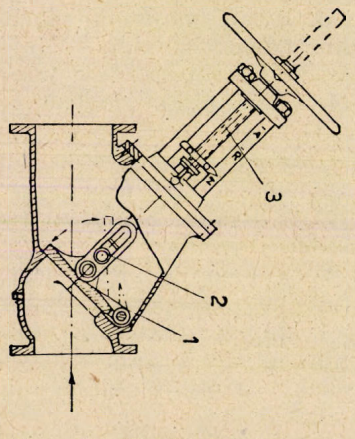
Úgye, kedves olvasók, erre az egyszerű egyeztetési szabályra is érdemes néha gondolni? Sokszor épp az ellen vétünk, amit a legtermészetesebbnek találunk — elméletben!

Grétsy László

ÚJ GÉPEK ÉS KÉSZÜLÉKEK

Kombinált elzáró és visszacsapó szelep

A vegyipari berendezéseket összekötő csővezetékekbe elhelyezésre kerülő nagyszámú különböző rendeltetésű szerelvény nagy helyet vesz igénybe. A helyigény csökkentése érdekében fejlesztették ki az *1.* ábrán látható összetett szelepet. Az



1. ábra. Kombinált elzáró- és visszacsapó szelep
1 szeleptányér, 2 szeleporsó

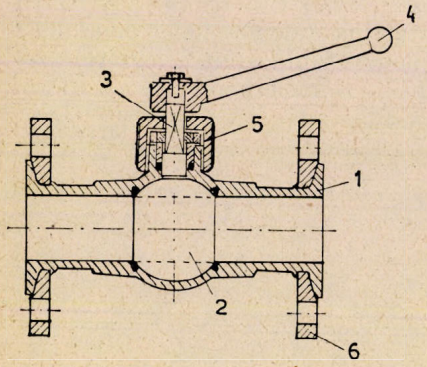
ábrán a szelep metszete látható zárt állapotban. Látható a szeleptányér *(1)* vezetésénél, hogy nyitott állapotban a szeleporsótól *(2)* függetlenül tud mozogni és ekkor mint visszacsapó szelep működik.

A szelep NÁ 50—350 névleges méretben készül a kívánságnak megfelelő anyagból.

Carl Vogelsang, Bielefeld.

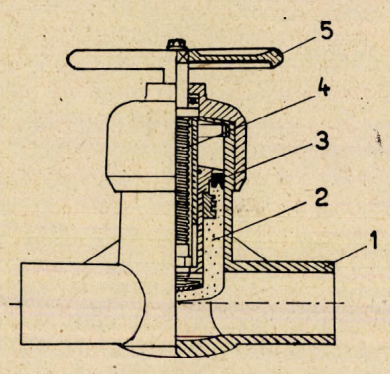
Műanyag csapok és elzárószelepek

A 2—4. ábrák néhány új műanyag csap- és szelepkialakítást ábrázolnak. Mindegyik kialakítás előnye a hazailag gyártottal szemben, hogy nyomásnövekedés esetén az elzárószerkezet nem „lő" ki a szelepből és így nem okoz balesetet.



2. ábra. Műanyag csap.
1 ház, 2 gömbcsap, 3 tengely, 4 kar, 5 tömszelence, 6 karima

A *2.* ábrán látható csap kialakítása a következő. Az *1* házban helyezkedik el a *2* átfúrt gömbcsap, melyet a *3* tengely és *4* kar segítségével lehet elfordítani és így a csapot zárni



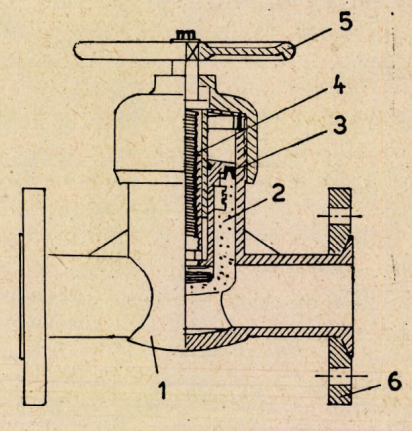
3. ábra. Műanyag szelep
1 ház, 2 dugattyú, 3 tömítés, 4 orsó, 5 kerék

vagy nyitni. A tengely az *5* tömszelencén keresztül jut ki a házból. A csap karimás, ragasztható és menetes véggel készül.

A csap NÁ 10—100 névleges méretben készül (10 nagyság) 10 att névleges nyomásra.

A *3.* és *4.* ábra azonos kialakítású műanyag szelepeket ábrázol. A *3.* ábrán látható kialakítás ragasztott, a *4.* ábrán látható szelep karimás csatlakozású.

A szelep felépítése a következő. Az *1* jelű házban helyezkedik el a *2* jelű dugattyú, mely a tulajdonképpeni zárást, illetve nyitást végzi. A dugattyú tömítése a *3* gyűrű segítségével történik. A dugattyú



4. ábra. Műanyag szelep
1 ház, 2 dugattyú, 3 tömítés, 4 orsó, 5 kerék 6 karima

mozgatására a *4* orsó és *5* kerék szolgál.

A szelep NÁ 25—65 névleges méretben készül, 10 att nyomásra.

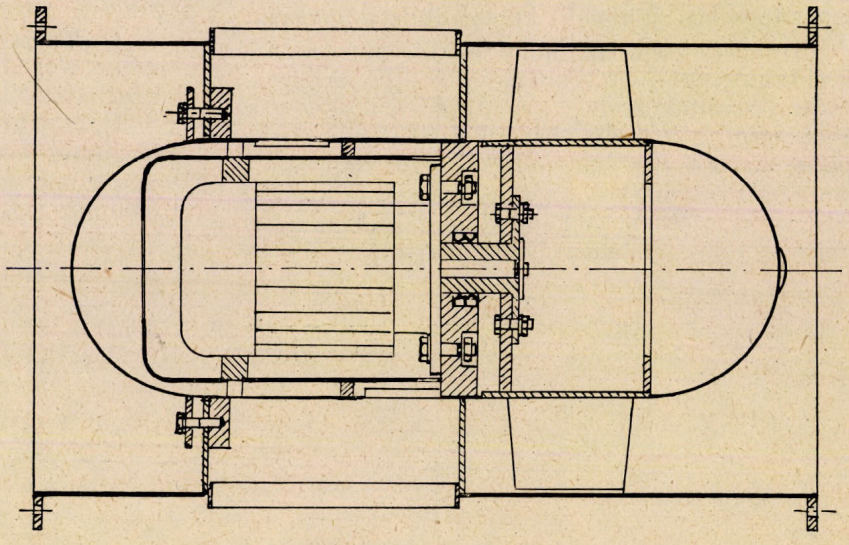
A műanyag szelepek anyaga kisnyomású polietilén, polipropilén, poliamid, PVC és polikarbonát lehet a rendeléstől függően.

Albert Stübbe, Vlatho.

Műanyag ventillátor

Az *5.* ábrán műanyagból készült axiálventillátor látható, amely többféle méretben készül, 3—22.10³ m³/h szállító teljesítmény és 6—60 v. o. mm össznyomás-értékekre. A berendezés anyaga PVC, polipropilén és polietilén lehet a kívánságnak megfelelően.

Renneroder Kunststoffwerk, Rennerod.



5. ábra. Műanyag ventillátor

Tartály szintmutató és jelző

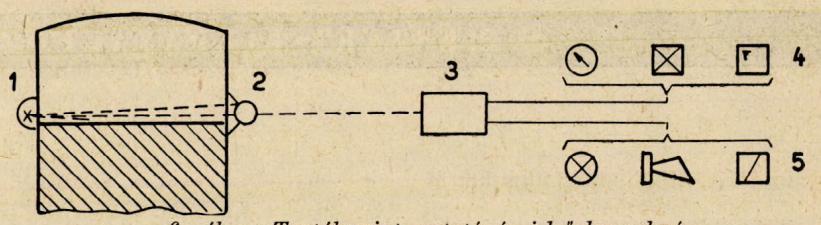
A vegyipari tartály jellegű edényeknél igen nagy problémát jelent a folyadékszint megállapítása, különösen bélelt, kőagyag stb. készülékeknél. E probléma megoldására fejlesztették ki a *6.* ábrán látható berendezést.

A berendezés három fő részből áll:

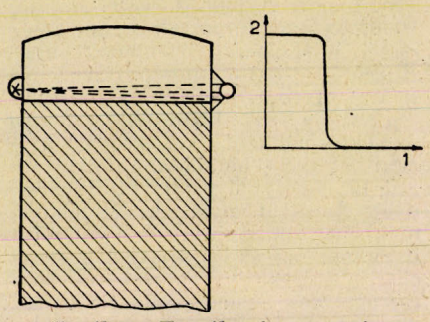
1. radioaktív forrás
2. érzékelő
3. vezérlő.

A mérés elvét a *6.* ábra szemlélteti. Az *1* radioaktív izotópból kilépő sugárzást a *2* érzékelő fogja fel. A sugár útjában levő anyagmennyiség függvényében változik az érzékelőbe érkező sugármennyiség. A sugármennyiség függvényében a *3* vezérlő berendezés mind a *4* szabályzó és író, mind pedig az *5* jelzőberendezéseknek impulzust ad. A *7.* és *8.* ábra a berendezés alkalmazását ábrázolja. A *7.* ábrán látható esetben csak a felső szint érzékelése a fontos. A *8.* ábránál mind a felső, mind az alsó szint érzékelése fontos. Az ábrákon látható diagram az impulzus nagyságának változását szemlélteti a szintmagasság függvényében.

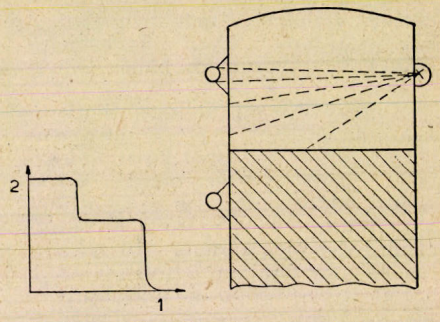
Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft.



6. ábra. Tartályszint-mutató és jelző berendezés
1 radioaktív izotóp, 2 érzékelő, 3 vezérlő ber endezés, 4 mérő és regisztráló berendezés, 5 jelző berendezés



7. ábra. Tartályszint-mutató és jelző berendezés felső szint jelzésére.
1 tartályszint magasság, 2 impulzusváltozás



8. ábra. Tartályszint-mutató és jelző berendezés, felső és alsó szint jelzésére
1 tartályszint magusság, 2 impulzusváltozás

A Műszaki Könyvkiadó hirdetéseket vesz fel az alábbi díjszabás szerint

Egészoldalas hirdetés ára	1440,— Ft
Féloldalas hirdetés ára	720,— Ft
Negyedoldalas hirdetés ára	360,— Ft

HIRDESSEN A

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJÁBAN

A hirdetések az alábbi címre küldendők:

MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, V., BAJCSY-ZSILINSZKY ÚT 22

A befizetéseket az MNB 46 csekkszámlájára kérjük

MŰSZAKI-GAZDASÁGI SZEMLE

Diglim és lítium-alumínium-hidrid robbanása

Ismeretes, hogy éterek szárítására gyakran használnak lítium-alumínium-hidridet. Éppen ezért érdeklődésre tarthat számot egy angol laboratóriumban, ilyen művelet kapcsán bekövetkezett robbanás ismertetése.

Mintegy 200 ml diglimet (dietilénglikol-dimetiléter) tettek nitrogénnel átöblített, üvegből készült desztilláló berendezésbe, majd fokozatosan addig adtak hozzá lítium-alumínium-hidridet, amíg a hidrogénfejlődés megszűnt (7—10 g). Nitrogénatmoszférában a folyadékot 3 óra alatt olajfürdőn hevítették olyan hőfokra, hogy a diglim desztillációja 162 C° fejhőfokon megkezdődött. 120 ml párlat leszedése után a fejhőmérséklet meglepő gyorsan lecsökkent és a desztilláció megállt. Az olajfürdőt 200 C°-ra hevítve a desztilláció újra megindult. 10 ml további párlat leszedése után az edény felrobbant. A robbanás a berendezésekben komoly károkat okozott.

A robbanás okát nem sikerült kétséget kizáróan megállapítani. Az mindenesetre biztos, hogy nem peroxidképződés vagy a vízen kívül jelenlevő egyéb szennyeződés okozta, miután az ezek kimutatását célzó vizsgálat negatív eredményt adott. A feltételezés az, hogy a desztilláló edény falára sült szilárd anyag, mely lítium-alumínium-hidridet tartalmazott, szigetelő réteget adott és a desztilláció folytatása érdekében felemelt hőfokon a $LiAlH_4$ és diglim elegye berobbant.

[Chemistry and Industry 1964. IV. 18. 665 o.] *H. Gy.*

Baktériumellenes hatású enzim

A Texasi Egyetem kutatói fermentációs úton lysostaphin-nak nevezett enzimet állítottak elő. Laboratóriumi vizsgálatok szerint az enzimnek erős bakteriolitikus hatása van. 200-féle Staphylococcus aureus törzzsel végzett kísérletben bizonyították az enzim hatékonyságát. Ezideig nem sikerült az enzimre rezisztens Staphylococcus törzset találni.

Az új enzimet és előállítási eljárását a Mead Johnson cég szabadalmaztatta és elkezdték a félüzemi méretű előállítást, valamint tanulmányozzák a gyógyászati felhasználás lehetőségeit.

[Chemical and Engineering News *42*, No 41, 39 (1964)] *H. Gy.*

Ipari eljárás tejsav szintetikus előállítására

Az amerikai piacon a szintetikus tejsav megjelenése a kevésbé gazdaságos erjesztés termelés részleges leállítását eredményezte. A Monsanto cég 1963 decemberében kezdte el a szintetikus gyártást évi mintegy 4000 t kapacitású üzemében. Ez a kapacitás elegendőnek látszik a teljes hazai igény kielégítésére. Ez az igény 1962-ben kb. 3000 t volt, amiből 1000 tonnát importáltak. Szükség esetén a Monsanto üzemének kapacitása 50%-kal könnyen bővíthető.

A szintetikus gyártás a Monsanto cég üzemében akril-nitril gyártási melléktermékként keletkező laktonitrilből (acetaldehid-cianhidrin) indul ki, amelyből savas hidrolízissel nyers tejsavat nyernek. Melléktermékként ammónium-sók, valamint monomér sav és lineáris poliészterek elegye keletkezik. A tejsavat ioncserével és szenezéssel tisztítják, majd a szükséges töménységre hígítják. A korrozív reakcióelegy miatt zománcozott készülékeket és poliészter-, illetve fenol-formaldehid gyantával bélelt csöveket és tartályokat alkalmaznak.

A szintetikus tejsavat 55% és 88% töménységben hozzák forgalomba. A termelés 50%-át élelmiszeripari célokra használják. A fennmaradó mennyiséget cserzésre, textilkikészítésre, litográfiához, olajkutak savanyításához és észterek előállítására használják.

[Industrial and Engineering Chemistry *56*, No 2, 55 (1964)] *H. Gy.*

Új analitikai műszerek

Az USA-ban 1964-ben is megtartották az immár hagyományos Pittsburgh-i Analitikai Kémiai és Alkalmazott Spektroszkópiai Konferenciát és ezzel egybekötött műszerkiállítást. A kiállított műszerek közül a következők tarthatnak számot érdeklődésre:

Gázkromatográfok. A Beckman cég bemutatta GC-4 típusszámú, modulelemekből felépített gázkromatográfját kutatási célokra. A műszer több mint 20 külön megszerkesztett modulból áll. A kolonnák U-csövek, és a kapcsolt hűtőberendezés segítségével 0 C° munkahőmérséklet is elérhető. A minőségi és mennyiségi vizsgálatokhoz széles skálán használható műszer ára a modulok számától és típusától függően 4000 és 9000 dollár között van.

A Wilkens cég kétcsatornás Moduline-204 típusjelzésű készüléke 2220 dollárba kerül.

A kiállított gázkromatográfok többnyire modul-rendszerben épültek. Egyrészük nagy teljesítőképességű, sokoldalú, kutatási célokra szolgáló drága berendezés, mások pedig egyszerűbb kivitelben és olcsóbb áron, különleges célokra alkalmasak. A Barber—Colman cég 5300 típusszámú, 1595 dollár áru gázkromatográfja például különlegesen szteroidok elemzésére alkalmas.

Infravörös spektrofotométerek. A Beckman cég IR-10, IR-11 és IR-12 típusjelzésű új műszereit állította ki. Az IR-10 2,5 és 33,3 mikron méréshatárok között működő, olcsó (6800 dollár) berendezés. A 33 000 dollárba kerülő IR-11 típus 14 perc alatt képes felvenni a teljes spektrumot 12,5 és 300 mikron között. A 2,5 és 50 mikron méréshatárok között automatikusan működő IR-12 típus ára 21 000 dollár.

Számos alapvető konstrukciós újítást tartalmaznak az angol ICI 2000 széria tagjai, melyek 2,5 és 16 mikron méréshatárok között működnek. Az alapkészülék ára 8500 dollár.

A Wilks cég 11-es modelje a gázkromatográf és infravörös spektrofotométer kombinációja, amely az elválasztási művelet közben teszi lehetővé a frakciók spektrumának felvételét. A műszer ára 9950 dollár.

Külföldi műszerek. A kiállításon számos külföldi műszert is kiállítottak, főleg a Röntgen-spektroszkópia területén. A japán Rigaku—Denki cég Geigerflex D—S műszere a D-2 jelű diffraktométerből és az S-jelű automatikus vákuum Röntgen spektrométerből áll. A műszerrel a magnéziumtól az uránig minden elem meghatározható. Ára 33 900 dollár.

Az amerikai Baird—Atomic cég vákuum Röntgen fluoreszcencia spektrométere az angol Elliott spektrométerre épült, amelynek garantált pontossága 99,93% fölötti.

Külön megemlítést érdemel az amerikai General Electric cég programvezérléses Röntgen spektrométere, amely 90 ötvözet mintáját egyidejűleg automatikusan elemzi.

[Chemical and Engineering News *42*, No 11, 58 (1964)] *H. Gy.*

Változások az amerikai vegyipari kutatásban

Az amerikai vegyipari kutatásban a változás jelei észlelhetők. E változásnak csak felületes jelensége az, hogy egyes cégek csökkentik kutatási apparátusukat és a kutatás ráfordításait. Az alapvető forrongás azonban a kutatás szervezésének területén észlelhető. Egyre inkább felvetődik az a kérdés, hogy mennyit célszerű kutatásra költeni, mire és a kutatás mennyire gazdaságos? Bár nem kétséges, hogy általában a kutatási erőfeszítések növelése folytatódik, azonban nem az elmúlt évtized lázas ütemében.

Egyre inkább jobban ellenőrizhető, hatékonyabb kutatási szervezet, koncentráltabb tématerv, a felvétel előtt a téma gazdaságosságának vizsgálata és a fokozottabb előzetes piackutatás irányába törekednek, egy szóval a kutatás hatékonyságának fokozására.

1963-ban az amerikai vegyipar 1 milliárd dollárt fordított kutatásra,

ami 1957-hez képest 50%-os emelkedést jelent. Többeknek az a véleményük, hogy ez a nagy befektetés nem hozta meg a várt eredményt.

A kutatási költségvetés végösszegét vállalatonként más más módszerrel állapítják meg. Sok helyen meghatározzák a témákat s azok várható költségeit összegezik. Ez azonban nem egyszer a cég erejét meghaladó végösszeget eredményez. Más cégek a létszám alapján tervezik a költségráfordítást, hiszen a laboratóriumi kutatás költségeinek kétharmadát a bérek képviselik. Tekintve, hogy a bérek évi emelkedése 3—5%, ilyen mértékben még változatlan létszám mellett is emelni kell az évi költségvetést. Megint mások kutatási erőfeszítéseiket a konkurrencia ráfordításaihoz mérik, hogy versenyképesek maradhassanak.

Leggyakoribb eset azonban az, hogy a kutatási költségráfordítást a forgalmi érték százalékában határozzák meg. A legutóbbi években az amerikai vegyipar átlagosan forgalmi értékének 3,5%-át fordította kutatásra. Egyesek ezt a módszert is kifogásolják, hiszen a tárgyévi értékesítés és kutatás között időbelileg csak laza az összefüggés. Sok esetben éppen csökkenő forgalom mellett kell a kutatási erőfeszítéseket növelni, hogy új termékek bevezetésével a forgalom egészségesen emelkedő tendenciát mutasson.

Más cégek, pl. a Smith, Kline and French gyógyszercég a kutatási ráfordítást az adózatlan nyereség 25—30%-ában határozzák meg. Ez sem megnyugtató, hiszen a nyereség számos tényező folytán nagyban ingadozhat. Ennél a cégnél az elmúlt tíz évben a nyereség szerencsésen töretlen vonalban emelkedett, ez viszont néha azt eredményezte, hogy a kutatási szervezet nem volt képes az e célra tervezett összeget felemészteni.

Ugyancsak mások abból az alapelvből kiindulva tervezik a kutatási költséget, hogy az egyszer már kiépített, működőképes kutatási szervezet nem csonkítható.

Tekintve, hogy a kutatás költségei megbízhatóan előre nem becsülhetők egyes cégek bizonyos rugalmasságot engednek meg. Így pl. a költség 5%-kal külön jóváhagyás nélkül, 10%-kal pedig az igazgatóság engedélyével léphető túl.

A kutatási költségek emelésének határt szab a szakemberek hiánya is.

Tekintve, hogy a kísérleti üzemi költségek és az új gyógyszerek farmakológiai és klinikai kipróbálásának költségei igen nagyok és előre nehezen becsülhetők, ezeket rendszerint nem veszik be a kutatási költségvetésbe, hanem esetenként tételesen hagyják jóvá.

A ráfordítások tervezésénél nehezebb kérdés a témák célszerű megválasztása. A tématerv összeállításánál igen sok szempontot kell figyelembe venni. Ezek értékelésére és súlyozására egyedül üdvözítő módszer vagy képlet nem ismeretes. A létező képletek és előbecslési módszerek csak közelítések és ezek alapján csak megfelelő kapacitású és áttekintésű szekemberek tudnak többé vagy kevésbé helyes döntést hozni. Sok vállalatnál e célból kutatási tanácsot létesítettek. A témák szelektálását képletekből számítható mutatókkal és bizonyos rendszerben kitöltött kérdőívekkel igyekszenek elősegíteni, ezek alkalmazhatósága és értéke azonban korlátozott.

A Hercules Powder cég sajátos módszerrel végzi a szóbakerülő kutatási értékelését és válogatását. Előkalkulációt készítenek a termék várható önköltségére, megbecsülik a várható eladási árat és a beruházási költségeket s mindebből számítják az amortizációs lehetőségeket. A visszatérülést egy vállalati átlagszámhoz viszonyítva értékelik. Különös szerepet játszik az előbecslésben az alapos piackutatás nyomán a forgalmi lehetőségek megbecsülése.

Olyen cég is van, amely alkalmazott matematikusaival kidolgoztatott matematikai modelek segítségével elektronikus számológépen végez előszámításokat.

Külön problémát képez az alap- és alkalmazott kutatás arányának meghatározása. Az iparban általában a költségek nagyobb hányadát alkalmazott kutatásra fordítják, bár e téren is adódnak kivételek.

Nehezen szabályokba foglalható kérdés a témák számának meghatározása, a tématerv koncentrálása is. Általános vélemény, hogy nem szabad túl széles területen működni, mert az ütem és eredményesség lelassul.

Az egyik legnehezebb probléma az, hogy mikor kell egy kutatási témát abbahagyni. Ennek megítélhetősége érdekében a gyógyszergyárak negyedévente, más vegyipari cégek általában félévente ellenőrzik a tématerv előrehaladásának állását. Más cégeknél ez a felülvizsgálat nem az idő, hanem bizonyos költségszintek elérésének függvényében történik. Természetesen sokszor fennáll annak is a veszélye, hogy a leállított téma szerencsés esetben további csekély ráfordítással sikeresen befejezhető lett volna.

Nem kisebb probléma az előbbiekben vázoltaknál a kutatás gazdaságosságának számítása sem. Azon módszerekkel szemben, amelyek a kutatási költséggel az elért forgalom értékét állítják szembe, az a jogos kifogás, hogy a kutatás csak az első lépcső, amelyet a termelés és értékesítés sokszor nem is kisebb feladata követ s így nem lehet az elért piaci forgalmat egyedül a kutatás javára írni. Ennek ellenére, jobb lehetőség hiányában a legtöbb cég a kutatás eredményességét az évente forgalombahozott új termékeknek a teljes termelési értékben való részvételi arányával méri, természetesen nem a forgalombahozatal első évében, hanem több év vonatkozásában. A Dow cég sajátos módszert fejlesztett ki a kutatás hatékonyságának mérésére.

Mindazok a módszerek azonban, amelyeket a kutatás hatékonyságának növelését elősegítendő kidolgoztak, csak segédeszközök, amelyekkel előnyösen csak széles látókörű, kiváló vezető szakemberek tudnak eredményesen élni. Anélkül, hogy az így összegyűjtött adathalmazt lebecsülnénk, meg kell állapítani, hogy e törekvések sikerét döntő mértékben az adatok helyes értelmezése és értékelése, tehát nem mechanizmus, hanem a gondolkodó emberi elme működése eredményezi.

[Chemical and Engineering Newy *42*, No 12, 88 (1964)]

H. Gy.

SZABADALMI SZEMLE

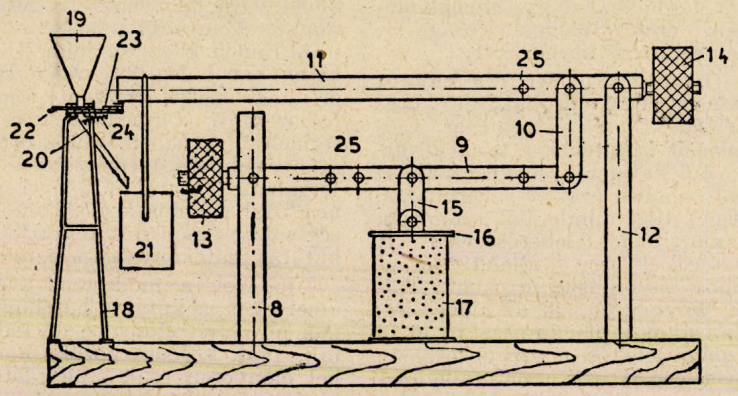
150 462 magyar 42 l 3

Mérőkészülék műtrágyák és összeállásra hajlamos sók szemcséi tapadásának vizsgálatához, valamint hozzávaló tömörítőkészülék.

Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika

Bej. napja: 1961. okt. 12.

Az adalékanyagok tapadáscsökkentő hatását összehasonlító ismert eljárások, ill. készülékek nem adnak egységes eredményt s a nyert adatok kölcsönös átszámítása sem lehetséges. A feltalálók definiálják a tapadóképesség fogalmát (az 1 cm^2-re eső nyomóerő, mely 50 mm Ø-jű, 60 mm magas hengeres próbatest szétomlasztásához szükséges) és egyszerűsített mérő és tömörítő készülékkel az eddigieknél pontosabb mérési eredményt biztosítanak. A tömörítő erőt a korábban használt, közvetlenül ható szervek helyett áttételes emeltyű közvetítésével ható súlyterhelés fejti ki. Az 1. ábrán a találmány szerinti mérőkészülék látható. A tömörített kísérleti tömböt nyomószilárdsági mérés céljából a *16* nyomólap alá helyezik és a *22* tolózár nyitásával megkezdik a terhelősúly (pl. acélgolyók) adagolását a *21* edénybe, ami addig tart, míg a *17* tömb össze nem roppan. E pillanatban a *9*, *11* karok lebillennek s a *11* kar a *23* önműködő tolózár *25* reteszelőre üt s a *27* rugó záróhelyzetbe rántja azt. A *9*, *11* karok *25* furatai az áttétel módosítására adnak lehetőséget, ami pl. 1 : 30, 1 : 20, 1 : 10, 1 : 5 lehet. A *9*, *11* karok végére iktatott *13*, *14* ellensúlyok a karrendszer önsúlyának kiegyensúlyozására szolgálnak. A találmány szerinti tömörítőkészülék is áttételes emeltyűvel működik. Előnye, hogy magassága fele, önsúlya pedig kb. tizede a szokásos tömörítőknek. A találmány különösen a sorozatvizsgálatoknál jelentős. A találmányt a Borsodi Vegyikombinát alkalmazza.



1. ábra

150 627 magyar 39 c

Eljárás Si—OH végcsoportokkal bíró lineáris polisziloxánok előállítására.

Nitrokémia Ipartelek, Dr. Lengyel Béla, Dr. Gebhardt István és Dr. Török Ferenc.

Bej. napja: 1960. július 16.

Az Si—OH végcsoportú, aránylag nem nagy, legfeljebb 80 000 molekulasúlyú lineáris polimerek a szilikon-ipar igen fontos termékei, melyek számos területen alkalmazhatók. Így pl. ezek a szobahőmérsékleten vulkanizáló szilikongumi alapanyagai, habzásgátlóképességük van és alkalmasak más műanyaggal a kombinálásra is. A dimetil-diklórszilán alapanyagból hidrolízissel oktametil-ciklotetrasziloxánt állítanak elő, ami értékes szilikongumi alapanyag. A hidrolízis során egy melléktermék is keletkezik, amit eddig nem sikerült értékesíteni. Ez gyakorlatilag nagyobb molekulasúlyú dimetil-polisziloxán. A találmány szerint ezt a terméket vízgőzdesztillálásnak vetik alá és ekkor az illékony párlatok eltávoznak. A desztillációs maradékot 250 C°-on addig melegítik, míg molekulasúlya 50 000-re növekszik. Ez a termék a fentiek szerint hasznosítható.

150 252 magyar 30 h 1—8

Eljárás kristályos karotin kinyerésére fél oldószerekkel.

Mezőgazdasági Akadémia, Keszthely, dr. Ihász Imre.

Bej napja: 1961. április 7.

Az eddigi eljárások szerint a szárított sárgarépát főzik, préselik, zsíroldószerekkel extrahálják, majd kristályosítják. Ezen eljárások hátránya, hogy az oldószerek szennyeződései a kristályosodást gátolják.

A találmány szerint zsírral és vízzel egyaránt elegyedő féloldószerek segítségével mind a vízoldható extraktok, mind a zsírszerű, nem karotinoid anyagok egyaránt eltávolíthak. A féloldószerből a karotin meghatározott víztartalom mellett, közvetlenül kristályos formában válik ki. Féloldószerként aceton, metil és etilalkohol alkalmazható amit a kivonás után vízzel higítva kikristályosodik a karotin. Az eljárást többször ismételve kapják a tiszta terméket. Karotin kinyerésére nyers és főtt karotintartalmú növényi anyagok alkalmazhatók. A nyers karotint kromatografálással választják szét.

150 142 magyar 12 c 1 B 01 d

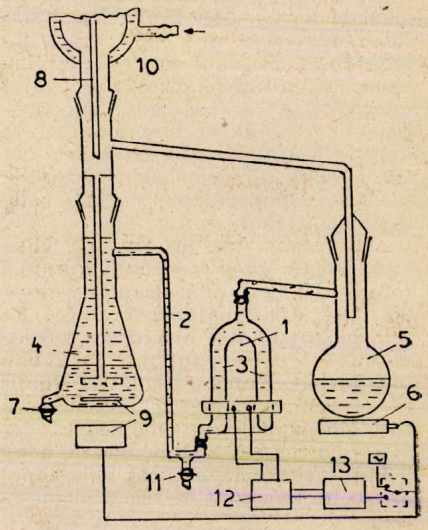
Önműködő berendezés extrakciós műveletek elvégzésére.

Szervesvegyipari Kutató Intézet.

Dr. B. Nagy Sándor.

Bej. napja: 1961. február 17.

A találmányi berendezéssel az extrakciók önműködően leállíthatók és az oldószer extraktumtartalma állandóan nyomon követhető az oldószer dielektromos állandójának mérésével. A 2. ábrán bemutatott készüléken az *1* mérőcellát a *2* extraktumot elvezető csőbe iktatják. A cilinderes mérőcella elektródmentes, külső és belső felületét a *3* foncsorozással látják el. A készülék *4*



2. ábra

lombikjába tiszta állapotban viszik be azt az oldószert, amely az extrahálandó anyagot tartalmazza, és amelynek fajsúlya nagyobb, mint az extraháló oldószeré. Ezután az *5* gömblombikot kb. félig megtöltik az extraháló folyadékkal, és a *6* fűtőtest bekapcsolása után az extraháló oldószer cirkuláltatását addig folytatják, amíg az oldószer DK-ja állandó értéket nem mutat. Az ennek megfelelő kapacitás értéket feljegyzik. Ezután a *7* csapon át a 4 lombikból kiengedik az alsó, nagyobb fajsúlyú oldószer-réteget, a *8* tölcsér segítségével az extraháló folyadékot a 4 lombikba töltik, majd beindítják a *9* mágneses keverőt és a fűtés megindításával megkezdik az extrahálás műveletét. Az extrahálás folyamata alatt a mérőcella kapacitása kezdetben nő, mert az extraktum oldódása megnöveli az extraháló oldószer DK-ját. Ennek következtében a mérőcella kapacitása is megváltozik és a kezdeti növekedés után maximumot ér el. Ezután folyamatosan csökken és akkor éri el a kezdeti értéket, amikor az

extraháló folyadékban már nincs többé jelen extraktum. Ekkor a folyamatot a *13* egység önműködően leállítja. Szabályozó műszerként célszerű olyat alkalmazni amelynek, skálájan az oldószer százalékos extraktum-tartalma az előzetes kalibrálás alepján közvetlenül leolvasható. A tudományos jelertőségű berendezést a Szerves Kutató Intézet alkalmazza sikerrel.

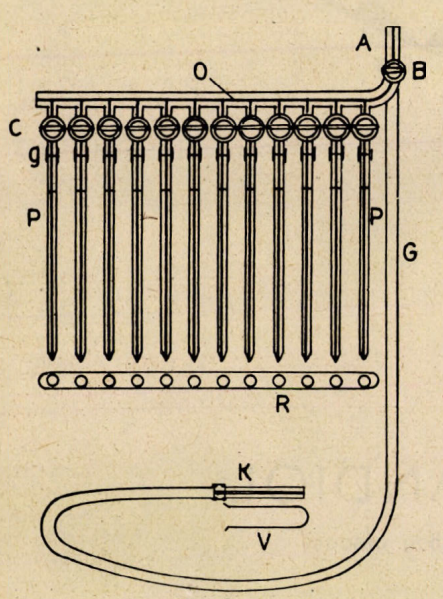
151310 magyar 4213

Időreakción alapuló kvantitatív analitikai eljárás katalitikus hatású nyomelemek meghatározására szimultán komparációs módszerrel

Dr. Bognár János egyet. tanár, Miskolc.

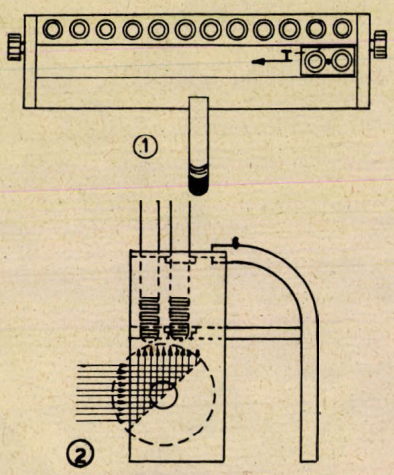
Bejelentve : 1962. október 22.

A találmány szerinti komparációs módszer relatív pontossága legtöbbször 1—10% közötti és általában a kolorimetriás módszerekkel hasonlítható össze. Mivel azonban nagyságrenddel kisebb mennyiségek meghatározásáról van szó, így a módszer pontossága kielégíthetőnek tekint-



3. ábra

hető. Az eljárással vas (III), réz, mangán, higany, vanádium, molibdén, volfrám, ezüst, jodid, szulfid, szulfit, tioszulfát, rodanid, kobalt stb. mikro, ultramikro, illetőleg szubmikro mennyiségei határozhatók meg. Az összehasonlításra az oldatnak minden olyan sajátsága felhasználható, mely a katalitikus folyamat sebességváltozásával áll összefüggésben : a szín, a zavarosodás, a fluoreszcencia, a potenciál változása stb. A szimultán komparációs módszer különösen egyszerű, ha az összehasonlítást azonos méretű üvegcsövekben egyenletes megvilágítás mellett végzik. A meghatározás tulajdonképpen abból áll, hogy a növekvő ismert koncentrációk, pl. katalizátor-koncentrációk sorrendjében elhelyezett sorozatból megkeresik azt a tagot, amellyel az ismeretlen oldat gyakorlatilag megegyezik. Az összehasonlítást a reakció megindítása után azonnal meg lehet kezdeni és a reakció alatt is folyamatosan végezni.



4. ábra

Az 3. ábra a start-pipetta sorozatot ábrázolja, amelyek közül 10 db-ot az összehasonlító próbákkal, 2 db-ot pedig az ismeretlen oldattal töltenek meg. A *p* pipettákat az *R* műanyagléccel rendezik, majd rögzítik, ami megkönnyíti a kémcsősorozat beemelését a pipettasor alá. Színváltozással járó folyamatnál megkeresik azt a tagot, amely a vizsgálandó oldattal megegyezik. A mérés kényelmes és szabatos végrehajtására kézi komparátort használnak, amely tulajdonképpen kémcsőállvány, amelyben az oldatok átvilágítására használt fényt vízszintes tengely körül mozgatható tükör reflektálja a fényforrástól az észlelés irányába. A műanyag kézi komparátort a 4. ábra szemlélteti felül- és oldalnézetben. Az ismeretlen oldat kerül az *T* tolókába, amely elmozgatható a sínen. A használt fényforrás természetes és mesterséges egyaránt lehet. Az eljárás és berendezés alkalmas nagy hőmérsékleten lejátszódó katalitikus reakciók kvantitatív kiértékelésére is, ha a komparátort víz fürdőbe helyezik, amelyen át termosztát vizét áramoltatják és amely ben a próbák színét a vízfürdőn áteső fényben hasonlítják össze. Az eljárásnak sok előnye van : nem kell reakcióidőt mérni, nincs hőmérsékletingadozás, nem kell az eredményt számítással kiértékelni és végül az egyszerű módszer általánosan használható.

Folytonos üzemű mozgóágyas eljárás gázok közötti exoterm reakciók megvalósítására, szemcsés vagy hordozós katalizátorok közreműködésével.

Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, *dr. Báthory József, dr. Pallai Iván, Almásy Gedeon, Gersey Ferenc és Balogh András* vegyészmérnökök.

Bejelentés napja : 1961. július 10.

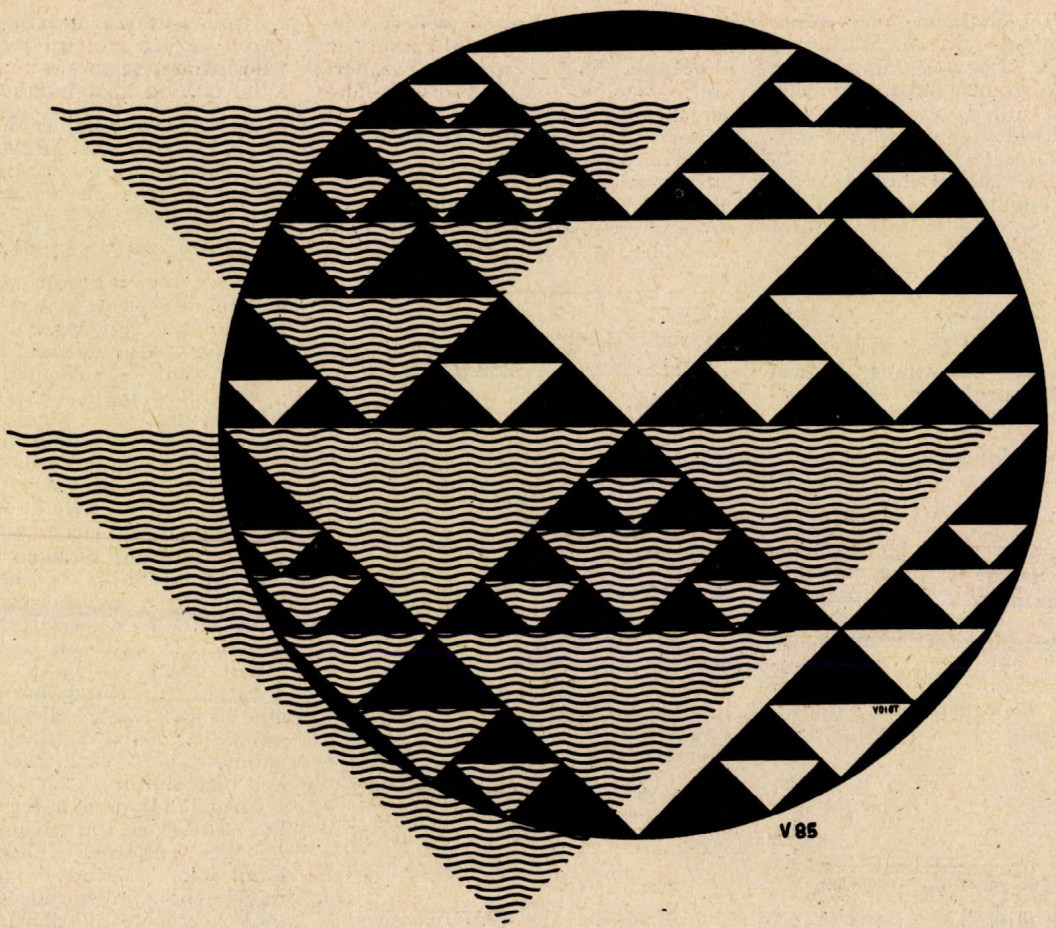
A heterogén katalitikus exoterm reakcióknál pl. az etilén oxidációnál legnagyobb figyelmet a keletkező reakcióhő eltávolítása igényli, az áramlástani és reakciókinetikai tényezők mellett. Az ismert fluidizációs módszer a hőátadást ugyan nagymértékben javítja, de a katalizátorágy nagyfokú örvénylése miatt a reagált termék és a katalizátor összekeveredik a frissen belépő nyersanyagokkal. Emiatt a termékhozam nagymértékben csökken olyan esetekben, mikor az előállítani kívánt termék egy reakciósorozat közbenső terméke. A katalizátort felhevítő reakcióhőt általában a katalizátorzónán kívül vonják el. (Thermofor Catalytic Craching és Houdriflow eljárások). Ezek ellenáram elvén működnek és a katalizátor körforgalmát külön szállítási rendszerrel kell biztosítani.

Megakadályozza a termék visszakeveredését az ún. „Hígfázisú pneumatikus" eljárás. Ebben változatlanul jók a hőátadási viszonyok is mivel azonban a hordozógáz higítása következtében a szilárd részecskék nincsenek egymással állandó érintkezésben, kicsi az egységnyi reaktortérfogatra jutó katalizátor mennyisége. Emiatt nagy reaktortérfogatokat kell alkalmazni. Nehéz a reakció szabályozása is, mert a nagy sebességű gázáramlás következtében nagy a katalizátor porlása és a szerkezeti anyagok kopása is.

A találmány szerint az exoterm reakciókat egyenáramú, de sűrűfázisú — hígítógáz nélküli — szilárd katalizátor továbbításával oldják meg. Ez esetben a szilárd szemcsék egymással állandóan érintkezhetnek. Szállító gáznak nem hordozógázt, hanem magát a reagáltatandó gázelegyet alkalmazzák. A bevezető és elvezető helyek közé gázzáró, szilárd anyagot adagoló készülékeket iktatnak be, amelyek a visszakeveredést megakadályozzák és a körforgalmat azzal biztosítják, hogy a kisebb nyomású gázelvezetési pontról a nagyobb nyomású bevezetési pontra táplálnak vissza.

A találmány szerinti sűrűfázisú, pneumatikus továbbítás esetén nagymennyiségű és nagy hőkapacitású szilárd katalizátor áramlik a viszonylag kistömegű reakciós eleggyel egyirányban. Így a reakcióhő a teljes rendszert csak kismértékben tudja felmelegíteni. Természetszerűleg nő a reaktortérfogatra számított reakciósebesség is és így kisebbre méretezhető maga a reaktor.

OMSZ MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



A kiváló minőségű vegyianyag termékek választéka és azok mind szélesebb körü alkalmazása az egész népgazdaságban beható kutatás és gyártásunk továbbfejlesztésének eredménye.

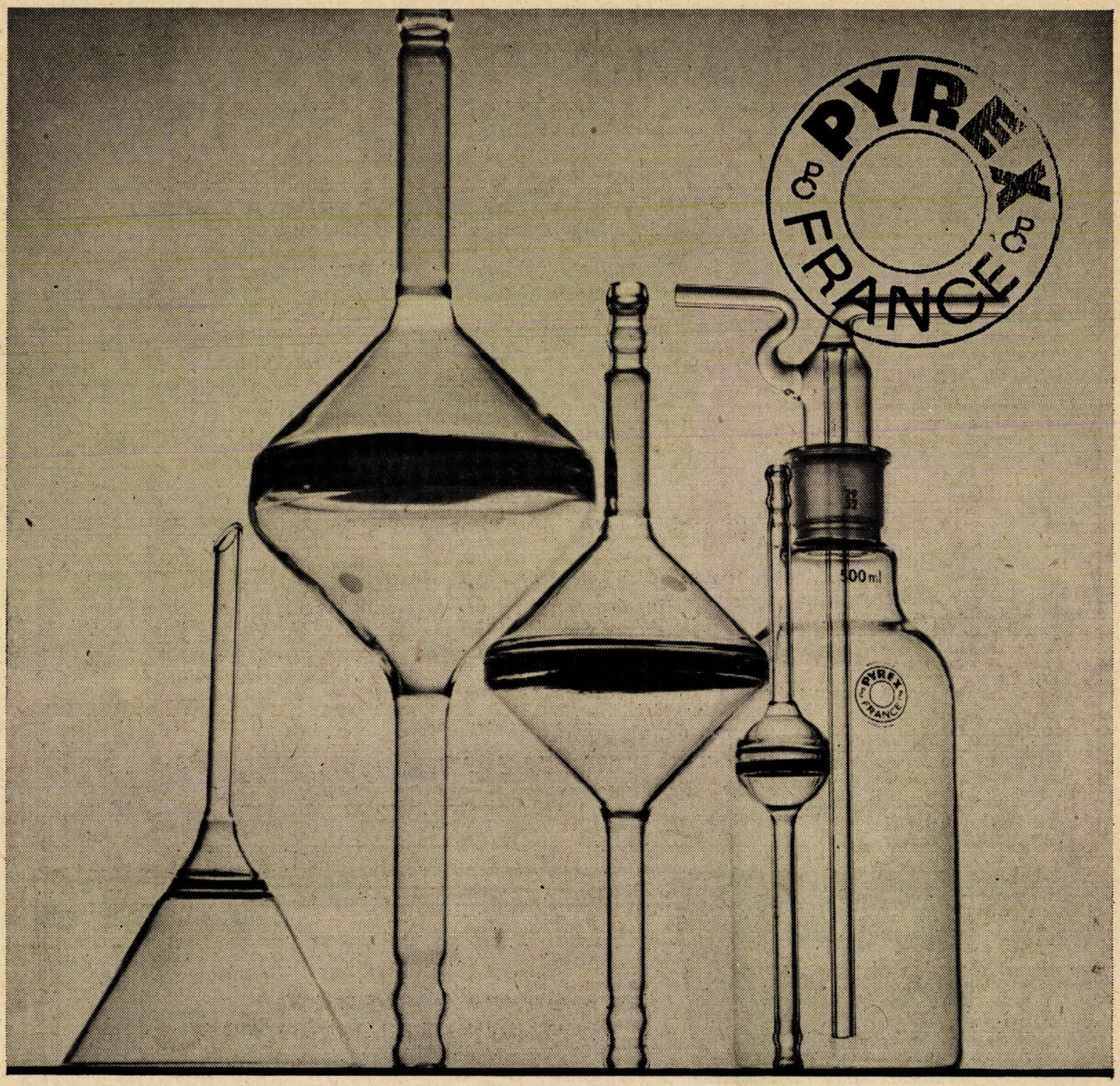
Az OKTANDIOL

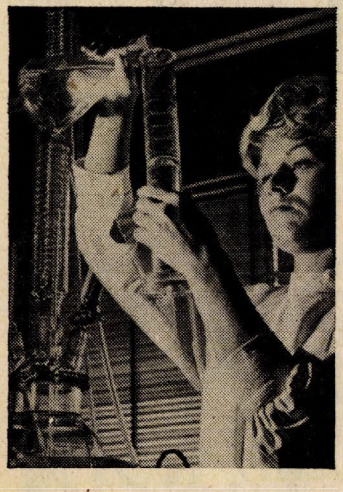
nagy viszkozitású, vizben oldódó,
több értékü alkohol,
műgyanták, müanyag-lágyítók,
bélyegző- és guminyomó- festékek gyártásához

Export felvilágosítások
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C 2
Georgenkirchplatz 6—12

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG

NÉMET DEMOKRATIKUS KÖZTÁRSASÁG





A francia „PYREX" gazdaságos és megbizható

„PYREX FRANCE" üvegszűrők folyadékok és gázok számára.

A francia „PYREX" üvegárú tulajdonságait korlátlan ideig megtartja, ellenáll a mechanikai hatásoknak, nagy és hirtelen hőváltozásoknak.

SOVIREL

27, rue de la Michodière - Paris 2° - Franciaország
Telefon: 742-23-49 - Telex: 23990 - Sürgönycím: SOVIVER-PARIS

224

DAMOUR-INDUSTRIE Ø

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

•EVEGAL
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

•SOLOVET N
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

•SZULFAKTOL 25
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

•EPIMOL 3,2
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

•MAVEBIT AZP
fémfelület zsírtalanításához.

•MAVEBIT VAP
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

•-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.

CHINOIN

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



A Nehézipari Minisztérium 486/1964 számú határozatával a „Hungária" Műanyag- és Gumiárugyárat, valamint a Hajdú-Bihar megyei Mechanikai és Műanyaggyártó Vállalatot (Debrecen)

„HUNGÁRIA"

Műanyagfeldolgozó Vállalat

néven egy vállalattá vonta össze

A vállalat igazgatósága és központja: Budapest, XXII., Nagytétényi út 216.
Telefon: 469-910

A vállalat hőre lágyuló műanyagokból az alábbi termékek előállításával foglalkozik:

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Lágyítómentes csövek és kötőidomok, építőipari, mezőgazdasági célokra
Lágy csövek különféle műszaki felhasználásra
Építőipari profillok
Padlóburkoló lemezek
Granulátumok
Keménylemezek préselt és extrudált kivitelben
Fóliák transzparens és fedett kivitelben

POLIETILÉNBŐL

Fóliák csomagolási és szigetelési célra
Lemezek vákuumformázásra, bélelésre
Csövek ipari és mezőgazdasági célra
Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
Bányászati védőfelszerelések

POLISZTIROLBÓL

Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
„Hungarocell" hang- és hőszigetelő hab

Gyárt továbbá vizes diszperziós alapú műanyag ragasztókat

Felhasználásra vonatkozó szaktanácsadással Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk az érdeklődők rendelkezésére áll

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

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

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

KŐBÁNYAI

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

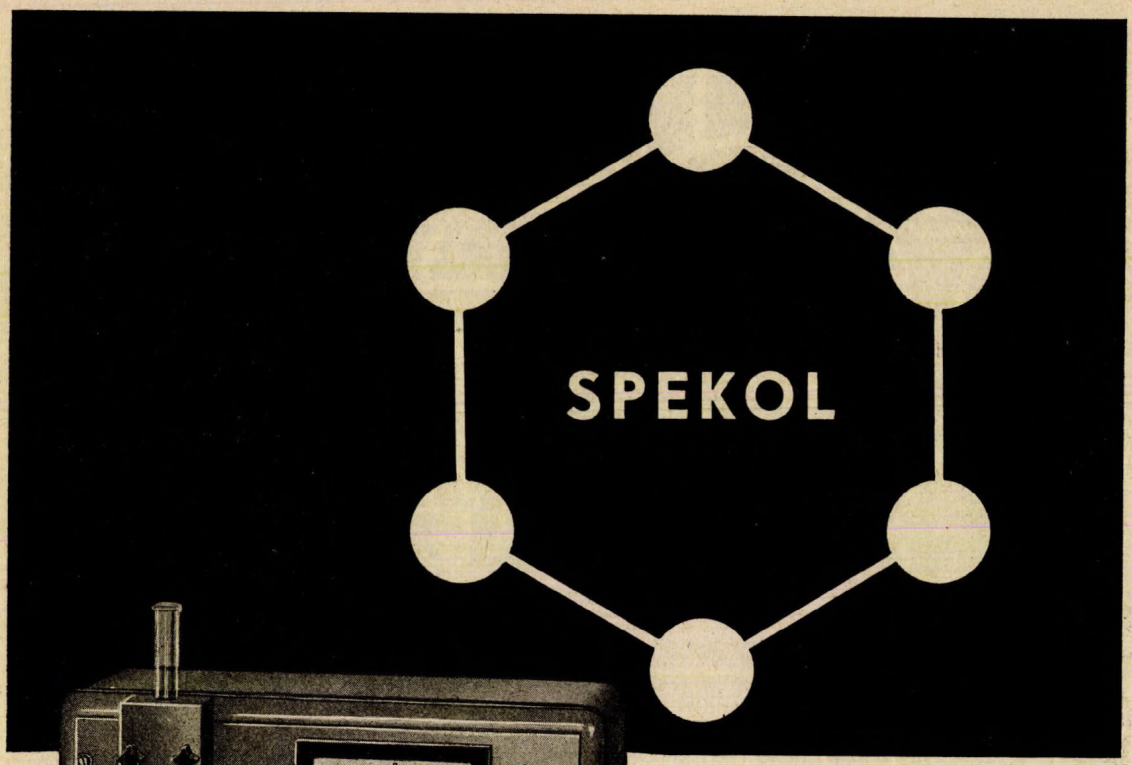
IPARI TELEVÍZIÓ

berendezés működés közben megtekinthető a

Műszer- és Irodagépértékesítő Vállalat

2. sz. Mintatermében,
Budapest VII., Majakovszkij u. 59 sz. alatt,
naponta 9 és 13 óra között.

Szakmai tanácsadás



VEB Carl Zeiss JENA

Az alábbi mérésekre használható:

zavarosság
extinkció
fluoreszcencia
titrálás
remisszió 45/0
monokromatikus
fényforrás HQE 40

*

Tartozékok:

365—750 mm-es rácsmonokromátorok
kémcsövek
küvetták
tranzisztoros erősítők
ZV utóerősítők

Tulajdonságok:

egyszerű kezelhetőség
bővíthetőség
univerzális alkalmazás
széles körű felhasználási lehetőségek

CARL ZEISS JENA

a modern optika forrása és központja



A schkopaui oldószerek közkedveltek a szakkörökben.

Kívánságra készséggel szolgálunk felvilágosítással és szakirodalommal

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

Export-felvilágosítások :

Deutscher—Innen-und Aussenhandel Chemie
Berlin C 2
Georgenkirchplatz 6—12.

VEB Chemische Werke Buna Schkopau über Merseburg
Német Demokratikus Köztársaság.



A schkopaui polivinilacetát-diszperzió

sokféle feldolgozási és alkalmazási lehetőséget biztosít a legkülönbözőbb iparágak számára s ugyanakkor egy sereg előnye van.

Kötőanyag időjárásálló fa- és vakolatvédő bevonatokhoz, spatulyázó masszákhoz, kenőanyag papírbevonásra, nyersanyag ragasztók, különösen faragasztók készítéséhez.

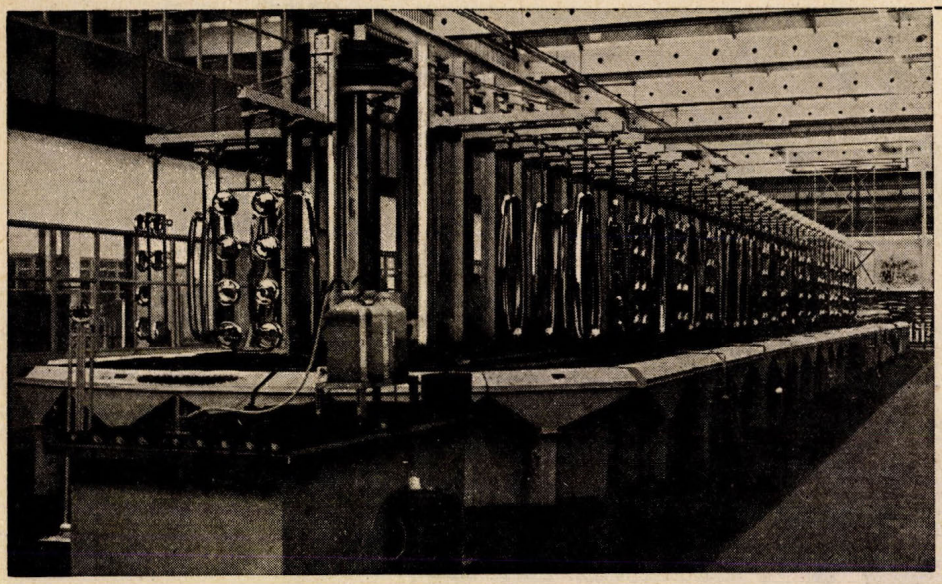
Kérjen felvilágosítást alkalmazástechnikai osztályunktól.

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

Export felvilágosítások:
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C 2
Georgenkirchplatz 6 — 12.

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG

NÉMET DEMOKRATIKUS KÖZTÁRSASÁG



A BLASBERG gyárt és szállít:

Nagy teljesítményü automata berendezéseket felület-nemesítő eljárások céljára
Speciális szennyvízsemlegesítő berendezéseket
Nagy teljesítményt biztosító vegyszereket és készítményeket fémek mindennemű galvanikus és kémiai felületi kezeléséhez

Különleges gyártmányai többek között:

— Programvezérlésü teljes automaták;
— Nagy teljesítményt biztosító fénynikkelfürdők, 16 A/dm² áramsűrűségig;
— Edzőfürdők;

Önszabályozó krómfürdő;

— "Chropromtekt" meggátolja az egészségre ártalmas krómfürdőgőzök keletkezését;

Nemesfémfürdők:

— "Helios" ZF—TR horganyfürdő;
— "Helios" ZF horganyfürdő;
— Savas és lugos rézfürdők;

Fénykadmium fürdők;

"Stannostar" fényónfürdő

— Fényeloxáló;
— Folyékony, csiszoló és polirozópaszták.

Díjtalan szaktanácsadás!

BLASBERG

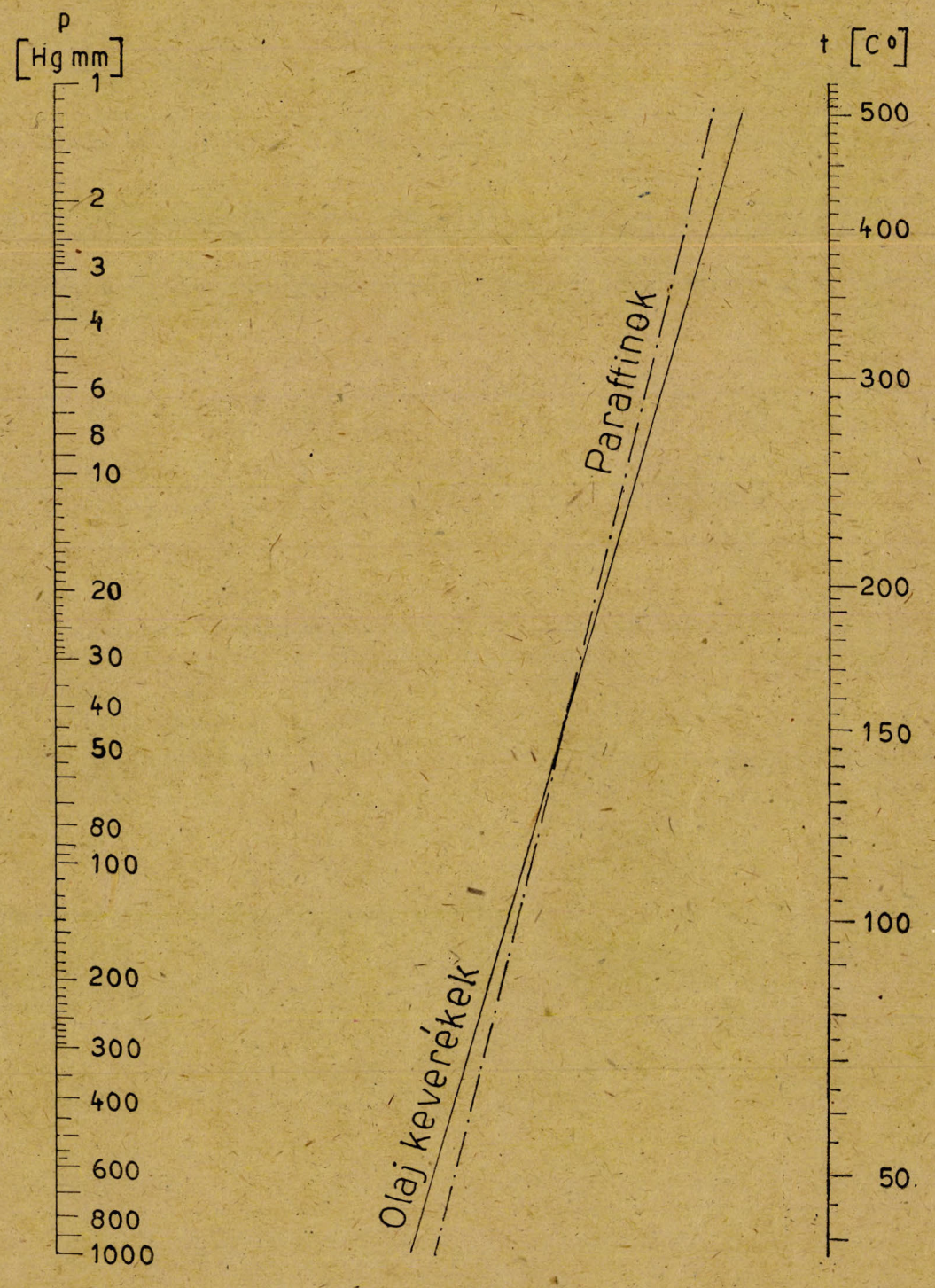
Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

ORSZ. MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

E 674

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 833

M.K.E. vegyipari gépészeti szakoszt.	Paraffinok és olajkeverékek gőz–nyomásának meghatározása nomogrammal	F–032.



1964.	Átszerkesztette: Jakabos Áron.

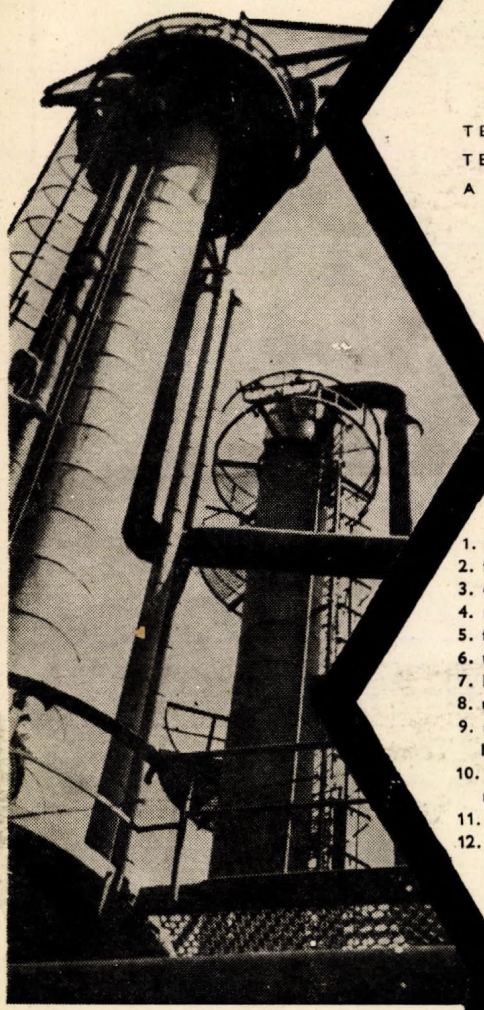
Paraffinok és olajkeverékek gőznyomásának meghatározása nomogrammal

Az F-032 sz. nomogram segítségével a paraffinok és olajkeverékek gőznyomása határozható meg.

A nomogram használata

Az anyag ismert gőznyomását és hozzátartozó hőmérsékletet összekötve metszük a szóbanforgó anyagféleség vonalát. A segédvonalon kapott pont segítségével már bármely hőmérséklethez tartozó gőznyomás, ill. bármely gőznyomáshoz tartozó hőmérséklet meghatározható. Pl. a megadott hőmérséklethez tartozó gőznyomást úgy határozhatjuk meg, ha a segédvonalon kapott pontot összekötjük a hőmérséklet-skálán megkeresett értékkel és metszük a gőznyomás skáláját, ahol leolvasható a keresett érték.

Forrás: D. F. OTHMER,: Ind. Eng. Chem, *30*, 841 (1941).



POLIMEX

TERVEZ, SZÁLLÍT ÉS FELSZERELI TELJES IPARI LÉTESÍTMÉNYEKET A KÖVETKEZŐ VEGYI ANYAGOK GYÁRTÁSÁNAK CÉLJÁRA:

1. metanol
2. formalin
3. dicián-diamid
4. melamin
5. ftálsav-anhidrid
6. tiokarmabid
7. karbamid
8. urotropin
9. melamin-formaldehidgyanták
10. formaldehid-karbamid-ragasztószerek
11. fenolgyanták
12. gliptál- és ftalátgyanták
13. acetilén
14. acetaldehid
15. ecetsav
16. butanol
17. erjedési butanol
18. oktanol
19. triklóretilén
20. cianhidrogén
21. ammónia
22. alumínium-szulfát
23. aktívkorom
24. zsírbontás
25. ecetsavas észter

Egyedüli exportáló:

POLIMEX

Lengyel Gépipari Külkereskedelmi Vállalat

Warszawa, Czackiego 7/9
Távirati cím: POLIMEX Warszawa
Tel.: 269491
Telex: 81271, 81274
Részletes tájékoztatást ad a
Lengyel Kereskedelmi Tanácsos
Budapest, XIV., Népstadion u. 65.

POLIMEX

Példányonkénti eladási ára :14,— Ft

reanal

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

Indikátorok

„Selekton"-ok

Biokémiai készítmények:

Amino-savak 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

Kígyómérgek

Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-el, ^{32}P-vel, ^{131}I-el jelzett preparátumok

„REANAL"

FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.

E 674

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

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



AZ 1964. ÉVI ACHEMÁ-N BEMUTATOTT AJKO SZŰRŐPRÉS

12

XIX. ÉVFOLYAM 12. SZÁM. 621—676. OLDAL BUDAPEST, 1964. DECEMBER

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 • LIENERTH ALADÁR • 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:
SOLT SÁNDOR

*

Kiadja:
MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ
Budapest, V., Bajcsy-Zsilinszky út 22.
Telefon: 113-450, 113-452, 112-291

Terjeszti:
Posta Központi Hírlap Iroda,
Budapest, V., József nádor tér 1.
Telefon: 180-850
Megjelent 1650 példányban
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
64.12-20797 • Réval Nyomda, Budapest

Index: 25,541

XIX. ÉVFOLYAM 12. SZÁM 1964 DECEMBER

TARTALOM

Dr. Pungor Ernő: Dr. Schulek Elemér (nekrológ) 621

Bakos Miklós—Damokos Tamás—Halász Aurél—Jakobsen Bertalan—Kiss Béla—Kovács Bertalan—Lienerth Aladár—Manzinger József—Mátéffy Géza—Nagy Sándor—Pillich Lajos—Sándor Béla—Scheiling Antal—Szekeres Gábor: Beszámoló az 1964. évi ACHEMA-ról 623

Menyhárt Józsefné—Domsa Károly: Fenolanalízis 669

Mázor László: Beszámoló az 1964. évi Vegyészkongresszusról 674

Görög Sándor: Technikai kalciummalonát analitikai vizsgálata 675

Címképünk

az 1964. évi ACHEMÁ-n sikert aratott AJKO szűrőprést mutatja be. A magyar szabadalom alapján készült hazai készüléktípust lapunk már korábban ismertette. *Juhász A., Pénzes J.:* Magyar Kémikusok Lapja *18.* 276 (1963)

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA
XIX. ÉVFOLYAM 12. SZÁM

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Dr. Schulek Elemér

1964. október 14-én meghalt a magyar és nemzetközi vonatkozásban egyaránt elismert analitikai kémikus szaktekintély *Dr. Schulek Elemér* akadémikus, egyetemi tanár. Visszagondolva a halála előtti napokban is mutatott fiatalos lelkesedésére, még ma is alig akarjuk hinni, hogy nincs már köztünk.

Schulek Elemér 1893. szeptember 3-án született gyógyszerész családból Késmárkon. Egyetemi tanulmányait, melyet a háború megszakított, a Budapesti Egyetemen végezte. 1919 után *Dr. Winkler Lajos* mellett szerezte doktorátusát és az ő tanszékén mélyedt bele a tudományos munkába. 1925-től Rockefeller ösztöndíjas, s mint ilyen 1926-tól kezdődően több külföldi intézetet látogatott meg és tanulmányozta az akkori idők legfontosabb analitikai intézeteinek munkáját, valamint a kifejlődésben levő gyógyszerellenőrzés metódusait. 1927-ben megbízást kapott az Országos Közegészségügyi Intézet Kémiai Osztályának vezetésére. Ez időtől kezdve nagy munkásságot fejtett ki a gyógyszerellenőrzés megszervezése területén, számos új vizsgálati módszert fejlesztett ki, s ezekre rányomta bélyegét *Schulek Elemér* géniusza. Az eljárások, melyek publikációk képében is napvilágot láttak, elméletileg jól megalapozott elegáns módszerek, az esetleg hozzájuk szükséges berendezések, üvegkészülékek stb. tervezését nemcsak a célszerűség, hanem a szépre való törekvés is áthatja. 1927 és 1944 között több külföldi úton vett részt, Svédországban, Svájcban, Olaszországban, Hollandiában, azzal a céllal, hogy a gyógyszerellenőrzés módszerét az illető országokban tanulmányozza.

1932-ben egyetemi magántanár lett a Budapesti Egyetem Bölcsészettudományi Karán, 1942-ben címzetes egyetemi tanár, majd 1944-ben meghívták a Budapesti Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének vezetésére. Ettől fogva haláláig ezen a tanszéken dolgozott, ezt a tanszéket fejlesztette ki anyagi és szellemi vonatkozásban egyaránt. Azok a tudományos érdeklődési területek, melyeken a fiatal *Schulek Elemér* elindult a huszas évek elején, melyek közül első helyen a halogének iránti érdeklődését említhetjük, egyetemi tanári kinevezésével új virágzásnak indultak. A halogének és interhalogének, valamint a pseudo-haloidok analitikai vonatkozásai szervetlen és fizikai kémiai adatai *Schulek Elemér* és munkatársai központi kérdésévé váltak.

1941-ben a Tudományos Akadémia levelező tagja, 1945-ben rendes tagja lett. 1949-ben a Magyar Tudományos Akadémia harmadik osztályának elnöke, majd az Akadémia átszervezése után 1950-ben a kémiai osztály elnöke lett. 1951-től 1958-ig a Tudományos Minősítő Bizottság elnöke és ezen keresztül az ország tudományos utánpótlásának egyik fő irányítója. Számos tudományos folyóirat szerkesztőbizottságának tagja, illetve elnöke. A Magyar Kémikusok Egyesülete Analitikai Szakosztályának elnöke volt a szakosztály megalakulása óta.

Több száz tudományos publikációja mellett kimagasló eredménye a három kötetes V. Magyar

Gyógyszerkönyv, mely minden szempontból a világ gyógyszerkönyvei élvonalában áll. Sajnos, hogy a VI. Magyar Gyógyszerkönyv befejezése már nem jutott osztályrészéül.

Nagy tudóst és közéleti személyiséget, kiváló nevelőt és embert veszítettünk el benne. Mint tudóst a munkája iránti határtalan lelkesedés jellemezte, aki ezt a lelkesedést át tudta vinni munkatársaiba, s ezáltal iskolát tudott alapítani. Ez az iskola azonban nemcsak arra a területre terjedt ki, amely *Schulek Elemér* elsőrendű érdeklődési területe volt, hanem már a negyvenes évek végén megkapták az őket megillető helyet az analitikai kémia legmodernebb irányzatai, a műszeres elemzés eljárásai. Ezeknek a módszereknek *Schulek Elemér* lelkes pártfogója és propagálója lett. Ennek a következménye, hogy országos viszonylatban elsőnek az ő tanszékén indult meg a műszeres elemzés oktatása, s ez a tény világviszonylatban is igen jó helyezést jelent. A tudományos problémákat nem a tudós „elefántcsont tornyában" kereste, hanem a gyakorlati és a kémiai tudomány legkülönbözőbb területeiről.

Schulek Elemért tudományos munkájában a mélyreható vizsgálatok jellemzik. Nem elégedett meg egy módszer receptkönyvszerű kidolgozásával, hanem vallotta, hogy az analitikai kémiát át kell hatnia a fizikai kémiai szemléletnek. Meg kell tehát keresni az analitikában használható eljárások elvi alapjainak szervetlen kémiai, szerves kémiai, fizikai-kémiai okait.

Schulek Elemért, a magyar közélet egyik tagját ugyanazok a momentumok jellemzik, mint a tudóst jellemezték. Lelkesedéssel küzdött gondolatai valóraváltásáért, a felszabadulás után az ország tudományos életének megindításáért, az oktatás reformálásáért, az ipar és tudomány kapcsolatának szélesítéséért stb. Sokat vitázott elgondolásai mellett, s a vitában a szenvedélyes hang jellemezte, akit nem tört le, ha úgy érezte, hogy vitapartnerei nem értik meg elgondolásait.

Az alkotó emberek legtöbbje egy területen kiválót alkot, s a többiben középszerűt. *Schulek Elemér* pályafutása cáfolata ennek az általánosításnak. A kiváló tudományos kutató kiváló volt mint oktató és nevelő is. Szeretett előadni, s előadásait az élményszerűség jellemezte. Gondolatai az igen széles körű tudományos tapasztalat felhasználásával előadásaiban néha csapongtak, s különösen élvezetessé tették ezzel előadásait. Sohasem ugyanazt adta elő mint előző évben, még akkor sem, ha tartotta magát az előadásai vezető gondolatához. Óráról órára lelkiismeretesen, sok szakkönyv és saját tapasztalatai figyelembevételével készült, s előadásai saját magának is élményt jelentettek, előadásai közben a már általa is lezártnak gondolt problémák új továbbfejlesztési lehetőségei villantak fel előtte és így kapcsolódott dialektikusan egymáshoz az előadás és a tudományos munkásság. Annyira szeretett előadni, hogy betegen is megtartotta hosszú ideig minden előadását, s csak orvosi rábeszélésre volt hajlandó előadásai óraszámának csökkentésére. Hallgatói, különösen „kedves gyógyszerész hallgatói" rajongtak érte, ugyanakkor azonban közismert volt arról, hogy a hallgatók szeretetét éppen azzal vívta ki, hogy a szakmai ismeretekben való elmélyülést megkívánta, de ugyanakkor minden hallgatóval szeretetteljesen atyai módon bánt.

Schulek Elemér emberi magatartását nem jellemezhetjük jobban, mintha azt mondjuk róla, hogy évei ellenére lélekben fiatal maradt, bárki fordulhatott hozzá segítségért, s különösen atyai barátja volt munkatársainak, akiket mint családtagjait kezelte. *Schulek Elemért* ma országszerte gyászolják volt tanítványai, munkatársai, kollegái, barátai. Nagy embert vesztettünk el benne. Példaképp azonban itthagyta nekünk élete példáját, számos kimagasló klasszikus analitikai eredményt és meggyőző hitét az emberiség haladásába. Emléke köztünk és szeretettel hálával gondol rá mindenki, akivel élete során kapcsolata alakult ki.

(Dr. Pungor Ernő)

Beszámoló az 1964. évi ACHEMA-ról

Általános értékelés*

1964. június 19. és 27. között rendezték Frankfurt am Main-ban a 14. ACHEMA kiállítást. A kiállításra a Vegyészmérnöki Tudományok Európai Szövetségének 52. rendezvénye keretében került sor. E nagyszabású rendezvénysorozathoz a kiállításon kívül még az alábbi események tartoztak:

A Német Kémikusok Egyesületének ünnepi előadói ülése, a DECHEMA 1964. évi Nagygyűlése, a Német Atomfórum napja, a „Különlegesen nagy termikus, mechanikai és kémiai igénybevételre alkalmas új szerkezeti anyagok" tárgyú szimpózium.

A kiállításon közel 100 magyar szakember vett részt. A szerzett tapasztalatok felhasználásával kívánunk beszámolni a lap olvasóinak a kiállítás általános értékeléséről, valamint az egyes szakterületek jelentősebb új konstrukcióiról. Előre bocsátjuk, hogy a rendelkezésünkre álló szűk terjedelem nem teszi lehetővé, hogy teljességre törekedjünk, ezért főleg a fejlesztés irányvonalára kívánunk rámutatni a látottak alapján.

Számszerű adatok

Az ACHEMA jelentősége és szakadatlan fejlődése az 1. táblázatban foglalt néhány számadatból ítélhető meg. Az 1964. évi ACHEMA-n, mintegy 7000 készülék- és géptípust állítottak ki. A kiállításon helyet kapott szakterületeket és a kiállítási terület szakmánkénti megoszlását, a 2. táblázat tartalmazza.

Az ACHEMA alkalmából kb. 50 szakfilmet mutattak be. A bevezetőben felsorolt rendezvénysorozat 6 plenáris előadásból és 180 rövidebb előadásból tevődött össze.

1. táblázat

Az 1964. évi ACHEMA főbb számadatai

Megnevezés	1950	1952	1955	1958	1961	1964
Kiállítási csarnokok száma	8	9	13	15	24	21
Kiállítási felület a csarnokokban (m^2)	27 522	31 000	50 000	64 500	73 000	90 000
Szabadban elhelyezett kiállítási terület (m^2)	—	—	—	7 500	12 000	10 000
Összesen	27 522	31 000	50 000	72 000	85 000	100 000
Kiállítók száma						
belföldi	442	508	743	862	1 112	1 195
külföldi	9	37	106	167	276	405
Összesen	451	545	849	1 029	1 388	1 600
Kiállító országok száma	10	11	13	16	17	23
Összes résztvevők száma	33 613	45 881	76 177	95 055	122 677	125 000 felett

Általános tartalmi értékelés és ismertetés

Az 1964. évi ACHEMA elsősorban a kiállított tárgyak hatalmas volumenével és széles területével tűnt ki. Ez a mennyiségi fejlődés jól megítélhető az 1. táblázat adataiból. Ez azzal magyarázható, hogy az ACHEMA-n való kiállítás nyugati viszonylatban „rangot" jelent, másrészt a vegyipar fejlődésével egyre nő a határterületi témakörök száma. Így került pl. 1964. évi ACHEMA-n előtérbe a magkémia és atomtechnika, ami különösen a kiállító országban szorosan kapcsolódik a kémiához és a kémiai technológiához.

A mennyiségi fejlődés mellett minőségi, tartalmi fejlődés is megmutatkozott. Ennek ellenére, leszámítva néhány technológiai eljárást, mindössze csak néhányra tehető azoknak a berendezéseknek a száma, amelyeket az ACHEMA-n mutattak be először, és amelyekről korábban az irodalom sem adott hírt. Mindez nem von le semmit az ACHEMA szakmai jelentőségéből ami a vegyipari gépek és készülékek területét illetően (és ehhez a kémiai technológiát is hozzá számítjuk) egyedülálló rendezvény.

A kiállítás tartalmi értékelésénél elsősorban azt a következtetést kell levonni, hogy *néhány új technológiai elv* térhódítása figyelhető meg. Ezek közé tartozik a rezgéstechnika, amit nemcsak a szilárd anyagok elválasztásának fontos alapelveként ismerhetünk meg a kiállításon, hanem egyre jobban benyomul a szilárd anyagok szállításának szakterületére is (rezgővályús szállítás). A másik általánossá váló technikai alapelv a fluidizáció. A korábban megismert fő alkalmazási

2. táblázat

Az 1964. évi ACHEMA kiállítási területének megoszlása

Szakterület	Kiállítók száma	Kiállítók országszerinti megoszlása	Kiállítási terület, m^2
Kutatás	15	6	300
Kémiai irodalom	47	4	600
Vegyipari műveletek	419	17	22 400
Szivattyúk, kompresszorok, szerelvények	195	6	700
Üzemi segédberendezések	76	8	2 300
Csomagolástechnika	90	8	2 600
Biztonságtechnika	16	2	400
Kémiai eljárások	29	6	1 700
Magkémiai tudomány és technika	38	6	2 100
Általános laboratóriumi technika	173	12	5 500
Optikai laboratóriumi műszerek	26	6	1 300
Fizikai méróműszerek	41	7	1 450
Laboratóriumi mérlegek	16	5	450
Mérő-szabályozó berendezések és automatizálástechnika	131	6	5 200
Szerkezeti anyagok	141	10	7 000
Anyagvizsgálat	27	8	700

* Szekeres Gábor, Nehézipari Minisztérium.

területek (szállítás, reaktortechnika) mellett egyre nagyobb helyet kap a szilárd anyagok szárításában is.

A fejlődés szabályos törvényszerűségének megfelelően, néhány olyan megoldás általánosságáról lehet beszámolni, amelyek néhány évvel ezelőtt még műszaki érdekességszámba mentek. Ilyen elsősorban a nemesfémek és ritkafémek alkalmazása bevonóanyagként és nemes műanyagféleségek (Teflon, egyéb fluorpolimerek) elterjedése. Az is a normális fejlődés következménye, hogy tovább nőnek a készülék-kapacitások. Így a kiállításon látható volt egy 400 m^2 szűrőfelületű szűrőprés és más „szuper" méretű készülék.

A készülék-konstrukciók szerkezetének vizsgálatánál szembetűnt a kombinációs megoldások térhódítása. Így pl. a szilárd anyagok szűrésére szűrőprés és centrifuga kombinációját használják és bemutattak — ami nem számítható már új megoldásnak — szélfajtázóval kombinált törőberendezést.

Megállapítható, hogy a segédüzem berendezések (szennyvízderítők, levegőtisztító berendezések, szemétmegsemmisítők, világítástechnika, biztonságtechnika) az eddiginél nagyobb volumenben kerültek kiállításra. Ez különösen a szennyvíztisztító berendezésekre vonatkozik. Elsőízben jelent meg a kiállításon a szemétemésztő kazánberendezés, természetesen csak modellben.

Érdekességként lehet megemlíteni, hogy néhány közismert, erőgépeket gyártó cég egyre nagyobb mértékben tér át vegyipari berendezések gyártására. Így pl. a *Krupp* külön csarnokban állította ki vegyipari berendezéseit, amelyek közül a centrifuga-sorozat különösen kiemelkedik, de különféle vegyipari berendezésekkel szerepeltek a *Mannesmann* és *M. A. N.* cégek is.

Végül a kiállítás technikai lebonyolításával kapcsolatban meg kell állapítani a kétségtelen fejlődést. Ez nemcsak a kiállításon észlelt technikai részletekre vonatkozik (amellyel kapcsolatban elsősorban a magnetofonszalagos magyarázat általános elterjedését kell kiemelni), hanem az egész kiállítás rendszerezettebb elrendezésére. Az 1961. évi ACHEMA-hoz viszonyítva, az egyes szakterületek jobban elkülönültek egymástól és így a specialisták saját szakterületüket sokkal könnyebben áttekinthették.

Új vegyipari eljárások*

A legutóbbi ACHEMA-hoz képest jelentősen nőtt azoknak a cégeknek a részvétele, amelyek eljárásokat ajánlanak, komplett vegyipari üzemek tervezését és szállítását vállalják. Erről ad képet a következő összeállítás :

Ország	Cégek száma	
	1961	1964
Angol	2	9
Belga	—	1
Egyesült Államok	1	2
Francia	3	2
Holland	1	4
Japán	—	1
Lengyel	—	1
Luxemburg	1	1
Magyar	—	1
Német (Nyugat)	21	31
Olasz	1	2
Svájc	3	2
Összesen	33	57

Ennél is feltűnőbb volt azonban az, hogy a nagy vegyipari konszernek az eddigi gyakorlattal szakítva eladják legújabb eljárásaikat is. Ennek bizonyára az az oka, hogy ma már nagyon rövid idő (néhány év) alatt elavulnak az új eljárások, s amíg nem késő, ily módon is igyekeznek hasznot húzni belőlük. Ezt az is lehetővé teszi, hogy világszerte szinte hihetetlen mértékben nőtt a kereslet minden, de főleg a műanyag- és műszál-alapanyagként használt vegyi termékek iránt, és így saját üzemük termelését, illetve termékük eladását nem gátolja, hogy eljárásukat más cégeknek is eladják.

Az idei ACHEMA-n megismert, illetve ajánlott új eljárásokról a következőkben számolunk be.

A *Badische Anilin- und Soda-Fabrik* (Ludwigshafen) új eljárást dolgozott ki *etilén előállítására* nyersolaj krakkolásával. Jelenleg Ludwigshafen-ben igen jó eredménnyel kísérleti üzem működik 1500 kg nyersolaj/h kapacitással. Az új, ún. fluidizált áramú eljárás (Wirbelfliessverfahren) a következő :

A reaktorba befújt vízgőz segítségével 0,2—3 mm átmérőjű ásványolajkoksz szemcséket tartanak fluidizált állapotban. Ennek a fluid ágynak a felületén krakkolódik a beporlasztott olaj. A régebbi, fluidágyas eljárásnál (Wirbelschichtverfahren) a reakcióhoz szükséges hőmennyiséget ugyanabban a reaktortérben állították elő, mégpedig az olaj egy részének befújt oxigénnel való elégetésével. Az új eljárás ezzel szemben két külön kamrát alkalmaz. A hasítási reakció a fluid reaktorban megy végbe, a szemcsék felmelegítését azonban külön készülékben az ún. regenerátorban végzik. A reaktor és a regenerátor között a szemcsés koksz körforgalomban van. A kb. 750 C° hőmérsékletű krakkolási gázt gyorsan le kell hűteni, hogy ne bomoljék tovább hidrogénre és kokszra. Ez a hűtés olaj beporlasztásával (quencheléssel) történik. A lehűtött gázokat és gőzöket a magával ragadott olajtól megszabadítják, és ezt az olajat égetik el aztán a regenerátorban. A nyers gáz átlagos összetétele a következő :

5 % etán,
25 % etilén,
10 % propilén,
5 % butilén,
20 % pirolízisbenzol.

Az összetétel függ a nyersolajtól és a hőmérséklettől, továbbá a tartózkodási időtől (ez normálisan kisebb, mint 1 s).

A régi eljárással (Wirbelschichtverfahren) 40 000 t etilén/év kapacitású nagyüzem működik 5 éve, ez több gáz alakú melléktermékét szolgáltat. Ezeket a gázokat át lehet alakítani szintézisgázzá és ammónia előállítására lehet használni. Így 1 t etilénre számítva 1,5 t nitrogént lehet ammónia formájában nyerni. Ezt az eljárást azonban megdrágítja az elégetéshez szükséges oxigén előállítása.

Az új eljárás előnye, hogy a regenerátorban történő elégetéshez csak levegő szükséges és, hogy a nyers termékgázban viszonylag sok (40—50 %) olefin van és ennek az etiléntartalma is nagyobb. E mellett több ún. pirolízisbenzol keletkezik, amely aromásokat tartalmaz. Az új eljárás ezenkívül nagyon rugalmas, a legkülönbözőbb nyersolajakhoz tud alkalmazkodni, sőt könnyűbenzint is fel tud dolgozni, mivel nem szükséges az elegendő mennyiségű koksz-újraképződésre tekintettel lenni.

Ez az eljárás függetleníti a petrolkémiai ipart más iparágak melléktermékeitől és rugalmasan tud alkalmazkodni a nyersanyagpiac változásaihoz.

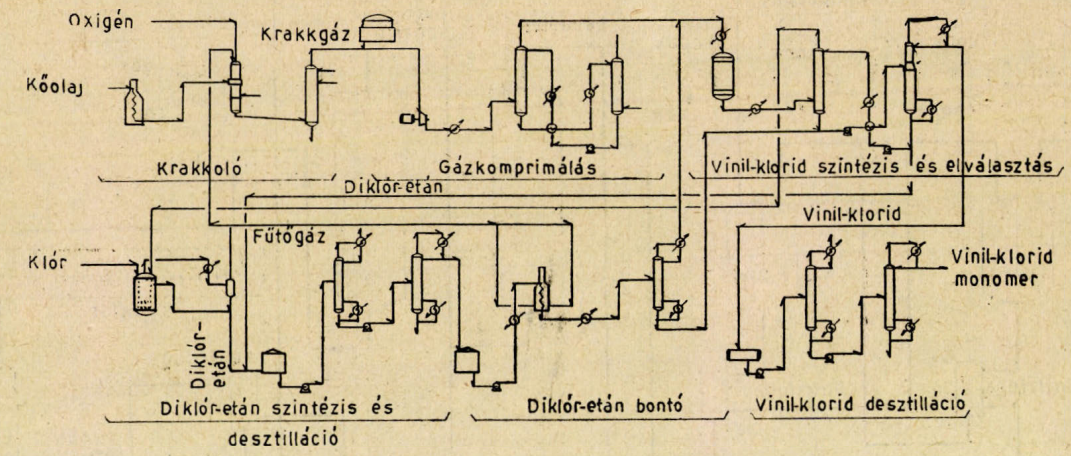
A *Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co., Ltd.* (Tokyo) cég *vinil-klorid előállítására* dolgozott ki új eljárást. Az eljárás egyik részét (a krakkoló berendezést) a *Research Association of Polymer Raw Materials (Naphta Cracking Section)* céggel, a többi részét pedig a *Kureha Chemical Industry Co., Ltd.* céggel együttműködve dolgozta ki. Már működik Japánban egy 30 000 t/év kapacitású üzem. Az eljárás elvi folyamatábrája az 1. ábrán látható.

Az alkalmazott technológia a következő :

Az ásványolajat termikusan krakkolják különleges, nagy hatásfokú reaktorban. A szükséges hőmérsékletet az eljárás folyamán keletkező hulladékgáz 98 %-os oxigénben való elégetésével nyerik.

A krakkolási gázt quenchelik és kimossák belőle a kormot és a kátrányt. A beadagolt olaj 50—53 %-a acetilén + etilén elegyévé alakul át, a termékgázban

* Bakos Miklós, Vegyipari Tröszt.



1. ábra. Vinilklorid előállításának elvi folyamatábrája a Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co., Ltd. (Tokyo) eljárásával

tehát kb. 20 tf. % az acetilén+etilén. Az acetilén és az etilén kb. azonos mennyiségben keletkezik. A gáz még hidrogént, metánt, szén-monoxidot, széndioxidot és nagyobb molekulasúlyú telítetlen szénhidrogéneket tartalmaz.

A gázt többfokozatú kompresszorral komprimálják és a nagyobb molekulasúlyú szénhidrogéneket oldószeres mosással eltávolítják. Az így nyert gáz kontakt reaktorban HCl-gázzal reagáltatják. Ekkor a gáz acetiléntartalma vinil-kloriddá alakul. A gáz többi komponense csökkenti a reagáló anyagok parciális nyomását, nagy hőkapacitása megvédi a katalizátort a túlságosan nagy helyi túlmelegedéstől. A keletkezett vinil-kloridot a gázból oldószerrel kimossák és desztillálják.

A gázt ezután diklór-etánban, folyadékfázisban klórral reagáltatják. Ezzel elkerülik a gáz hidrogéntartalma és a klór közti reakció miatti explózió veszélyét, mivel a klór jól oldódik a diklór-etánban. További előnye ennek az eljárásnak, hogy 0,5 %-nál kevesebb melléktermék keletkezik. A kloraddíció katalizátora a diklór-etánban oldott vas(III)-klorid. A keletkezett diklór-etánt desztillációval tisztítják, majd közvetlen tüzelésű kemencében nyomás alatt bontják. A bontott gáz, amely vinil-kloridot, HCl-t és átalakulatlan diklór-etánt tartalmaz, lehűtik és frakcionálják. A HCl-gázt visszavezetik az első reaktorba (ahol a gáz acetilén-tartalmával reagál). Az átalakulatlan diklór-etánt visszavezetik a bontóba.

A desztillációval tisztított vinil-klorid 100 ppm-nél kevesebb szennyezést tartalmaz, de nyomait sem tartalmazza olyan anyagoknak, amelyek a polimerizálási reakciót vagy a polimer minőségét befolyásolják.

A kloraddíciós reaktor véggáza hidrogént, metánt, szén-monoxidot és szén-dioxidot tartalmaz, ezt használják a krakkoló fűtőgázaként.

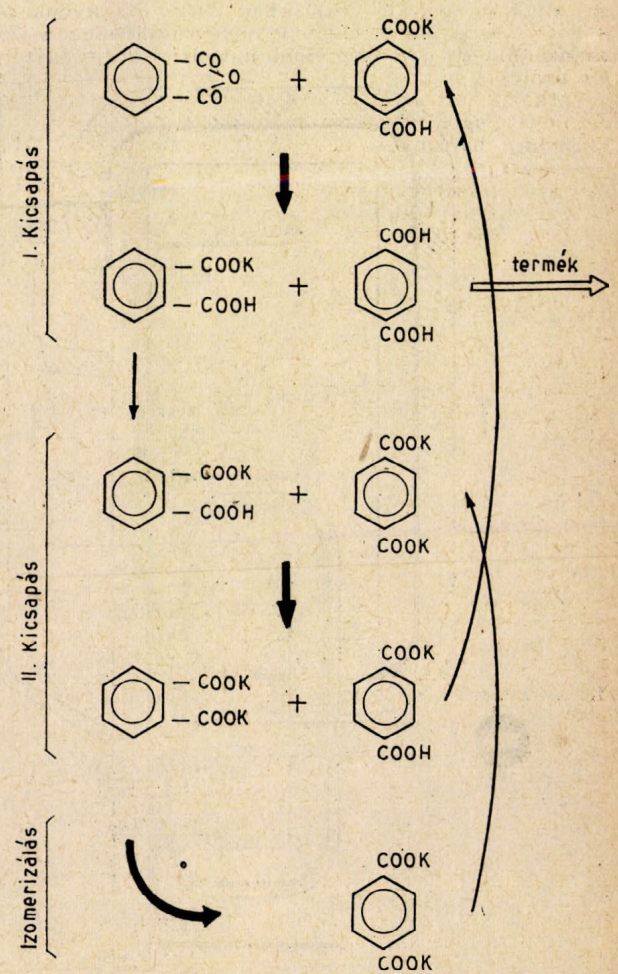
Az eljárás nagyon gazdaságos. Híg gázból, az acetilén és az etilén elválasztása és tisztítása nélkül állít elő vinil-kloridot. Az eljárás anyagmérlege teljesen kiegyensúlyozott, a vinil-klorid melléktermékek nélkül keletkezik, a krakkgázokban levő melléktermékeket hasznosítja. Hasznosítja a diklór-etán bontásakor keletkező HCl-t is az acetilén + HCl reakcióban. Szép példája a nyersanyag komplex és maradéktalan hasznosításának.

Hőenergiaellátása is kiegyensúlyozott, éppen annyi fűtőgáz kell a krakkoláshoz, amennyi hulladékgáz keletkezik, csak kevés feleslegről kell gondoskodni az eljárás rugalmasságának biztosítására.

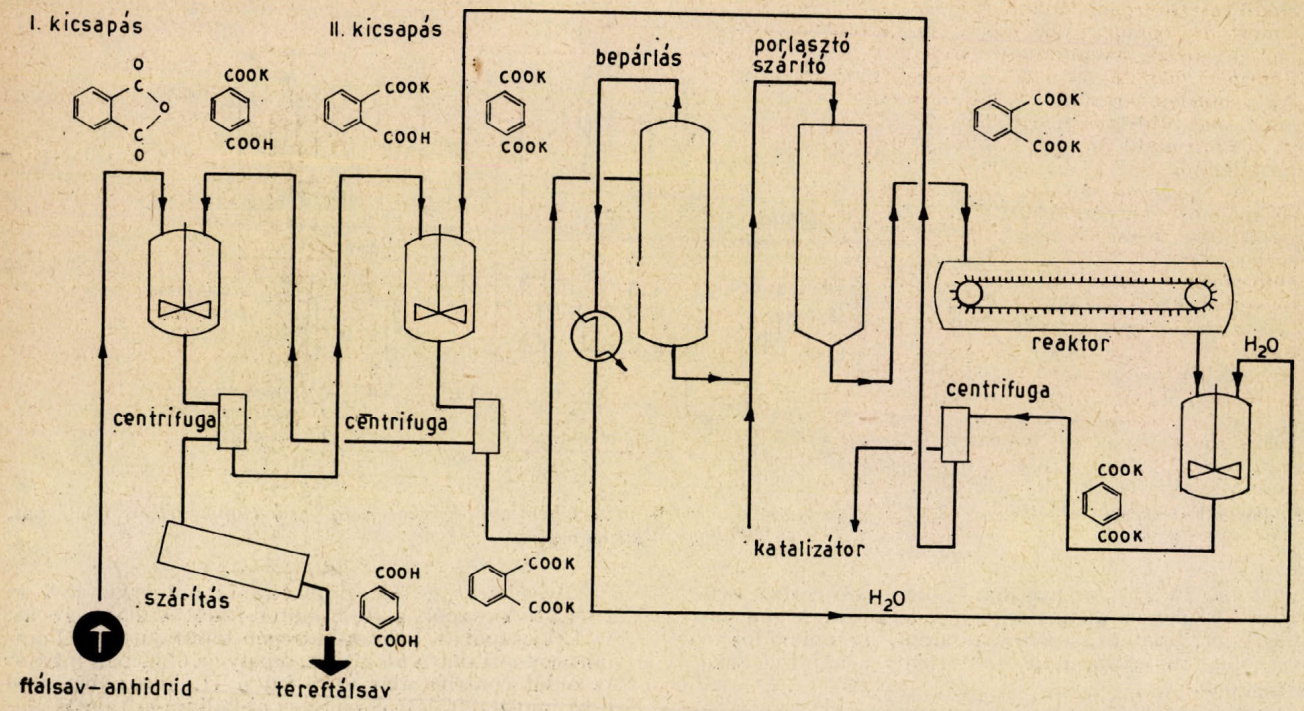
Az új eljárások közül ennek volt a legnagyobb sikere az ACHEMA-n. Hihetetlenül nagy érdeklődés nyilvánult meg iránta, valósággal megostromolták a cég kiállító helyiségét.

A *Lurgi Gesellschaft für Mineralöltechnik mbH* (Frankfurt am Main) cég a *Henkel—BASF-eljárást* ajánlja nagy tisztaságú *tereftálsav előállítására* (2., 3. és 4. ábra).

Az eljárás *o*-ftálsavanhidridből indul ki. Ezt az I. és II. kicsapóban di-kálium-*o*-ftaláttá alakítják át. Az I. kicsapóban kálium-hidrogén-tereftaláttal kálium-hidrogén-*o*-ftaláttá alakítják, amely az oldatban marad. Az oldat centrifugálás után jut a II. kicsapóba, ahol di-kálium-tereftaláttal reagálva di-kálium-*o*-ftaláttá alakul. A vizes oldatot besűrítik, hozzáadják a katalizátort, porlasztó-szárítóban megszárítják. A port brikettekké

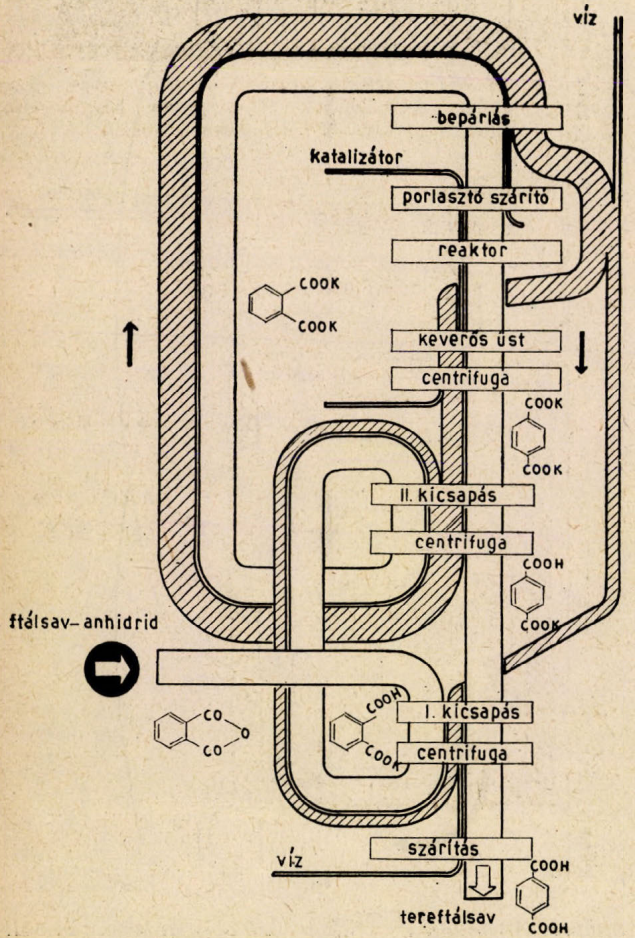


2. ábra. A tereftálsav előállításának alapját képező kémiai reakciók (Henkel—BASF eljárás)
vastag nyilak kémiai reakciót, a vékony nyilak anyagtovábbítást jelölnek



3. ábra. Tereftálsav előállításának elvi folyamatábrája (Henkel—BASF eljárás)

sajtolják és speciális reaktorban 20 at CO_2-nyomáson 400 C° feletti hőmérsékleten, mozgó acélszalagon izomerizálják. Itt az anyag előbb megolvad és tésztaszerű állapotban reagál, végül újra megszilárdul. Az így nyert szilárd anyagot még a reaktorban aprítják. A CO_2-atmoszféra a dekarboxilezés visszaszorítására, illetve meggátlására szükséges.



4. ábra. Tereftálsav előállításának anyagforgalmi diagramja (Henkel—BASF eljárás)

A reakcióterméket vízben oldják, centrifugán elválasztják a szilárd katalizátortól. A di-kálium-tereftalát oldatot a II. kicsapóba vezetik, ahol az előbb említettek szerint reagál a kálium-hidrogén-*o*-ftaláttal. Ekkor a kálium-hidrogén-tereftalát kicsapódik, ezt centrifugán választják el az oldatban maradt di-kálium-*o*-ftaláttól. Ez az oldat kerül a már említett bepárlóba.

A centrifugán elválasztott szilárd kálium-hidrogén-tereftalátot szuszpenzió alakjában vezetik az I. kicsapóba, ahol a friss *o*-ftálsavanhidriddel reagálva szilárd tereftálsavvá alakul, a mellette keletkező kálium-hidrogén-*o*-ftalát pedig oldatban marad. Ez az oldat az említettek szerint jut tovább a II. kicsapóba. Mindkét kicsapást pH-szabályozók szabályozzák. Az egész eljárás folyamatos.

A nyert kristályos tereftálsavat megszárítják. Ez már olyan nagy tisztaságú (99,9%), amilyent a poliészter-szál gyártása megkövetel, további tisztításra nincs szükség. 1 t tereftálsav előállításához 980—1010 kg tiszta desztillált *o*-ftálsavanhidrid kell. A kitermelés 88,5—91,5%-os. Az izomerizálás kitermelése 92—95%-os.

Az eljárás nagyon szellemes. A kálium körforgalomban van, csak a kevés veszteséget kell pótolni. Ez is hozzájárul az eljárás gazdaságosságához, mivel a káliumsók drágák.

Az eljárással dolgozó, kb. 12—14 000 t/év kapacitású nagyüzem már működik Japánban, két, egyenként 20 t/nap kapacitású izomerizáló reaktorral. Németországban jelenleg 6000 t/év kapacitású üzem épül.

A cég ajánlotta új *Arosolvan eljárását* is, amellyel jó kitermeléssel nagyon tiszta aromások nyerhetők. Az eljárás folyadék/folyadék extrakció, oldószerként N-metil-pirrolidont használ. Már kb. 2 év óta nagyüzemek működnek az eljárással.

A *Lurgi* cég a BASF-kal együttműködve modern, nagy *alkáli-klorid-elektrolizáló cellát* dolgozott ki. A cella katódfelülete 40 m^2 és 200 000 A-rel terhelhető.

A *Petrocarbon Developments Ltd.* (London) cég három új eljárással jelentkezett :

Az egyik *hidrogén* egyfokozatú, kis hőmérsékletű elválasztása különböző gázelegyekből. Az így

előállított hidrogén önköltsége kisebb valamennyi más ismert hidrogéngyártási eljárás önköltségénél.

A másik a polimerizációra alkalmas minőségű *i-butilén* gazdaságos extrakciója nyers C_4-frakciókból. Az *i*-butilén-tartalom 90%-a kinyerhető 99% vagy ennél nagyobb tisztaságban.

A harmadik ajánlott eljárás *propilén-oxid* előállítása propilénből.

A *Shell International Chemical Co., Ltd.* (London) egymáshoz nagyon közeli vagy azonos forráspontú *paraffinok, mono-olefinek és diének elválasztására* dolgozott ki eljárást. A módszer extraktív desztilláció, amely oldószerként vizes aceto-nitrilt alkalmaz. Már öt üzemet terveztek ezzel az eljárással.

Érdekes volt az ACHEMA-n is megfigyelni a fermentációs eljárások reneszánszát. A hagyományos fermentációs eljárások (etanol, butanol és aceton előállítására) egyre inkább veszítenek jelentőségükből, egyidejűleg azonban nagy a fejlődés nemcsak az antibiotikumok, hanem egyéb szerves anyagok előállítására szolgáló fermentációs eljárásokban (szteroidok, aminosavak, vitaminok, enzimek, glükonsav, citromsav előállítására). Már kísérleti üzemben működnek olyan meglepő eljárások, mint pl. szalicilsav fermentációs előállítása naftalinból. A *Standard-Messo* (Duisburg) cég új *tejsav-gyártási eljárását* mutatta be az ACHEMA-n. Az eljárás fermentációval állít elő nagyon tiszta tejsavat, noha szennyezett nyersanyagokból (nádcukormelasz vagy répacukor-melasz) indul ki.

Nyugat-Németországban újabban törvény tiltja a biológiai úton lebonthatatlan mosószerek gyártását és forgalombahozatalát. Hasonló törvényt készítenek elő az Amerikai Egyesült Államokban is. A *Zimmer* (Frankfurt am Main) cég új eljárást fejlesztett ki *biológiailag lebontható mosószer* előállítására. Az új termék zsírsavcukorészter. Az előállításához szükséges hidroxi-zsírsavakat könnyen elő lehet állítani természetes zsírsavakból. A legalkalmasabbnak a 12-monohidroxi-sztearinsav-cukorészter mutatkozott. Ez az egészségre ártalmatlan és nagyon kevés habot képez, ezért mosógépekben és edénymosogató-gépekben is alkalmazható. Teljes mosóaktivitását már 40 C° hőmérsékleten eléri. Előállítási költsége jelenleg 1,50 DM/kg. Ez már majdnem eléri az eddig gyártott mosószerek árát. Az eljárásról közelebbi részleteket még nem közöltek.

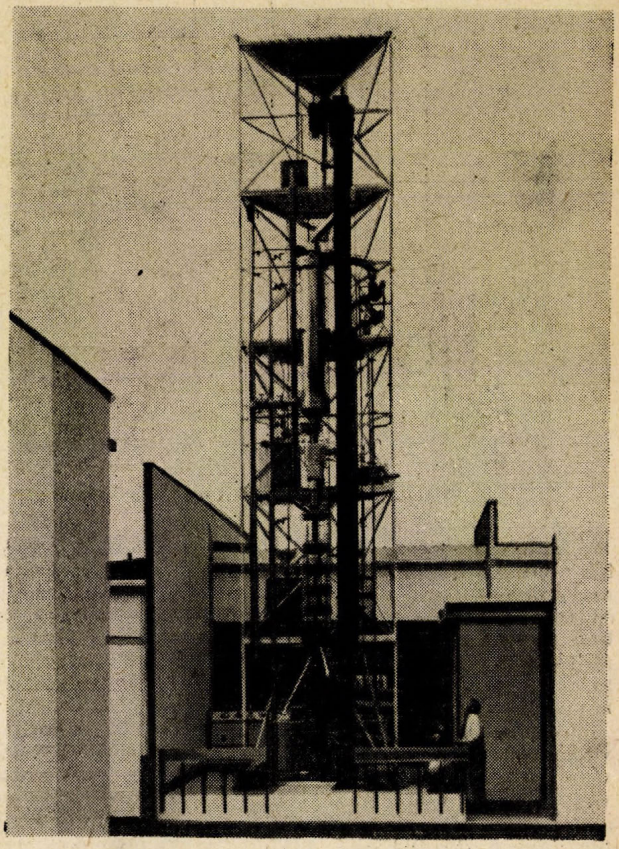
E helyen kívánom megjegyezni, hogy a *Chemische Werke Hüls* egyenesláncú olefinekből állít elő lebontható mosószereket. A *Henkel* cég egyenesláncú zsíralkoholokat alkalmaz, amelyeket karbonsavak nagynyomású hidrogénezésével állít elő. Az Esso alkánszulfonátokat állít elő egyenesláncú paraffinszénhidrogénekből.

Ezek az anyagok teljesen egyenértékűek az eddig használt és nehezen lebontható dodecil-benzolszulfonátokkal, amelyek alkalmazását megtiltották.

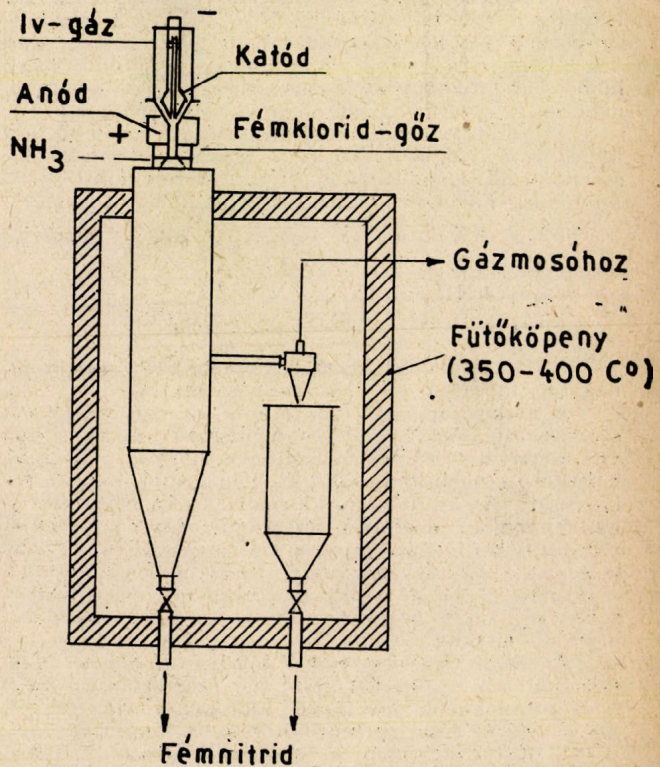
A *Foster Wheeler Corporation* (New York) az *United Coke and Chemicals Ltd.* által kidolgozott fluid eljárást ajánlotta *ftálsavanhidrid* előállítására naftalinból. Most indult meg ezzel az eljárással egy új 17 000 t/év kapacitású üzem a BASF ludwigshafeni gyárában. Ez jelenleg Európa legnagyobb ftálsavanhidrid üzeme. Az üzem 79 C° olvadáspontú, 0,4% kéntartalmú naftalint dolgoz fel 92%-os kitermeléssel. A katalizátor teljes bejáratása után ez kb. 95%-ra növelhető.

Az angol cégek által ajánlott eljárások közül a legnagyobb érdeklődést a *Courtaulds Engineering Ltd.* (Coventry) cég fluid aktívszén-ágyas *oldószer-visszanyerő üzeme* keltette. Az első üzem széndiszulfid kinyerésére készült levegőből, 425 000 m^3/h kapacitással. A gázt többfokozatú fluid reaktoron vezetik át, amely aktív szenet tartalmaz. A szén-diszulfidban feldúsult aktív szenet külön készülékbe vezetik és a szén-diszulfidot gőzzel deszorbeálják. Az aktív szenet ezután visszavezetik a fluid rendszerbe. Az egész eljárás folyamatos, teljesen automatikus, nagyon rugalmas, kevés munkaerőt és kevés felügyeletet kíván. A folyamatos üzem és a fluid rendszer miatt jóval kisebb készülékekre és kevesebb beruházásra van szükség, mint a fixágyas eljárásoknál. Kísérleti üzemben más oldószerekre is kidolgozták az eljárást (5. ábra).

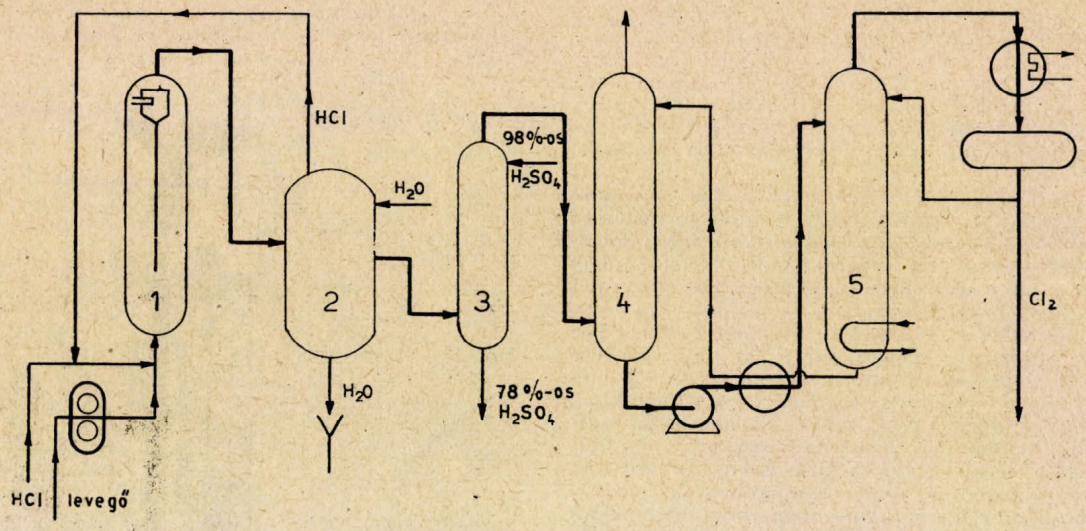
A *Knapsack—Griesheim AG* (Knapsack) cég *plazma-reaktort* ajánl vegyipari célokra, elsősorban titán, alumínium, bór és szilícium nitridjei, továbbá hidrazin, acetilén, ammónia és szilikokloroform előállítására és benzin pirolízisére.



5. ábra. Kísérleti üzem oldószer visszanyerésére fluid aktívszén-ágyas készülékben (Courtaulds Engineering Ltd., Coventry). (Karl Boese felvétele)



6. ábra. Plazma-reaktor vázlata (Knapsack-Griesheim AG., Knapsack)



7. ábra. A Shell International Chemical Company Ltd. klór-visszanyerő eljárásának elvi vázlata
1 fluid reaktor ; 2 HCl-visszanyerő berendezés ; 3 kénsavas szárító ; 4 klór-abszorber ; 5 klór-sztrippelő oszlop

A készülék vázlatát a 6. ábra szemlélteti. A készülék elvileg mind egyenárammal, mind váltakozó árammal működtethető. Utóbbihoz azonban szénelektródok szükségesek, amelyek fokozatosan elhasználódnak és bonyolult berendezéssel kell biztosítani állandó utánállításukat. Ezért a berendezést egyenáramra dolgozták ki, mert így egyszerűbb az üzemeltetés és elvileg korlátlan élettartamú fémelektródok alkalmazhatók.

Az égő működése viszonylag egyszerű. A katód volfrámrúd, az anód pedig közepén furattal ellátott, vízzel hűtött rézblokk. A volfrámrudat az ún. ív-gáz, vagy égő-gáz, amely rendszerint hidrogén, vagy nitrogén, öblíti körül. Ezzel egyrészt hűti a volfrámrudat, másrészt saját maga a kívánt nagy hőmérsékletre hevül. Közben a gáz ionizálódik és részben atomokra hasad. Az ilyen nagy hőmérsékletű, ionizált és atomokat tartalmazó gázlángot nevezik plazmának. A plazma vakító fehéren világító kúp alakjában lép ki az égőből. Egy ilyen égő teljesítménye 15—25 kW. A plazmaégőkben végre lehet hajtani olyan reakciókat, amely nagy hőigényük, vagy a szükséges rendkívüli nagy hőmérséklet miatt másféle reaktorban vagy csak nagyon nehezen, vagy egyáltalán nem valósíthatók meg.

Az említett fémnitridek előállítására az illető fém kloridját feleslegben levő ammóniával keverőberendezésen át nitrogénplazmába fújják. A fémklorid és az ammónia a következő reakcióegyenletek szerint reagál :

$$TiCl_4 + 6\,NH_3 = TiN + {}^1/_2\,N_2 + H_2 + 4\,NH_4Cl$$
$$AlCl_3 + 4\,NH_3 = AlN + 3\,NH_4Cl$$
$$BCl_3 + 4\,NH_3 = BN + 3\,NH_4Cl$$
$$3\,SiCl_4 + 16\,NH_3 = Si_3N_4 + 12\,NH_4Cl$$

A keletkező nitrid sztöchiometrikus összetételű, nagyon finom eloszlású, kristályos termék.

A reakciótér alatt, közvetlenül az égő anódjának szomszédságában függőleges leválasztó cső és ciklon van, amelyet 400 C°-ra melegítenek, hogy a reakcióban keletkező ammónium-klorid kondenzációját megakadályozzák. Az ammónium-kloridot azután mosótoronyban kimossák. Megfelelő tisztaságú termék nyeréséhez nagyon tiszta nyersanyagokat kell használni és vigyázni kell arra, hogy levegő vagy vízgőz ne kerülhessen a reaktorba, mert a reaktorban uralkodó nagy hőmérsékleten a víz is hidrolizál, az oxigén pedig oxidálja a képződő nitridet.

A *Shell International Chemical Company Ltd.* (London) cég új eljárást ajánl *klór visszanyerésére* ipari melléktermékként keletkező hidrogén-klorid gázból. Az új eljárás fluid reaktorban végzett katalitikus oxidáció. Katalizátorként a szokásos „Deacon" típusú katalizátor helyett hordozóra felvitt réz-klorid katalizátort alkalmaznak, amely még más fémkloridokat is tartalmaz. A reakciót 365 C° körüli hőmérsékleten és 2—3 at nyomáson végzik. Mivel a víz a reakció egyensúlyát kedvezőtlen irányba tolja el, lehetőleg száraz kiinduló gázokat kell alkalmazni. Néhány százalék víz azonban nem befolyásolja lényegesen a konverziót. Pl.: 8,6% víztartalom a hidrogén-klorid gázban 2%-kal csökkenti a konverziót. Az eljárás elvi folyamatábrája a 7. ábrán látható.

Az oxidációhoz oxigént vagy levegőt lehet használni. Ahol olcsó oxigén áll rendelkezésre, kedvezőbb az oxigén alkalmazása, mert levegő használata esetén a levegő nitrogénje a keletkező klórt erősen hígítja. Levegő alkalmazása esetén a nyers véggáz összetétele kb. a következő :

37 s. % Cl_2,
37 s. % N_2
13,5 s. % HCl,
9,5 s. % H_2O
3 s. % O_2

Oxigén alkalmazása esetén a HCl-t és az oxigént sztöchiometrikus arányban adagolják, levegő alkalmazása esetén kis levegőfelesleget kell használni. A konverzió az említett körülmények között kb. 74%.

A nyers gázból a HCl-t vízzel kimossák, a gázt szárítják, majd a klórt megfelelő oldószerben abszorbeálják, sztrippelik és végül komprimálják. Így 99,97 súly%-os klórgáz nyerhető.

Hollandiában 1964-ben helyeztek üzembe egy 29 000 t/év HCl-t feldolgozó üzemet, amely 27 000 t/év klórt termel.

A *Krebskosmo* (Berlin) cég *NaOH-ömlesztő üzemet* mutatott be. Az eljárás sófürdővel fűtött filmbepárlót alkalmaz. A fűtőkamra közvetlenül a filmbepárló alatt van úgy, hogy sem külön cirkuláltató rendszer, sem kényszercirkuláció nem szükséges. A filmbepárlás elve csökkenti a bepárlóhoz szükséges nikkel szerkezeti anyag mennyiségét.

Figyelemre méltó a *Hch. Bertrams AG* (Basel) cég *NaOH, KOH és Na_2S-koncentráló üzeme*. Az újdonság egyrészt az, hogy különleges bepárló rendszert alkalmaz, amely atmoszférikus nyomáson folyamatosan működik, másrészt, hogy a keletkező gőzök hőjét is hasznosítja.

A *Buss AG* (Basel) cég új eljárást fejlesztett ki *alumínium-fluorid* előállítására. A reakciót, a kristályosítást és granulálást egy műveletben végzi.

A *Chemiebau Dr. A. Zieren GmbH* (Köln-Braunsfeld) ammóniumsókat tartalmazó hulladék kénsav feldolgozására dolgozott ki eljárást. A hulladék kénsavat kéndioxiddá és nitrogénné oxidálják. A szokásos hűtés, mosás, szárítás után koncentrált kénsavat gyártanak belőle, amelynek nitrogéntartalma csak 10—20 mg/kg, nitrokénsav alakjában. Az első ilyen üzem már működik Németországban 150 t/nap kapacitással.

Termikus műveletek készülékei*

A hőcserélő berendezések, kondenzátorok és bepárlók területén az alábbiakról számolhatunk be :

Hőcserélő készülékeknél jól megfigyelhető volt, hogy a néhány éve még kuriózumszámba menő különleges szerkezeti anyagokat és bevonatokat az egyes cégek gyártmányaiknál széles körben alkalmazzák. Maguk a konstrukciók lényegében nem változtak.

Az angol *APV cég* (Crawley, Sussex) „Parafow" *lemezes hőcserélőit* többek között titánból is gyártja, a *Becker* (Beckum) cég 99,99% tisztaságú alumíniumból készült cserélhető *hajtűcsöves hőcserélőt* és Hastelloy C-anyagból, argon védőgázas hegesztéssel készült 16 járatú keresztáramú hűtőt mutatott be (8. ábra). A *Samesreuther* (Butzbach/Hessen) cég kiállított *csőköteges hőcserélői* között volt olyan, amelynél a csövek és a csőköteg-fal titánból, a köpeny pedig króm-nikkel ötvözetű acélból készült.

A *Metalisator-Betrieb Robert Hopfelt* (Hamburg) 180—220 C° hőmérsékletig alkalmazható beégetett saválló műanyagbevonatú, azonkívül 1000 C°-ig tűzálló alumíniumötvözet bevonatú acél hőcserélő és egyéb készülékeket mutatott be.

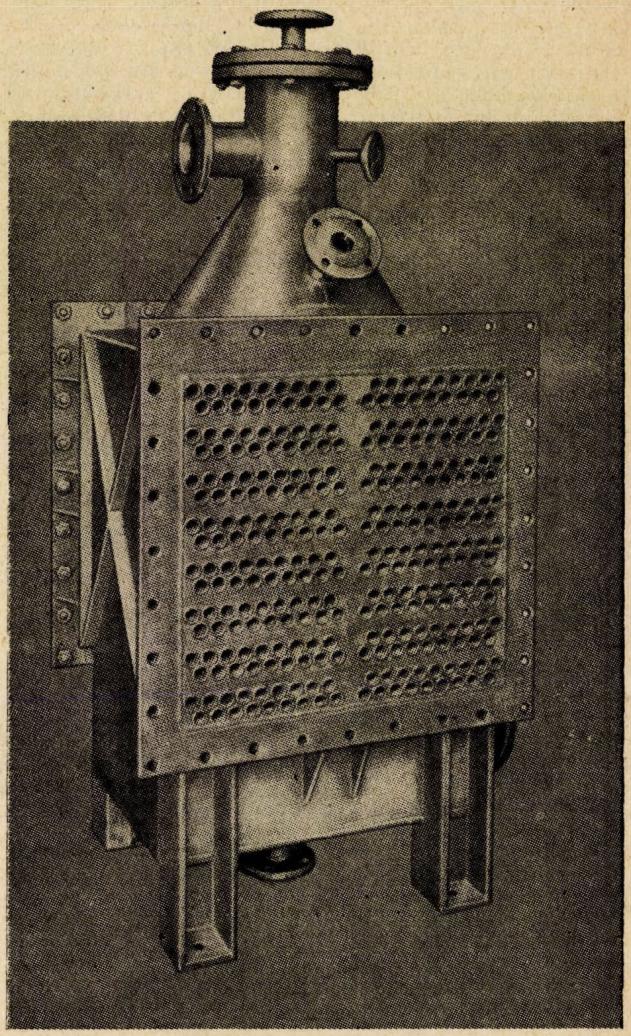
Szellemes és korszerűen kialakított készülék a *Kurt Herbert* (Lahr/Schwarzwald) cég *forgó keverőkondenzátora* (9. ábra). A berendezés fő része egy centrifugál-szivattyú, amellyel a kondenzáláshoz szükséges hűtővizet szívják egy tartályból. A járókerék körül két gyűrű alakú álló tárcsával határolt axiális irányba kiterjedő szűk rés van. Az említett gyűrűk és a járókerék között másik, radiális irányú rés is van, amelyen át a kondenzálandó gőzöket szívja be a járókerékből kilépő hűtővíz és ezekkel keveredve lép be az axiális kiterjedésű résbe, amely mint keverőkamra működik és ahol a gőzök kondenzálódnak. Innen a folyadék gyűjtő-csigaházon keresztül jut vissza a táptartályba. A táptartályba állandóan a kondenzációhoz szükséges mennyiségű friss vizet vezetnek be, a többlet pedig túlfolyón át távozik. A berendezés előnyei a következők :

1. Nincs szükség külön kondenzátorra, mivel a gőzök magában a szivattyúban kondenzálódnak.
2. Bárhol felállítható, tekintet nélkül a barometrikus magasságkülönbségre.
3. Nagy és állandó vákuumot tud a páratérben tartani.
4. A berendezés kompakt, nem kíván különleges alapozást, kiválóan alkalmas vákuum alatt üzemelő filmbepárlók gőzeinek kondenzálására.
5. 20—4000 kg/h gőz kondenzálására alkalmas típusokat gyártanak, de szükség esetén nagyobbakat is.
6. A berendezés vákuumszárítóknál levegő elszívásra vízsugárinjektorként is alkalmazható.

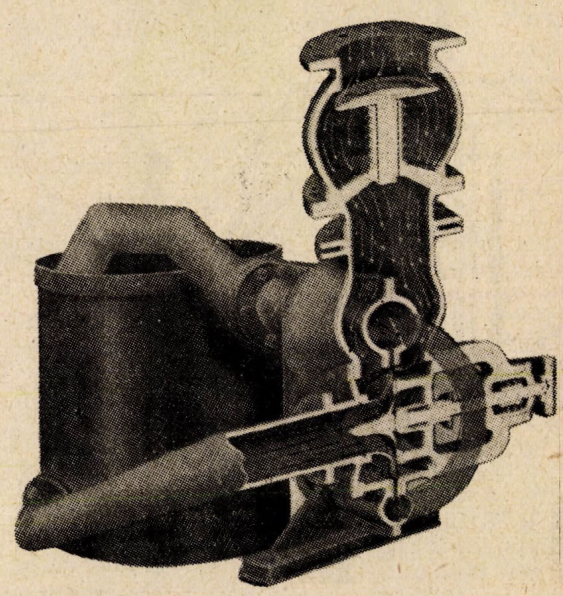
Különleges konstrukciójú a *Pfaudler Werke AG* (Schwetzingen) kettőscsöves *folyadék-folyadék hőcserélője*, amely korrozív közegek esetén alkalmazható.

A hőcserélő zománcozott külső acélcsőből és egyoldalon zárt belső tantálcsőből áll . A folyadék vezetésére egy, a tantálcsőben koncentrikusan elhelyezett üvegcső szolgál. Az a tény, hogy a tulajdonképpeni hőátadó felület tantál és a kedvező áramlási feltételek eredményeképpen e hőcserélő teljesítménye 5—10-szerese lehet az azonos nagyságú zománcozott hőcserélőnek.

A kiállított bepárlók világosan mutatták, hogy az élelmiszeripar, a gyógyszer- és az általános vegyipar olyan készülékeket igényel, amelyben nagykoncentrációjú oldatokat lehet kis tartózkodási idő alatt előállítani. A kis tartózkodási időre való törekvés oka kétféle lehet : az egyik az, hogy hőérzékeny anyagok bomlása sok esetben nem következik be, ha az adott hőmérsékleten való tartózkodási idő elég rövid, a másik pedig, hogy az ilyen készülékek kis méretűek azokhoz a készülékekhez viszonyítva, amelyekben a tartózkodási idő nagy. Rövid tartózkodási idő mellett nagy koncentráció-növekedést csak igen nagy hőátbocsátási tényezőkkel, azaz kis termikus ellenállás esetén lehet elérni. Mivel a termikus ellenállás lényegében arányos a folyadékréteg vastagságával, ezért a kis tartózkodási időt biztosító bepárlók mindegyikében



8. ábra. Keresztáramú hűtő. Szerkezeti anyag : Hastelloy C (Gebr. Becker, Beckum)



9. ábra. Forgó keverőkondenzátor (Kurt Herbert Apparate und Maschinenbau, Lahr/Schwarzwald)

* Szentgyörgyi Sándor, Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszéke

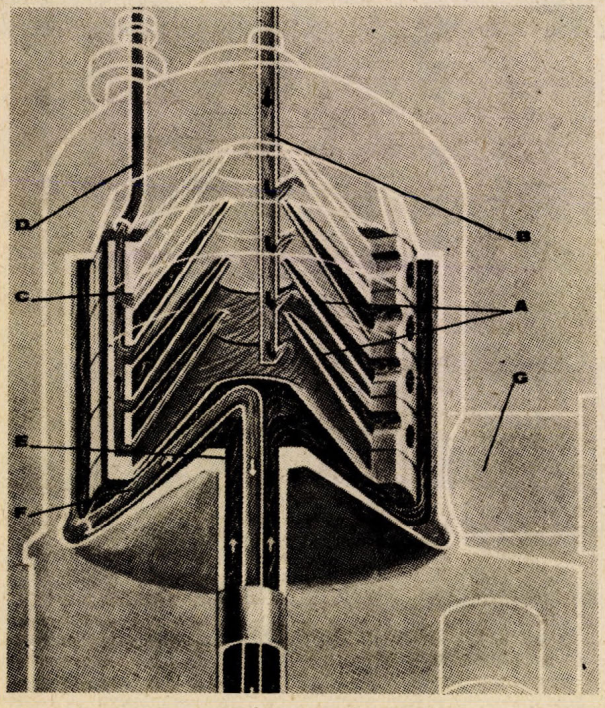
valamilyen módon vékony folyadékfilm áramlik és forr a hőátadó felület mentén.

A hagyományos konstrukciójú bepárlóknál a folyadékfilmet a gőz áramlása kényszeríti a hőátadó felület mentén való áramlásra. Ez a helyzet a folyadékot recirkuláltató ún. ejtőcsöves bepárlóknál, valamint az ejtőcső nélküli bepárlóknál. Olyan esetekben, amikor természetes keringetéssel vagy keringetés nélkül a tartózkodási idő túl nagy lenne, kényszerkeringetést alkalmaznak szivattyú beiktatásával. Az előbbieknél sok esetben korszerűbb és kisebb tartózkodási időt tesz lehetővé az ún. *esőáramú bepárló*. Ez működés közben majdnem teljesen üres, így a tartózkodási idő viszonylag kicsi (kb. 1 perc).

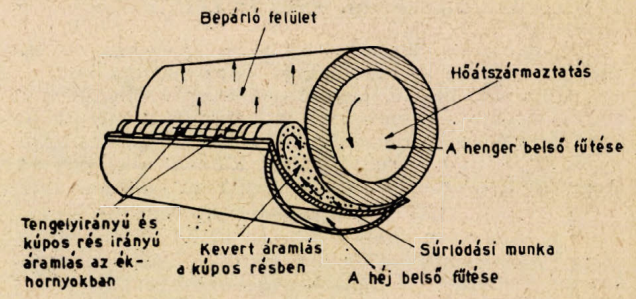
Minden szabad áramlású filmbepárlónál a termék végkoncentráció-növelésének határai vannak. Ha ezt a határt túl kell lépni, akkor mechanikai módszerekkel kell a hőátadó felületen folytonos folyadékfilmet áramoltatni.

A kiállításon természetesen minden említett alapelven működő bepárlótípusból látható volt néhány. Alapvető újdonságokról nem lehet beszámolni. Jelenleg inkább az a törekvés tapasztalható, hogy a mechanikai elven működő filmbepárlók igyekeznek újabb területeket elhódítani a hagyományos bepárlóktól anélkül, hogy túl sokféle típust kelljen belőlük gyártani. Természetesen a konvencionális bepárlófajtáknál is konstrukció-finomítással és különleges szerkezeti anyagok, valamint hő- és nyomás hasznosító segédberendezésekkel, valamint kapcsolásokkal igyekeznek a megnövekedett igényeket kielégíteni.

Az egyik legsikeresebb, viszonylag új konstrukció a *De Laval* (Stockholm) cég gyártmánya a *Centri-Therm bepárló*. Ennek legfontosabb alkatrésze egy vagy több csonkakúp (10. ábra), amelynek belső falára táplálják fúvókákon (*B*) keresztül a bepárlandó oldatot. Az oldat vékony film alakjában a csonkakúp nagyobb átmérője irányában áramlik a belső palástón (*A*). Maga a forgó csonkakúp kettős falú, ezen belül áramlik a fűtőgőz. A koncentrált oldat a kerületen elhelyezett nyílásokon keresztül gyűrű alakú térbe kerül (*E*), ahonnan a forgó rendszerből álló (*D*) szedőcsővel vezetik el. A kondenzált fűtőgőz a kettősfalú fűtőtér „felső" falán áramlik ki nyílásokon keresztül a forgó készülék legnagyobb átmérőjű belső terébe, ahonnan szintén álló (*F*) szedőcsővel vezetik el az üreges (*E*) forgó tengelyen keresztül. Az előbb említett



10. ábra. Centri-Therm bepárló (Alfa-Laval AB, Stockholm)



11. ábra. Sambay kúpos résű bepárló (Samesreuther Müller Schuss GmbH, Butzbach/Hessen)

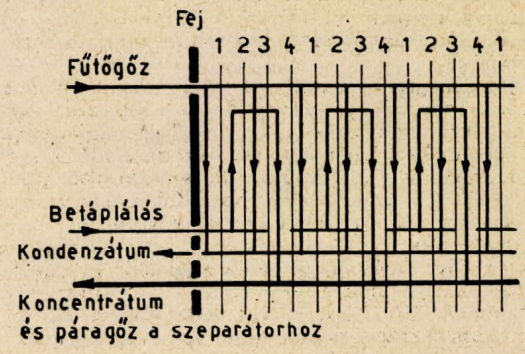
(*E*) tengely szolgál egyúttal a fűtőgőz bevezetésére is. A páragőzök a forgó csonkakúpok felső, kis átmérőjű nyílásán és a (*G*) csonkon keresztül távoznak. A Centri-Therm bepárlókban igen rövid, 1—5 sec a tartózkodási idő. Az elérhető hőátadási tényezők is nagyok, a bepárlandó oldattól, annak koncentrációjától és nyomásától függően 3—5000 kcal/m² h értékűek lehetnek. A be- és kilépő koncentrációk aránya 1 : 6, 1 : 7 lehet.

Sztroboszkopikus vizsgálatok szerint a fűtőgőz oldalon cseppkondenzáció jön létre, ennek valószínűleg az az oka, hogy a hőátadás és így a fűtőgőz kondenzációja a kettősfalú fűtőtér belső oldalán történik, a létrejött kondenzátumot azonban a centrifugális erő átrepíti a fűtőtér külső oldalára. Emiatt a hőátszármaztatásban ellenállást jelentő kondenzátumfilm a hőátadó fal mentén nem tud kialakulni. A cseppkondenzációnál fellépő nagy hőátadási tényezők miatt az említett 3—5000 nagyságú hőátbocsátási tényezők lényegében az oldat forralási hőátadási tényezői, ha a fal és a lerakódások ellenállása elhanyagolható. Ilyen nagy hőátbocsátási tényezőknél azonban feltétlenül kis értéken kell tartani a fal termikus ellenállását és lerakódások sem egedhetők meg.

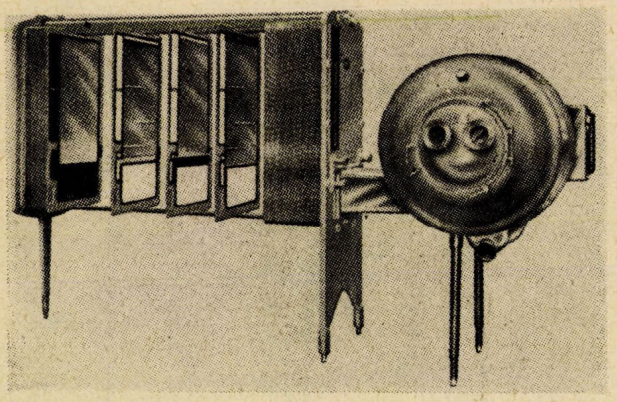
A jól ismert *Luwa filmbepárlók* már klasszikusnak tekinthetők. Merev és lengőlapátos kivitelben készülnek és alkalmazási területük az utóbbi években egyre bővült. Jelenleg bepárláson kívül fűtés, kihajtás, desztillálás és szárítás céljára, valamint reaktorokként is alkalmazzák.

Újabban már igen nagy teljesítményű egységek is készülnek, 15 000 kg/h teljesítményűek is.

A *Samesreuther* és a *Bayer* cég ismert „*Sambay*" *filmbepárlói* újabb egységgel, az ún. *kúpos résű* (Keil spalt) bepárlókkal bővültek (11. ábra). A készüléket nagyviszkozitású anyagok (20 000 Poise-ig) gyors bepárlására fejlesztették ki. A bepárló lényegében belülről fűthető forgó hengerből és szintén fűtött kettősfalu héjból áll. A héj henger felé néző palástjában menetemelkedéssel készített hornyok vannak. A palást és a forgó henger közötti távolság pedig forgásirányba haladva egyre csökken. A bepárlandó anyagot szivattyúval a henger palástjára szállítják, amely onnan az egyre szűkülő résbe kerül. Itt a termék intenzív keveredés közben besűrűsödik, miközben a héjban



12. ábra. Lemezes bepárló kapcsolási vázlata. (Tke A. P. V. Company Ltd., Crawley, Sussex)



13. ábra. Lemezes bepárló (The A. P. V. Company Ltd. Crawley, Sussex)

levő ferde ékhornyok a forgástengellyel párhuzamos irányba a kihordó csigához továbbítják.

A készülék gyakorlatilag tetszőleges nagyságú vákuumban üzemeltethető.

A nagy egységek irányába történő fejlődés a kúpos filmbepárlóknál és a függőleges elrendezésű készülékek kifejlesztését eredményezte (*Samesreuther Müller Schuss GmbH* (Butzbach/Hessen). Ilyen elrendezéssel már 18 m^2 fűtőfelületű egységet is előállítottak. Jellemzőjük, hogy a bepárló alsó vége kúpos és ezáltal éppenúgy, mint a megfelelő vízszintes elrendezésűeknél, a tartózkodási idő a résméret állításával szabályozható. A hengeres függőleges filmbepárlókkal ellentétben az oldat nagyfokú besűrítésekor is elkerülhető, hogy a hőátadó felület alsó része „szárazon" fusson.

Az ismert A. P. V. lemezes hőcserélőkből fejlesztették ki az utóbbi években az *A. P. V. lemezes bepárlókat*. E bepárlókban az oldatot nem keringetik, hanem az csupán egyszer halad végig a készüléken. A csőköteges forralót lemezek helyettesítik, amelyek úgy vannak kiképezve, hogy ha két egymás mellett levő, mondjuk első és második lemez között az oldat áramlik alulról felfelé, akkor a második és a harmadik között a fűtőgőz keresztáramban és lényegében szintén felülről lefelé, a harmadik és negyedik lemez között pedig az első és második lemez közül kilépett oldat és gőz keveréke áramlik felülről lefelé (12. és 13. ábra).

A lemezes bepárló nagy előnye, hogy kis térfogatban nagy fűtőfelületet tartalmaz, a könnyű tisztíthatóság és az, hogy a lemezek számának változtatásával a fűtőfelület a szükséges mértékre beállítható. Utóbbi tulajdonsága szinte egyedülálló az iparilag alkalmazható hőcserélő berendezések között

A lemezek közötti járatokból kilépő oldat—gőz keverék centrifugális szeparátorban választható szét.

Diffúziós műveletek készülékei

*Desztillációs és abszorpciós készülékek**

A desztillációs és abszorpciós műveletek berendezéseinél a fejlődés fő iránya továbbra is a különböző konstrukciójú tányérszerkezetek kidolgozása. A különböző tányérszerkezetek kialakítását általában a következő szempontok irányítják.

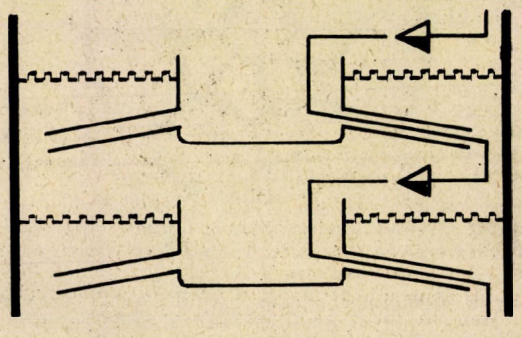
1. A kolonna elválasztóképességének, hatásfokának javítása, azaz a kolonna magasságának csökkentése.
2. A kolonna kapacitásának növelése, azaz adott kapacitás esetén a kolonna keresztmetszetének csökkentése.
3. Vákuumban dolgozó kolonnáknál a kolonna nyomásveszteségének csökkentése.
4. Egyszerű, olcsó konstrukció, a beruházási költség csökkentése.
5. Szabványosításra való törekvés, amely ugyancsak lényeges költségmegtakarítást eredményezhet.

* Manczinger József, Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyipari Műveletek Tanszék és Nagy Sándor, Szerves Vegyipari Kutató Intézet.

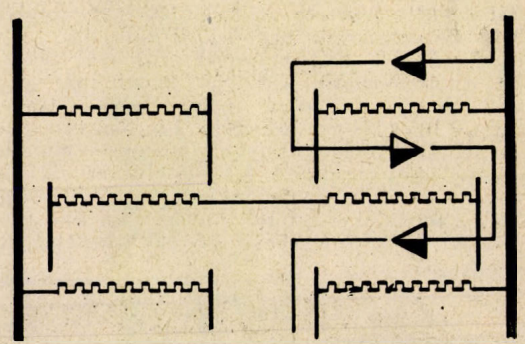
A következőkben néhány, a kiállításon újdonságként bemutatott tányértípust ismertetünk:

A *Kühni Apparatebau AG* (Allschwill-Basel) „Kühni" rektifikáló és abszorpciós tányérja az alulról felfelé haladó gőzt vagy gázt speciális nyíláskiképzésekkel vízszintes irányba tereli el, ezáltal egyrészt a gőz—folyadék elegy együttes tartózkodási idejét növeli meg alacsony folyadékoszlop, tehát kis nyomáscsökkenés esetén is, másrészt a folyadékot állandó turbulens áramlásban tartja, ami viszont anyagátadás szempontjából kedvező. Három típusban készítik. Az egyes típusok a folyadék áramoltatásában különböznek egymástól. A három típus működése közti különbség a 14*a*, *b*, *c* ábrán látható. A kolonna nagy gőzsebesség (0,3—1,5 m/sec) és folyadékterhelés (0,3—20 m^3/m^2 h) intervallumban üzemeltethető és hatásfoka 60—90 % között változik. Működési elvéből következően kicsi a folyadék-visszatartása (hold up) és kicsi a nyomácsökkenés (kb. 1—1,5 torr/tányér).

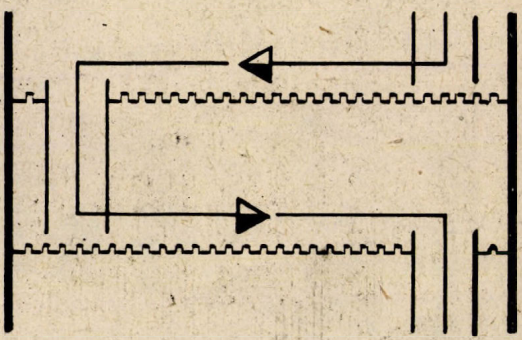
A *Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH* (Viernheim/Hessen) a különböző *„Kittel" tányérokkal* szerepelt a kiállításon. Bár a bemutatott tányérok nem mindegyike jelent újdonságot, de fejlődés tapasztalható az egyes típusoknál. Így pl. megszűnt a „Kittel"



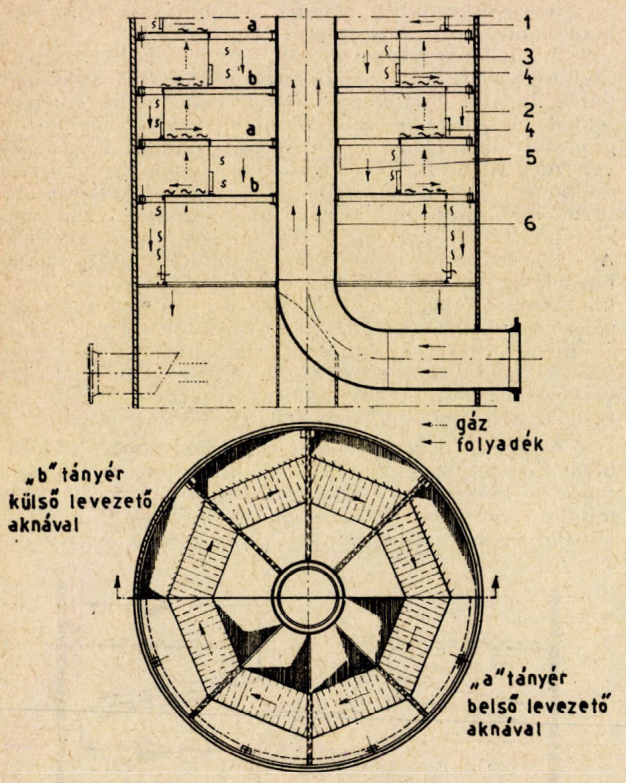
14a ábra. „Kühni"-féle rektifikáló tányér azonos irányú radiális folyadékáramlással (Kühni Apparatebau AG, Allschwill-Basel)



14b ábra. „Kühni"-féle rektifikáló tányér ellentétes irányú radiális folyadékáramlással (Kühni Apparatebau AG, Allschwill-Basel)



14c ábra. „Kühni"-féle rektifikáló tányér ellentétes irányú keresztáramlással (Kühni Apparatebau AG, Allschwill-Basel)



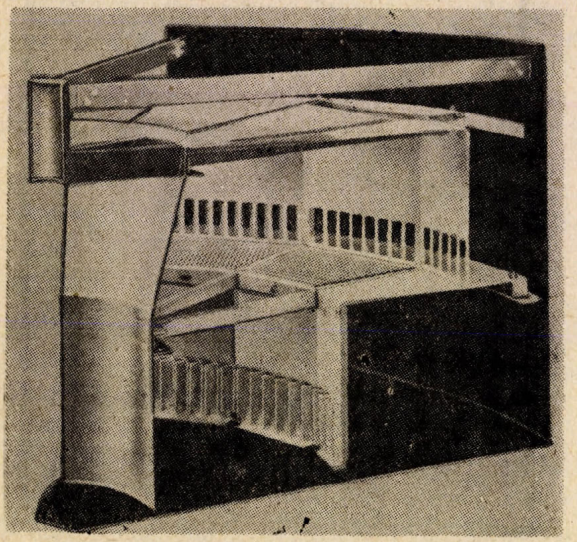
15a ábra. „Kittel" poligontányér (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)

tányérok elemeinek eddigi egyenlő oldalú háromszög kiképzése és helyette a tányérokat szektorokra osztva készítik. A *„centrifugáltányér"* mint a „Kittel" tányérok továbbfejlesztése pedig újdonságként szerepelt.

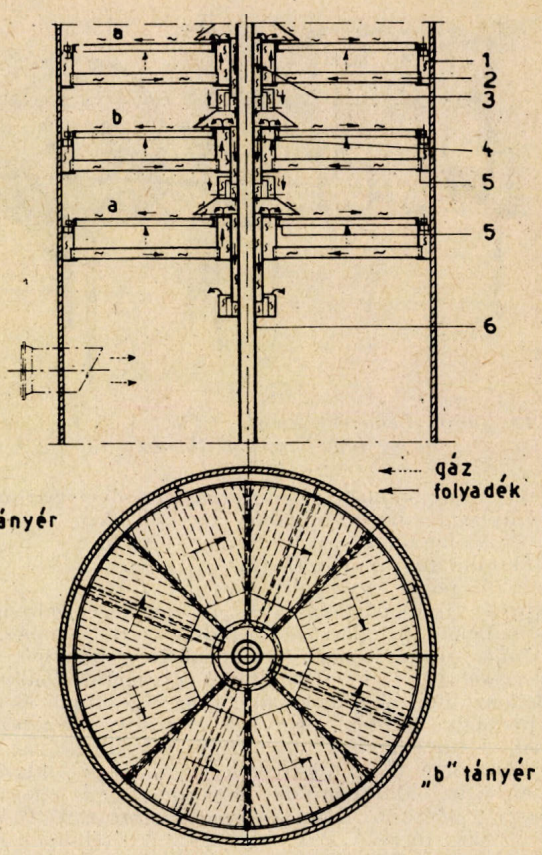
A „Kittel"-tányérokat 4-féle típusban mutatták be, amelyek szerkezete a különböző gáz—folyadék terhelési viszonyoknak megfelelően változik.

1. A *„Kittel" polygon-tányér* rajza és képe a 15*a* és 15*b* ábrán látható. A tányért olyan műveleteknél célszerű használni, ahol nagy folyadékterhelésre (340 m^3/m^2 h) és kis gázterhelésre (1 m/sec) van szükség.

A „Kittel" poligon-tányér vízszintesen elrendezett *(1)* fém lemez-rácsokból áll, amelyeket *(2)* külső illetve *(3)* belső körgyűrű aknák kapcsolnak egybe, amelyek a folyadékot a felső tányérról az alatta levőre vezetik. A *(6)* folyadék-bevezető cső a legfelső tányér



15b ábra. „Kittel" poligontányér (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)



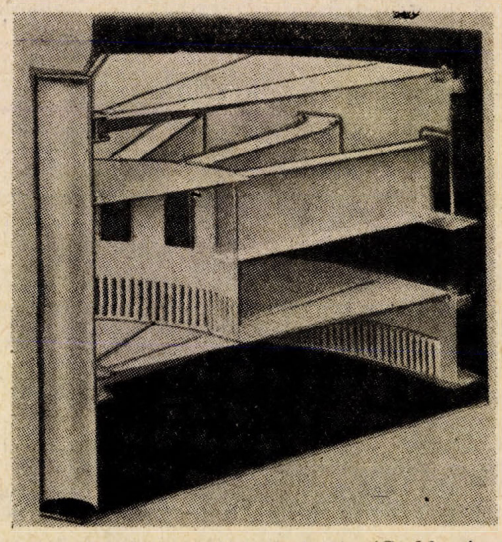
16a ábra. „Kittel" centrifugál-tányér (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)

központjába vezeti a folyadékot. A *(2)* illetve *(3)* gyűrű-aknákból kilépő folyadéknak a *(4)* terelő lapátok perdületet adnak, így a rácson körmozgást végző folyadék útja megnő. A lemez rács-nyílásainak kiképzés olyan, hogy növelje a gáz útját a folyadékban.

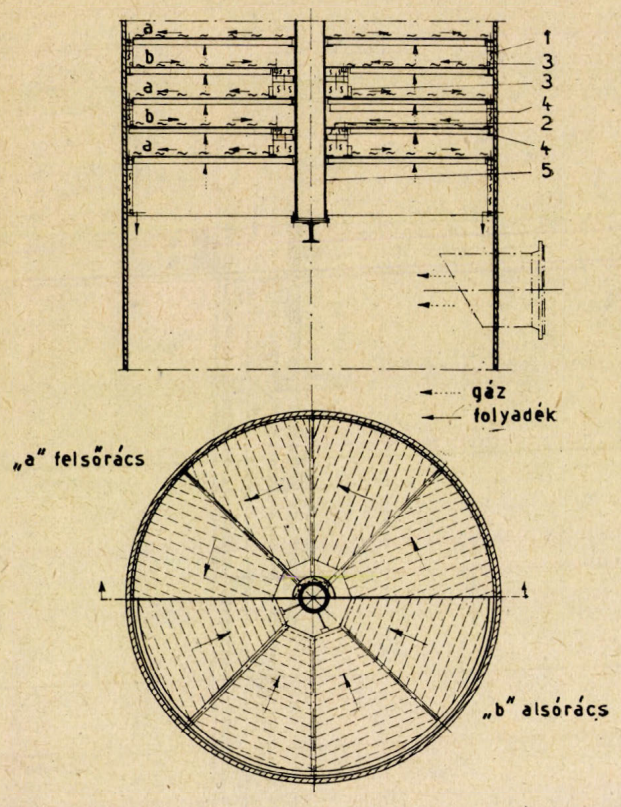
E tányér elsősorban szorpciós célokra (gáz- és levegő-tisztításra, folyadék—folyadék extrakcióra) alkalmas.

2. *„Kittel" centrifugáltányér.* A tányér rajza és képe a 16/*a* és 16/*b* ábrán látható. A tányér 120 m^3/m^2 h folyadékterhelésig és 3,5 m/sec gázterhelésig üzemeltethető.

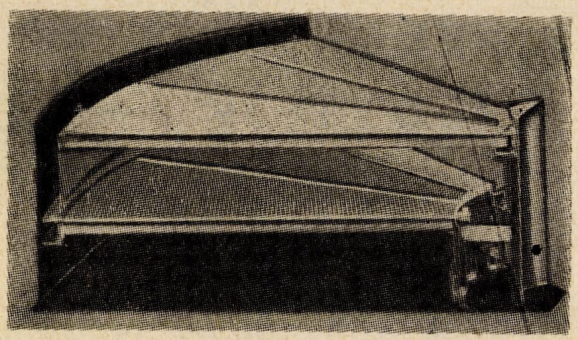
A „Kittel" centrifugáltányér szerkezete az előzőhöz hasonló, de itt a rácsokon a folyadék áramlása



16b ábra. „Kittel" centrifugál-tányér (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)



17a ábra. „Kittel" tányér lefolyóval (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)



17b ábra. „Kittel" tányér lefolyóval (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)

mindig középpontból a külső szélek felé történik. A *(1)* külső körgyűrű alakú folyadék levezető aknákból *(2)* zárt folyadék-visszavezető csatornán át kerül a *(3)* belső adagoló aknába a folyadék. Itt a folyadék körmozgását nemcsak a *(4)* terelőlapátok, hanem a fémlemez-rács-nyílásain kilépő gázáram is elősegíti. Így intenzív gáz-folyadék keveredést biztosító örvénylő áramlás áll elő. E tányér — és a továbbiak — már alkalmasak rektifikációra és szorpciós feladatokra is (gázok tisztítására, hűtésére, nedvesítésére).

3. A „*Kittel*" *tányér lefolyóval* (17*a* és 17*b* ábra) 40 m^3/m^2 h folyadékterhelésig és 2,4 m/sec gázterhelésig használható.

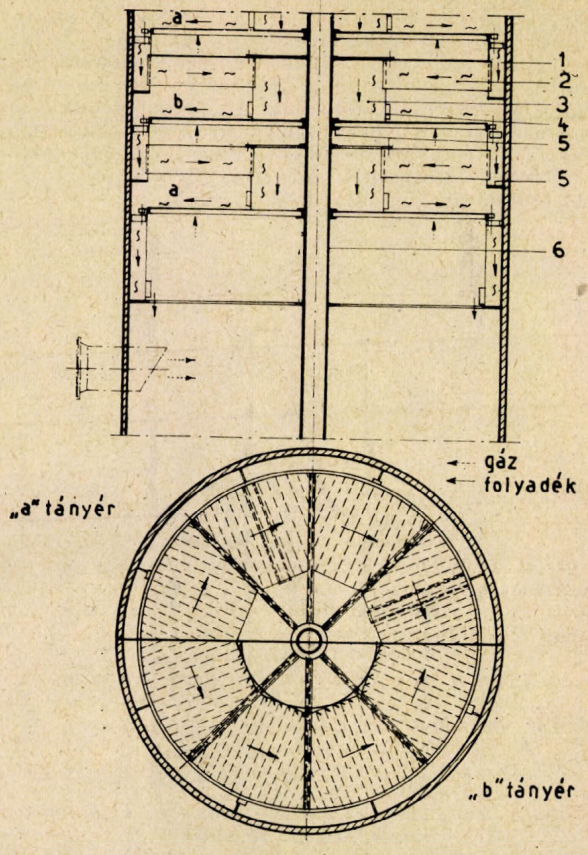
E tányérszerkezet két egymás alatt elhelyezett fémlemez-rácsból áll, amelyeken a folyadékmozgás iránya váltakozik : a felső forogva a *kerület* felé tart, az alsó pedig a középpont felé.

A folyadékot középen táplálják a tányérra, amelyet a külső lefolyóakna ad át a tányér alsó részére.

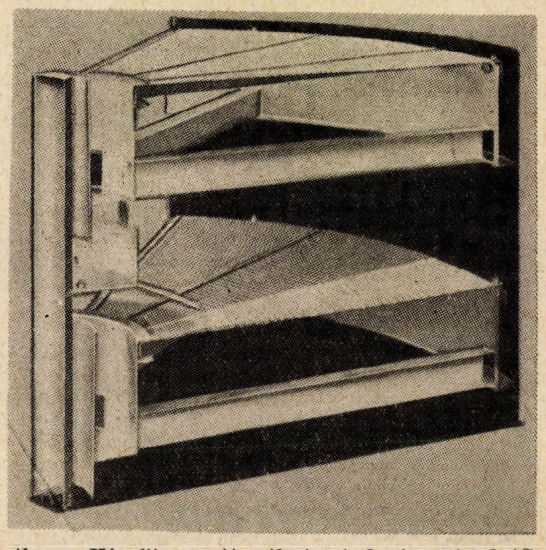
4. A „*Kittel*" *centrifugáltányér keringetéssel* (18*a* és 18*b* ábra) kis folyadékterhelésre 20 m^3/m^2 h és nagy gázterhelésre 3,5 m/sec alkalmas. Szerkezete lényegében a 2. pont alatt ismertetett centrifugáltányérokéval azonos de abból a célból, hogy kis folyadékmennyiséggel is üzemeltethető legyen, a belső körgyűrű-akna szerkezetét megváltoztatták.

A kolonna falától a *(2)* visszavezető csatornán érkező folyadék egy része ismét ugyanarra a tányérra kerül vissza, a többlet az alatta levő tányérra kerül vízzárba merített csövön keresztül. A visszakeringtetéshez szükséges nyomást a lemezrácson forgó mozgásba jött folyadék centrifugális erejének sztatikus nyomássá való átalakulása biztosítja.

Az ismertetett tányérok mindegyike olyan szerkezeti kialakítású, hogy búvónyíláson át beszerelhető. A tányérok mindenütt támasztógyűrűhöz, illetve köz-



18a ábra. „Kittele" centrifugál-tányér keringetéssel (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)



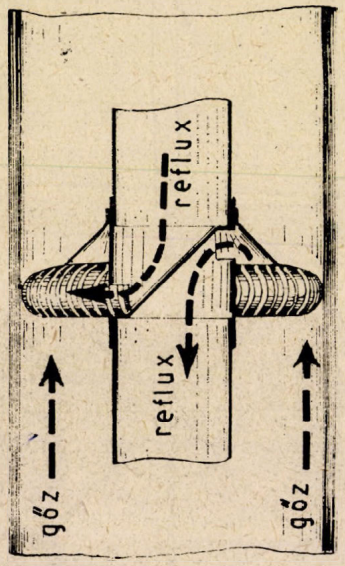
18b ábra. „Kittel" centrifugál-tányér keringetéssel (Stahl, Apparate- und Gerätebau GmbH, Viernheim/Hessen)

ponti merevítő csőhöz vannak erősítve, amely a folyadék bevezetésére vagy a gázok elvezetésére is felhasználható.

Szerkezeti anyaguk fémek mellett PVC is lehet.

A cég a megfelelő típus kiválasztásához nomogramokat (nyomásveszteség a folyadékterhelés és gázsebesség függvényében) bocsát rendelkezésre.

A *Julius Montz* (Hilden) cég több újdonsággal szerepelt a kiállításon. Kis átmérőjű (laboratóriumi) kolonnák számára kialakították a 19. ábrán bemutatott tányért, amelynek centrális elhelyezésű visszafolyó csöve van. A visszafolyó cső és tányér lazán egymásba dugva csatlakoztatható. Ez az elrendezés nagy átmérőjű visszafolyó csövet biztosít és ennek cseréjével a tányértávolság könnyen változtatható. A gőz és folyadék érintkeztetés a lemez alakú tányérszegély mentén történik. A széleken felszálló gőz felduzzasztja a tányéron a folyadékszintet. A folyadék egy része átbukik a centrális visszafolyó csövön levő nyíláson és középen az alatta levő tányérra kerül. Más része a kolonna falon egyenletesen szétosztva, filmszerűen folyik le. Ez utóbbi idális feltételeket teremt hőcsere számára.



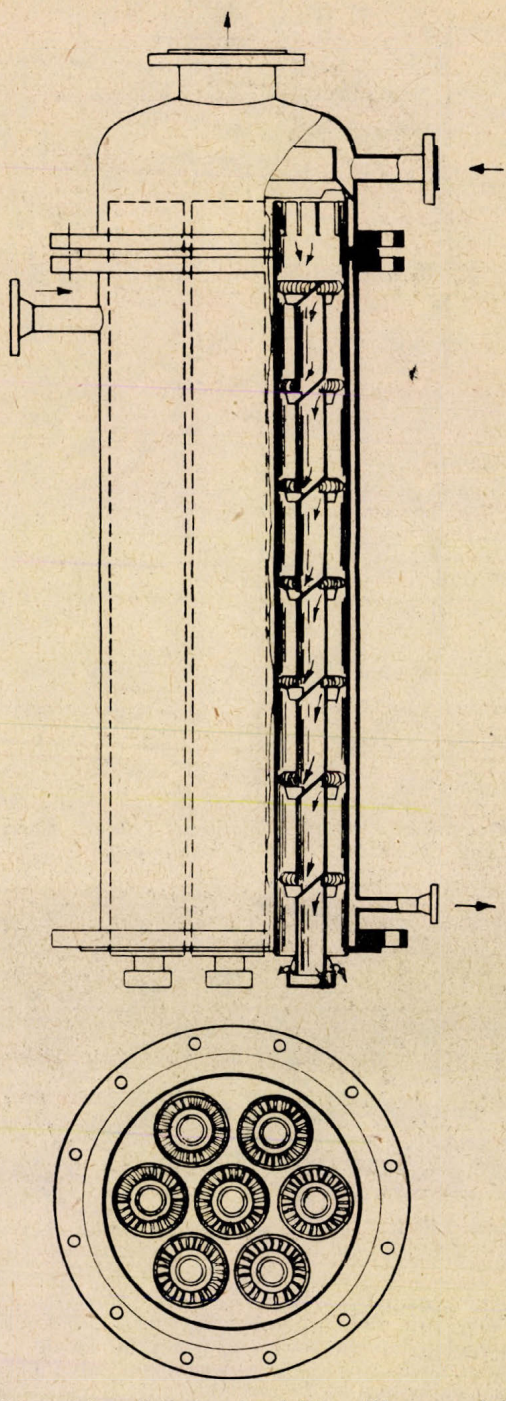
19. ábra. Rektifikáló tányér kis átmérőjű kolonnákhoz (Julius Montz, Hilden)

Ha az anyagcsere mellett a hőcsere is fontos, legcélszerűbb megoldásként ajánlják a 20. ábrán bemutatott szerkezetet. Az egész kolonna keresztmetszetét csőköteges hőcserélők módjára kis átmérőjű kolonnákkal töltik ki és fűtő-, vagy hűtőköpennyel veszik körül. A kolonnavégeket alul-felül tömítik, vagy a véglapokba hegesztik. A 19. ábrában bemutatott — és más hasonló — tányérszerkezetek biztosítják a tányérszéleken az anyagcserét és a falakon a filmszerű lefolyást.

Ezeknek a tányéroknak az előállítása olcsó. A rugalmas, hajlított tányérszél alkalmazkodik a kolonnafal felületi egyenlőtlenségeihez, önhordóak és minden különleges szerszám nélkül, tetszőleges számban berakhatók a kolonna keresztmetszetébe.

Az eddigi kísérletek szerint az ilyen oszlopok jó elválasztást biztosítanak és jól terhelhetők.

A cégnek másik bemutatott újdonsága az általuk gyártott „Streuber" és „Thormann" harangtányérokkal kapcsolatban kidolgozott új rögzítési és tömítési mód. A tányérok rögzítésére nincs merev ágyazógyűrű a kolonnában, hanem azokat tartórudak fogják össze, amelyeken a tányérok vízszintes síkba könnyen beállíthatók. A tányérokat oszlopon kívül erősítik egymáshoz és összeszerelt állapotban együtt csúsztatják be a kolonnába. A kolonna építésének ezt a módját az új tömítési eljárás teszi lehetővé. A tömítés vázlatos rajza a 21. ábrán látható. A tányér szélén körben horony van, amelybe előrefeszített csavarrugót helyeznek.



20. ábra. „Montz" gyártmányú hőcserélő vagy rektifikáló kolonna (Julius Montz, Hilden)

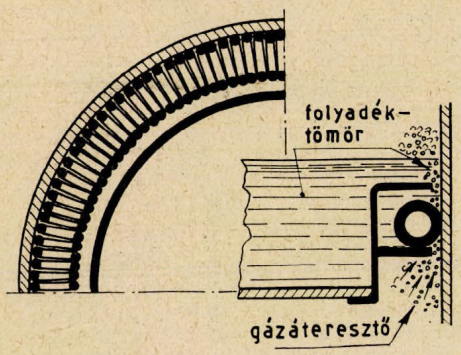
Amikor a tányért behelyezik a kolonnába, a rugó a belső falnak feszül és rugalmas kötőelemként szolgál.

A rugógyűrű a cég közelése szerint a folyadékokat nem eresztí át.

A tányér alatt levő nagyobb nyomású gőz azonban a rugó részein finoman elosztva áthatol s így járulékos anyagcserét létesít a tányéron.

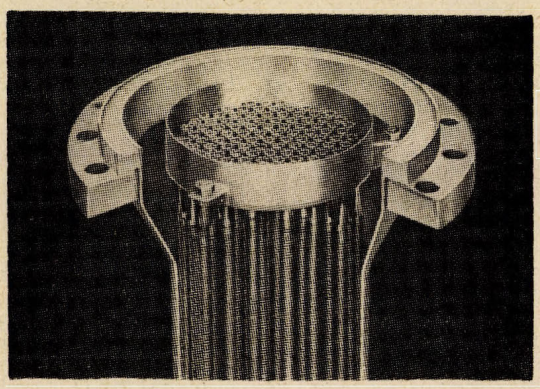
Ennek a tömítési módnak a következő előnyei vannak : a tömítő anyag a tányérral egyező szerkezeti anyagból készíthető, a kolonna keresztmetszetének körtől való eltérése könnyen kiegyenlítődik, nincs peremes csatlakozás a tányérok között, a tömítés is részt vesz az anyagátadási folyamatban, tisztításkor könnyen és gyorsan bontható és összeszerelhető.

Ugyancsak a *Montz* cég mutatta be a Kloss-rendszerű kolonnák továbbfejlesztett típusát, amely



21. ábra. Spirálrugós tányér-tömítés (Julius Montz, Hilden)

nagy vákuumban is kis nyomáscsökkenéssel dolgozik. A kolonna képe a 22. ábrán látható. A cserélhető alkatrészek 4 m hosszú spirálrugóként vannak kialakítva és ezek kapcsolódnak a feszítőrácshoz és a kapilláris erők felhasználásával dolgozó elosztó-tányérhoz, amely rendkívül egyenletes folyadékelosztást biztosít a kolonna egész keresztmetszetében. A kolonna 0,1—40 torr között üzemeltethető. Elméleti tányérszáma a folyadékterheléstől függően 3,5—10 elméleti tányér/méter és nyomásesése 0,02—3 vo. mm/elméleti tányér.



22. ábra. „Kloss"-rendszerű vákuumkolonna (Julius Montz, Hilden)

A *Gewerkschaft Eisenhütte Westfalia* (Lünen) cég szabványosított harangtányért mutatott be újdonságként. A hexagonális elrendezésű harangok — folyadékeloszlás szempontjából fontos harangsor és harangszám adatokat figyelembe véve — méreteit szabványosították: a kolonna belső átmérője, a tányér külső átmérője, a túlfolyó gátak belső távolsága, a harangok külső átmérője és a kémények belső átmérője, a harangok és a kémények falvastagsága, a fogazott harangok közepes távolsága a tányéroktól. Különös súlyt fektettek a harangok kedvező áramlási keresztmetszeteire. A túlfolyó gátak különböző magasságúra önthetők. Az így kialakított harangtányérok nyomáscsökkenése kicsi.

A *Frinal* (Ivry-sur-Seine) cég a „Glitsch" ballasztányért mutatta be. A tányér képe a 23. ábrán látható. A tányérokat kétféle kivitelben készítik. A 24. ábra szerinti kiképzés az egyszerűbb, a 25. ábra szerinti Venturi-csőnek megfelelő áramlási profil kis maradandó nyomáscsökkenést eredményez, ami kis nyomáson dolgozó kolonnáknál fontos szempont. A „Glitsch" ballaszt-tányérok maximális teljesítménye kb. 10%-kal nagyobb, mint az azonos keresztmetszetű harangtányéros kolonnáké, azonos terhelés esetén pedig hatásfokuk az elválasztandó rendszertől függően 10—20%-kal nagyobb.

Figyelemre méltók voltak még a *Schliebs & Co.* (Baumbach) valamint a *Stage—Schmidding—Heckmann* (Köln) és *Gebrüder Sulzer A. G.* (Winterthur) cégek különböző kolonna-töltetei.

*Extrakciós készülékek**

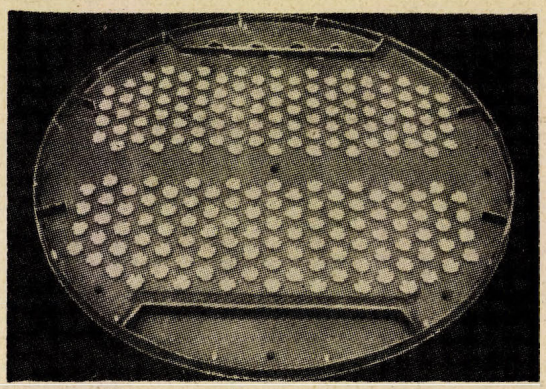
Az extrakció az egyik legolcsóbb tisztítási és elválasztási művelet, ezzel magyarázható fejlődésének gyors üteme.

A szélesebb körű alkalmazását bizonyos ideig erősen akadályozta egyrészt az egyszerű töltött és szitatányéros extraktorok rossz hatásfoka, másrészt az extrakció megvalósításánál sok esetben jelentkező stabil emulzióképződés veszélye, amelynek megbontása némely esetben szinte megoldhatatlannak látszott.

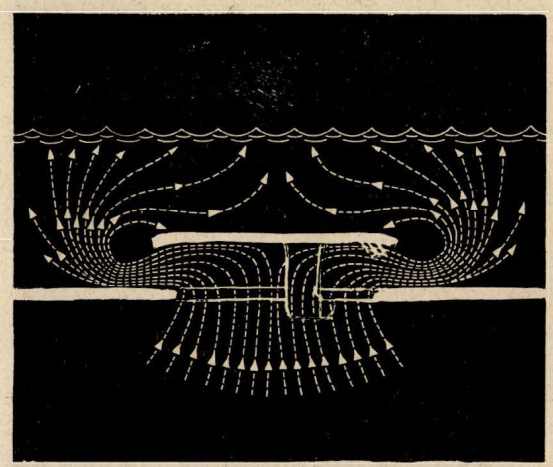
Az extrakciós készülékek fejlesztése éppen e két fő probléma megoldására irányult.

A hatásfok növelését a töltött oszlopokhoz képest jobb diszpergálással igyekeznek megvalósítani, a stabil emulzióképződés problémáját pedig egyrészt olyan

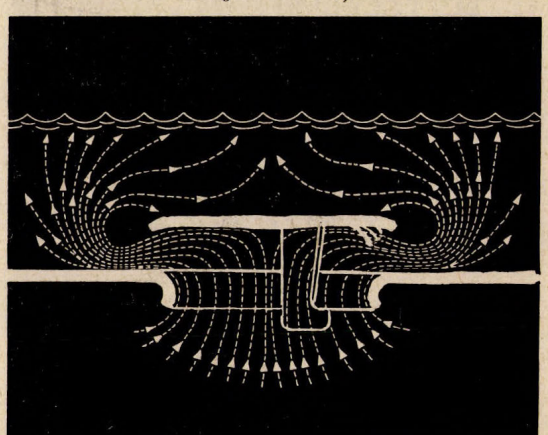
* Manzinger József és Nagy Sándor



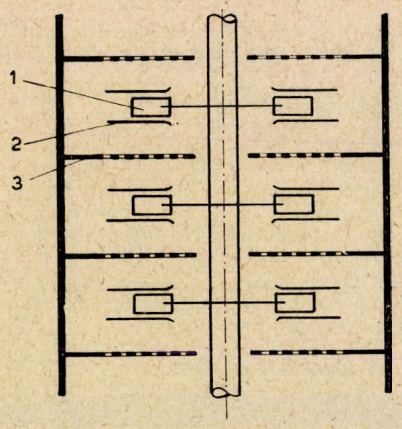
23. ábra. „Glitsch" ballaszt tányér (Frinal, Ivry-sur-Seine)



24. ábra. Egyszerű „Glitsch" tányér-nyílás (Frina Ivry-sur-Seine)



25. ábra. „Venturi-cső"-szerűen kialakított nyílás (Frinal, Ivry-sur-Seine)



26. ábra. „Kühni"-féle forgóbetétes extrakciós kolonna (Kühni Apparatebau AG, Allschwill-Basel)

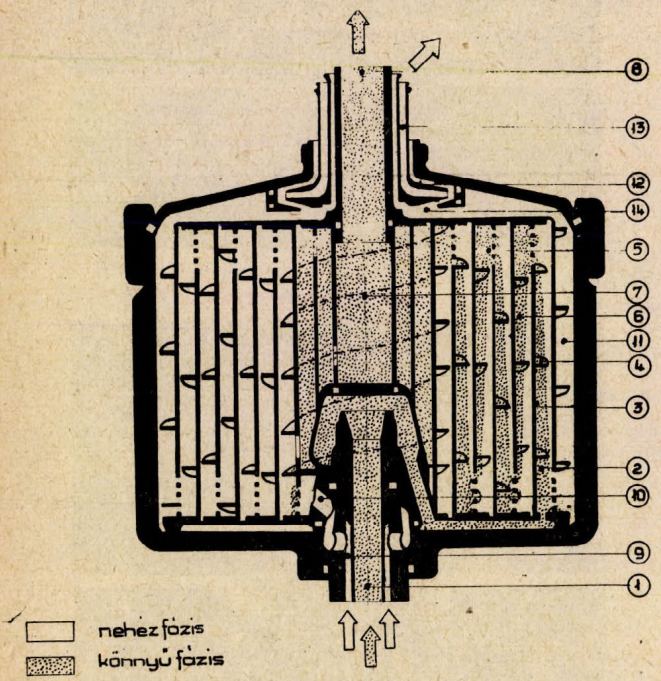
centrifugális extraktorok alkalmazásával oldják meg, amelyek képesek a stabil emulzió megbontására is, vagy pedig olyan keverőszerkezeteket alkalmaznak, amelyek anyagátadás szempontjából megfelelő diszperziót eredményeznek, de nem okoznak stabil emulzióképződést.

A megfelelő mértékű diszperzió létrehozására fejlesztették ki a különböző forgóbetétes, a pulzáló és a keverőülepítő extraktorokat. Az olyan extrakciós feladatok megoldására, amelyeknél igen nagy a stabil emulzióképződés veszélye, a különböző megoldású centrifugális extraktorok alkalmasak.

Az extraktorok csaknem minden fajtája szerepelt a kiállításon.

Az *A. P. V. Co. Ltd.* (Crawley, Sussex) *pulzáló kolonnát* mutatott be.

A kisebb fajsúlyú folyadékot az oszlop alján a nagyobb fajsúlyú folyadékot pedig az oszlop tetején vezetik a kolonnába. Az oszlopban olyan kis nyílású szitatányérokat helyeztek el, amelyeken keresztül a két egymással nem elegyedő folyadék a gravitációs erő hatására nem tud mozogni, hanem az oszlop alján elhelyezett szelepnélküli dugattyús szivattyú lökésszerű mozgása szívja át a nagyobb fajsúlyú folyadékot a tányérok perforált nyílásain, így a folyadék finom diszperziót képezve nagy anyagátadási felületet biztosít. A cég által bemutatott kolonnának kicsi az energiafogyasztása, nagy a tányérhatásfoka és a kapacitása.



27. ábra. Centrifugál extraktor (De Laval ABE 216 típus) (Bergedorfer Eisenwerk AG., Astra-Werke, Hamburg)

A *Kühni Apparatebau A. G.* (Allschwill-Basel) cég forgóbetétes extrakciós kolonnát állított ki, amelyet a 26. ábra mutat be. Az extrakciós fokozat keverő- és szétválasztó részből áll. A keverést *(1)* kettős beömlésű centrifugális járókerékhez hasonló szerkezet végzi. A keverőteret vezető tárcsák *(2)* határolják függőleges irányban, ezáltal csökkenthető az építési magasság. Az elválasztás nem a keverőrész fölött, hanem körülötte valósul meg, ellentétben a szokásos (pl. York—Scheibel) kolonnákkal. A *(3)* elválasztóteret kialakító tárcsák lyuggatottak. A forgó rész, az elválasztó tárcsák cserélhetők, így a berendezés tetszőleges extrakciós feladat megoldására alkalmas.

A *Lurgi Gesellschaft für Mineralöltechnik mbH*, (Frankfurt/Main) keverő—ülepítő típusú *folyadék—folyadék extraktort* állított ki (DBP 1080 522).

Az extraktor szerkezeti és üzemi sajátságai az alábbiak:

Minden elválasztó rész hengeres oszlopban van elhelyezve. A keverést biztosító szivattyúk az ülepítő oszlop mellett egy másik kis oszlopban egymás fölött helyezkednek el. Az oszloptereket a folyadék teljesen kitölti, így nincs az oszlopokban gázfázis. Tetszés szerint lehet fokozatonként a nehéz vagy könnyű fázist a folyamatba visszavezetni. A fázisok határfelületét a „keverőtér" szivattyújának szívócsöve állandó nívón tartja. Ez megszabja a következő ülepítőtér határfelületének helyezetét (a közlekedő edények törvénye alapján). Az ülepítők határfelületének helyzete független a két fázis fajsúlyától és a fajsúlykülönbségétől.

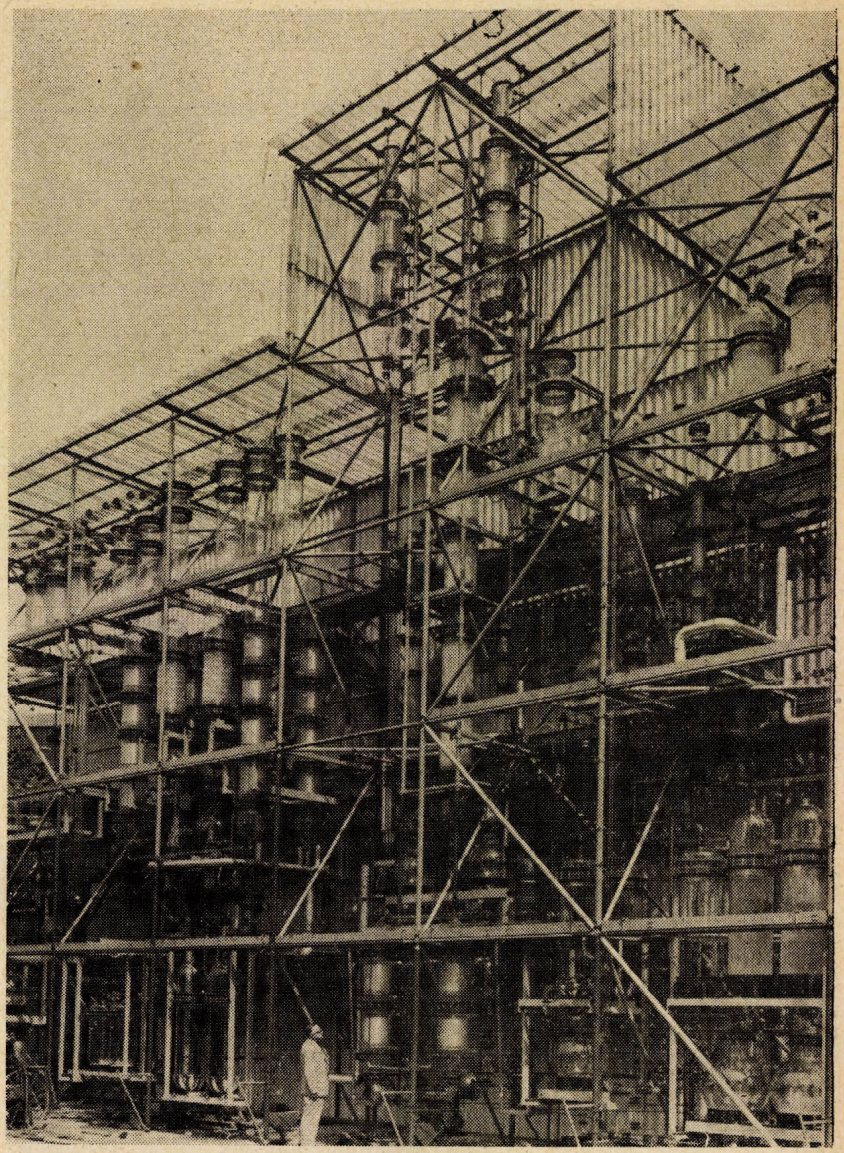
Az extraktor előnyei az alábbiakban foglalhatók össze: Az oszlop-elrendezés kis alapterületet igényel. A teljes folyadéktöltés megakadályozza, hogy a keverőszivattyúk gázt (levegőt) szívjanak be és ezáltal hab képződjék. Az extraktor működése a nyomástól nem függ. A szivattyúknak nem kell nagy nyomáskülönbséget létrehozni, csupán az áramlási ellenállások legyőzésére és a fázisok keverésére van szükség, éppen ezért kis fordulatszám elegendő. Így a fázisok között nem lesz emulzióképződés. A függőlegesen elhelyezett szivattyúsornak elegendő egy hajtó motor és egyetlen tömszelence. A nehéz fázishoz vezetett könnyű fázis aránya minden fokozatban a visszacirkuláltatással tetszés szerint változtatható. A nehéz fázis túlsúlya esetén is elérhető, hogy a nehéz fázist diszpergáljuk a könnyű fázisban, ami bizonyos körülmények között jobban elválik, mint a diszperz könnyű fázis a nehézben. Más szóval: beállítható a leggyorsabban elváló diszperzió.

A *Bergedorfer Eisenwerk A. G. Astra-Werke* (Hamburg) a De Laval ABE 216 típusú centrifugális extraktort szerepeltette újdonságként. Az extraktor rajza a 27. ábrán látható.

Az extraktor működése a következő:

A könnyű folyadék — amelyet a beépített szivattyú nyom be — alul az *(1)* csövön lép be az extraktorba, ahonnan a *(2)* legkülső spirálcsatornába kerül, amelyet a *(3)* hengeren levő *(4)* spriálbordák alakítanak ki. Innen indul el a nehéz fázissal ellenáramban, miközben a *(5)* réseken egymással szemben áthaladva keverednek. A résen át a következő koncentrikus spirálcsatornába kerül. A forgó rész centrifugális ereje rögtön szétválasztja az összekvert fázisokat. Az áramlás útja 26 m, amelyen keresztül a könnyű fázis a *(7)* ülepítő térbe jut, ahonnan a *(8)* nyíláson lép ki az extraktor forgó dobszerkezetéből.

A nehéz fázist külön szivattyú nyomja be a *(9)* nyíláson és a *(10)* lyukakon a legbelső hengercsatornába. Innen a centrifugális erő által kifelé kényszerítve szembe áramlik a könnyű folyadékkal. Átfolyik az *(5)* hengernyílásokon a következő koncentrikus hengerbe, míg végül a *(11)* elválasztó térbe jut, ahol a könnyű fázistól mentesülve a *(12)* „lehámozó" tárcsák a *(13)* kivezető nyílásba emelik át.



28. ábra. Extrakciós üzem Duran 50 üvegből. (Jenaer Glaswerk Schott und Gen, Mainz) (Karl Boese felvétele)

A fázisok közötti érintkező felületet az egyes extrakciós folyamatoknál állandó szinten kell tartani, amit pneumatikus vezérlőszelepekkel biztosítanak. A szelepek a két fázis áramlásainak végén állandó nyomást biztosítanak. Az érintkező felületek szintje széles határok között változtatható, ha erre szükség van, amelyet kétféle módon valósíthatnak meg :

A *(12)* lehámozó tárcsáknál beépített *(14)* „gravitációs" tárcsa belső átmérőjének változtatásával, vagy a végnyomások értékének változtatásával, amelyek a beépített — és a műszerlapról vezérelhető — pneumatikus szelepek segítségével beállíthatók.

A centrifugális extraktor teljesítménye 350 l/min és az elméleti fokozatok száma : 3—20, a feldolgozandó anyagtól függően, a dob fordulatszáma $n = 4500$ ford/min.

A *Lurgi* cég a már ismeretes két- és háromlépcsős centrifugális extraktorokat állította ki.

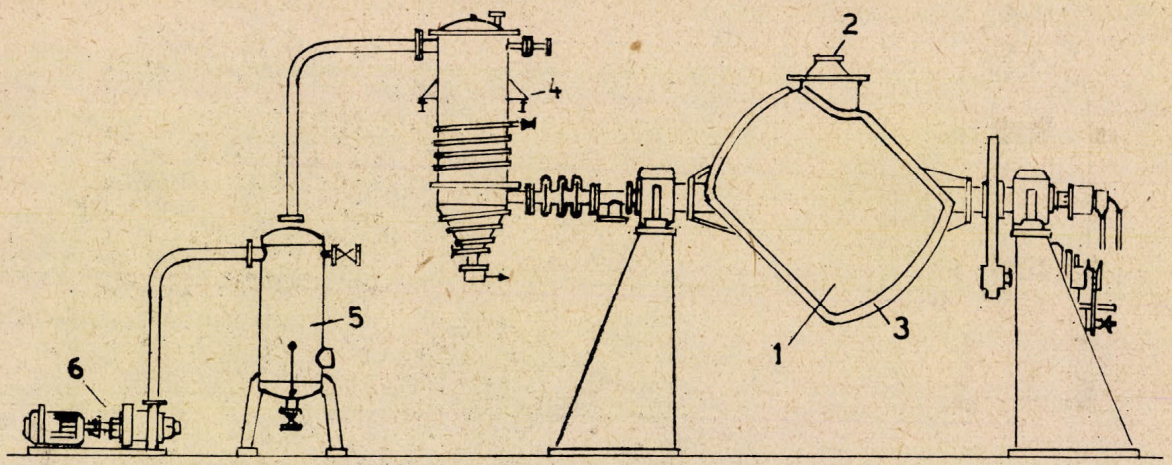
A *Jenaer Glaswerk Schott und Gen.* (Mainz) cég DURAN 50 üvegből készített extrakciós üzemet mutatott be, amellyel az üveg sokrétű felhasználhatóságát és alakíthatóságát kívánta dokumentálni. A szerkezet kb. 100 m² alapterületet foglalt el és 14 m magas volt. Tartalmazott többek között 300 literes extrakciós berendezést szilárd—folyadék extraháláshoz, 300 mm átmérőjű folyadék—folyadék extraktort, keringetős bepárlót, szivattyúkat a folyadék szállítására, amelyeket mind üvegből készítettek, kivéve a fűtőelemeket, amelyek tantálból készültek (gyártó cég : *Heraeus, Hanau*). A berendezés szabályozó elemeit a *Hartmann und Braun* (Frankfurt/Main) cég készítette.

A több részből álló üzemet bepárló rektifikáló egység és reaktor egészítette ki, amelyek a 28. ábrán láthatók.

*Szárítók**

Az ACHEMA-n bemutatott berendezések működési elvüket tekintve is, és felhasználó iparágakat tekintve is széles területet ölelnek fel. A nagy kiállított anyagmennyiségből azonban határozottan lehet látni a szárítási technika fejlődési irányát. Egyes, régebben elterjedt szárítótípusok alkalmazási területe leszűkült, más, különösen az intenzív szárítóeljárások területe pedig állandóan növekszik. Egyes berendezéseket nemcsak a kiállításon, hanem üzemi használatban is volt alkalmunk látni (pl. Casella Farbwerke-Frankfurt, E. Merck-Darmstadt szerves vegyipari üzemekben), így meggyőződhettünk a berendezések üzembiztosságáról. Külön ki szeretnénk hangsúlyozni, hogy a hazai gyakorlattól eltérően valamennyi berendezés el van látva a termékek minőség-ellenőrzését és egyéb mutatókat közvetlenül ellenőrizni képes műszerekkel és automatikákkal, melyek az üzemi tapasztalatok szerint tartós használat után is megbízhatóan működnek.

* Scheiling Antal, Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár.



29. ábra. A H. Aug. Bohstedt (Husum/Nordsee) cég vákuumszárítója

1. forgódob, 2. töltő- és ürítőnyílás, 3. fűtőköpeny, 4. kondenzátor 5. cseppleválasztó, 6. vákuumszivattyú

A régebben elterjedt szekrényes szárítók már csak kis számban voltak találhatók a kiállításon. Egyedül a *Reinhardt GmbH* (Villingen) cég mutatott be ilyen berendezéseket nagyobb számban. Alkalmazásuk ma már csak egész kis volumenű szemcsés szilárd anyagokra, valamint változó alakú és nagyságú, de nem túl nagy mennyiségű szilárd anyagokra terjed ki (pl. különféle tisztított gépalkatrészek szárítása). A szekrényeket kihúzható polcos kocsikkal és egyszerű tálcás kialakítással is készítik. Villamos, gáz- vagy gőzfűtéssel 300 C° felső hőmérséklethatárig használhatók. Beépített ventillátorral intenzív légáramlást biztosítanak. Ezt a kivitelt 0,04—27,75 m^3 szekrénytérfogatok között gyártják. Figyelemre méltó, hogy ezeket az egyszerű berendezéseket is ellátták az optimális szabályozó- és mérőműszerekkel (hőmérséklet-szabályozás a bemenő levegőnél, hőmérsékletmérés a szekrény, illetve a légvezeték különböző pontjain.) A vákuumszárítóknál uralkodóvá vált a köpenyfűtéssel ellátott forgódobok alkalmazása, melyeknél szárítási idő a hagyományos szárítókhoz képest 1/5-re csökkent. Az *OLSA* (Milano) és a *Danto-Rogeat S. A.* (Lyon) cégek gyártmányainál két egymásnak aljjal illesztett csonkakúp képezi a szárítódobot, amelynek forgatástengelye a geometriai tengelyre merőleges.

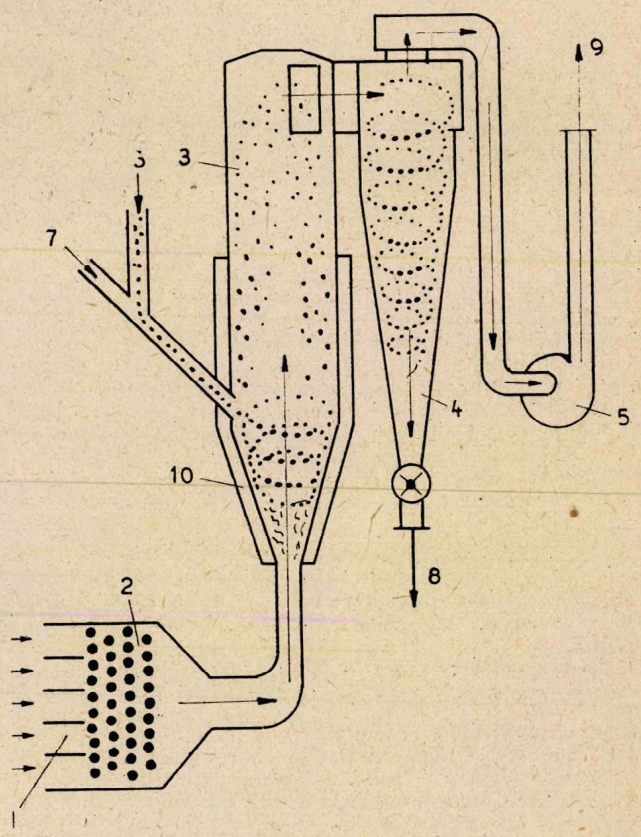
A *H. Aug. Bohstedt* (Husum Nordsee) cég szárítódobjának forgástengelye a szimmetriatengellyel szöget zár be. Feltehetően ez a megoldás adja a legjobb anyagkeveredést. Üzem közben a dobot forgatják, a fűtés duplikátoron keresztül történik. Az egyik tengelyen vezetik be, illetve el a fűtőközeget, a másikon pedig a levegőt és a gőzöket szivattyúzzák ki. A berendezéseket vákuumszivattyúval, kondenzátorral és szedőedénnyel együtt szállítják az oldószer visszanyerhetőségének biztosítása céljából. A szárítóberendezésből apró szemcséjű, homogén anyag kerül ki a művelet végén. A dobok térfogata 50—8000 liter között változik (a hasznos térfogat ennek kb. 1/3-a). Fodulatszám 10—0,5/min. között változik, de egy megadott berendezésnél is (természetesen a fentinél szűkebb intervallumban) változtatható a fordulatszám. A 29. ábrán ilyen berendezés vázlata látható.

Főleg a műanyagiparban használatos a *Luther-Werke GmbH* (Braunschweig) cég vákuumszárítója, amely 400 mm átmérőjű, 2000 mm hosszú, saválló acélból készült, köpenyfűtéssel ellátott dob. A dob középvonalában elhelyezett keverőszerkezet mozgatja az anyagot. Az üzemelési hőmérséklet : 130 C°.

A kiállított anyag alapján állíthatjuk, hogy a fluidizációs szárítás széles körben alkalmazott, jól bevált eljárást jelent. A szakaszos fluidizációs szárítók közül kimondottan granulák szárítására dolgozták ki a *Robert Münster* (Muttenz) cég szárítóját. Szinte azonos kialakítású készüléket állított ki több más cég is *(Glatt Aeromatic* stb.). Ezek a berendezések hazai gyógyszergyárainkban is jól ismertek.

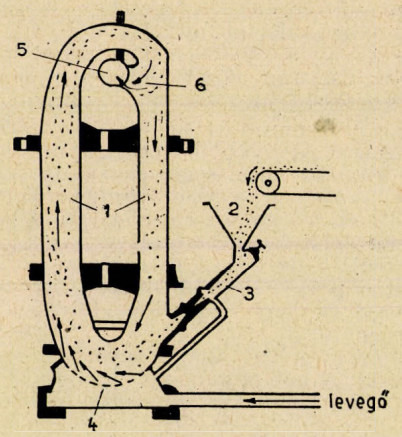
A *Schilde* (Bad Hersfeld) cég különböző teljesítményekre készít folyamatos fluidizációs berendezéseket. A Schilde-rendszerben a szárítócső alja kúpos, és nincs rétegtakaróval ellátva. A nagyobb hőmennyiség közölhetősége céljából a szárítócső külső köpenyfűtéssel is el van látva. A szárítandó anyagot pneumatikus szállítócsövön keresztül a rétegbe adagolják. A teljes szárazanyag-mennyiséget a szállítócső mellett elhelyezett ciklonból nyerik ki (30. ábra).

A *Büttner Werke* (Verdingen) cég fluidizációs szárítója kis rétegmagassággal dolgozik. A készülék egyik irányban megnyújtott téglalap keresztmetszetű, s a rétegmagasság változtatásával nyílik lehetőség az átlagos tartózkodási idő változtatására. A berendezés szívó-



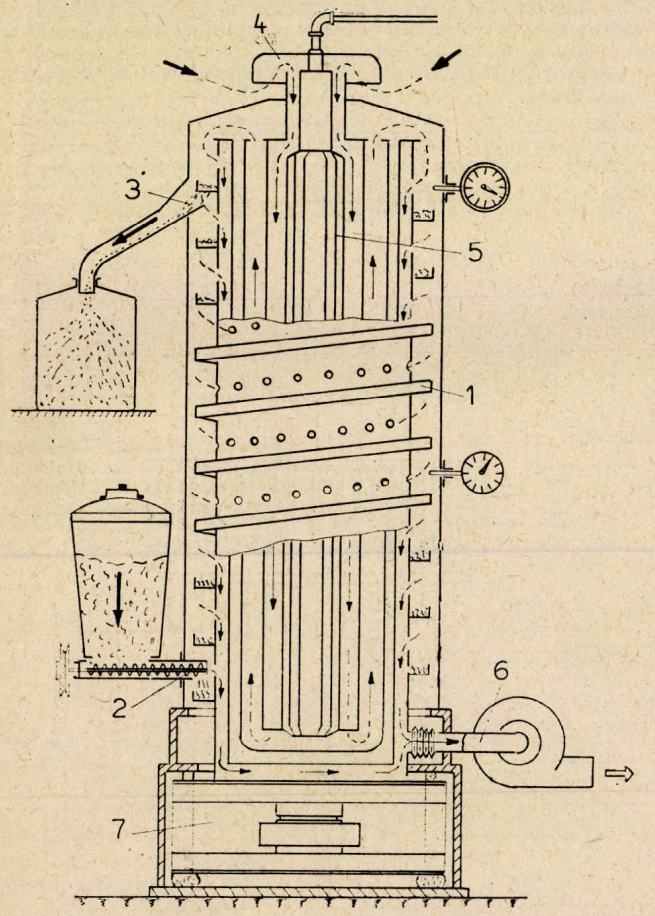
30. ábra. Schilde-féle fluidizációs szárító (Benno Schilde Maschinenbau AG. Bad Hersfeld)

1. levegőszűrő, 2. kalorifer ; 3. szárítócső ; 4. porleválasztó ; 5. ventillátor ; 6. nedves anyag feladása ; 7. szállító levegő ; 8. végtermék eltávolítása ; 9 levegő elvezetése



31. ábra. A Fluid Energy and Processing (Philadelphie, USA) cég szárítója

1. szárítócső; 2. nedves anyag bevezetése; 3. fúvókás adagoló; 4. nagynyomású gőz vagy levegő bevezetése; 5. végtermék és nedves levegő elvezetése; 6. a száraz, aprított szemcsék kiválása



32. ábra. A Forges de Strasbourg (Strasbourg-Schiltigheim) cég „Xerotron" szárítója

1. spirálpálya, 2. nedves anyag bevezetése; 3. száraz anyag elvezetése; 4. hideg levegő bevezetése; 5. fűtőtest; 6. levegő elszívása; 7. elektromágneses vibráltató szerkezet

és nyomóventillátorral egyaránt el van látva. Hasonló rendszerű készüléket számos cég állított ki, s általában az egész rétegtartót mechanikusan vibráltatják. Ugyanez a cég számos pneumatikus szárítórendszert mutatott be, amelyek egyik érdekessége az, hogy valamilyen módon az anyag egy részét visszajuttatja a szárítórendszerbe, másik pedig, hogy lehetőség van több szárítóberendezés sorbakapcsolására. A szárazanyag egy részének visszavezetése a pneumatikus szárítócsőbe, a kiállított berendezések elég nagy részénél megfigyelhető volt.

Pasztaszerű anyagok szárítására a már ismert láncos szalagszárítók érdekes továbbfejlesztését mutatta be a *Maschinenfabrik Buckau R. Wolf* (Grevenbroich) cég. A paszta a vákuumdobszűrőről közvetlenül kerül a láncra, amellyel egyszer felfelé és egyszer lefelé halad, mindkét irányban lényegében egy keskeny csatornán keresztül, ahol a haladásra merőleges irányban levegő áramlik az anyagon át.

Műszakilag legérdekesebb szárítómegoldást a *Fluid Energy and Processing Equipment Co.* (Philadelphia, USA) cég mutatta be (31. ábra). A berendezés alkalmas nagy nedvességtartalmú anyagok szárítására, sőt aprítására is. A készülék lényegében egy önmagába visszatérő pneumatikus szállítócső két függőleges ággal. A nedves anyagot pneumatikus adagolóval az ábra szerint jobb oldalon vezetik be. A készülék alján a nagy nyomású szárítóközeget (levegő, gőz stb.) fúvókákon keresztül bocsátják a rendszerbe. Ez a szárítóközeg a szárítótérben nagy sebességgel áramlik felfelé. Magával ragadja a szemcséket, azok is nagy sebességre tesznek szert, s így a falakhoz érve erős aprító hatásnak vannak kitéve. A levegővel érintkező szilárd anyag megszárad.

A függőleges csövek között van elhelyezve a levegő és anyagelvezetés. Mivel ide erős irányeltéréssel kerülhet az anyag, csak az előírt mértékben kiszáradt és aprított szemcse kerülhet a távozó levegőáramba. A levegő (vagy gáz) és a szárított anyag elvezetésére szolgáló csővezeték merőleges a rajz síkjára és azt egy kör jelzi az ábrán, a két függőleges cső között, melynek a jobb oldali csővel van összeköttetése. A többi anyag a jobb oldali csőben visszahull és bekerül újra a folyamatba. Ez a cső tulajdonképpen a levegő egy részének recirkuláltatását is elvégzi.

A cég laboratóriumi méretű berendezései 0,50—40 kg/h teljesítményűek. Üzemi berendezést több méretben gyártanak. A legkisebb készülék 325 kg/h, a legnagyobb 5500 kg/h maximális teljesítménnyel dolgozik. A levegőfelhasználás a legkisebbnél 5—9 m^3/min., a legnagyobbnál 54—79 m^3/min között változtatható. A levegőnyomás 1,75—8 att között változik. Maximális elérhető hőmérséklet 550 C°.

Forgódobos szárítót számos cég állított ki. A *Dunford and Elliot Process Engineering Ltd.* (Surbiton, Surrey) cég ilyen kialakítású készülékei terén az az újdonság, hogy az eddigiekhez képest szokatlanul kis méretben is gyártják (P. U. 1. típus kb. 500 × 1200 mm méretben 80 kg töltetsúllyal dolgozik.) Ezek után nem meglepő, hogy a gyártó gyógyszeripari alkalmazást is említ (Aspirin szárítása 5%-ról 0,1% nedvességtartalomra.)

Pornemű anyagok, granulák szárítására alkalmas a *Forges de Strasbourg* (Strasbourg-Schiltigheim) vibrációs szárítóberendezése (32. ábra). Egy függőleges henger külső felületén csavarvonal alakú vályút képeztek ki. A henger elektromágnessel történő vibráltatása következtében a vályúba alul betöltött anyag felfelé halad és a pálya felső pontját elérve a szedőedénybe kerül. A szárítólevegő a spirálpálya felett halad, a szilárd anyaggal ellenáramban. A hengeren furatok vannak, s ezeken a furatokon az elhasznált levegő a henger belseje felé távozik, ahonnan ventillátor szívja el.

Hidrodinamikai műveletek gépei és készülékei*

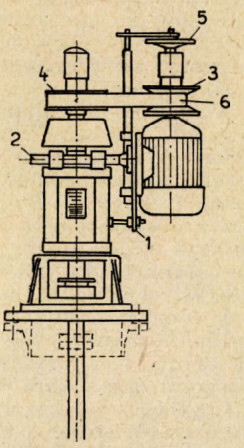
Folyadék-keverők

Az *Ekato* (Schopfheim) cég a keverő hajtóművét, a tengelyt és a keverőt különálló egységként építi össze. A keverőmű részei cserélhetők és szabvány szerint készülnek. Cserélhető elemekből különböző hajtómű-változatokat szerelnek össze, (Baukasten-System) tehát a vegyipar változó igényeit figyelembe veszik, ugyanakkor a szabványosított részeket sorozatban gyártják. Ez a megoldás a korszerű vegyipari gépgyártás egyik fő jellemzője.

Kis magasságú keverő hajtóműveknél általában ékszíj-áttételt alkalmaznak (*Ekato*; *Pfaudler-Werke*

* Lienerth Aladár, Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tanszéke.

A. G., Schwetzingen). A motor- és keverőtengely párhuzamos, a motor a hajtómű-állvány mellett helyezkedik el. A motor alaplemez-megfogása olyan, hogy a motor vízszintes irányban tág határok között elmozdítható (33. ábra). Ez megkönnyíti a megfelelő áttétel beállítását. A fokozatmentes fordulatszám-szabályozást kétrészes, állítható ékszíjtárcsákkal és ékszíjjal valósították meg. Az ékszíjtárcsa két egymással szembe nézős csonkakúp alakú része közelíthető, távolítható. Ha a csonkakúp alakú részeket egymástól eltávolítjuk, az



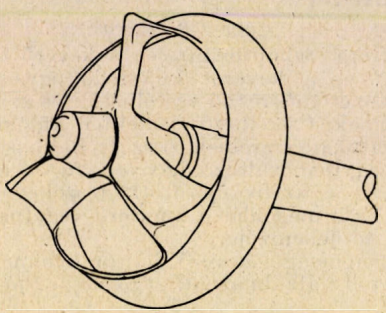
33. ábra. Keverőhajtómű fokozatmentes fordulatszám-szabályozással (Ekato-Werk, Schopfheim/Baden)
1 vízszintes irányban elmozdítható talplemez; 2 hengeres tartórudak (vízszintes irányban eltolhatók); 3 és 4 kétrészes ékszíjtárcsák; 5 ékszíjtárcsa beállítására szolgáló kézikerék; 6 ékszíj

ékszíj közelebb kerül a forgástengelyhez, az áttéte megváltozik (33. ábra). A szabályozás fordulatszámhatárai: 35—120 min^{-1}, 120—400 min^{-1}, a legnagyobb átvihető teljesítmény 14 LE. A készülékbe nyúló tengelyhossz alsó csapágy nélkül max. 4500 mm. 4500 mm benyúló hossznál a tengelyátmérő 120 mm, a fordulatszám 300 min^{-1}, a hajtómű magassága 1085 mm. Egyszerű gyűrűbetétes tömszelencét alkalmaznak 3 att-ig, illetve 50 torr abszolút nyomásnál. A hajtóművek vízhűtés nélkül 120 C°-ig, vízhűtéssel 300 C°-ig használhatók (Ekato). A legjobban bevált, leghatásosabb keverők: a propeller-, az egyenes lapátozású nyitott turbokeverő (l. DIN 28 131) és a háromágú, ívelt lapátú (impeller) keverő (Pfaudler).

Az impeller-keverő átmérője a tartályátmérő 60—80 %-a, távolsága a készülék fenéktől a keverőátmérő 10 %-a, fordulatszáma 50—150 min^{-1}, kerületi sebesség 0,5—10 m/sec.

A *Pfaudler—Werke A. G.* (Schwetzingen) a zománcozott keverős készülékek méreteit tovább növelte. A legnagyobb keverős készülék névleges térfogata 40 000 liter, fűtőfelülete 70 m^2, a zománcozott test átmérője 3000 mm, a készülék teljes magassága hajtóművel együtt 9600 mm. A keverő átmérője 1600 mm-fordulatszám 120 min^{-1}. A készülékbe nyúló keverő tengely hossza 7200 mm. A motor teljesítménye 80—120 LE.

A Pfaudler-hajtóművek jellemzői: teljesítmény 10 LE-től 160 LE-ig, magasság 920—1800 mm. A fordulatszám csökkentését két lépcsőben ékszíjjal és fogaskerék áttétellel oldották meg. A hajtómű-állvány félhenger alakú, így a tömszelence jól hozzáférhető. A sokféle hajtóműváltozat között jelenleg a legkorszerűbb és legszerencsésebb megoldásnak tekinthető.



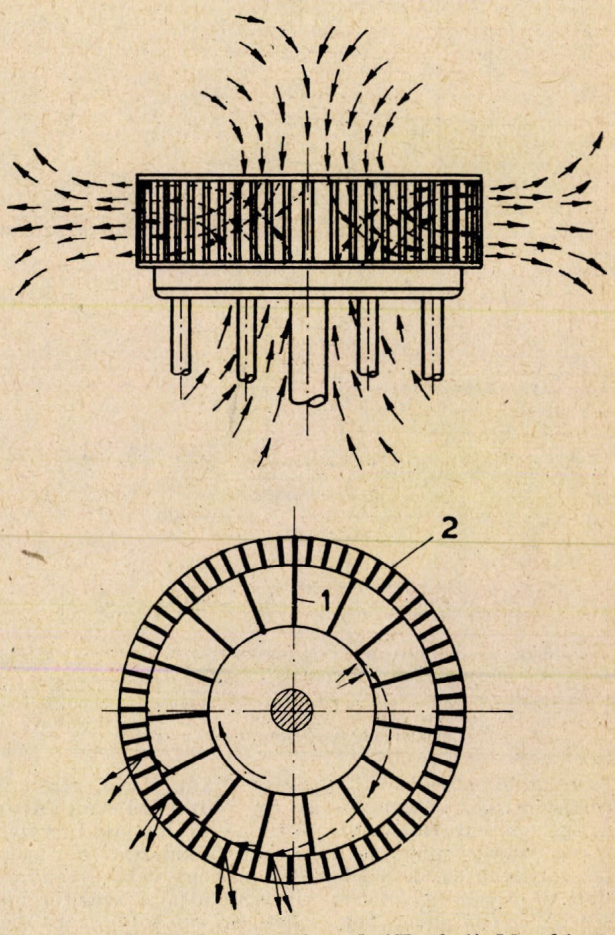
34. ábra. Turbinakeverő (Turbo-Müller KG, München)

Új keverő mutatott be a *Turbo—Müller K. G.* (München) cég. A keverő lényege három rövid turbinalapát és egy kis magasságú csonkakúp alakú gyűrű (34. ábra), amely közvetlenül a keverőlapátok felett helyezkedik el és a konfuzor szerepét tölti be. A keverő az anyagot felülről lefelé szállítja, igen erős axiális irányú áramlást idéz elő. A gyártók szerint a konfuzorhatás növeli a keverési hatásfokot, illetve a keverési teljesítményt és nagy viszkozitású folyadékok esetében is alkalmazható.

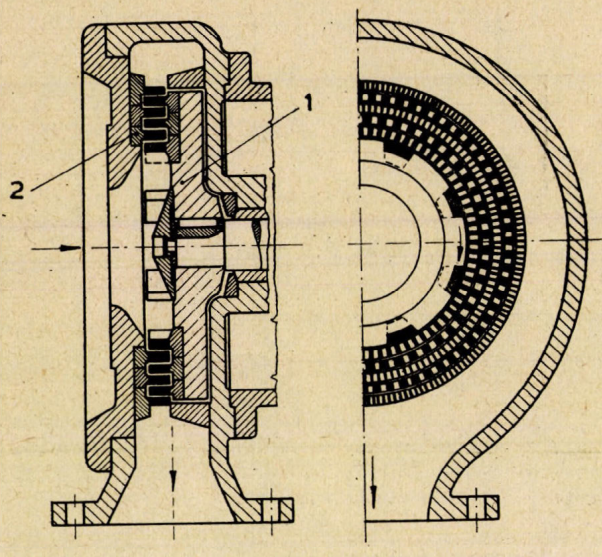
Korábbi megoldásoknál a keverőt hengeres házzal vették körül. A ház csőtengelyhez csatlakozott, a csőtengelyt a hajtóműhöz rögzítették. A *Turbo—Müller* cég megoldása lényegesen egyszerűbb. Fő előnye, hogy nem képződik mély tölcsér a folyadékban, nincs szükség torlólapokra, a keverős készülék kialakítása egyszerűbb.

Nagy finomságú diszperziók készítése nem egyszerű feladat. Az utóbbi évek fejlődése és a gyakorlat azt mutatja, hogy a folyadékok diszpergálása esetében a legnagyobb hatásfok és a legnagyobb diszpergálási teljesítmény az ún. rotor-sztátor megoldásokkal érhető el. A legrégibb és legegyszerűbb szerkezet a *Pentax*-féle keverő. A forgórész egyenes lapátozású turbokeverő, az állórész egyenes, radiális irányu lapokból álló koszorú. Az utóbbi közvetlenül körülveszi a forgórészt. Azonos elv szerint dolgozik *Kotthoff Maschinenbau GmbH* (Kilchberg/Rodenkirchen) cég keverő szirénája. Alkalmas folyadék—gáz, folyadék—folyadék és folyadék—por diszperziók készítésére (35. ábra).

A nagyfrekvenciájú keverők gyártásában legnagyobb eredményeket *Janke & Kunkel KG.* (Staufen)



35. ábra. Nagyfrekvenciás keverő (Kotthoff Maschinenbau GmbH, Kilchberg/Rodenkirchen)
1 forgólapát-koszorú; 2 álló lapátkoszorú



36. ábra. Nagyfrekvenciás diszpergáló gép (Janke & Kunkel KG, Staufen)

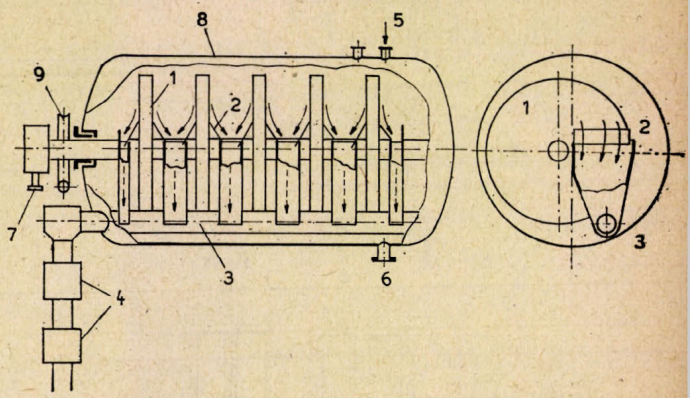
ért el. A 36. ábrán látható módon álló és forgó koszorúkat helyeznek egymásba. A koszorú falában téglalapalakú nyílások vannak. A centrifugális erő belülről kifelé kényszeríti az anyagot. A forgórészből kilépve nagy sebességgel az állórész nyílásaiba ütközik, majd a következő forgórész magával ragadja. A 36. ábrán látható diszpergáló gépet (nagyfrekvenciás generátort) szivattyúházba építették be. A generátor természetesen a keverős készülék folyadékterében is elhelyezhető. Több koszorúból álló géppel 200 kHz is elérhető. A keverőt ipari méretekben gyártják. Átmérő 100—350 mm, a 350 mm átmérőjű gép energiafogyasztása 20 kW, alkalmazható 12 000 literes tartályban. A keverő alkalmas gáz diszpergálására, emulzióképzésre vagy szilárd részecskék (finom porok) egyenletes elkeverésére folyadékban. Elvben hasonló működésű gépet mutatott be több más kiállító is *(Pentax,* Kassel ; *Kady International N. V.,* Amsterdam).

Szűrők

A szűrők alkalmazási területe szűkült. 80—100 mikronnál nagyobb részecskék kiválasztása ma már elsősorban a folyamatos üzemű szűrőcentrifugák feladata, a szűrőket lehetőleg ennél kisebb részecskék kiválasztásánál használják. Fő törekvés a szűrési finomság növelése, a szűrési műveletek mechanizálása és a teljesítmény növelése.

Kis koncentrációjú és finom szemcsézetű szuszpenziók (szennyezett folyadékok) szűrésének hatékony, sok estben egyetlen módszere a műiszapos szűrés. A kiállított készülékek száma és sokfélesége arra enged következtetni, hogy a műiszapos szűrés alkalmazási területe bővült, a vegyipar növekvő mértékben igényli ezeket a berendezéseket. A *Schumacher* (Bietigheim) cég műkőből készített szűrőgyertyára viszi fel a műiszapot. Szerinte a merev, cső alakú szűrőelem biztosítja, hogy a műiszap nyomásingadozás esetén sem reped meg, illetve válik le a szűrőelemről. A *Seitz—Werke GmbH* (Kreuznach) konstrukciója lényegében nem változott. Hengeres tartályban helyezi el a körlap alakú szűrőtáskákat. A szűrőtáskákat a fedélhez rögzített keret fogja össze, tehát a táskák a vízszintes tartályból a fedéllel együtt kihúzhatók. Az iszap eltávolítása a táskák kihúzása után kézi erővel vagy — zárt készülékben — sugármosóval történik. A *Niagara Filters* (Alkmaar) cég az iszap-eltávolítást mechanizálta. Téglalap alakú szűrőtáskákat helyez el hengeres tartályban. A táskákat gyűrű alakú keret fogja össze. Utóbbi a táskákkal együtt a tartályban forgatható. A szűrés műveleténél a táskák vízszintes helyzetben vannak. Ha a táskákon levő műiszap-réteg kimerült, tehát a szűrés művelete befejeződött, a táskákat a görgőkön futó gyűrű alakú keret segítségével 90°-kal elforgatjuk. A függőleges helyzetű táskákról a műiszapréteg könnyen leválasztható. Az iszap a tartály alsó vályú alakú részébe hullik, ahonnan csigával eltávolítják. A készülék előnye, hogy minden művelet a tartály nyitása nélkül elvégezhető. A berendezés működése természetesen automatizálható. Az iszapleválást pneumatikus vibrátor segítségével gyorsítják meg. Adatok : a szűrőtáskák száma 8—19, szűrési felület 5,6 m²—49 m², a műiszap mennyisége 283—2488 l.

Az ismertetett megoldások közös hátránya, hogy a műiszap teljes mélységében nem használható ki. Jobb az a megoldás, ahol a műiszap legfelső kimerült rétegét fokozatosan lehámozzák. A *Niagara Filters* cég lényegében ezt az elvet alkalmazza, új tárcsás szűrőjében (37. ábra). Vízszintes, hengeres tartályban, függőleges



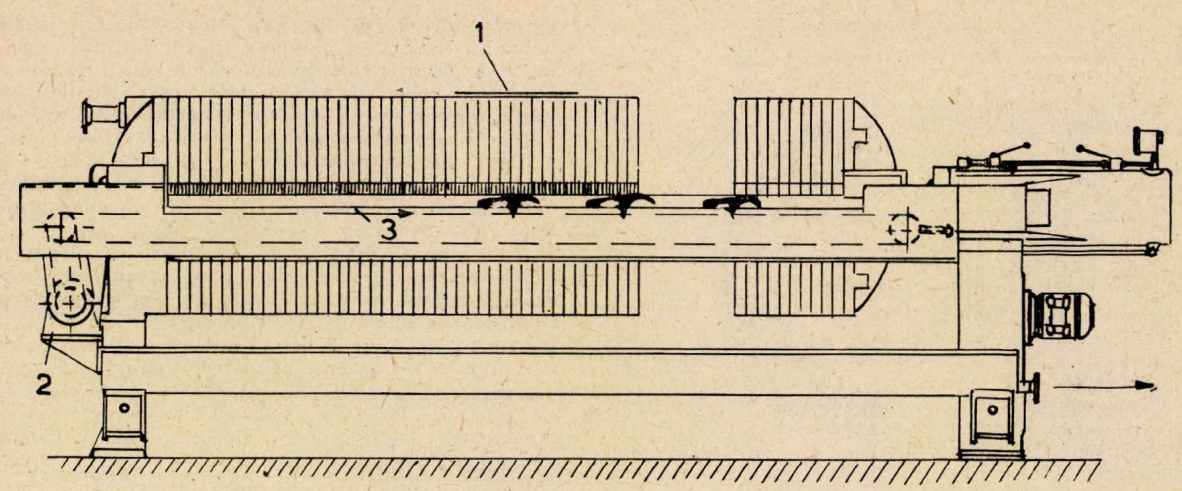
37. ábra. Tárcsás szűrő (Niagara Filters, Alkmaar)

1 forgó szűrőtárcsák ; 2 iszaplehámozó kés ; 3 iszapkihordó csiga ; 4 iszapürítő zsilip ; 5 sűrített levegő ; 6 a szuszpenzió (szennyezett folyadék) bevezetése ; 7 a szűrlet elvezetése ; 8 nyomásálló tartály ; 9 csigakerék

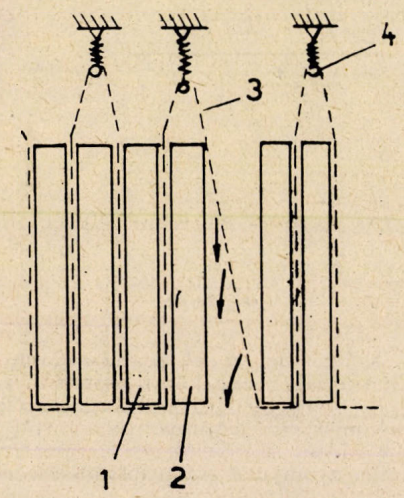
síkú szűrőtáskákat helyez el párhuzamosan egymás mellett és a tárcsákat egy közös csőtengelyre erősíti. A tárcsák a csőtengellyel együtt forgathatók. A tartályban túlnyomás van, a túlnyomás a tartályban levő folyadékot a tárcsa szűrőfelületén keresztül a tárcsa belső kamráiba nyomja. A tiszta folyadék a kamrákból a csőtengelyen keresztül távozik. A tárcsák szűrőfelületére először műiszap-réteget visznek fel. Ha a szennyezett folyadék szűrése megkezdődött, a műiszap-réteget hámozókéssel fokozatosan eltávolítják. Így az az iszapréteg, amely kimerült és eltömődött leválik, tehát a további szűrést nem akadályozza. A berendezés előnyei: nagy szűrési felület, (max. 50 m²) kis alapterületen, nagy szűrési nyomáscsökkenés (7 att), végül maximális szűrési teljesítmény, mivel az eltömődött, elhasználódott műiszap-réteget folyamatosan eltávolítják.

A *Davey, Paxman & Co. Ltd.* (Colchester) cég dob alakú szűrőtestet helyez el zárt tartályban. A dob úgy működik, mint egy vákuum-dobszűrő, a különbség az, hogy a dob túlnyomás alatt van. A túlnyomás maximuma 7 att. Az iszap lehámozását automatikusan működő kés végzi.

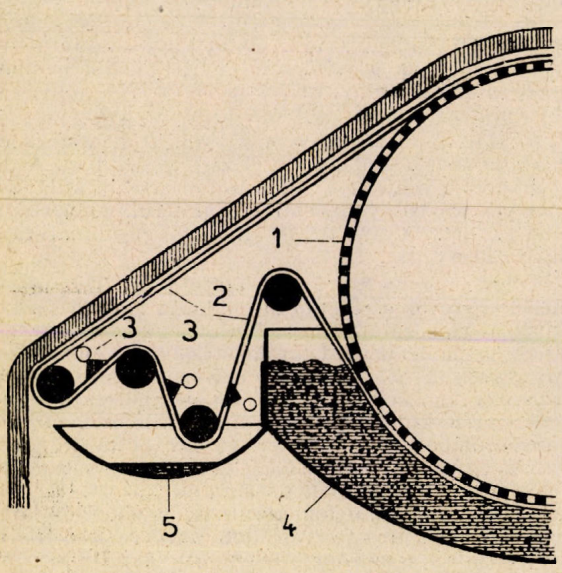
Több gépgyár szűrőprést állított ki. Természetesen ezek a szűrők a régebbi megoldások lényegesen korszerűsített változatai. Fő törekvés a szűrőprés kiszolgálásának mechanizálása. Legtökéletesebb megoldás *Eberhard, Hoesch & Söhne* (Düren) cég szűrőelem-továbbító szerkezete. A megoldást a 38. ábra szemlélteti. Végtelen láncra szerelt különleges kialakítású kilincsek biztosítják a szűrőlapok és a szűrőkeretek továbbítását. A szűrővászon egyetlen hosszú szalag. A szalag — váltakozva — végigfut a szűrőlapok és keretek között. Egy-egy szűrőlapot U alakban fog körül. Az egyik szűrőlapról a másikra vízszintes feszítőrúdon átvetve vezetik át. A feszítőrudak a szűrőprés felett vannak. Ha a szűrés befejeződött, a szűrőprés zárófejét visszahúzzák és a szűrőlapok, illetve szűrőkeretek automatikus továbbítása megkezdődik. A szűrőlapok továbbításánál a lapokat körülfogó szűrővászon V alakot vesz fel és a ferde felületű vászonról az iszap önmagától leesik (39. ábra).



38. ábra. Szűrőprés (Eberhard Hoesch & Söhne, Düren)
1 szűrőlapok (keretek); 2 hajtómű; 3 végtelen lánc; 4 szűrőlaptovábbító kilincsek



39. ábra. Az iszap-eltávolítás mechanizálása szűrőpréseknél
1 szűrőlapok; 2 keretek; 3 szűrővászon; 4 feszítőrudak



40. ábra. Vákuumdobszűrő (Kraus-Maffei-Imperial GmbH, München)
1 szűrődob; 2 szűrővászon; 3 sugár-mosók; 4 zagytartály; 5 a szűrővászonból eltávolított iszaprészecskék és a mosófolyadék gyűjtőtartálya

A szűrőprés nyitása, a lapok továbbítása és az iszap eltávolítása tehát teljesen önműködően történik. Több más megoldást is láttunk, amiből arra lehet következtetni, hogy a vegyipar változatlanul igényel szűrőpréseket, de automatizált kivitelben. A szűrőlapok korábban öntvények voltak. A korszerű szűrőprések szűrőelemei hegesztett kivitelben készülnek. A szűrőlap kerete megfelelő idomacélból készül. A keret belsejében megfelelő kialakítású rácsozat van. A rácsozat alátámasztja a szűrővásznat és egyben nagy áramlási keresztmetszetet biztosít a szűrlet elvezetéséhez *(Eberhard, Hoesch)*. Hasonló célt szolgál *Diffenbach* (Monza) szabadalma. A szűrőlap keretét perforált, hullámalakban meghajlított lemezzel tölti ki. A hullám alakú lemez tartja a szűrővásznat, ugyanakkor lehetővé teszi a szűrlet gyors távozását.

A folyamatos üzemű szűrőket gyártó vállalatok főleg vákuum-dobszűrőket mutattak be. Fő törekvés a szűrési finomság növelése. Kisméretű részecskék ($d_s < 80$ mikron) szűrésénél legtöbb gondot az okozza, hogy a szilárd anyag egy része a szűrővásznon pórusaiba hatol, és a nyílásokat fokozatosan eltömi. Gondoskodni kell a vászon folyamatos tisztításáról. A tisztítás megoldható, ha a dobot végtelenített szűrőszalaggal vesszük körül. A gondolat nem új, sajnos a kivitelezés nem egyszerű. Gondot okoz a dob kamráinak tömítése a szalag szélei mentén. A jó tömítés érdekében biztosítani kell, hogy a szalag megfelelő helyen fusson rá a dobra. Ezt a feladatot különleges érzékelő elemekkel és vezető görgőkkel oldották meg *(Krauss—Maffei—Imperial GmbH*, München, 40. ábra).

A dobról lefutó szűrőszalag több különböző hengeren fut át, közben az iszap leválik és sugármosók a vásznat mindkét oldalon tisztítják. A végtelenített szűrőszalag alkalmazása sok esetben feleslegessé teszi a műiszap használatát.

Költségesebb, de tökéletesebb a végtelenített spirálrugókból felépített szűrőközeg alkalmazása. A dobra párhuzamosan, szorosan egymás mellett végtelenített spirál rugók futnak fel. A szűrlet a spirálrugók közötti hézagokon a dob kamráiba ömlik. A dobról lefutó spirálrugók különböző hengerek mentén haladnak végig, áthaladás közben megnyúlnak és így a rugók menetei közé szorult szennyeződés tökéletesen eltávolítható. *(Dorr—Oliver, GmbH*, Wiesbaden).

Kiállítottak több, túlnyomás alatt dolgozó, folyamatos üzemű szűrőt. Az újabb megoldások lényege, hogy egyszerű dob- vagy tárcsás-szűrőt nyomásálló tartályban helyeznek el *(Davey, Paxman & Co. Ltd* és *Niagara Filters)*. Összehasonlítva a *BHS—Hüttenwerk Sonthofen* (Sonfhofen) cég rekeszes dobszűrőjével, a tömítés egyszerűbb és megbízhatóbb ezeknél az új szűrőknél. Természetesen lényeges, hogy az iszapkihordó csiga, illetve iszapürítő zsilip működése kifogástalan legyen.

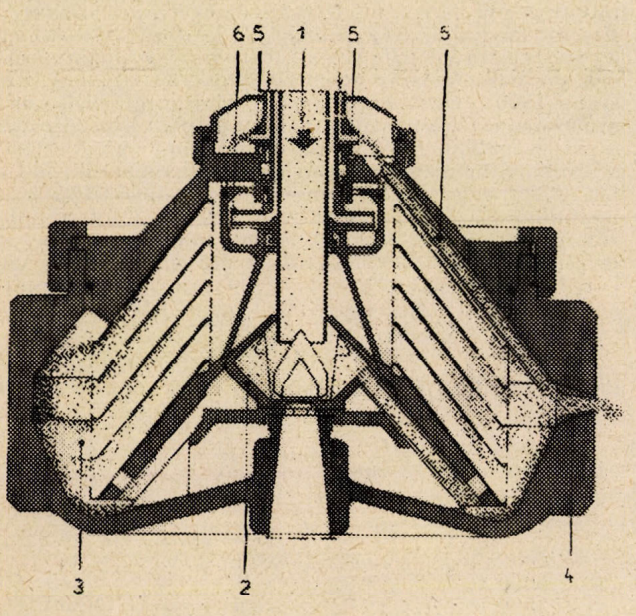
Centrifugák

A szupercentrifugák jelentősége csökkent. Ennek egyik oka, hogy a korszerű szeparátorokkal összehasonlítva, kis teljesítményű gépek (a legnagyobb teljesítmény 3000 l/h). A *Carl Padberg* (Lahr) cég a növényolaj-ipar részére nyálkás, viszkózus anyagi részecskék kiválasztására alkalmas szupercentrifugát szerkesztett. A kiválasztott anyag még folyékony, ürítése üzemközben történik, tehát a centrifuga folyamatos üzemű. Az új gépeket a növényolaj-ipar a savtalanítási folyamatnál eredményesen alkalmazza. A jelzőszám legnagyobb értéke 105 mm-es dobátmérőnél : 17 670.

A kúptányéros centrifugákat egyre szélesebb területen alkalmazzák. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a legfinomabb szuszpenziók szétválasztására is alkalmasak, továbbá folyamatos üzemű, nagy teljesítményű berendezések. Alkalmasak emulzió-bontásra, viszkózus, iszapok kiválasztására (önürítő szeparátorok), szuszpenziók besűrítésére és fajtázására (recirkulációs rendszerű fúvókás szeparátorok). Fő törekvés a tejesítmény fokozása, az iszapürítés módszerének tökéletesítése, teljesen zárt, szükség esetén nyomás alatt dolgozó gépek kialakítása.

Az *Alfa-Laval AB* (Stockholm) cég új *De Laval FVG* jelzésű szeparátorába a centrifuga tengelyén, csőtengelyen keresztül vezeti be a centrifugálandó folyadékot. A szétválasztott fázisokat hámozótárcsával vezetik el. A centrifuga nyomás alatt dolgozik, a legnagyobb nyomás 9 att. A legnagyobb gép teljesítménye: 22 000 l/h, fordulatszám 4400 min^{-1}, teljesítményigénye 20 LE, a dob iszaptérfogata 16 liter.

Az önürítő centrifugák nyitását, zárását teljesen automatizálták (*Westfalia Separator AG.*, Oelde : *Alfa Laval AB*, Stockholm). Az ürítés többféleképpen történhet. Leggyakrabban az ürítés előtt a szuszpenzió betáplálását megszüntetik és a dobban levő értékes folyadékot vízzel, vagy más semleges folyadékkal kiszorítják. Ez azt jelenti, hogy a dob állandó fordulatszámmal jár, de az üzem szakaszos. Jól működő, megbízható automatákkal folyamatos üzem is megvalósítható. Ekkor a betáplálás folyamatos, az iszapürítő nyílásokat gyakrabban, de rövid időre nyitjuk. A nyitás időtartamát úgy állítják be, hogy az iszap teljes mennyiségben nem távozhat el, a visszamaradó rész megakadályozza az értékes folyadék megszökését. Ez utóbbi esetben megengedhető nagyobb betáplálási koncentráció és a kibocsátott iszap folyadéktartalma minimális.



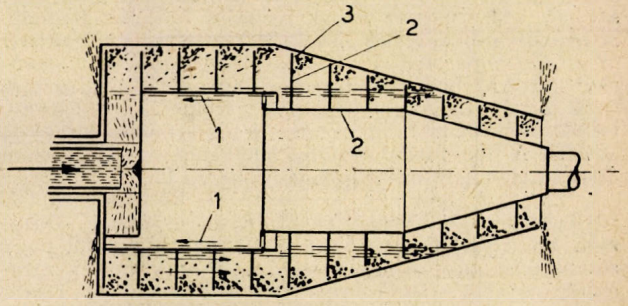
41. ábra. Fúvókás kúptányéros centrifuga (Alfa Laval AB, Stockholm)

1 betáplálás ; 2 cserélhető kamra ; 3 iszapgyűjtő tér ; 4 fúvókák ; 5 visszavezetés (a sűrítmény egyrészét ezen az úton vezetik vissza) ; 6 tiszta folyadék elvezetése hámozó tárcsával

A legnagyobb fúvókás, kúptányéros besűrítő centrifugát a *Dorr-Oliver GmbH* (Wiesbaden) cég gyártja. A centrifugadobot konzolos tartóra függesztette fel, a függő csapágyazás nagy fordulatszámoknál is nyugodt járást biztosít. A legkisebb gép teljesítménye 4000 l/h, jelzőszám 10 400, a fordulatszám 9000 min^{-1}. A legnagyobb besűrítő teljesítménye 120 000 l/h, jelzőszám 4800, a fordulatszám 3300 min^{-1}, teljesítmény igénye 100—150 LE.

Az *Alfa-Laval AB* (Stockholm) cég a szuszpenziókban elkerülhetetlenül jelenlevő nagy keménységű részecskék koptató hatását is igyekszik figyelembe venni (41. ábra). A szuszpenzió egy különválasztott, könnyen cserélhető kamrába ömlik, itt felgyorsul és a kamrából csöveken keresztül a kúptányérokhoz áramlik. Természetesen a csövek és a fúvókák is kopásálló anyagból készültek és könnyen cserélhetők. A centrifuga legnagyobb teljesítménye 80 000 l/h, a dob fordulatszáma 4630 min^{-1}, teljesítményigény 75 LE.

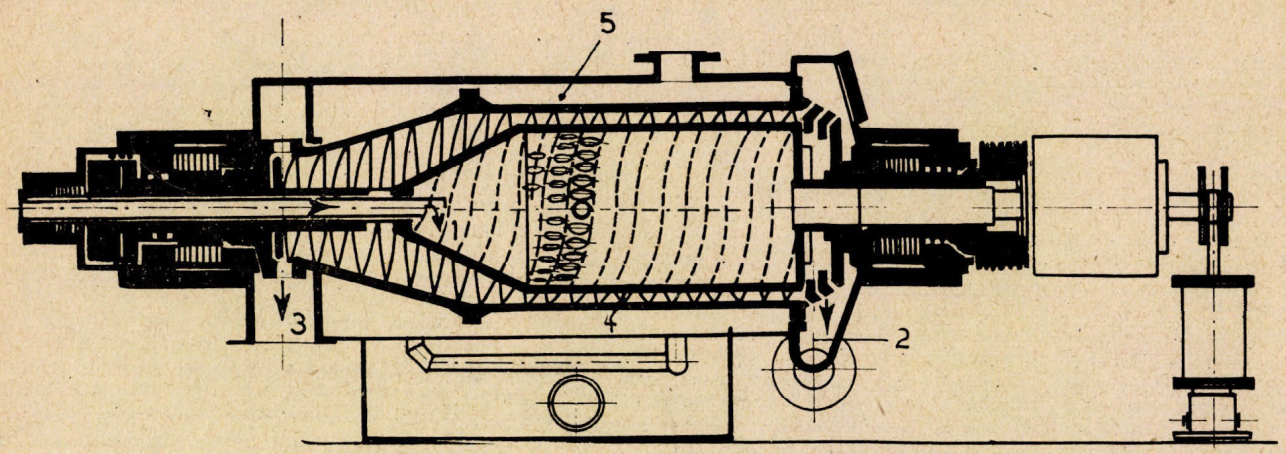
A vegyipar legfontosabb és legszélesebb körben alkalmazott ülepítő centrifugája a csigás ülepítő. Legfontosabb előnyös tulajdonságai : nehezen szűrhető iszapok legtöbb esetben kiválaszthatók, az iszap kihordása folyamatos, a kihordott iszap nedvességtartalma minimális. Kis koncentrációknál önürítő szeparátorokkal, esetleg szupercentrifugákkal dolgozhatunk, de nagyobb koncentrációknál ($x > 6\%$), csigás ülepítők alkalmazása elkerülhetetlen. Hátrányos tulajdonságaik: a jelzőszám összehasonlítva az önürítő szeparátorokkal kisebb, az ülepítési úthossz nagyobb.



42. ábra. Csigás ülepítő (Les Constructions Guinard, Courbevoie)

1 a tiszta folyadék útja ; 2 kihordó csiga ; 3 centrifuga-dob

Fő törekvés a határszemcse-átmérő csökkentése. Meglepetést keltett a *Les Constructions Guinard* (Courbevoie) cég új, bonyolult, de kétségtelenül szellemes dobszerkezete. A dob metszeti képe és a működési elve a 42. ábrán látható. A kiválasztott anyag és a szilárd részecskéktől megszabadított tiszta folyadék egyenáramban halad. Az eddig ismert megoldásoknál a szuszpenzió betáplálása azon a helyen történt, ahol a dobban kiválasztott és összegyűjtött szilárd anyag éppen elhagyja a folyadék terét. A beömlő szuszpenzió a kiválasztott anyag egy részét ismét felkavarja. Ez egyenértékű azzal, mintha a dob hatásos ülepítőtere kisebb lenne. A *Guinard* cég megoldása tehát a rendelkezésre álló ülepítőtér jobb kihasználását szolgálja. Hasonló célt szolgál a *Krupp—Dolberg GmbH* (Essen) cég különleges iszapkihordó csigája. A szuszpenziót a kihordó csiga csonkakúp alakú végébe táplálják be (43. ábra). A folyadék a csonkakúp alakú palást mentén szétterül és felgyorsul, tehát a bevezetés ütközésmentes. A bevezetéssel az ülepedést nem zavarjuk. A kihordó csiga hengeres része perforált. A henger átmérőjét úgy választották meg, hogy a perforált hengeres fal a dobfal és a folyadék felszín között van. A csiga a kihordóelem hengeres részének külső palástján helyezkedik el, így a kihordóelem hengerén belül a folyadék zavartalanul áramolhat. Az áramlási keresztmetszet, a korábbi megoldásokkal összehasonlítva, itt nagyobb, tehát azonos átömlő mennyiségnél a folyadék áramlási sebessége kisebb. Elképzelhető, hogy kisebb áramlási sebességnél a részecskék ülepedése zavartalanabb és így kisebb határszemcse-átmérő érhető el. A gép adatait



43. ábra. Csigás ülepítő (Krupp-Dolberg GmbH, Essen)
1 a szuszpenzió bevezetése ; 2 a tiszta folyadék elvezetése ; 3 az iszap estéüri ; 4 kihordó csiga ; 5 centrifuga-dob

a 3. táblázatban közöljük. A határszemcse-átmérő a dobhossz növelésével is csökkenthető, a hosszabb dobban a részecskék hosszabb ideig tartózkodnak a centrifugális erőtérben. Természetesen a folyadéktérből ki emelt iszap tartózkodási ideje is növelhető a dobhossz növelésével. Ha a tartózkodási időt növeljük, az iszap végső nedvességtartalma kisebb. A dobhossz és a dobátmérő viszonyát az ún. karcsúsági fokkal jellemzik. A legnagyobb karcsúsági fokkal rendelkező dobokat a *Westfalia Separator AG* (Oelde) cég gyártja. A karcsúsági fok 2,82, a fordulatszám 5500 min^{-1}, a jelzőszám 3800, a teljesítmény 8000 l/h. A legnagyobb jelzőszámú csigás ülepítőt a *J. M. Voith GmbH* (Heidenheim) cég készíti. A dob fordulatszáma 8000 min^{-1}, a jelzőszám 7000, a legnagyobb teljesítmény 3000 l/h.

Ha szükséges, az iszapürítő nyílásokat iszapfelfogó csatornákkal veszik körül *(Kraus—Maffei—Imperial*, München) feltehetően azért, hogy a dobból nagy sebességgel távozó iszaprészecskék összetörését megakadályozzák. Rendszerint gondoskodnak az iszapmosásról. A csigás ülepítő-centrifugákat nyomásálló kivitelben is gyártják, a *Deutsche Sharples GmbH* (Duisburg) cég 10 att nyomásra készít nagy teljesítményű gépeket. A csigás ülepítő függőleges tengelyű házban helyezkedik el. A karcsúsági fok 2,14, fordulatszám 4000 min^{-1}, jelzőszáma 3180.

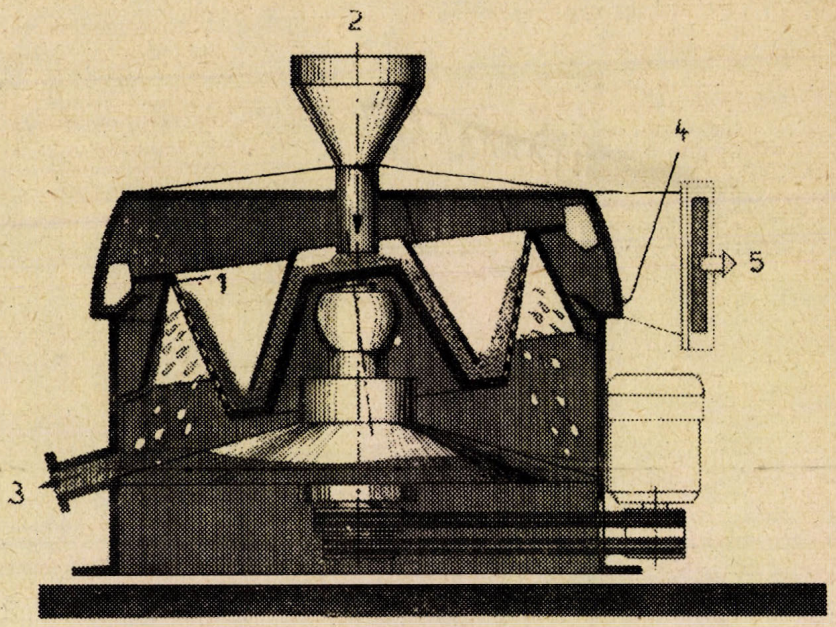
A szűrőcentrifugák legegyszerűbb és legrégibb változata az ingacentrifuga. A kiállítók száma és a kiállított anyag arra enged következtetni, hogy a vegyipar változatlanul igényt tart ingacentrifugákra. Érdekes jelenség, az ún. hámozókéses ingacentrifuga. A *Gebr. Heine* (Viersen) cég a centrifuga működését teljesen automatizálta. A hámozókést hidraulikusan működteti. A centrifugadobot folyadékmotor hajtja. A centrifuga töltése 250 min^{-1}, fordulatszámnál történik. Ha a töltés befejeződött, a dob felgyorsul 750 min^{-1} fordulatszámra. Ennél a fordulatszámnál kicentrifugálják az anyalúgot és mossák az iszapot. A mosás befejezésével a fordulatszám növekedik 1000 min^{-1} értékig (mechanikus szárítás). Ha a szárítás befejeződött, a centrifuga fordulatszáma csökken 50 min^{-1} értékig (iszap hámozás). A műveletek időtartama programvezérlő óra segítségével pontosan beállítható. A centrifuga előnyei : a kiszolgáláshoz nincs szükség emberi munkaerőre, viszonylag nagy szűrési teljesítmény érhető el, az automata megfelelő beállításával a legkülönbözőbb technológiai követelmények kielégíthetők („rugalmas üzem").

Közepes és durva szuszpenziók folyamatos üzemű szűrése a koncentrációtól, a betáplált mennyiségtől és a szemcse méretétől függően változatlanul négy különböző szűrőcentrifugával történik. *Hámozócentrifugákkal* szűrünk kis koncentrációknál, nehezen leválasztható iszapoknál, végül, ha hosszú ideig tartó mosás, illetve mechanikus szárítás szükséges. Célszerű ezt a típust választani, ha a termékek minősége és ennek megfelelően a centrifugálási technológia gyakran változik. Ha a szilárd anyag könnyen szűrhető, a koncentráció 25 %-nál nagyobb és megelégszünk közepes iszapkihordási teljesítménnyel, leggazdaságosabb a *pulzáló centrifugák* alkalmazása. A kiválasztott szilárd részecskék mérete általában 80—100 mikronnál nagyobb. Az iszapréteg vastagsága szabályozható. 600 mm-es dobátmérőnél a jelzőszám 520, az iszapkihordási teljesítmény névleges értéke 12 t/h. A legnagyobb gép teljesítménye 44 t/h, a jelzőszám 380 *(Krupp—Dolberg*, Essen). Nagyobb teljesítmény és jelzőszám érhető el a *csigás szűrőcentrifugákkal*. 650 mm-es dobátmérőnél a kihordott iszap mennyisége 8—30 t/h, a jelzőszám 1800 *(Deutsche Sharples*, Duisburg). 900 mm átmérőnél a teljesítmény 100 t/h betáplált szuszpenzió, a jelzőszám 320 *(Siebtechnik GmbH*, Mülheim). A csigás szűrőcentrifugákat általában akkor alkalmazzák, ha a betáplált szuszpenzió koncentrációja 30—60 %. Az iszapkihordás módja kevésbé kíméletes, mint a pulzáló szűrőcentrifugáknál. A legnagyobb teljesítmény a *lengődobos szűrőcentrifugákkal* érhető el. A jelzőszám azonban lényegesen kisebb. 1000 mm dobátmérőnél a névleges teljesítmény 100 t/h, a jelzőszám 140

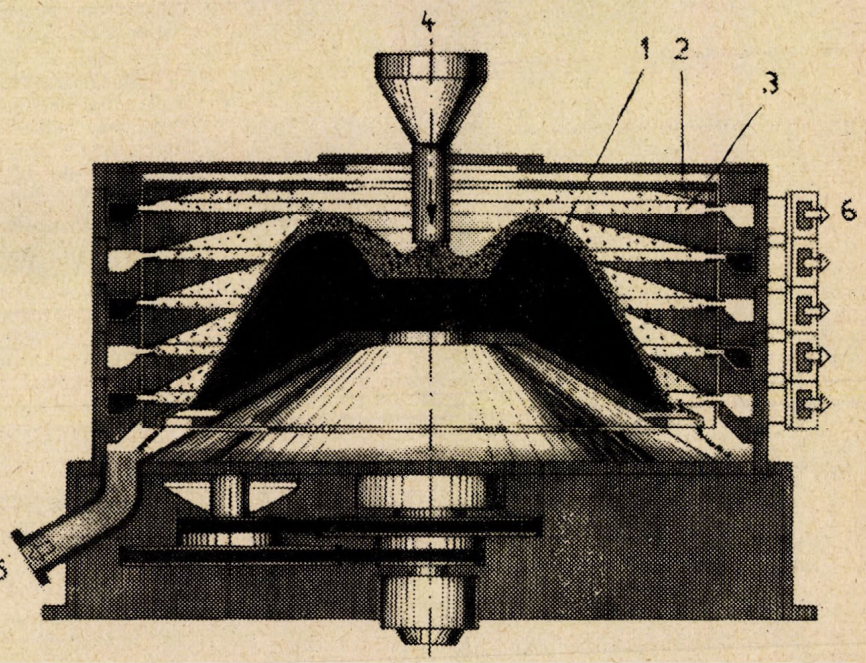
3. táblázat

A Krupp-Dolberg GmbH (Essen) cég csigás ülepítő-centrifugájának jellemző adatai

A dob átmérője, mm	A dob hossza, mm	Ülepítő felület, m^2	Karcsúsági fok	Fordulatszám, min^{-1}	Jelzőszám	GD^2, kg m^2	Teljesítmény, m^3/h	Kihordott iszapmennyiség, kg/h
160	410	0,15	2,56	7500	5000	1,5	1,5	450
160	410	0,10	2,56	7500	5000	1,5	1,5	450
300	800	0,60	2,66	4250	3000	19	6	1 800
300	800	0,45	2,66	4250	3000	16	6	1 800
500	1300	1,70	2,60	3000	2500	125	18	5 400
500	1300	1,35	2,60	3000	2500	100	18	5 400
800	2100	4,35	2,62	1500	1000	1000	40	12 000
800	2100	3,50	2,62	1500	1000	850	40	12 000



44. ábra. Szűrőcentrifuga (Kraus-Maffei-Imperial, GmbH, München)
1 szűrődob ; 2 betáplálás ; 3 tiszta folyadék elvezetése ; 4 iszapgyűjtőtér ; 5 az iszap ürítése



45. ábra. Forgó osztályozógép (Kraus-Maffei-Imperial, GmbH, München)
1 forgórész ; 2 a forgórész részecske-felfogó kamrái ; 3 az osztályozott anyag gyűjtő- és elvezető csatornái ; 4 a szuszpenzió bevezetése ; 5 a tiszta vagy a legkisebb részecskéket tartalmazó folyadék levezetése ; 6 az osztályozott anyag ürítése

A legnagyobb teljesítmény 250 t/h, a dobátmérő 1300 mm, a jelzőszám 120 *(Siebtechnik GmbH)*.

Az utóbbi centrifuga természetesen durva szemcsézetű iszapok nedvességtartalmának csökkentésére, tehát elsősorban mechanikus szárításra alkalmas. Kisebb-újításoktól eltekintve *(Krupp—Dolberg)* a négy legfontosabb típus szerkezete nem változott.

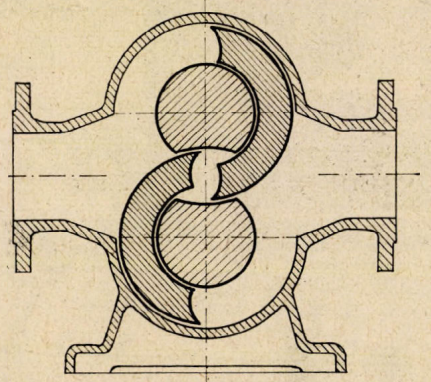
A *Kraus—Maffei—Imperial* (München) cég két alapvetően új szétválasztó berendezéssel lepte meg a kiállítás látogatóit. Az új szűrőcentrifugával elsősorban könnyen szűrhető anyagok választhatók ki. A csonkakúp alakú szűrődob ferde tengely körül, a ferde tengely függőleges tengely körül forog (44. ábra). Ez azt eredményezi, hogy a csonkakúp alkotóinak dőlésszöge állandóan változik. Meghatározott időpontokban ismétlődően nagyobb, mint a kivált szilárd anyag rézsűszöge, ekkor a szilárd anyag az alkotó mentén megcsúszik és egy része a dobot elhagyja. A szilárd anyag kihordása tehát kihordó elem (dugattyú, vagy csiga), illetve vibráló mozgás nélkül történik. Természetesen a gép jelzőszáma nem nagy, a kapott felvilágosítások szerint 300. A gép előnyei : egyszerűbb és olcsóbb, mint a lengődobos szűrőcentrifuga, ennek ellenére nagy teljesítmények érhetők el.

Az új fajtázó (vagy osztályozó) szintén forgó gép. A középső rész palástja csonkakúp alakú. A szuszpenziót a 45. ábrán látható módon középen táplálják be és a folyadék a csonkakúp alakú palást mentén egyenletesen szétterítve vékony rétegben lefolyik. A forgórész fordulatszámát úgy választják meg, hogy a szilárd részecskék a folyadék rétegből kilépnek és méretüktől, illetve súlyuktól függően más és más rekeszben gyűlnek össze. A szilárd részecskéktől megszabadított folyadék a csonakúp-palást alsó pereménél a forgó testről cseppek alakjában leválik. A legalsó gyűjtő rekeszből tehát közel tiszta folyadék vezethető el. A *Kraus—Maffei—Imperial* cég ezt az eljárást adhéziós erőn alapuló szétválasztási műveletnek nevezi. A berendezés véleményünk szerint elsősorban szuszpenziók méret szerinti szétválasztását szolgálja. Elképzelhető, hogy a legnagyobb szemcséket tartalmazó frakció nedvességtartalma minimális, de nagyon valószínű, hogy a kisebb szemcséket tartalmazó rész folyadéktartalma nagy, ez gyakorlatilag folyékony fázis.

Szivattyúk és kompresszorok*

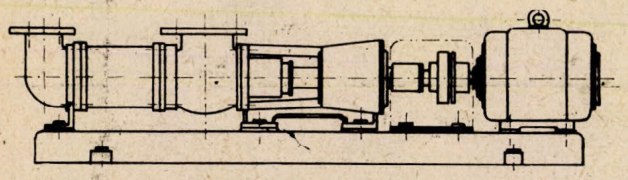
A vegyipar részére gyártott szivattyúk típusfejlesztésénél a gyárak tevékenysége főleg a karbantartási munkák egyszerűsítésére, a kémiailag agresszív vagy szemcsés (abrazív) szuszpenziókat szállító szivattyúk élettartamának növelésére irányult.

A szivattyúkat a gyárak a legszélesebb anyagválasztékban hozzák forgalomba, a szokásos öntöttvas, bronz, acél, valamint V2A és V4A kivitelen felül úgyszólván mindegyik vállalja a Hastelloy, Monel és titán kiviteleket is. Valamivel óvatosabbak a teljesen műanyag konstrukciókkal, néhány cégnél azonban már erre is találunk példát.



46. ábra. Forgódugattyús szivattyú (Pumpen- und Maschinenfabrik Lederle o. H. G., Freiburg)

A tömszelencéknél a szokványos megoldások mellett kiterjedten ajánlják a csúszógyűrűs tömítéseket is, zárófolyadékkal vagy anélkül. Ezek alkalmazása azon felül, hogy tökéletesebb tömítést adnak — a tengely melletti csepegés minimális vagy éppen elmarad — a karbantartás könnyítését is szolgálja: elmarad a tömítés időközönkénti „utánahúzása" és a tömítés nem koptatja el a tengelyt. Ide kívánkozik még a tömszelence nélküli, a hajtómotor forgórészével hermetikusan kapcsolt szivattyú is, ahol mind a csapágykenést, mind a motor hűtését a szivattyúzott anyag végzi, mintegy „by-pass"-t képezve a fő anyagáramlás mellett. Ilyen típusú szivattyú beépítése előtt ajánlatos konzultálni a gyártóval, hogy a szállítani kívánt anyag alkalmas-e a hűtési és kenési feladatok teljesítésére, illetve hogy a szállító a megfelelő csapágy-anyagot tudja megajánlani.



47. ábra. A Seeberger KG (Kirchhellen) cég csavarszivattyújának felépítése

Néhány említésre méltó szivattyú-konstrukció:

A *Pumpen- und Maschinenfabrik Lederle o. H. G.* (Freiburg-i Br.) cég KRM és KRH típusú forgódugattyús szivattyúit mutatta be közép-, illetőleg nagynyomásra. A szokványosan alkalmazott szembe forgó piskóta-keresztmetszetű dugattyúkkal szemben új megoldásként két, hengeres héj alakú „szárnydugattyút" forgat két álló mag körül. Ez a rendszer a folyadékszállítást messzemenően egyenletessé teszi, és a résveszteségek minimálisra csökkentésével nagyviszkozitású anyagoknál is megenged 8—20 att végnyomást (46. ábra).

A szivattyúk önfelszívók, és kívánságra fűtőköpennyel is szállítják. A tengelytömítés csúszógyűrűs. A védelmet ellátó rugós biztosító szelep a szivattyú tartozéka, és mivel a gép mindkét forgásirányban használható, a szelep is mindkét irányban elfordítva beépíthető.

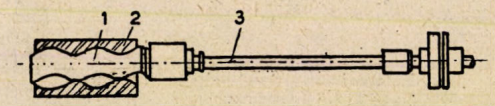
A *Seeberger K. G.* (Kirchellen) cég csavarszivattyú elvén működő megoldást mutatott be, nagy szárazanyagtartalmú iszapok és szuszpenziók szállítására. A szivattyú önfelszívó, még levegő—folyadék keveréknél, illetve megszakadó folyadékoszlop esetén is. A rotor gördülő mozgása a szivattyú nagyfokú kopásállóságát eredményezi (47. és 48. ábra).

A *K. Rütschi A. G.* (Brugg, Svájc) cég „Perfecta", „Acid Perfecta" és „Acitherm Perfecta" márkanéven tömszelence nélküli, a motorral hermetikusan kapcsolt vegyipari szivattyúkat szállít. Ezek a szivattyúk a legnehezebb kivitelben 50 att végnyomásig és 400 C°-ig használhatók. A csapágykenést a szállított folyadék végzi, a csúszócsapágyak anyagát ennek megfelelően nagy választékban készítik (műszén, műgyanták és saválló acél Teflon csúszófelülettel) (49. ábra).

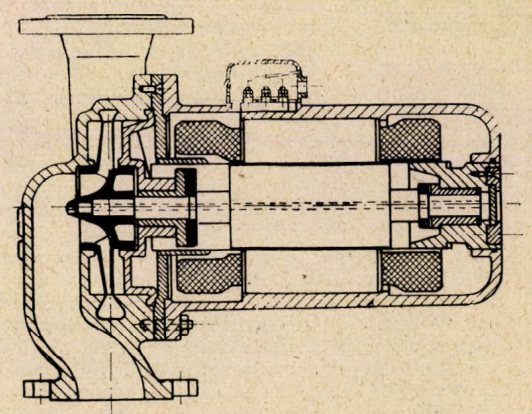
A *KSB, Werk Amag* (Nürnberg) cég „CM" típusjelzéssel az előbbi Perfecta-szivattyúkkal azonos elven működő gépeket készít; jellegzetességük, hogy a motor függőleges tengellyel kerül szerelésre, így minimális alapozási területet igényel.

A *Cooper Alloy International A. A.* (Fribourg) cég az amerikai *Vanton* cég térkiszorításos alapon működő tömlőszivattyúját mutatta be. Működési elvét az 50. ábra jól szemlélteti. A szivattyú szelepek és tengelytömítés nélkül működik. Alkalmas nagy viszkozitású és abrazív anyagok szállítására is —100 és +250 C° hőmérséklet-határok között. Az elérhető teljesítmények: $Q = 150$ l/min és $H = 45$ m vo.

A *Hannibal Pumpenfabrik* (Düsseldorf) cég centrifugál-szivattyúit azáltal teszi önfelszívóvá, hogy a járókerék egyes celláit a házöntvényben megfelelő profillal kiképzett terelőlemez segítségével injektor-hatással átöblíti, és így eltávolítja a cellákban az önfelszívó indulásnál keletkezett habos levegő—folyadék keveréket (52. ábra). Az 51. ábra szemlélteti a közönséges szivattyú járókerekében kialakult levegőteret (*a*), a habos elegy terét (*b*) és a folyadékteret (*c*). A cég által alkalmazott

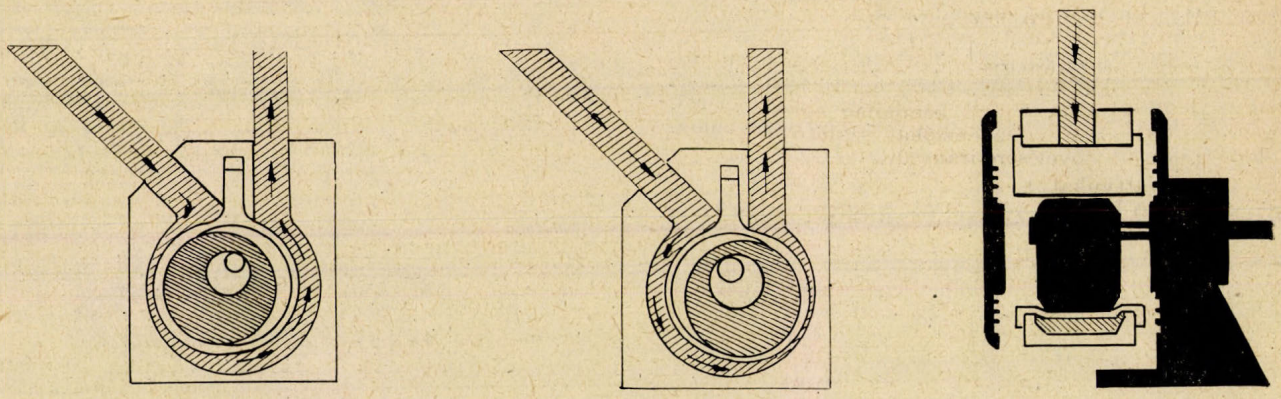


48. ábra. A Seeberger KG (Kirchhellen) cég csavarszivattyújának elve
1 rotor; 2 sztátor; 3 kardántengely

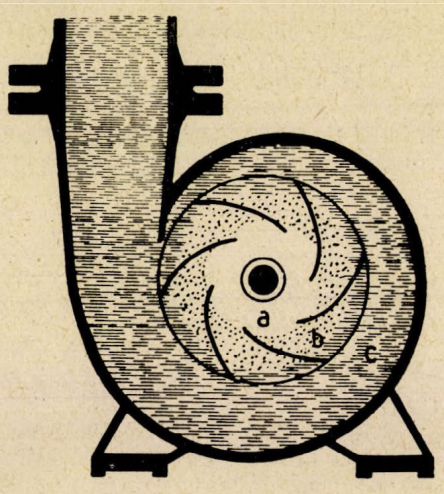


49. ábra. A K. Rütschi AG (Brugg) cég „Acid Perfecta" szivattyúja

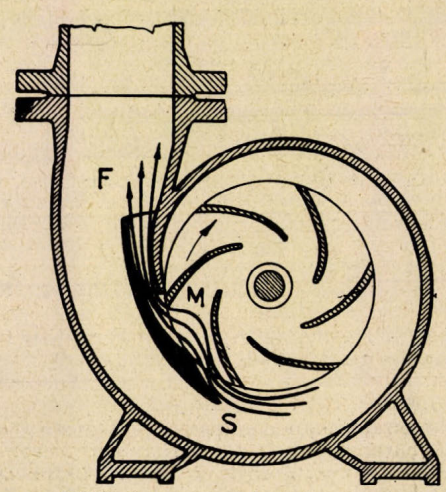
* Mátéffy Géza, Vegyipari Tröszt.



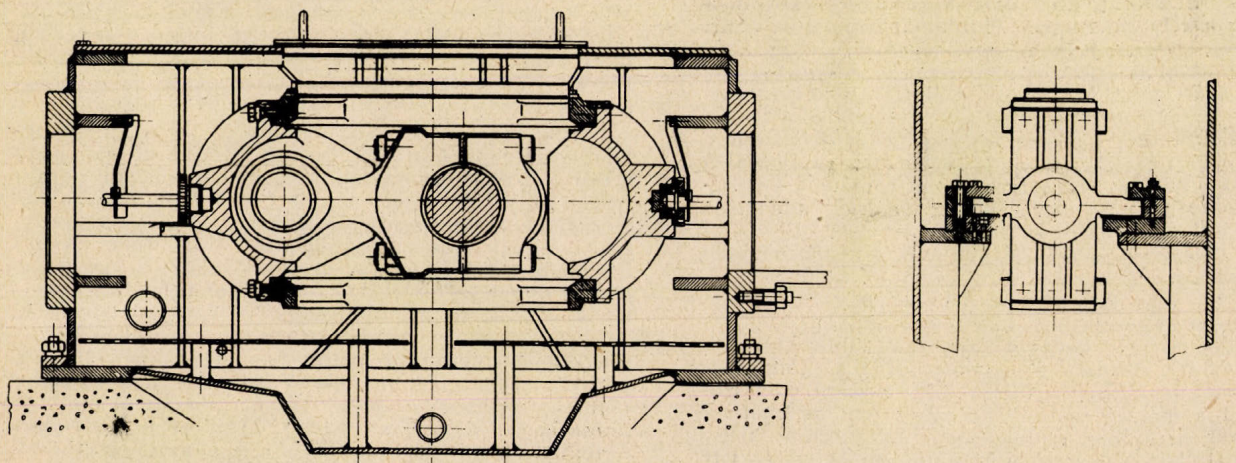
50. ábra. Tömlőszivattyú (Cooper Alloy International S. A., Fribourg)



51. ábra. Szokványos centrifugálszivattyú



52. ábra. Különleges, önfelszívó centrifugálszivattyú (Hannibal Pumpenfakbrik, Düsseldorf)



53. ábra. Etilén-kompresszor (Nuovo Pignone, Florenz)

új megoldásnál (52. ábra) : *S* megfelel az injektor beömlő fúvókájának, *M* a keverőkamrának és *F* a kiömlőtoroknak.

Az új *kompresszor-konstrukciók* között kitűnt a *Nuovo Pignone* (Firenze) cég nagygyomású etilénkompresszora.

A gép fő adatai :

Teljesítmény	5000 kg/h
Szívónyomás	250 at
Végnyomás	2400 at
Fordulatszám	250 min^{-1}
Villamos teljesítmény-szükséglet	800 kW

A kompresszor kis helyigényű, boxerelrendezésben készül. Két-két szemközti hengernek közös keresztfejet terveztek, ezek alakját a lökет irányában megnyújtották, így igen jó egyenesbe-vezetést tudtak elérni, ami a dugattyúk, gyűrűk és hengerperselyek élettartamát meghosszabítja. A hengerperselyek zsugorított volfrámkarbid anyagból készülnek. A hengerek szemközti elrendezése azáltal, hogy a sűrítési munkaütemet végző henger szemközti párja ugyanakkor szívónyomás terhelése alatt áll, a főtengely és a hajtómű részleges tehermentesítését eredményezte (53. ábra).

A vegyiparban gyakran merül fel igény olajmentes komprimált levegő iránt. Ezzel az igénnyel számolva,

több gyár különböző megoldásokban és különböző teljesítményekre mutatott be gépeket.

A *Kurt Neuberger KG* (Freiburg) cég membrán kompresszorokat készít, melyekkel 7 att végnyomást. illetve vákuum-üzemben 1 torr vákuumot lehet elérni. A gépek kezelést nem, karbantartást alig igényelnek.

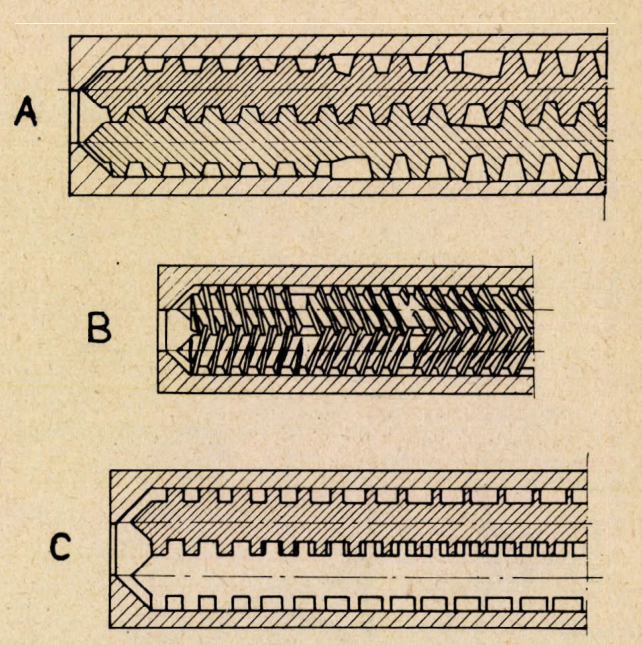
Műanyagok előkészítése és feldolgozása*

Az ACHEMA egyik tanulsága a műanyagok előkészítése területén abban jelölhető meg, hogy a keverőhengerszék gyúrásra való felhasználásának továbbfejlesztése, annak ellenére, hogy a technológia ma már elavultnak tekinthető, mégsem zárható le. A *Draiswerke GmbH* (Mannheim—Waldhof) *Gelimat* néven új nagytermelékenységű keverő-gyúrót dolgozott ki és mutatott be. A Gelimat-ban igen nagy fordulattal forgó keverőlapok nemcsak tökéletesen összekeverik a komponenseket, hanem a frikciós hő következtében a zselatinálást is elvégzik. A Gelimat segítségével újból korszerűnek tekinthető nagy teljesítményű előkészítősort lehet összeállítani és néhány ilyen működő berendezésről a cég be is számolt. A működő berendezéssorok teljesítménye óránként 1,5 t lágy PVC és a következő berendezésekből áll: mérlegek a kiméréshez, Gelimat, a gyuradékot szakaszosan szállítószalag viszi egy hengerszékre, amelyen lepénnyé húzzák ki. A lepényt beállított kés segítségével folyamatosan szalag-alakban vágják le, amelyet kockagranulálóba vezetnek.

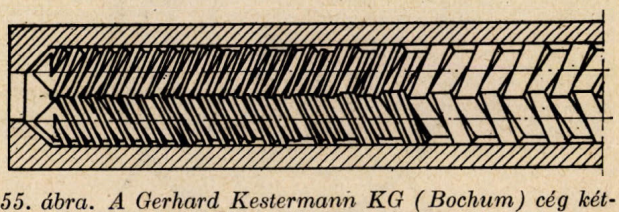
Az előkészítés korszerűbbnek számító formája a folytonos gyúrók kidolgozásával kezdődött. Ezek lényegileg többcsigás extruderek, megnövelt gyúró-effektussal (54. ábra). Ilyenek a *Henschel—Werke AG* (Kassel) Prodex típusú granuláló-extrudere, a *Werner & Pfleiderer Maschinenfabriken* (Stuttgart) Knetscheibenschneckenpresse Typ ZSK típusú folytonos gyúrója. Ezekben a gyúrókban azonban a keverőeffektus nem olyan tökéletes és ezért előtte egyszerű keverők nem elegségesek. Az ún. intenzív-keverők különböző típusokban készülnek. Az alapelvet a *Henschel* cég dolgozta ki Fluidmischer nevű konstrukciójában. Gépészeti megoldásaiban térnek el tőle a *Draiswerke GmbH* (Mannheim) Flotator és a *Spangenberg Maschinenfabrik GmbH* (Mannheim) Fluidomat típusú keverői. E keverők lényege, hogy nagysebességű örvénylő keverést biztosítanak. Eközben persze az anyag felmelegszik, ezért továbbfeldolgozás előtt hűtőkeverőkben lehűtik. Az eljárás folyamatossá tétele céljából a *Draiswerke* Koflotator, a *Henschel* cég pedig Kontinuum néven fejlesztettek ki berendezéseket. Ez utóbbinál a folyamatos keverést tengelyre szerelt támolygó keverőlapok biztosítják, a keverék-komponensek adagolása pedig lyukkártyavezérléssel történik.

Az intenzív-keverőkben elérhető keverék-homogenitás számos feldolgozási célra elegendő, különösen ha figyelembe vesszük, hogy a feldolgozó extruderben, vagy csigás fröccsgépben bizonyos fokú olvadékban homogenizálás még bekövetkezik. Lágyítómentes PVC keverékek ilyenformán előkeverék (premix) alakjában kerülhetnek elszállításra, illetve feldolgozásra. Lágyítótartalmú keverékek csak abban az esetben kerülhetnek előkeverék alakjában feldolgozásra, ha speciális, nagy fajlagos felületű PVC-porból indulunk ki. Az így kapott keverékeket „Dry blend"-nek nevezik.

A premixek, illetve dry blend-ek feldolgozásának kétségtelenül nagy a vonzóereje, mert egy műveletet, a gyúrást-granulálást meg lehet takarítani. A megtakarítás azonban nem teljes értékű, mert előkeverékekből dolgozva a feldolgozógépek ömlesztőteljesítményében jelentkezik mintegy 15—20%-os csökkenés. Ezért volt nagy jelentőségű a *Buss AG* (Basel/Pratteln) cég bemutatója. A cég régóta ismert Ko-Kneter típusú folyamatos gyúrójának teljesítményét jelentősen megnövelték. Ezáltal pl. a legnagyobb géptípussal átlagosan 1 t PVC-t lehet óránként granulálni. Ennek a gyúrónak előnye, hogy eléje nincs szükség intenzív-keverőre, mert különleges gyúróhatást biztosítanak a csigamenetek közé benyúló gyúrótüskék. A gyors keverékváltást a berendezés egyszerű titsztíthatósága biztosítja.



54. ábra. Kétcsigás gyuró-keverő extruderek metszete
A a Colombo cég; B a Pasquetti cég; C a Mapré cég rendszere



55. ábra. A Gerhard Kestermann KG (Bochum) cég kétcsigás extruderének metszete

Megállapítható, hogy viszonylag kevés műanyag-feldolgozó-gépet állítottak ki az ACHEMA-n. Igaz, hogy a bemutatott típusok a maguk nemében a legkorszerűbbek voltak. Kétcsigás extrudert a *Gerhard Kestermann KG* (Bochum) mutatott (55. ábra). A csigák ellenirányban forognak, hosszuk a csigaátmérő 14—15-szöröse és három zónából állnak. A betápláló zónában egymenetűek a csigák, a feldolgozó zónában menetváltás következik, míg a végén, a teljesítő-zónában többmenetűek. A különleges menetkialakítás következtében nincs szükség a rendkívül nagy csigahosszakra (20—25-szörös csigaátmérő), aminek következtében az extruder könnyebb építésű és olcsó. Az átmeneti zónában vákuumcsatlakozással is el lehet látni ezt az extrudert és így gáztalanított ömledékből igen jó minőségű terméket lehet előállítani.

A *Klöckner—Humboldt—Deutz AG* (Köln) egycsigás extrudere ugyancsak gáztalanítással működik. A csiga első részén erős kompressziót biztosítanak a csökkenő menetmélységek. Ezután expandáló zóna következik, amelyben a gáztalanítást is végzik, végül igen csekély kompressziójú kihordó-zóna következik. Az expandáltatás-gáztalanítás és az ezután következő kompresszió mentes kihordás igen egyenletes és feszültségmentes formakialakítást biztosít.

* Kiss Béla, Nehézipari Minisztérium.

Gyógyszerkészítés*

Külföldön szerzett tapasztalatok alapján megállapítható, hogy a gyógyszerek megjelenési formája változatlan, lényegileg az ismert tradicionális eljárások szerint (tabletta, drazsé, injekció, solutio, kenőcs stb. formában) készülnek. A gyógyszerkészítő gépek gyártása viszont az utóbbi években egyértelműen nagymértékben fejlődött és a fejlesztés az e területen európai viszonylatban vezető szerephez jutott cégeknél polarizálódott. Az injekció- és solutio-gyártó berendezések vonalán a *H. Strunck & Co., Maschinenfabrik* (Köln—Ehrenfeld), a tablettagépek vonatkozásában a *Wilhelm Fette* (Schwarzenbek/Hamburg), a csomagológépek vonalán a *Höfliger & Karg* (Waiblingen) cég konstrukciói állnak a legfejlettebb színvonalon, műszaki koncepció, konstrukció és kivitelezés vonatkozásában egyaránt.

A konfekcionálás automatizálását a gyártás fejlettségi színvonalának megfelelően kétféleképpen oldják meg. Az egyik megoldás az egyes technológiai műveleteket végző automatagépek egységes típusú továbbítóasztalok révén történő összekapcsolása komplett gépsorokká. Ennél a megoldásnál a továbbítóasztalok biztosítják a gépsor folyamatos kihasználását, puffer hatásuk révén részleges üzemzavar esetén is kiküszöbölhető a teljes gépsor leállása. A konfekcionálás automatizálásának a másik, fejlettebb formája az egyes technológiai műveleteket végző automaták összekapcsolása és szinkron üzemeltetése a puffer-asztalok mellőzésével.

A korábbi évek sokirányú kísérletezése során konstruált géptípusok a gyakorlati tapasztalatok alapján teljesítményeik függvényében szelektálódtak, egyes ismert típusok eltűntek és helyükbe korszerű, nagy teljesítményű gépek léptek (pl. az excenteres tablettázó gépeket körforgó tablettázó gépek váltották fel.) A régebben alkalmazott és üzemi tapasztalat alapján bevált gépeket jelentős mértékben továbbfejlesztették. Az e téren elért eredmények a következőkkel jellemezhetők.

A nagy teljesítményű gépek alkalmazásának alapfeltétele a szabványosított, kifogástalan minőségű kiszerelőanyag. Ennek megfelelően a fejlett gyógyszeriparral rendelkező országokban a kiszerelőanyagipar gyors ütemben fejlődött, a korszerű automatagépek igényeinek kielégítésére.

Lényegesen egyszerűsítették a gépek konstrukcióját, ennek következtében az automaták üzembiztonsága fokozódott, a gépek gördülékenyebben üzemelnek (pl. a Höflinger-féle kartonba-csomagoló gép nem csattog, mint a régebbi típusok).

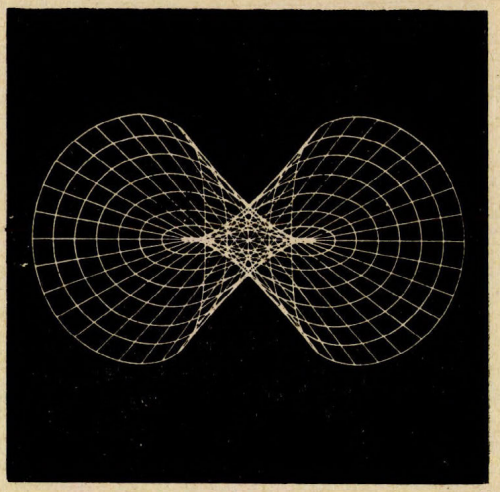
A gépek szerkezetét és szerkezeti anyagát a technológia követelményeinek megfelelően módosították (pl. a *Strunck* FMA 300 típusú injekciótöltő automata rugalmas műanyag csigával továbbítja az ampullákat, ezáltal jelentősen csökkent a törési veszteség).

Az automata gépek hibamentes üzemeltetésének biztosítására minden műveletnél mechanikus vagy elektronikus ellenőrzést építettek be, ami a legkisebb hiba esetén is (pl. egy drazsé hiányzik az üvegből) automatikusan leállítja a gépet.

A felsorolt általános gyógyszerkészítési és csomagolási tapasztalatok után, az alábbiakban néhány speciális megoldást ismertetünk, amelyek eltérnek az eddigi ismert berendezésektől, újdonságnak mondhatók.

Tablettázás

Az ACHEMA-n termelési célokra kizárólag körforgó tablettázó gépeket mutattak be, a szórványosan előforduló excenteres gépeket csak laboratóriumi vagy kísérleti célokra szánják, ezek teljesen kiszorultak a nagyvolumenű termelésből. A tablettagyártás terén elsősorban a korszerű portablettázási eljárások kerültek előtérbe. Ezek közül is kiemelkednek a *Wilhelm Fette* cég által bemutatott *Hauseaten Perfekta* típusú gépek különböző változatai. A gép kiszolgálását, az anyag adagolását rendkívül egyszerűen oldották meg azzal, hogy a tabletta komponenseit megfelelő nagyságú hengeres edénybe mérik, majd azt homogenizáló gép



56. ábra. Homogenizáló dob egyes pontjai által megtett út (Willy A. Bachofen, Basel, cég homogeni- záló dobja)

karjai közé helyezik, ahol a dob háromdimenziójú oszcilláló mozgást végezve tartalma igen rövid idő alatt homogenizálódik. A homogenizáló gépet a *Willy A. Bachofen* (Basel) cég gyártja. A mozgásban levő homogenizáló dob egyes pontjai által megtett utat az 56. ábra szemlélteti.

A homogenizálás befejezése után a dobot tablettázó gép tetejére emelik, olymódon, hogy egy tolózár nyitásával az anyag a gép adagolójába gördül, A dob maga képezi egyidejűleg a gép garatját is.

Drazsírozás

A kiállításon új, ez ideig csak az irodalomból ismert drazségyártási eljárást mutattak be, melynek lényege, hogy a drazségyártás során a cukor- és egyéb oldatok adagolása permetező berendezés segítségével történik (57. ábra), majd ezt követően a szárítást szabályozható hőmérsékletű meleg levegő befúvásával végzik. A berendezést a *Gerhard Steinberg KG* (Kressbronn/B) cég állította ki. Alkalmazása az alábbi előnyöket biztosítja :

a) nagy töménységű cukoroldatok permetezésére alkalmas ;

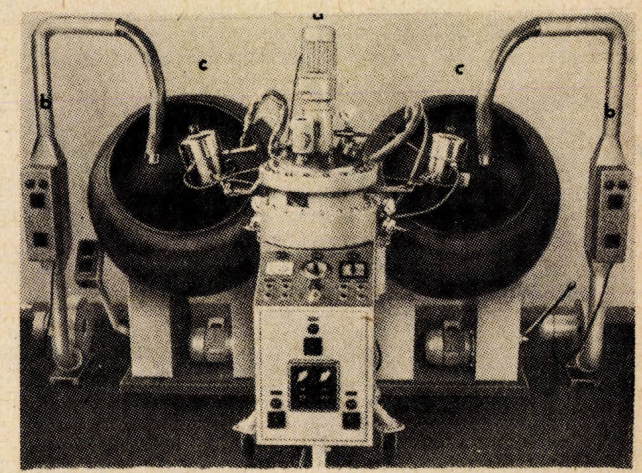
b) az anyag szárítása az üstben történik, így megtakaríthatók a külön szárítószekrények ;

c) porképződés és anyagveszteség a minimálisra csökken ;

d) a szemcsék felülete teljesen homogén, foltmentes ;

e) az ismert drazsirozási eljárásokkal szemben 70%-os időmegtakarítás érhető el.

A használt üstök billenthetők, fordulatszámuk változtatható.



57. ábra. A Gerhard Steinberg KG (Kressbronn) cég drazségyártó berendezése

* Pillich Lajos és Sándor Béla, Kőbányai Gyógyszerárugyár.

Kúpgyártás

A *Höflinger & Karg* cég az eddig ismert kúpgyártó berendezésektől eltérő, új elv alapján szerkesztett, ötletes, gyártó és csomagoló automata gépet mutatott be. Ennek lényege a következő : két polietilén-fóliát, — — amelyeken a kúp formáját előpréselik — összehegesztenek, majd az így előkészített kúpformába a tengely irányban betöltés céljából szabadon hagyott nyíláson keresztül adagolják a folyékony kúpmasszát. Utána az adagoló nyílást lehegesztik, a szalagot fagyasztó berendezésen vezetik keresztül, majd darabolás után közvetlenül kapják a felhasználásra alkalmas kész, tetszetős, higiénikusan zárt kúpcsomagolást.

Injekció-gyártás

Mind az előkészítő műveleteket, mind az ampullák töltését, forrasztását stb. lényegileg az eddig ismert berendezésekkel végzik. Az egyes gépek egyedileg is használhatók, nagyüzemi termelésben pedig alkalmasak gépsorok kialakítására is. A *Strunck* cég az ismert gépektől eltérő két újdonságot mutatott be.

Egyik az ultrahangos ampullamosó gép, amely mind mosási effektusban, mind teljesítményben lényegesen meghaladja a hagyományos mosóberendezéseket.

Nagy feltűnést keltett egy új, automatikusan működő, elektronikus észlelésű ampullaátnéző gép bemutatása. Működési elve a következő : a vizsgálandó ampullát mechanikus szerkezet megpörgeti, majd hirtelen leállítja. A tovább mozgó folyadék magával ragadja a szennyeződéseket és azok jelenlétét erős átvilágítással előidézett fényvisszaverődés útján elektronikus szerkezet észleli. A szennyezett ampullákat kidobó szerkezet eltávolítja. A *Strunck* cég a Magyar Népköztársaságból megvásárolt Haas-féle szabadalom alapján a *Bayer* céggel együttműködve rövid idő alatt alakította ki az első prototípust, amelynek teljesítménye mintegy 15 000 db/h. A gép sériagyártását még a folyó évben elkezdik, jóllehet a kiállított prototípust csak kezdeti eredményeknek tekintik, és azt lényegesen tovább kívánják fejleszteni. Ez a megoldás várhatóan nagymértékben növeli majd e munkafolyamat termelékenységét és a jelenlegi egyedi átnézés szubjektivitását kiküszöbölve csökkenti az injekciógyártási selejtet. Érthető ezek után, hogy a gép megjelenése nagy nemzetközi érdeklődést váltott ki.

Steril-klíma berendezés

Az aszeptikus injekciógyártás térhódításával, valamint az aszeptikus körülmények között előállítandó egyéb készítmények szaporodásával (steril szemcsepp, szemkenőcs, különböző steril alapanyagok stb.) egyre fokozódik az e célra szolgáló helyiségek steril klimatizálásának jelentősége. A gyógyszerkészítmények sterilitásával kapcsolatos nemzetközi előírások egyre szigorúbbak és ezek biztonságos teljesítésének feltételeit nem könnyű megteremteni, hiszen olyan légtérben, ahol élő ember dolgozik, nem beszélhetünk abszolút sterilitásról. Súlyosbítja a problémát a nagy teljesítményű automata-gépsorok alkalmazása is, hiszen esetleges befertőződés nagy értékű termékmennyiséget veszélyeztet.

Ilyen körülmények között érthető, hogy ezzel a kérdéssel széles körben foglalkoztak az utóbbi években s ezt bizonyítja az is hogy az ACHEMA-n számos sterilklímaberendezést gyártó cég szerepelt.

A korszerű gyógyszergyári sterilklíma berendezések létesítésénél maximális biztonságra törekednek, de — miután ez költséges megoldás — a steril klímát a technológiának arra a szakaszára korlátozzák, ahol a gyógyszerfertőzési veszélynek van kitéve, ezzel az aszeptikus légteret a minimumra korlátozzák. Maximális biztonságon az értendő, hogy a munkahelyiségben agaros Petri-csészét egy műszakon át exponálva, azon maximum 15—20 baktériumtelep legyen kitenyészthető. Ennek biztosítása érdekében igen szigorú feltételek egész sorozatát írják elő.

Ezek közül a fontosabbak :

a) Áttanulmányozzák a megépítendő üzem építészeti és gépészeti tervrajzait és *kötelezően előírják* a steril-klíma célszerű kialakítása érdekében szükséges módosításokat.

b) Az aszeptikus helyiségekben a falakat, padlót és mennyezetet sima, mosható, hézag- és szögletmentes kivitelben írják elő. E célra rendszerint műanyagburkolatot alkalmaznak.

c) Az ablakokat hermetikusan záró vaskeretben kell elhelyezni, a bejáratot vasajtókkal kialakított zsilipen keresztül kell megoldani.

d) Közvetett világítást kell alkalmazni.

e) A személyzet öltözéke (talpától a feje tetejéig) légáteresztő, szálmentes nylon ruha. Rendszeres orvosi ellenőrzés (bacilusgazda) 1—2 hetenként kötelező. Nők a menses időszakában aszeptikus helyiségben nem foglalkoztathatók.

f) A steril-klíma berendezés teljsen por- és csíramentes levegőt táplál a helyiségbe. Ezt nagyfelületű olajszűrő és intenzív vízperment alkalmazásával érik el. A levegő páratartalmát a fölös vízgőz kifagyasztásával szabályozzák.

g) A berendezés teljes működése — az ellenőrzést is beleértve — tökéletesen és biztonságosan automatizált.

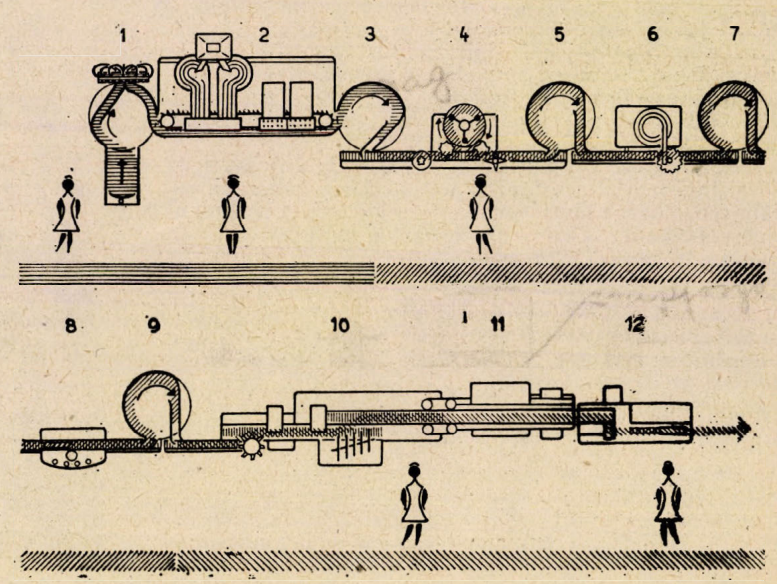
Csomagolás*

Az ACHEMA-n bemutatott nagytejesítményű tabletta, drazsé stb. töltő és csomagoló berendezések nagy választéka azt bizonyítja, hogy az ipari termelésben gyakorlatilag egyáltalán nem alkalmaznak kézi csomagolást. A különálló csomagoló automaták használata a minimumra csökkent, ezzel szemben igen nagy fejlődést mutat az elmúlt három évben a komplett gépsorok kialakítása.

Ilyen automata tabletta- és drazsé-csomagoló gépsor folyamatábráját szemlélteti az 58. ábra. A gépsor a következő egységekből áll :

1. Adagoló asztal portalanító berendezéssel
2. Tabletta- és drazsétöltő gép
3. Átadóasztal
4. Vattázógép
5. Átadóasztal
6. Dugózógép

* Pillich Lajos és Sándor Béla, Kőbányai Gyógyszerárugyár.



58. ábra. Automata tabletta- és drazsé-csomagoló gépsor folyamatábrája

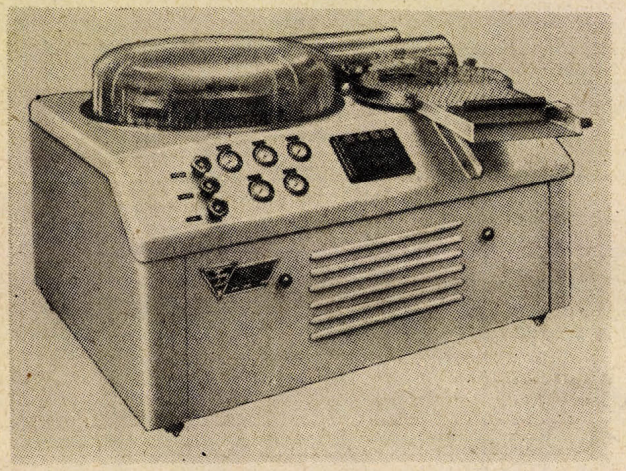
7. Átadóasztal
8. Címkézőgép
9. Átadóasztal
10. Kartonba csomagoló gép
11. Elektronikus ellenőrző mérleg
12. Gyűjtőzőgép.

A gépsor óránkénti teljesítménye 6500—7500 kész kiszerelt egység, a kiszolgáló személyzet öt fő.

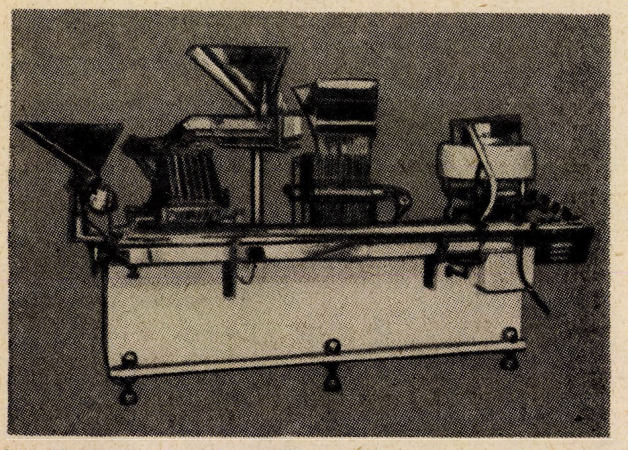
A különböző gyógyszer- és élelmiszeripari töltő- és csomagológépek nagy választékából az alábbiakat emeljük ki.

A *H. Strunck* & *Co.* RWD-N típusú automatikus üveg-, fiola- stb. mosó berendezésének (59. ábra) előnye, hogy teljesen automatikusan végzi az üvegek mosását, fokozatnélküli sebességváltóval üzemeltethető, közvetlenül kapcsolható szárító vagy sterilező alagúthoz. Teljesítménye 2500—10 000 db/h. Helyszükséglete 170×135 cm. A berendezés igen célszerű hazai használatra is, mert nem érzékeny a hazai tablettás üvegeinkre jellemző laza mérettűrésekre.

Korszerű megoldás a *Höfliger* & *Karg* cég gépsorba kapcsolható, nagy teljesítményű, automatikusan működő tabletta-, drazsé- és zselatinkapszula töltő gépe (60. ábra). A berendezés rendezetlenül ömleszti az anyagot, majd gumidugóval és csavaros kupakkal zárja le az egyes tartályokat. A töltés pontosságát, biztonságosan működő mechanikus-elektromos berendezés automatikusan ellenőrzi. Teljesítménye 120—150 töltés percenként.



59. ábra. Automatikus üveg- és fiolamosó gép (H. Strunck & Co., Köln-Ehrenfeld, cég RWD-N típusú gépe)



60. ábra. Automatikus tabletta-, drazsé- és zselatinkapszula-töltő gép (Höfliger & Karg, Waiblingen, cég VTA-DAS típusú gépe)

Code Nr.	Zeichen	Code Nr.	Zeichen
553		576	
554		577	
555		578	
556		579	
557		580	
558		581	
559		582	
560		583	
561		584	
562		585	
563		586	
564		587	

61. ábra. Code-rendszer csomagolóanyagok jelzésére (Hoeka-Code-Inspektor)

Mind a gyógyszercsere kiküszöbölésére, mind a töltött mennyiségek pontos biztosítására a legkülönbözőbb ellenőrző berendezéseket alkalmazzák. Így a Höflinger-féle KWE típusú elektronikus súly-ellenőrző mérleg 200 db/min teljesítménnyel 1000 g hasznos terhelés esetén 1 g eltérést automatikusan jelez, illetve válogat. Hasonló működésű érzékenyebb berendezés 250 mg eltérést jelez biztonságosan.

A csomagolóanyagok nagymérvű tipizálása következtében azonos méretű falkartont, használati utasítást használnak különböző készítmények csomagolására. A különböző készítmények összekeveredésének kizárása céljából minden készítmény csomagolóanyagát meghatározott code-jelzéssel látják el. Ilyen code-jelzést mutat be a 61. ábra a *Hoeka—Code—Inspektor* gép megoldásában.

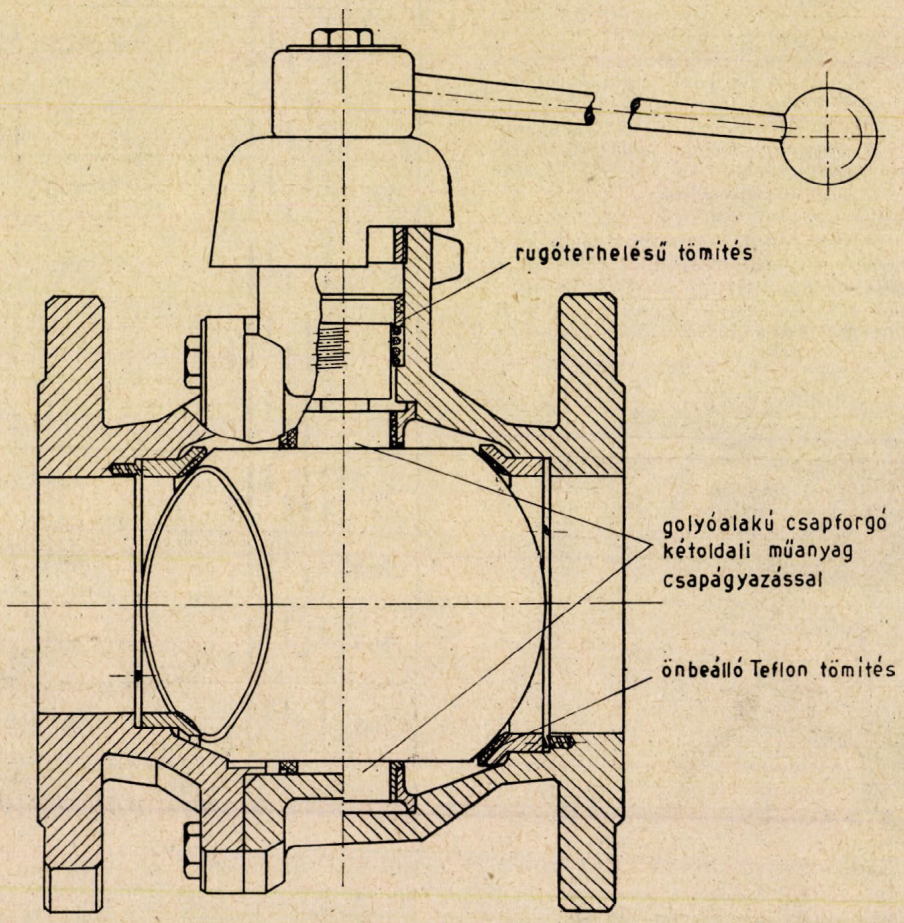
Az ellenőrző berendezést, amely minden egyes csomagolóanyag jelzését elektronikus úton azonosítja, a gépsorba iktatják. Amennyiben az ellenőrző berendezés eltérő jelzést észlel, a gépet azonnal leállítja. Teljesítménye 400 db percenként.

Szerelvények*

Az ACHEMA Vegyipari Gépészeti Kiállításon jelentős helyet kaptak a vegyi- és rokonipari szerelvények is. Az 1961-ben rendezett azonos jellegű kiállításhoz képest lényegesen több csőszerelvényt és velük kapcsolatos elemet és szerkezetet mutattak be. Legjelentősebb az újszerű tömítőanyagok és szerkezetek alkalmazása, amelyet 1961-hez viszonyítva több cég kiállításán láthattunk.

A gömbcsapokat karmantyús és peremes csatlakozással NÁ 4—NÁ 300 névleges átmérőig és 10—350 at nyomásra gyártják.

A gyorsan záró műanyag gömbcsap (63. ábra) házát holttér nélküli illesztéssel, hézagmentesen öntik a csap forgójára. A tömítést a házba ágyazott O-gyűrűvel oldják meg. A ház anyaga PVC, polietilén vagy polipropilén. A tömítés anyaga kaucsuk vagy Viton. Az ilyen típusú csap agresszív közegekre használható +20 — +60 C° hőmérséklethatárok közt, 10 at nyomásig.



62. ábra. Golyóscsap metszete (Argus, Ettlingen)

A hagyományos szerelvények kiállítására jellemző, hogy egy-egy típus teljes névleges átmérő és nyomássorozatát bemutatták, nem egyszer NÁ 600—NÁ 1000 méretben is.

E szerelvénysorozatok nagy száma mellett néhány olyan újszerű megoldást is láthattunk, amelyek már eddig is ismertek voltak, de nagyobb arányú elterjedésük csak ezután várható. Az *Argus* cég (Ettlingen/Baden) többféle gömbcsap-szerkezetet állított ki.

A gömbcsap (62. ábra) alkalmazási lehetősége egyszerű szerkezete, könnyű karbantartása stb. miatt sokoldalú. Szerkezetileg elsősorban a gömb alakú csapforgó különbözik a hagyományos csapforgótól, de az elzáróelem tömítése (amely a legtöbb esetben Teflon) is figyelemre méltó. A gömb alakú csapforgó két oldalán műanyag-perselyben szigetelten csapágyazott, ezáltal a golyófelület és a tömítés védett, nincs pl. érintkezési korrózió. A körkeresztmetszetű, sima felületű nyílás az átáramlás számára pedig a legelőnyösebb.

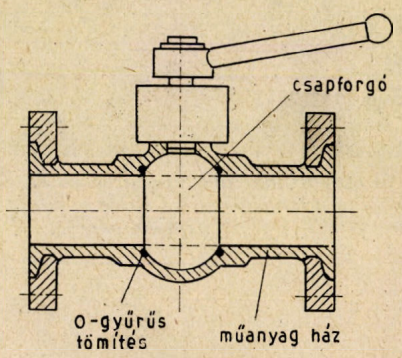
A gömbforgó oldal-tömítéseit rozsdamentes anyagból készült rugók önbeállóvá teszik. A rugós megtámasztás miatt a tömítő nyomás egyenletes. Karbantartást nem igényel, nem kell utánaállítani. A tömítés esetleges áteresztése nincs hatással az üzemre.

* Halász Aurél, Veszprémi Vegyipari Egyetem.

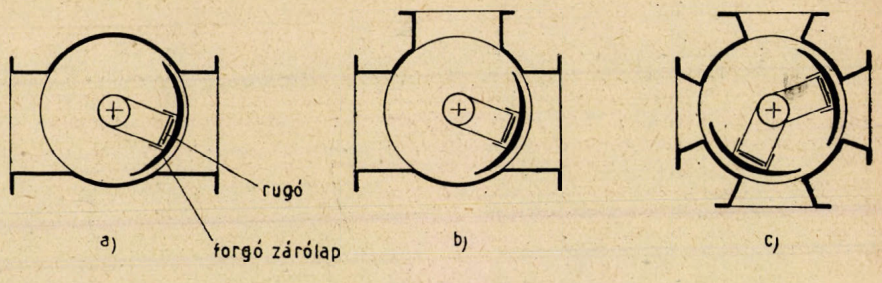
Gömbcsapokat gyártanak T, L és X furatú csapforgóval is.

A csapok üzemeltetése pneumatikus és villamos működtetésű is lehet. A nyitási idő — a mérettől függően — 4—17 sec.

A *Lederle O. H. G., Pumpen- und Maschinenfabrik* (Freiburg) cég kiállításán a gömbcsaphoz elvileg hasonló



63. ábra. Gömbcsap műanyag házban (Argus, Ettlingen)

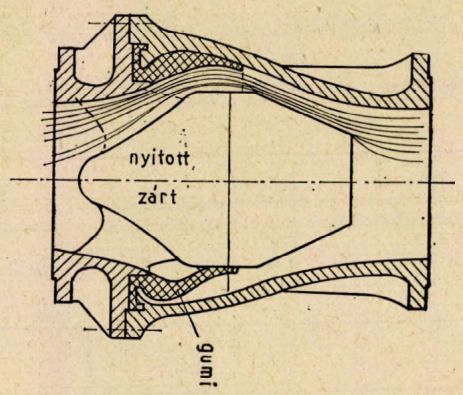


64. ábra. Gyorsan-záró tolózár (Lederle O. H. G., Pumpenund Maschinenfabrik, Freiburg)
a egyenes-áteresztésű ; *b* három-utas ; *c* négyutas, két- záróelemű

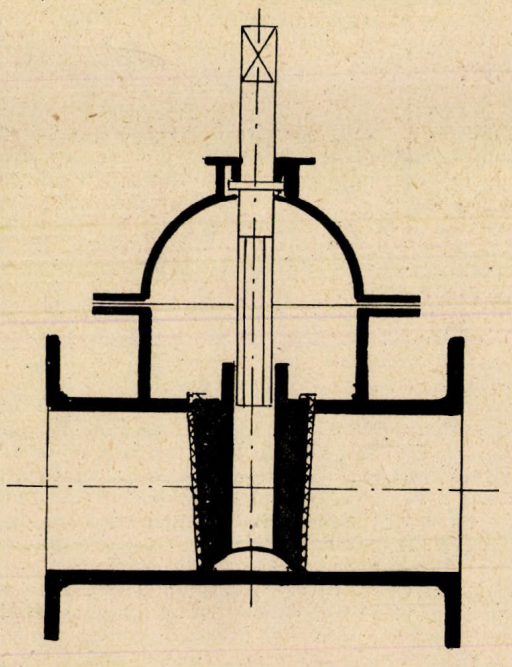
működésű forgó tolózárat láthattunk (64. ábra), amelynek előnye, hogy az áramlás gyors zárását, nyitását, vagy más irányba való terelését biztosítja. Az éles zárólapot egy sík rugó nyomja a ház falára, ezáltal megakadályozza a tömítőfelület elszennyeződését. A gyorsműködésű forgó tolózár többféle kivitelben, főleg meleg és viszkózus közegekre használatos.

Újszerű szerkezet az *Eisenwerk Heinrich Schilling* (Sennestadt) Quart jelzésű tolózára és Silenta jelzésű visszacsapó szelepe is. A tolózárház belső átfolyási keresztmetszete, a záróelem kialakítása miatt teljesen szabad, sima körkeresztmetszet (65. ábra). A hagyományos kialakítással szemben a tolózár-házban hiányzik a kerületi üreg, amelyben a szennyezett közeg lerakódhat. A Perbunanból vagy más műanyagból készült ékalakú zárólapok megbízhatóan tömítenek.

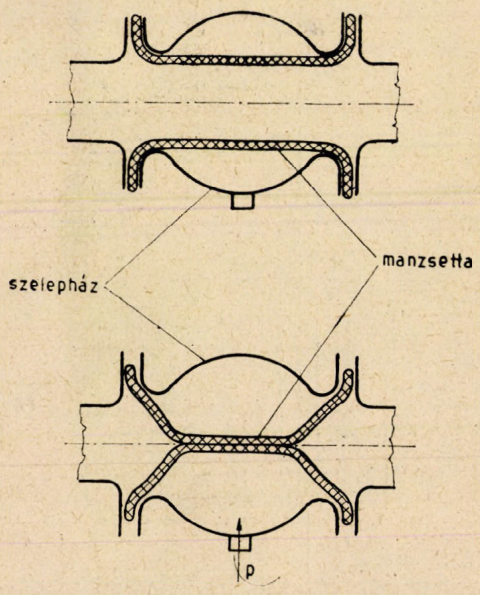
A 66. ábrán látható Silenta visszacsapó szelep lágy gumigyűrűből készült záróeleme kis áramlási ellen-



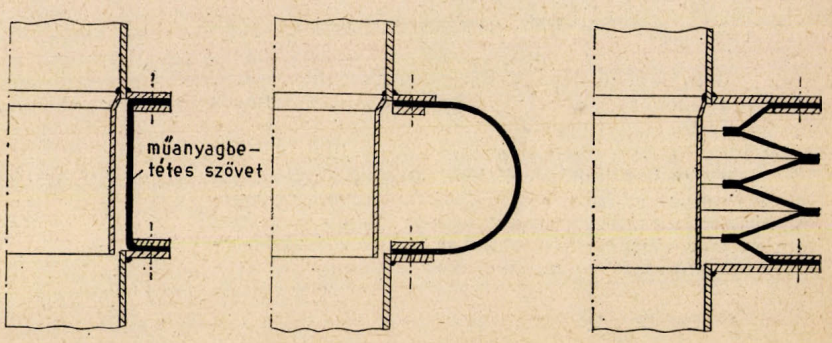
66. ábra. Silenta visszacsapó szelep (Eisenwerk Heinrich Schilling, Sennestadt)



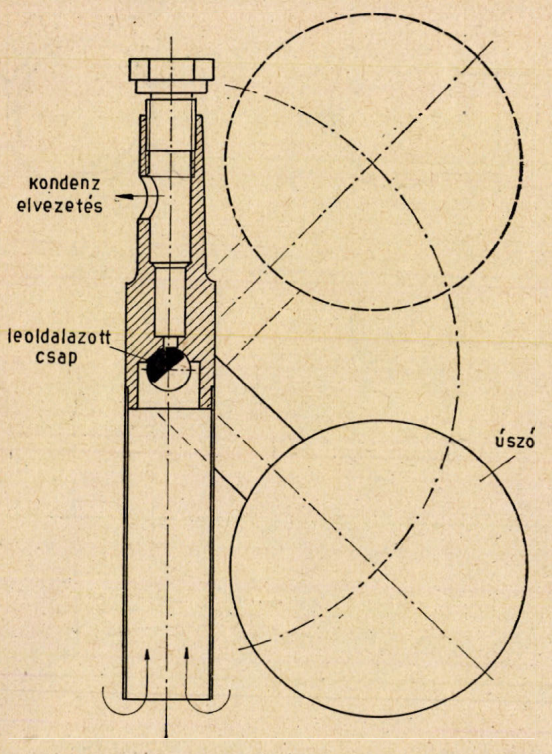
65. ábra. Quart tolózár (Eisenwerk Heinrich Schilling, Sennestadt)



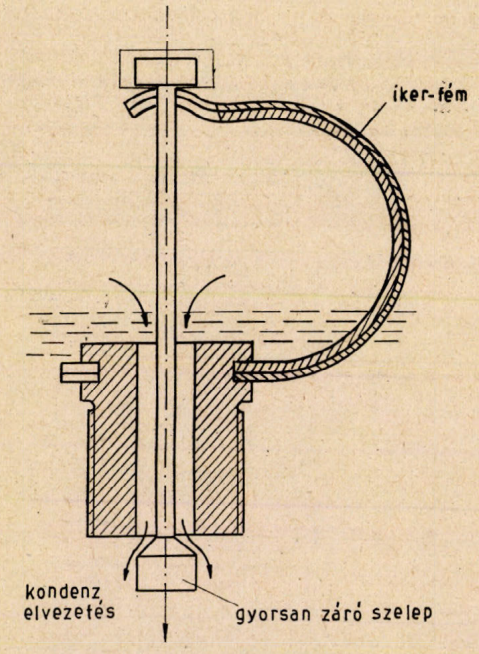
67. ábra. Manzsettás (tömlős) szelep (Dosapro, Párizs)



68. ábra. Rugalmas szövetkompenzátorok (Kempchen & Co. GmbH, Oberhausen)



69. ábra. Úszós kondenzelvezető zárószerkezete (Rifox Spezialarmaturen GmbH, Bremen)



70. ábra. Iker-fém vezérlésű kondenzelvezető (Rifox Spezialarmaturen GmbH, Bremen)

állású és lerakódásmentes biztos zárású üzemet nyújt. A gumi záróelem további előnye, hogy az esetleges káros folyadéklökéseket részben felveszi.

A kiállításon több szerelvényt láthattunk, amelynek záróeleme rugalmas gumi vagy műanyag.

A *Dosapro* (Párizs) cég 67. ábrán vázolt szelepének házába illesztett gumimanzsetta teljesen szabad átömlést és szemcsés anyagoknál is tömör zárást biztosít. A megengedett üzemi nyomás — gumi esetén — 4 kp/cm², a szükséges vezérlő zárónyomás 2 kp/cm²-rel több, mint az üzemi nyomás. Korrozív közegek esetén az öntöttvas ház az áramló közegtől könnyen szigetelhető. Ilyen típusú szerelvényeket 20—200 mm átmérőig készítenek.

Rugalmas szerkezeti anyagok alkalmazását láthattuk a *Kempchen & Co. GmbH.* (Oberhausen) cég sokféle kialakítású kompenzátorain is. Levegőre és gázra műanyaggal (Perbunan, szilikon, Viton, Teflon) bélelt szövetszerkezetet használnak, 0,25 at nyomásig és 500 C° hőmérsékletig. Néhány szerkezeti kialakítás a 68. ábra vázlatain látható.

A *Rifox Spezialarmaturen GmbH* (Bremen) cég a hagyományos kondenzvíz-elvezető szerelvényeket továbbfejleszti. A bemutatott úszós kondenzedények kiömlő nyílásának záróeleme, a hagyományos lap helyett, leoldalazott csap (69. ábra). A csapot az úszó forgatja. Egy más szerkezetnél az úszót U-alakú iker-fém (bimetall) ív helyettesíti, amely az úszós kondenzedénynél alkalmazott csapot is forgatja. Ebben az esetben a kondenzelvezetés független a kondenzedényben levő nyomástól. Az iker-fém ív működtethet golyós vagy kúpos szelepet is, ekkor azonban a kondenzelvezetés a nyomás és a hőmérséklet függvénye (70. ábra). Az iker-fém működtetésű kondenzedények rendkívüli egyszerű, üzembiztos szerkezetűek, és az U-alakú kettősfém rugó könnyen cserélhető.

Műanyagok alkalmazása*

A bemutatott műanyagalkalmazások azt mutatták, hogy a műanyagok ma már egyenrangú társai a hagyományos anyagoknak a vegyipari készüléképítés terén. Az egyes cégek szép példákat mutattak be a már ismert alkalmazásokból, de néhány újdonsággal is jelentkeztek. A *Mannesmann AG* (Düsseldorf) cég acélcsövek külső korrózióvédelmét mutatta be. A csöveket vastag, extrudált polietilén-köpennyel védik, így rendkívül korrozív körülmények között is megfelelnek. A csöveket úgy hegesztik, hogy a polietilén-köpenyt a csővégeknél eltávolítják, majd a hegesztés után ragasztós polietilén-szalaggal a megfelelő vastagságban betekercselik.

A *Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG* (Ludwigshafen/Rhein) bemutatta új lemezkombinációját, amely tartálybélelésre alkalmas. A lemez egyik oldala polietilén, a másik poliizobutilén. Így a lemez az egyik oldalon ragasztható, a másik oldalon pedig hegeszthető. A *Deutsche Steinzeug und Kunststoffwarenfabrik* (Mannheim) szellőzőcsövek céljára négyszög-, illetve téglalap-keresztmetszetű kemény PVC csöveket mutatott be.

Igen nagy jelentőségű fejlesztőmunkáról számolt be az ipari zajcsökkentés területén a *Farbwerke Hoechst AG* (Frankfurt/Main-Höchst) cég. Az új módszer lényege, hogy a lemezből készülő berendezéseket szendvicsszerkezettel állítják elő. Két fémlemez közé olvadékalakban felhengerelt polivinilacetát-kopolimert visznek fel. A bemutatott rázó-szállítócsiga hagyományos megoldással és az új szendvicskonstrukcióval szemléltető példája volt az eredménynek. Ugyancsak a *Hoechst* cég mutatta be vegyipari üzemek padlóburkolata céljára alkalmas új anyagát, az Asplit E-t. Ez a padlóburkolat nemcsak a kicsepegő vagy kiömlő vegyszereknek áll ellen, hanem rendkívül nagy teherbíróképességű is.

Hosszan lehetne sorolni a vegyipari termékek csomagolásánál látott műanyagtermékeket. Kezdve a műtrágyacsomagoló zsákoktól (polietilén) a legkülönbözőbb palackokon és kannákon (polietilén, polipropilén, kemény PVC), valamint aeroszol-palackokon (poliformaldehid) keresztül a műanyag-hordókig (polietilén). Érdekes volt az a bemutatott megoldás, amely a fém és műanyag-kombinációját egyesíti. A szokásos fémhordókba vékonyfalú polietilénből készült betéthordót raknak be.

* Kiss Béla, Nehézipari Minisztérium.

Műszerek és automatika-elemek*

Az ACHEMA kiállításra Nyugat-Európa csaknem valamennyi, a vegyiparban ismert műszergyára elküldte képviselőit és kiállítóit. A rendező Nyugat-Németország részéről azonban még az egészen kis kapacitású üzemek is kiállították termékeiket. A közel 10 000 m²-es alapterületű kiállítási csarnokban körülbelül 400—500 cég kapott kiállítási területet. Ezen kívül a laboratóriumi berendezések pavilonjába is igen sok laboratóriumi műszert gyártó cég hozta el gyártmányait. A kiállítással párhuzamosan megtartott előadások 30%-a választotta témakörét a műszerezésből, illetve automatizálásból. Fenti néhány számadat világosan mutatja a műszerezésnek és automatizálásnak a vegyiparban elfoglalt központi helyzetét.

Az elhangzott előadások a következő főbb témák köré csoportosultak :

1. Vegyipari mérések és a mért értékek átalakítása,
2. Vegyipari folyamatok szabályozása,
3. Elektronikus számológépek vegyiparba történő beállításának lehetőségei és korlátai.

A kiállításon látottakból, anélkül, hogy teljességre törekednénk, ismertetni kívánjuk néhány cég azon gyártmányát, amelyekről idehaza még alig, vagy egyáltalán nem jelent meg információs anyag és amely műszerek, illetve automatika-elemek a magyar vegyipari üzemekben is nyilván érdeklődést váltanak ki.

A *Bopp & Reuther GmbH* (Mannheim-Waldhof) cég által kiállított *Rotoquant* turbina-számláló ipari folyadékok, szénhidrogének, oldószerek, lúgok és savak, valamint nagynyomású gázok áramlás- és mennyiségméréséhez használható. NÁ 15—NÁ 300-ig különböző kivitelekben készül. Agresszív és nagynyomású folyadékok mérésére is alkalmas —200 C° — +250 C°-os hőmérséklet-tartományban. További előnyei : rendkívül nagy a mérési tartománya ; az ugyanolyan névleges átmérőjű, más rendszerű számlálókhoz viszonyítva jóval nagyobb az áteresztőképessége ; a megengedhető üzemi nyomás nagy ; a mérő nyomásvesztesége viszont igen alacsony. A mérőmű szárnykerekes elven működik. A bekövetkező áramlás-ingadozásokat igen jól követni tudja. A számláló műszert szabályozási célokra is lehet használni. Tartozéka egy elektromechanikus számlálóval ellátott impulzusadó, amelyhez a mérő-, regisztráló- vagy a szabályozóberendezés csatlakoztatható.

A *J. C. Eckardt AG* (Stuttgart—Bad Cannstatt) cég bemutatta az általa kifejlesztett 20 részegységből álló pneumatikus számoló- és határjelző-relé rendszerét, amelyből 25 különböző funkciójú relé állítható össze. A reléket szabványos építőelemekként lehet alkalmazni az

1. analóg számítógépekhez
   a) mérő vagy vezérlő vonalakban (on line, open loop),
   b) szabályozókörökben (on line, closed loop control).
2. pneumatikus logikai kapcsolásokhoz a vezérlő-, ellenőrző- és biztosítóberendezésekben.

A *J. C. Eckardt* cég pneumatikus egységszabályozó rendszere átalakítóból, szabályozóból, regisztrálóból és beállítótagból áll. Ezek fontos kiegészítői a pneumatikus relék, amelyek segítségével a program- és a követőszabályozás számos feladata oldható meg. E relék teszik lehetővé, hogy az alapjeleket, a bemenőjeleket, vagy az ellenőrzőjeleket, más mennyiségektől függően matematikai összefüggések szerint lehessen befolyásolni. Vannak analóg és nem analóg működésű relék. A számítótag tekintetében az analóg működésűek is különbözőek. Van egy és van több bemenettel rendelkező tag. Ezek számítási művelete egyszerű : összeadás és kivonás. Más analóg működésű relé a bemenő jelet úgy alakítja át, hogy a kimeneten egy időbelileg változó lefolyású jelet kapunk. A nem analóg működésű relékhez tartoznak a határérték-jelző relék és a jelösszegező relék, amelyeket nemcsak ellenőrzési feladatokra, hanem szabályozásokra és vezérlésekre is fel lehet használni. A szabályozó és vezérlő tagok segítségével gazdag kombinációs lehetőségek adódnak, ezáltal minden feladat megoldható. Az említett relék építőkocka-rendszert képeznek, amelyben az elemek egymás fölé, rétegesen kapcsolódnak, azonos keresztmetszettel. A membránok különleges szerkezetű gumirozott anyagból készülnek. Kis elmozdulásuk esetén a membránnak nincs irányváltoztatásból eredő hibája és gyakorlatilag hiszterézismentes. A relék erőkompenzációs elven működnek, hibájuk kisebb mint ±1%.

Néhány példa a relék által elvégezhető feladatokra : addíció, szubtrakció, középérték-képzés, jelfordítás, két jel közül a kisebb vagy a nagyobb kiválasztása, időkésleltetés stb.

Nagy érdeklődés kísérte a *Gebrüder Haake KG* (Karlsruhe) cég vegyiparban alkalmazható viszkozitásmérő és szabályozó műszerét. A viszkozitás-érzékelő távadó műszaki adatai a következők :

méréstartomány : 5—50 000 cP,
hőmérséklet-tartomány : —60—+350 C°.

A műszer rendkívül nagy pontosságú és rövid idő alatt követi a viszkozitásváltozást, korrózió ellen védett kivitelben készül, nyomásállósága : 40 kp/cm². További jellemzői : könnyen szétszerelhető és az érzékelő könnyen tisztítható, robbanás ellen védett kivitelben is megrendelhető, az érzékelő merülő vagy átfolyó kivitelben készül, a hőmérsékletváltozást a műszer automatikusan kompenzálja. Az érzékelő-távadó kimenő villamos jele lehetővé teszi a helyi vagy a távmérést, a regisztrálást vagy a jelzést.

A műszer működése a követta-rendszeren alapszik, a hajtás villamos motorral történik. Az ACHEMA-n mutatták be első ízben a pneumatikus hajlással ellátott pneumatikus távadót.

A *Dr. W. Ingold KG* (Frankfurt/Main) cég pH-mérőjét abból a meggondolásból kiindulva fejlesztette ki, hogy az általánosan alkalmazott, szabványos szerkezeti anyagokból készült pH-mérő armatúrák sok üzemi folyamatnál a közeg korrozív hatása miatt nem alkalmazhatók. Ezért az armatúrákat titántól és Teflonból készítették el.

A pH mérésére és szabályozására a *W. G. Pye & Co. Ltd.* (Cambridge) cég több új műszert hozott forgalomba. Jelenleg már 11 különböző típust szállítanak, s így ezen a területen Európában tartják a vezetőhelyet. Az előbb említett Ingold-elektród gyártási licencét elsők között vásárolta meg. Ez az eset is mutatja, hogy a műszergyártók számára, ha lépést akarnak tartani a korszerű ipar követelményeivel, nem gazdaságos a szerteágazó témák mindegyikének a kutatása, s így sok esetben folyamodnak licencvásárláshoz.

A *G. S. T.* (Berlin) cég a különféle technológiai paraméterek mérésére alkalmas pneumatikus rendszerű távadók családja mellett bemutatta a villamos mérőátalakítókat, nyomás, differenciálnyomás és mennyiség átalakítására. A villamos bemenőjelű távadók érdekessége, hogy kimenőjelük egyaránt lehet pneumatikus (0,2—1 kp/cm²) vagy villamos egyenáram (0—5 mA ; 0—20 mA, 0—50 mA). Villamos elemeik kizárólag nyomtatott áramkörös, tranzisztoros egységekből állnak, amelyekre összeszerelés után szilikonkaucsuk réteget permeteznek. Ez megvédi a készüléket az esetleges agresszív gázokat vagy gőzöket tartalmazó üzemi atmoszférától és a mechanikai behatásoktól. Villamos távadóikat ma már a pneumatikus távadókkal közel azonos áron hozzák forgalomba. Érdekesebb gyártmányaik : a pneumatikus hatszíníró berendezés valamint a különböző, különleges kivitelű beavatkozószervek. Meglepetéssel fedeztük fel a cég által forgalomba hozott termékek között a magyar gyártmányú pneumatikus tápegységet.

A *Compagnie des Compteurs S. A.* (Montrouge) cég és leányvállalatai a vegyipar és a kőolajipar részére a modern szabályzókör minden elemét előállítják, az érzékelőktől kezdve a modern számítógépekig. Az ebben az iparágban jelentkező problémák megoldása céljából nagyszámú információt jegyeznek fel és tárolnak.

A tárolás lehetséges módjai :

1. a jel valóságos mértékben való tárolása (analóg tárolás),
2. a kódolt jelek tárolása a későbbi feldolgozás céljából (numerikus tárolás).

Az utóbbi csoportnak megfelelően fejlesztették ki a különböző tulajdonságokkal ellátott PEN 3, PEN 5 és PEN 6 típusú mágnesszalagos tárolókat.

* Jakobsen Bertalan, Nehézipari Minisztérium.

A *Kurt Maecker* (Düsseldorf) cég villamos szabályozásokhoz, mágneses vagy motoros hajtású szelepek vezérléséhez reléket és mágneskapcsolókat alkalmaz, amelyek nyomógombokkal, határkapcsolókkal stb. működtethetők.

E reléket és mágneskapcsolókat korábban többnyire ezüst kontaktusokkal látták el, amelyek a környező gázokkal és gőzökkel kémiai reakcióba léptek és korrodeálódtak. A kontaktusok felületén szigetelő réteg képződött, amely a villamos vezetést rontotta, illetve megszüntette, ezáltal előbb vagy utóbb megbízhatatlanná váltak. Ezért fejlesztették ki az ún. Elan-reléket amelyek tisztán induktív elven működnek minden villamos kontaktus nélkül (71. ábra). Az elvi ábrán látható, hogy a nyíl irányában elmozduló működtető szerv *(1)* a függőleges tengelyt *(2)* a rugó *(7)* ellenében lefelé mozdítja el. Ezáltal záródik a nyitott vasmagú transzformátor *(3)* lengőjárma. Az állandó gerjesztésű tekercs *(4)* a közös zárt vasmagon keresztül az *(5)* tekercsben feszültséget indukál. Ezáltal a *(6)* tekercs U, V kapcsain működtető feszültség jelenik meg. E relék a működtetőszerv elmozdulását tehát váltakozóáramú feszültség-változássá alakítják át. Így a tranzisztoros relékhez hasonlóan egy másik kontaktus nélküli relérendszert fejlesztettek ki.

Az *Elliot—Automation Limited* (London) több mint 100 társaságból és osztályból áll, amelyek az automatika egyik vagy másik ágára specializálták magukat. A gyár az összes korszerű szabályozórendszerben szállítóképes.

Az *Elliot Automatic* a vegyipar számára kifejlesztett legfontosabb gyártmányai a következők :

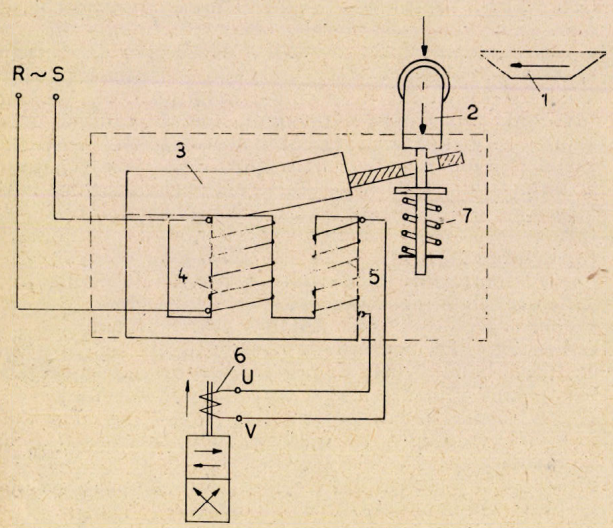
Digitális és analóg egységek, amelyek legújabb változata nemrég készült el. Ez az építőkockákból álló sor ARCH néven került forgalomba.

Az üzemi számítógépek közül az Elliot 803 „General Purpose" digitális számítógép a legkorszerűbb információs és számító rendszer, amely az ipar rendelkezésére áll.

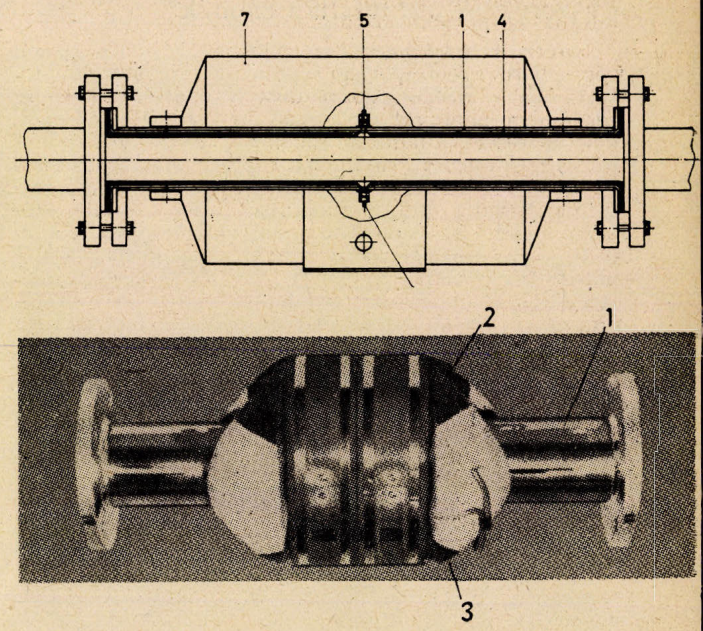
Minőségellenőrző és elemző műszerek közül az Elliot cég hozza a világon a legtöbbet forgalomba féleség és fajta szerint egyaránt. Elemző műszerei üzemi és laboratóriumi kivitelben egyaránt készülnek.

Fontosabb gyártmányaik még a forráspont-meghatározók (főleg az olajipar részére), kromatográfok és nedvességmérők. Legújabb laboratóriumi mérőműszerük a 26—204 típusú kromatográf, amellyel a termék komplex összetétele is elemezhető és az újtípusú elektronspin-rezonancia spektrométer.

Az MK III. típusú fajsúlymérő folyadékok és iszapanyagok mérésére alkalmas. A műszer automatikusan kompenzálja a hőmérséklet változását. A fajsúly változása arányos a pneumatikus rendszer levegőnyomásának (0,2—1,06 kp/cm² határok közötti) változásával.



71. ábra. Kontaktus nélküli kapcsoló (Kurt Maecker Düsseldorf)



72. ábra. „Altoflux" folyadékáramlás-mérő műszer (Ludwig Krohne, Duisburg)

Érzékenysége a teljes végkitérésre vonatkoztatva : 0,025 g/ml.

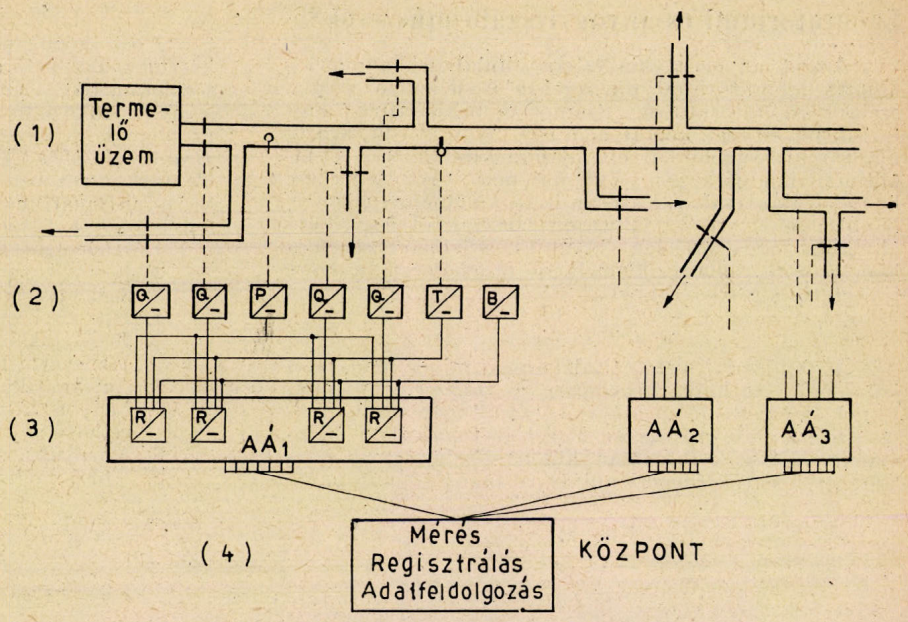
A kőolajvezetékek távmérésére és távszabályozására, azaz a telemechanizálásra a „Metameter" Elliot-Bristol-rendszer szolgál. A távadó és a vevőműszer közötti összeköttetés egyszerű tranzisztoros építőelemek segítségével történik, míg a hírközlést a nyilvános távbeszélő vezetékeken keresztül lehet megvalósítani, ahol 30 egyidejű mérést egyetlen egy vezetéken lehet továbbítani. A rendszer a vezetéknélküli átvitelnél is alkalmazható a szivattyúállomásról történő távvezérléshez.

Az automatizálási technikában a tranzisztorok térhódítását jelzik a HIMA-rendszerű, *Paul Hildebrandt GmbH* (Mannheim-Neckarau) gyártmányú relé készülékek. A tranzisztorok gazdaságossá és üzembiztossá teszik a berendezéseket. A HIMA rendszert a vegyipari üzemek paramétereinek ellenőrzésére, vezérlésére és mérésére fejlesztették ki. A 24 voltos egyenfeszültséggel működtetett elemei jól kombinálható, dugaszolható egységekből állnak. Ilyen nyomtatott áramkörös teljesen transzisztorizált egységek kerültek beépítésre a Borsodi Vegyi Kombinát PVC-üzemében is. A normál kivitelű egységek 40 C°-ig használhatók, míg 70 C°-ig szilícium-transzisztorokat alkalmaznak.

A *Krohne* (Duisburg) cég a kiállításon nagy érdeklődés mellett mutatta be újszerű „Altoflux" folyadékáramlásmérő műszerét, amely induktív elven működik. Ennek a műszernek lényeges előnyei, hogy mivel a folyadékáramlás útjában nincsenek forgó vagy mozgó szerkezeti részek, nincs nyomásveszteség, a viszkozitásváltozás a mérési eredményeket nem befolyásolja és nincs elszennyeződés. A 72. ábrán látható mérőműszer hengeres csőszakaszból *(1)* áll, amelyet kívülről két mágnestekercs *(2 és 3)* vesz körül. A csőszakasz belső felét a korrózió ellen szigetelőréteggel *(4)* vonják be. A két elektródot *(5 és 6)* a mágnestekercsekkel szemben 90°-ra helyezik el. A műszert kívülről a *(7)* védőház zárja le. Faraday törvénye alapján a mágneses térben elmozduló vezető (jelen esetben a mérendő folyadék) hatására az elektródokban feszültség indukálódik. Az indukálódott feszültséget, amely arányos az átfolyó folyadék sebességével, illetve mennyiségével speciális erősítővel felerősítik. A műszeren átáramló folyadék minimális vezetőképessége 10^{-4} Ω^{-1} cm^{-1}. Műszaki adatok : névleges átmérő : NÁ 15—1000 ; beépítési hossza : 500—3000 mm ; névleges nyomás : NNY 16 ; max. hőmérséklet : 200 C° ; mérési pontosság : ±1 % (skálaértékre vonatkoztatva). A műszerrel mérési,

regisztrálási és szabályozási feladatok is megvalósíthatók.

A *C. W. Brabender* (Duisburg) cég „Ultraviscoson" néven mutatta be folytonos viszkoziméterét, amely nagyviszkozitású anyagok mérésére alkalmas. Ennél a műszernél megfelelően kialakított edénybe vezetik a mérendő folyadékot. A motorral forgásba hozott edény fenék-részébe körív mentén több rudat erősítenek be. Egy másik körív mentén felülről hasonló rudak nyúlnak az edénybe, illetve a mérendő folyadékba. A két rudazat közt levő folyadék közvetítésével, a viszkozitás függvényében, a meghajtott rudazat magával viszi a meg nem hajtott rudazatot. A fellépő forgatónyomatékot mérőműszeren olvassák le. A műszert a folyamatos viszkozitásmérés mellett szabályozási célra is felhasználhatjuk. A vizsgálandó folyadék esetében, mivel a viszkozitás hőmérséklet függő, termosztát gondoskodik a hőmérséklet állandó értéken tartásáról.



73. ábra. Központi adatfeldolgozó vázlata

Az egyik legnagyobb kiállító a *Hartmann & Braun AG* (Frankfurt/Main) cég volt, amely szinte valamennyi gyártmányát bemutatta és sok konstruktőrt vonultatott fel a gyártmányok szakszerű ismertetése céljából. A cég újabb fejlesztésű berendezéseiből néhányat ismertetünk :

Az emberi szervezetre káros szennyezett levegő tisztításánál, főként az SO_2-nyomok elemzéséhez alkalmazzák a Picoflux nevű műszert. A műszer nagy mérési és regisztrálási pontossággal rendelkezik, a hőmérséklet változására érzéketlen. Működése független más gázkomponensek jelenlététől, minimális idő alatt jelzi a bekövetkezett SO_2-változást. Korrózió ellen védett kivitelben szállítják. Sokoldalú felhasználhatóságát mutatja, hogy alkalmas a munkahely-légtér szennyezettségének mérésére. Alkalmas továbbá a klór-, foszgén- és ammónia-nyomok kimutatására is.

Mérési elve a következő : A mérendő gázt meghatározott folyadékkal léptetik reakcióba, amikor a folyadék vezetőképessége megváltozik. A reakció előtti és utáni vezetőképesség különbsége arányos a mérendő gáz koncentrációjával.

Ugyancsak a levegő ellenőrzésére használják a *Hartmann & Braun* „Uras 1" típusú infravörös gázelemzőjét elsősorban üzemekben, nagy garázsokban és alagutakban. Mérési elve azon alapszik, hogy az egyes gázkomponenseknek más és más az abszorpciós hullámhossza az infravörös sugárzási tartományban. A gáz vagy a gőz egyenetlen eloszlása miatt ajánlatos az ellenőrzést a terem több pontján végezni. Több mintavevőhöz (max. 6) csatlakozik egy elemzőműszer. Főként CO, CO_2, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH, benzin és benzol mérésére használják.

A *Hartmann & Braun* cég működés közben mutatta be a legkorszerűbb digitális távmérő és távközlő berendezését. Ennek segítségével lehetséges több, személyzet nélküli alállomás mérési eredményeit egy központi helyre továbbítani. Az átvivőcsatornákat időmultiplex elven működtetik, azaz az alállomást és a mérőhelyet meghatározott időciklusban egymásután meghívják. Ilyen központi adatfeldolgozás vázlatát mutatja a 73. ábra. Az érzékelők *(1)* információkat szereznek a technológiai folyamat paramétereiről. A jelátalakítók *(2)* egységes kimenő jeleket továbbítanak az alállomásokra *(3)*, ahol az üzemrész menetét figyelik, regisztrálják és irányítják. A központban *(4)* az alállomásokról beérkező jeleket rögzítik és ezáltal a teljes üzem menetét ellenőrzik.

Általánosságban megfigyelhető volt a nagy műszerautomatika gyártó vállalatok törekvése, hogy minél szélesebb skálában önállóan kielégítsék a vegyipar részéről felmerülő igényeket, ugyanakkor a kis vállalatok törekvése egy-egy gyártmányra való specializálódásra irányul.

Mint érdekességet említjük meg, hogy a kiállított műszerek nagy részét, a laboratóriumi műszereket pedig csaknem kivétel nélkül, működés közben mutatták be. Ezenkívül az egyes műszer- vagy automatikaberendezések mellett vagy mögött jól szembetűnő módon, megfelelő nagyításban helyezték el a műszer belső szerkezetére, illetve felhasználási területére vonatkozó kapcsolási rajzokat vagy ábrákat.

A műszereket gyártó és felhasználó cégek egybehangzó véleménye szerint a számítógépeknek a folyamatirányításra való felhasználása alapos műszaki és gazdasági megfontolást igényel. Műszaki szempontból a legnagyobb nehézséget a vegyi- és fizikai folyamatoknak nem kielégítő ismerete jelenti. Gazdasági szempontból pedig a berendezések rendkívül nagy ára jelent problémát.

A rohamosan fejlődő automatika-elemek gyártásával lépést tartani csak úgy lehet, ha a hiányzó elemek licencét megvásárolják.

Az előállított gyártmányok propagálásának elengedhetetlen feltétele a gazdag ismertetőanyag kibocsátása.

A kiállítás tapasztalatait összegezve megállapítható, hogy

1. Több műszer-automatika gyártó cég a mérési, regisztrálási, jelzési és szabályozási feladatokra alkalmas műszereken és elemeken túlmenően már intenzíven fejleszti és a kiállításon már többen be is mutatták az adatfeldolgozó berendezéseket, a folyamatellenőrző, valamint a folyamatirányító számológépeket.

2. A villamos szabályozó műszerek gyártásával igen sok cég foglalkozik. Ezeket a szabályozókat szinte kivétel nélkül a nyomtatott áramkörös, tranzisztoros egységekre építik fel.

3. Az automatika-elemek korábbi, átlagos ± 1 %-os pontossági határát, szükségszerűen $\pm 0{,}5$ %-ra szorították le, sőt nem ritka a $\pm 0{,}25$ %-os hibahatárú műszer sem.

4. A különböző technológiai paraméterek mérésére nemcsak normál kivitelben készítik el a műszereket, hanem különleges kivitelekben is, mivel a vegyipari üzemekben gyakori a korrózióveszély, robbanásveszély, a rendkívüli alacsony vagy magas hőmérséklet.

Laboratóriumi és anyagvizsgáló műszerek*

Amint az egész kiállításra általában, úgy a kiállított laboratóriumi műszerekre is jellemző volt a széles körű változatosság. Számos új műszertípust mutattak be, és ezek között nem egy olyan is volt, amely újszerű méréstechnikai elv alapján működött. A kiállított műszerek nagy száma nem teszi lehetővé, hogy — akár csak vázlatosan is — valamennyit ismertessük ; ehelyett a kiállításon látottakból leszűrhető általános észrevételeket kívánjuk röviden összefoglalni, és csak néhány, kiemelkedő érdekességű műszert ismertetünk részletesebben.

A fejlődés iránya

A fejlődés iránya általában a mind magasabb színvonalú technika bevonása a műszertechnikába. Ennek kiemelkedő példája a számítógépek alkalmazására irányuló törekvés. Ezzel a témával a tudományos ülésszak folyamán külön előadássorozat foglalkozott. Ettől függetlenül is a fokozott automatizálásra való törekvés az uralkodó irányzat. Ennek oka egyrészt a szakkáder-hiányban és a magas munkabérekben, másrészt pedig a szubjektív tényező kiiktatása által okozott nagyobb mérési pontosságban és megbízhatóságában keresendő. A bemutatott automatikus elemzőkészülékek részben kifejezetten laboratóriumi célt szolgálnak, részben pedig üzemi szabályozási feladatok ellátására is alkalmasak.

Figyelemre méltó az az irányzat, hogy a mérési eredményeket a klasszikus mutatós-skála megoldással szemben mindinkább digitális formában igyekezek megadni. A digitális eredmény-kijelzőt gyakran nyomtató készülékkel kombinálják, amely az eredményt, a minta számát, a dátumot stb. papírszalagra nyomtatja. Az utóbbi megoldást elsősorban automatikus berendezéseknél alkalmazzák, de a digitális kijelzés terjedésére jellemző, hogy már olyan, viszonylag igen egyszerű műszerek esetében is tért hódított, mint amilyen az analitikai mérleg : így a *Cenco Istrumenten Mij. N. V.* (Breda, Hollandia) cég teljesen digitális leolvasású (skálával és mutatóval nem is rendelkező) analitikai mérleget állított ki.

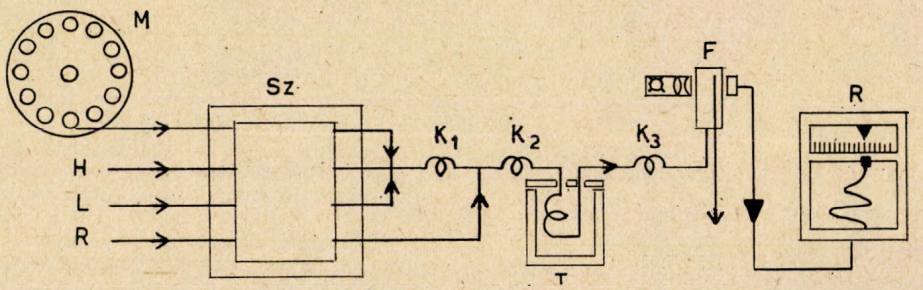
A kiállított műszerek külső formája tekintetében változatos kép adódott : a korszerű műanyaglakkos műszerek mellett kalapácslakkos és simára maratott alumíniumházas műszerek is láthatók voltak. Külső forma tekintetében általában magasak az igények : a műszerek formatervezettek és esztétikai szempontból is igen fejlettek.

Érdekes jelenség, hogy a műszaki adatok megadása terén bizonyos tartózkodás volt észlelhető : a „kényesebb" műszaki adatokat a prospektusok nem mindig tartalmazzák (konkrét adat helyett gyakran lehet ilyen megállapítást olvasni : „kitűnő reprodukálhatóságú" stb.), sokszor a kiállítási informátor sem tudott (vagy nem akart) az ilyen irányú kérdésre válaszolni.

Kiemelkedő kiállított műszerek

Ezek közül elsősorban az automatikus elemzőkészülékeket kell említeni. Mint a technika minden területén, úgy a kémiai méréstechnikában is a fejlődés iránya a fokozódó automatizálás. Az ezzel kapcsolatos problémák és követelmények jó összefoglalását adta a *Bran & Lübbe* (Hamburg) cég által a tudományos ülésszak keretében rendezett előadás. Eszerint a korszerű automatikus elemzőkészülékeknek a következő feltételeket kell kielégítenie :

1. Kielégítő érzékenység ;
2. Kielégítő pontosság ;
3. Szelektivitás zavaró jelekkel szemben ;
4. Hosszú idejű stabilitás ;
5. Regisztrálóművet vagy digitális kijelzőt csatlakoztatni lehessen hozzá ;
6. Automatikus nullapont kompenzáció ;
7. Legyen könnyen hozzáférhető, javítható, cserélhető ;
8. Korróziótól védett legyen ;
9. Külső méretei legyenek szabványosak.



74. ábra. Technicon Autoanalyzer blokkvázlata (Technicon GmbH, Frankfurt/Main)
M minták ; H higítószer ; L levegő ; R reagens ; Sz adagoló szivattyú ; K_1 keverő spirális ; K_2 keverő spirális ; K_3 késleltető spirális; T termosztát; F fotométer; R regisztráló; —→— folyadék iránya; —▷— jel iránya

Az automatikus elemzőkészülékek egyik legfontosabb csoportját a *Technicon GmbH* (Fankfurt/Main) cég által gyártott *Autoanalyzer* műszercsalád alkotja (74. ábra). Ezek a műszerek az önműködő mintavételtől kezdve a minta teljes feldolgozásán át az eredmény regisztrálón való felrajzolásáig vagy digitális kinyomtatásáig valamennyi munkafolyamatot teljesen önműködően végzik. Működésük lényege, hogy a folyamatosan áramló oldószer- és reagenselegyhez az egyes mintákat szakaszosan adagolják. Az egyes oldatok megfelelő arányú elegyesítésére többcsatornás, perisztaltikus rendszerű szivattyú szolgál, amelyen az egyes csatornák keresztmetszeteinek aránya a szállított folyadéktérfogat-arányokat megszabja. Az érzékelő egység (legtöbbször interferenciaszűrős kolorimáter) az idő függvényében haranggörbeszerű koncentráció-változást jelez. A kapott csúcsok magassága a keresett koncentrációval arányos

Az eddig ismert cégek mellett az 1964. évi ACHEMA kiállításon olyan cégek is mutattak be elemző automatákat, amelyek eddig ezzel a profillal nem foglalkoztak, pl. a *Deutsche Metrohm Fuisting & Co. KG* (Bernhausen) cég elsőízben állította ki „*Robot-Titrator*" nevű automatikus titriméterét. Ez a berendezés a vizsgálandó oldatot állandó sebességgel folyamatosan áramoltatja át a mérőcellán, és a titráló oldatot olyan sebességgel adagolja az áramló mintához, hogy az elektródok az (előre beállítandó) ekvivelenciaponti potenciálkülönbséget jelezzék. Ez a rendszer igen alkalmas folyamatszabályozásra is, ilyen célra impulzusadó is be van építve a berendezésbe (75. ábra).

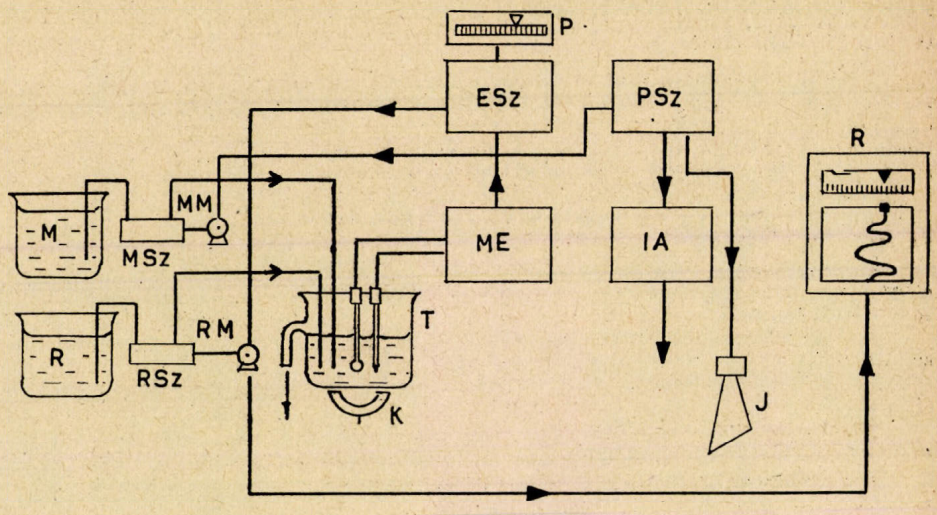
A már említett *Bran & Lübbe* cég egész sor elemző-automatával jelentkezett (Titrometer, Chromoflux, Durometer, Chlorometer, Silikometer stb.). Figyelemre méltó még a *LECO „Laboratory Eqipument Corporation"* (St. Josepz, Mich., USA) cég automatikus digitális kén- és szénelemző készüléke.

A *biokémiai műszerek* területén számos érdekes új műszer volt látható. Figyelemre méltó a *Bender & Hobein GmbH* (München) cég „Elphor Va P2" készü-

* Damokos Tamás, METRIMPEX Műszeripari Külkereskedelmi Vállalat

75. ábra. Metrohm Robot-Titrátor blokkvázlata (Deutsche Metrohm Fuisting Co. kg Bern hausen)

M minta ; R reagens ; MSz minta szivattyúja ; RSz reagens szivattyúja ; MM minta-szivattyú motor ; RM reagens -szivattyú motor ; T titráló edény ; K mágneses keverő ; ME mérőerősítő ; ESz elektronikusszabályozó ; P potenciál-indikáló ; PSz programmszabályozó ; IA impulzusadó ; J vészjelző; R regisztráló ; →— — — jel iránya folyadék iránya ;



léke, amely az elektroforézises elválasztás új formáját valósítja meg : a már ismert folyamatos papírelektroforézises berendezésekhez (amilyen pl. a magyar Labor Műszeripari Művek „Foelfo" készüléke) hasonló berendezésben az elválasztás két párhuzamos üveglap között elhelyezkedő szabad puffer-filmben, tehát minden hordozó fázis (szűrőpapír, gél stb.) nélkül történik. Ilyen módon a szokásos elválasztási feladatokon túlmenően sejtszuszpenziók alkotói is elválaszthatók, a sejtek morfológiai, sajátosságainak, valamint életképességének károsítása nélkül (76. ábra).

Újszerű mérési elvet valósít meg a gél-permeabilitási koromatográfia is, amellyel nagymolakulasúlyú polimerelegyek mólsúly szerinti frakcionálása végezhető el. A *Watter Ass. Inc.* (USA) cég ilyen elven működő, komplett automatikus készüléket mutatott be.

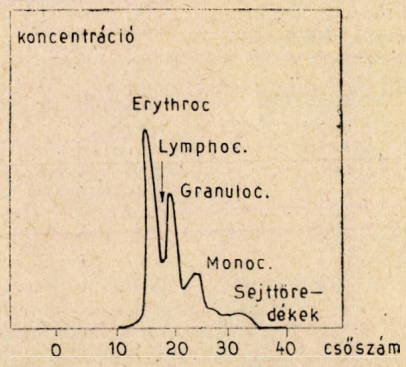
Érdeklődésre tarthat számot a *WTW* (Weilheim) cég Autocromat nevű önműködő oszlopkromatográfiás készüléke, amely az egyedi műszerelemekből „építőszekrény-elv" szerint összeállított magasrendű komplex berendezés szép példája. A készülék adagoló szivattyúja a vizsgálandó oldatot megfelelő pH-jú pufferoldattal elegyítve a kromatográfiás oszlopra adagolja ; a kifolyó oldat vezetőképességét és extinkcióját a készülék méri, és a mérési eredményt kompenzográffal regisztrálja, majd az egyes frakciókat a fotométer vagy a konduktométer által vezérelt frakciószedő automata külön-külön felfogja (77. ábra).

A hőtechnikai műszerek területén ugyancsak szerepelt új mérési elvet megvalósító készülék : a *Perkin—Elmer* (Norwalk, Conn., USA) cég differenciális kalorimetriás elemzőkészüléke. A műszer működése azon a felismerésen alapszik, hogy a szokásos differenciális termikus elemzés során a minta és a közömbös anyag hőmérséklete közötti különbség nemcsak a bekövetkezett energiaváltozástól függ, hanem függvénye a rendszer hőtehetetlenségének, valamint a minta és a közömbös anyag hőkapacitásának is. Ezért elvileg helyesebb hőmérsékletváltozás helyett az elnyelt vagy szabaddá vált hőmennyiség mérése. Az említett műszer működése során a mintát és a közömbös anyagot a szokásos módon egyenletes sebességgel hevítik. Ha a két anyag hőmérséklete között eltérés mutatkozik, akkor egy második fűtőberendezés lép működésbe, és addig melegíti vagy a mintát vagy a közömbös anyagot, míg azok hőmérséklete ismét egyenlő nem lesz. Az ehhez szükséges villamos energia egyenlő a reakcióhővel.

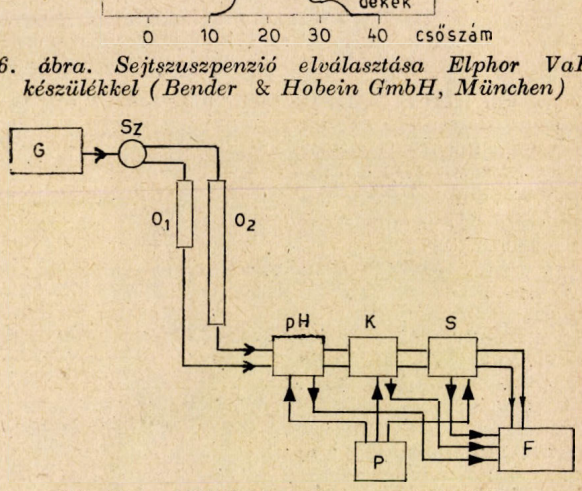
A *gázkromatográfok területén* a fejlődés egyrészt a nagy teljesítményű és folyamatszabályozásra is alkalmas, másrészt viszont az egészen egyszerű és olcsó műszerek irányába mutat.

Az *elektrokémiai műszerek* sorában látható volt egy igen szellemes coulombmetriás elemzőkészülék (*Kuntze*, Düsseldorf), amelyen a keresett vegyület egyenértéksúlyát be kell állítani ; a végeredményt a készülék digitális jelzőberendezésén milliekvivalens egységekbe kiszámítva adja meg. — Kétféle polarográfhoz is mutattak be IR feszültségkompenzáló előtétet (*Deutsche Metrohm, Bernhausen* és *Sargent*, USA) ; mint ismeretes, a magyar gyártmányú polarográf (*Radelkis*) ezt a funkciót előtét nélkül teljesíti.

Végül a *kiállított magyar műszerekről* szólva megállapíthatjuk, hogy azok nem hoztak szégyent, a magyar műszeriparra : a kiállított analitikai ultracentrifuga, derivatográf, lángfotométer (*MOM*), nagy frekvenciás titráló, polarográf, pH mérő (*Radelkis*), mikrotitrátor (*Labor MIM*), frakciószedő (*MŰFÉM*) méltóképpen vette fel a versenyt a többi kiállított műszerrel.



76. ábra. Sejtszuszpenzió elválasztása Elphor VaP2 készülékkel (Bender & Hobein GmbH, München)



77. ábra. WTW Autochromat blokkvázlata (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim)

G grádiens-keverő ; Sz adagoló szivattyú ; O_1, O_2 oszlopok ; pH pH-mérő ; K konduktométer ; S spektrálfotométer ; p : programmszabályozó ; F frakciószedő ; →— folyadék iránya; —▶— jelirányа

Ipari hulladékok értékesítése és megsemmisítése*

Az ezen a területen működő cégek kiállítása — a terület jellegéből következően — általában csupán az alkalmazott technológiák vázlatát és esetleg egy-két berendezés modelljét mutatta be. A problémakörnek tulajdonított fontosságot viszont az jellemzi, hogy a kiállítással együtt megszervezett előadássorozatok közül (hét témakör volt) az egyik az ipari hulladékok kérdéseivel foglalkozott.

A kiállításon a *BASF* bemutatta *ipari hulladékelégető berendezésének* modelljét, amelyet néhány éve helyezett üzembe.

A berendezés teljesítménye 1962-ben 34 000 t szilárd hulladék és 6000 t folyékony hulladék elégetése.

A hulladékégető-kemence gyártója : *Roll AG* (Zürich).

A hőhasznosító kazán gyártója : *Deutsche Baboock und Wilcox Werke* (Oberhausen).

Generáltervező : *Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG* (Ludwigshafen am Rhein).

A berendezés a gyártelepen keletkező mindenfajta hulladék elégetésére alkalmas újszerű, több elégetőtérrel felszerelt ipari égetőkemence. A költségeit a termelt energia kétszeresen fedezi.

A szemetet és ipari hulladékokat a gyártelepen speciális tehergépkocsikkal gyűjtik össze egy nyitott bunkerben, ahonnan markolóval adagolják az égetőkemence 24 m magasan elhelyezett adagoló garatjába. Innen az anyag az első, ún szárító rostélyra kerül, ahol a nedves szemét megszárad, a könnyen gyulladó anyagok pedig el is égnek. A hulladék fő tömege a második, ún. főrostélyon ég el. Innen generátor-aknán keresztül, amelyben levegő- és gőzbefúvással teljessé teszik az elégetést, a salak vízzel töltött salakteknőbe kerül, ahonnan kaparólánc a salakbunkerbe juttatja. A füstgázok hőtartalmát, amelyek 800—1000 C°-on hagyják el a kemencét, hőhasznosító kazánban gőzfejlesztéssel (20—30 t/h) hasznosítják.

A folyékony, éghető hulladékokat tartályokban gyűjtik, ahonnan föld alatti vezetéken nyomják egy másik égetőkemencébe, amelyhez szintén hőhasznosító kazán van kapcsolva.

A két elégetőkemence véggázait egyesítik, majd nagy teljesítményű elektro-filteren át 120 m magas kéménybe nyomják.

Az olyan vegyihulladékokat, amelyek rostélyon nem égethetők el, mert a meggyulladás előtt már annyira képlékennyé, illetve folyékkonnyá válnak, hogy a rostélyon átcsöpögnek, más módszerrel dolgozzák fel. A dobokban, hordókban gyűjtött ilyen anyagokat két egymás után kapcsolt kemencébe adagolják, amelyek közül az első a cementégető-kemencékhez hasonló forgókemence, és benne lassú forgás közben ég a beadagolt hulladékanyag ; a második az ún. utóégetőkamra, ahol a magas hőmérékleten és kellő tartózkodási idő alatt a még kormozó véggázok is maradék nélkül elégnek. A kemencék után szintén hőhasznosító kazán van kapcsolva.

Az ipari hulladékok problémájának egyik fő területén a *szennyvizek kezelésének és tisztításának* tárgykörében a kiállítás az általában kombinált : vegyi és biológiai tisztítás technológiai vázlatait és néhány berendezés modelljét mutatta csupán be (pl. a *Passavant Werke* mechanikus levegőztető berendezése) ; az előadások pedig felölelték az egész témakört, ismertetve a különböző eljárásokkal szerzett tapasztalatokat. A nyugati, fejlett iparú területeken a helyzet oly súlyos, hogy mind több esetben kell egészen költséges megoldásokhoz is folyamodni, amilyenek pl. a bepárlás és elégetés, vagy egész nagy távolságról is a tengerbe való juttatás (csővezetékkel vagy hajóval).

A másik problémakör az ipari hulladékok területén az üzemek által okozott *levegőszennyezés*. Az ipari fejlődés mai fokán mind súlyosabban jelentkezik az üzemek környezetének szennyezése porral és kellemetlen szagú gázokkal, amit az e tárgyú egyik előadás előadója oly sötétnek jellemzett, hogy szerinte a nagyiparral rendelkező vidékek hamarosan olyan helyzetbe kerülhetnek, mint amilyen a helyzet már ma is a szennyvizek területén.

A porszennyezések elleni védekezés leghatásosabb eszközeként mutatta be az *ELEX AG.* (Zürich) *gáz-, illetve levegőtisztításra szolgáló elektromos szűrőinek* új típusait.

Egyik legfontosabb tényező, amelynek alapján a gáztisztító-berendezés típusának, jellegének meghatározása történhet a gázban levő por- vagy folyadékszemcsék tulajdonságainak pontos ismerete.

A szemcsék mérete alapján adódó lehetőségek eredményeként az elektromos szűrők alkalmazhatók a legszélesebb határok között (l. a 78. ábrát).

A berendezések új típusa a „*Hydrex*" *összetett gáztisztító*, amely egyesíti a gáz hűtését, előtisztítását, nedvesítését és az elektromos porleválasztást. Az előkészítő műveletek a porleválasztás számára olyan kedvező feltételeket teremtenek, hogy a legfinomabb szennyező szemcsék is (akár aeroszolok is) leválaszthatók lesznek. Kohóművek, elektrometallurgiai és vegyi üzemek, valamint cementgyárak eddig meg nem oldott gáztisztítási problémái oldhatók meg segítségével.

Az elektrofilterek gazdaságossága, annak ellenére, hogy beruházási költségei a legmagasabbak, sok esetben előnyösebb más tisztítóberendezésekénél. Szerepet játszik ebben a jobb leválasztási hatásfok (az egyébként eltávozó termék értéke), valamint a más berendezésekéhez viszonyított kisebb üzemeltetési költségek. Az áramfelhasználás mintegy 0,3 kW/1000 m^3 gáz, a berendezésben előálló nyomáscsökkenés általában 8 vízoszlop mm alatt van, tehát a többlet-ventillátor-teljesítmény elenyésző. Van példa arra, hogy ugyanolyan üzemi körülmények mellett beépített Venturimosó és „Hydrex" összetett gáztisztító esetében, annak ellenére, hogy ez utóbbi beépítési költségei kétszer nagyobbak voltak, az üzemeltetési költségek (az amortizációt is beleértve) mintegy felét tették ki a vizes mosó üzemeltetési költségeinek.

Az előadások keretében két előadó is foglalkozott a kellemetlen szagú légszennyezéseket megszüntető legújabb eljárás ismertetésével, az éghető szennyezőanyagok esetében alkalmazható, alacsony hőmérsékletű katalitikus elégetéssel (G. Vollheim, Hanau, és E Hermann Frankfurt am Main). Alkalmunk volt a Frankfurttól nem messze fekvő Gondsrothban megtekintetni a *KAVAG (Katalytische Verbrennungsgesellschaft m. b. H.)* telepét, amely erre a célra szolgáló berendezéseket gyárt.

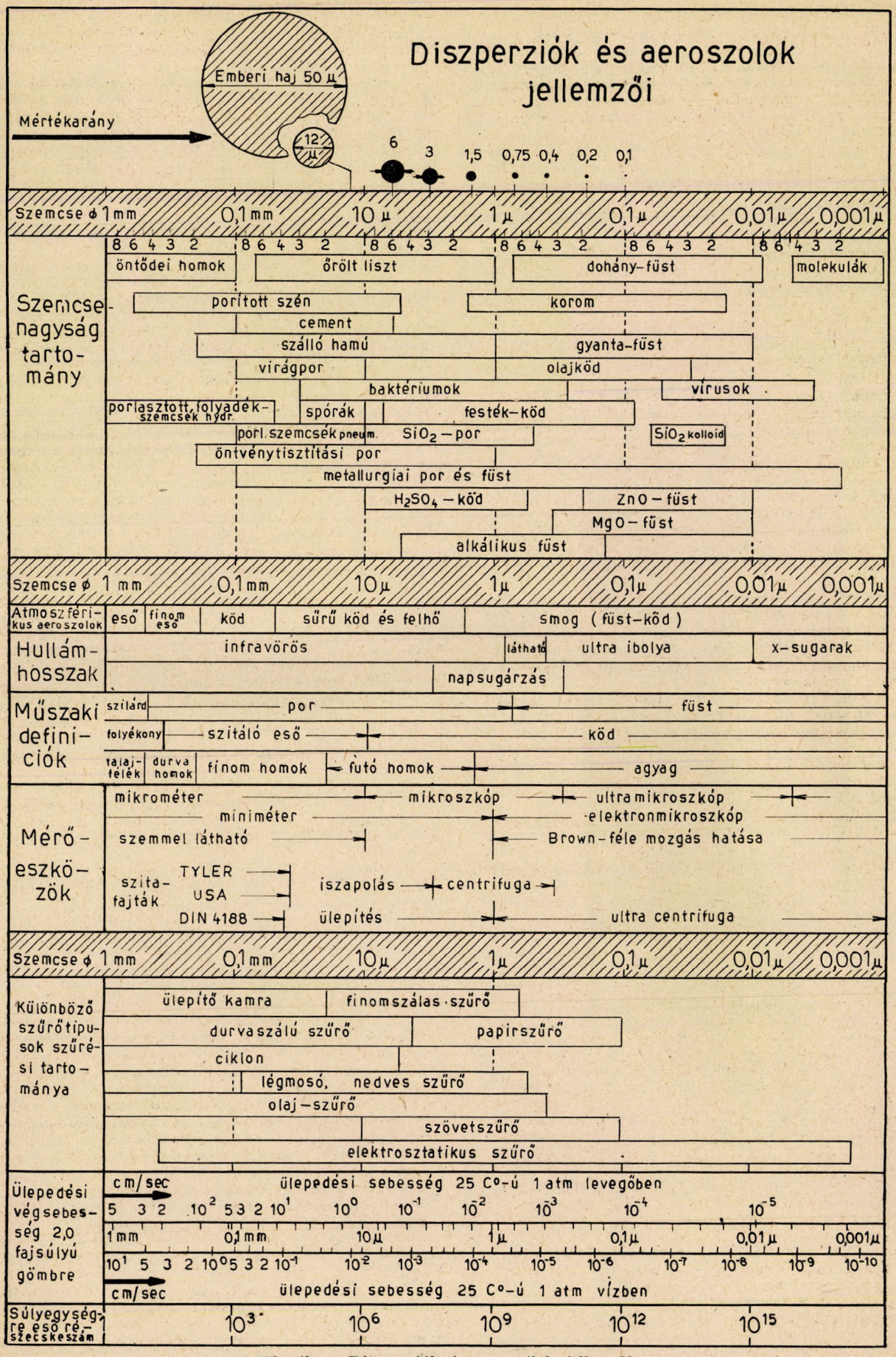
A látottak és a megbeszélések alapján az eljárással kapcsolatban a következőket lehet leszűrni :

Az eljárás általában alkalmas minden éghető, levegőszennyezést okozó gáz vagy gőz kiküszöbölésére és bizonyos extrém esetekben gazdaságos is lehet. Az alkalmazás eldöntésénél a kifúvott levegő mennyisége, hőmérséklete és a szennyezés koncentrációja a fő tényezők, és főként a koncentráció a meghatározó, miután a „gazdaságosság" döntően ettől függ.

Az eljárás lényege : a 250—350 C°-ra előmelegített szennyezett levegő a katalizátorra kerül, ahol a szennyezések elégnek. Az előmelegítés két lépcsőben történik : először hőcserélőben, ahol a katalizátor utáni véggáz végzi az előmelegítést, majd a fűtőtérben, ahol valamilyen fűtőgázzal, vagy olajfűtéssel történik a szükséges hőmérséklet beállítása. A katalitikus elégetés hőfejlődéssel jár, és ennek következtében lehet az eljárás bizonyos extrém körülmények esetén (nagy szennyezés-koncentráció a döntő) gazdaságos: a véggázok hőtartalmának hasznosításán keresztül. Ezután a véggáz rendszerint vízzel permetezett, nagy felületű töltettel ellátott abszorpciós toronyba jut, ahol az égéstermékek nagy része (pl. HCl, SO_2 stb.) kimosódnak, és a szabadba szagtalan és normális hőmérsékletű levegő távozik.

Az eljárás előnye a régebbi magas hőmérsékletű ún. direkt-elégetéssel szemben a lényegesen alacsonyabb hőmérséklet (650—800 C° helyett 250—350 C°), és ennek következtében a mindenképpen nagyobb, „gazdaságosság". A gazdaságosság csak kivételesen érhető

* Kovács Bertalan, Vegyipari Tröszt.



78. ábra. Diszperziók és aeroszólok jellemzői

el, de annak irányában ható legfőbb tényezők: az elszívott, illetve kifúvott levegő mennyiségének csökkentése, és ezáltal a szennyezés koncentrációjának növelése, valamint a véggázok hőtartalmának értékesítése. Bizonyos — a szennyező anyagok minőségétől is függő — koncentráció alatt az eljárás annyira gazdaságtalan, hogy még pl. a nem regenerálható töltetű adszorpciós eljárás is kifizetőbb lehet.

Az eljárás nyugaton is új, mostanában van a bevezetés stádiumában az ipar különböző területein, sok helyen kiváló eredménnyel. Az ACHEMA résztvevőinek bemutattak pl. ilyen üzemelő berendezést Weinheimben, amelyet a Benno—Schilde cég épített be és Degussa katalizátorral dolgozik. Az üzem környékén azelőtt az állati bőrök feldolgozásából származó iszap szinte elviselhetetlen bűzt terjesztett, ma pedig a szag teljesen eltűnt.

Munkavédelem*

A munkavédelmet szolgáló berendezések és felszerelések gyártói külön pavillonban mutatták be a készítményeiket. A kiállításon szerepeltek az egészséges munkahely-megvilágítás, a szellőzés—elszívás, egyéni védőfelszerelések, biztonsági- és mentőkészülékek berendezései, és még sok más, ezen a területen használatos műszer és jelzőberendezés.

Érdekes volt az *Auer* nyugat-berlini cég által bemutatott, „Jet-bandage"-nak elnevezett első segélyként alkalmazható kötözési mód. Ez a végtagok töréseinél alkalmazható, hatfajta kivitelben készülő, lényegében duplafalú műanyag-tömlő, illetve zsákocska, amely szájjal felfújva kellően rögzíti és nyugalmi helyzetbe hozza a törött végtagot (biztosítva a közbeni röntgenezés lehetőségét is)— a további, megfelelő orvosi kezelésig.

Több cég kiállított különböző gázjelező berendezéseket és felszereléseket. Pl. a *Drägerwerk* (Lübeck) cég bemutatta a bányabiztonság céljára készített, sokmérőhelyes központi riasztóberendezését, amelyet CH_4-re, CO-ra és CO_2-re reagáló érzékelő résszel dolgoztak ki. Ugyanilyen jellegű az *Auer* cég „Explosilarm" nevű berendezése is, amely minden éghető gáz- és gőzszennyezés esetén az alsó robbanási határérték 0—100%-áig terjedő tartományban ad jelzést.

Ilyen jellegű berendezést azonban vegyipari célra (tehát a vegyiparban jelentkező különböző gázömlések esetén történő riasztásra) nem dolgoztak ki, annak ellenére, hogy a gázömlések különböző kézi vizsgálatára szolgáló készülékeket gyártanak, és pl. a *Drägerwerk* azokhoz 91 különböző gáz, illetve gőz jelzésére szolgáló betétcsövet tud (az 1963 novemberi állapotnak megfelelően) szállítani.

Érdekesek voltak a bemutatott különböző *tartálymosó berendezések* is, mint pl. az *Otto Tuchenhagen Maschinenfakbrik* (Büchen) cég által kiállított berendezés. Ennek lelke a motorral meghajtott szórófej, amely előre meghatározható program szerint 1,5—5 perces periódusokban a tároló edényzet (tartály, hordó stb.) teljes belső felületét lemossa a rajta keresztül nyomott 25 att nyomású mosófolyadékkal. A szórófej lényegében kardántengelyes megoldás alapján teszi lehetővé azt, hogy a mosófolyadékot minden irányba eljuttassa.

A berendezést a különböző tartály-megoldásoknak megfelelően, különböző típusú szerelési tartozékokkal gyártják, és olyan vezérlő berendezéssel, amely félautomatikusan, vagy teljesen automatikusan vezérli az előöblítés, vegyszeres mosás, utóöblítés és folyadékleeresztések műveleteit.

Maga a szórófej a hajtással együtt 25 kg súlyú, hajtómotorja 42 V-os feszültséggel működik.

Teljesen hasonló alapelven működik az *Alfred Kärchner* (Winnenden) cég által bemutatott berendezés is; amelynek a szórófeje 10 kg súlyú, a szivattyúja pedig 3000—5000 l/h mennyiségű, 25—50 att nyomású, 60 C°-os melegvizet szállít.

Atomipar*

A bemutatott berendezések sokfélesége azt bizonyította, hogy ma már milyen erősen hat az atomenergia és az atomipar, a vegyipari készülékek építésére és fejlődésére. Sok, speciálisan az atomipar számára kifejlesztett készülék eredményesen és haszonnal alkalmazható egyes, szintén különleges követelményeket támasztó vegyipari eljárásban is, sőt egyes vegyipari eljárások gazdaságos megvalósítását is az atomipar céljaira kézített berendezések tették lehetővé. Hasonló a helyzet egyes szerkezeti anyagok területén is.

13 kiállító cég ajánlott atomreaktorokat, közülük öt nyugatnémet cég: az *AEG* (Berlin), a *Brown, Boveri & Cie. AG* (Mannheim), a *Gutehoffnungshütte Sterkrade AG* (Oberhausen-Sterkrade), a *Klöckner—Werke AG Georgsmarienwerke* (Osnabrück) és a *Siemens-Schuckertwerke* (Erlangen).

Közülük az *AEG*, a *Brown, Boveri* és a *Siemens-Schuckertwerke* komplett atomerőművek szállítására is vállalkozik, s hozzájuk csatlakozik még e téren a *M. A. N. Mashinenfabrik AG* (Nürnberg) cég is. Komplett atomerőművek tervezését vállalja még az *F. J. Gattys Ingenieurbüro* (Frankfurt/Main) cég is.

Nagy számban mutattak be atomereaktorokhoz tervezett hőcserélőket, atomreaktor-fűtőelemeket, berendezéseket a radioaktív hulladékok és kiégett fűtőelemek kezelésére és tárolására, finom távirányító berendezésekkel ellátott manipulációs kamrákat stb. Említésre méltó a *Fried. Krupp* (Essen) cég által bemutatott atomreaktor-fűtőelem.

Nagy változatosságban állítottak ki és mutattak be atomreaktorhoz való tartozék-berendezéseket és műszereket. Ezek között sok újdonságot láthattunk, pl. új megoldású szabályozó-rúd mozgató berendezést, reaktortöltő és ürítő berendezést, különleges szerelvényeket, korrózióálló speciális szivattyúkat. Nagy fejlődést lehetett tapasztalni az erősen sugárzó anyagokkal való munkálatokra szolgáló eszközök területén is. Különböző méretű és működésű módú manipulátorokat, távolból kezelhető mérlegeket, különleges szűrőket és védőöltözeteket nagy változatosságban állítottak ki. A *Saint-Gobain* (Párizs) cég hét objektívvel és mikrokeménységvizsgálóval ellátott távirányítású mikroszkópja méltán keltett általános érdeklődést.

Az atommag-technika követelte különleges követelményeknek a szerkezeti anyagokat gyártó ipar is sikerrel igyekezett eleget tenni. Új króm-, molibdén-, nikkel- és bór-ötvözeteket mutattak be, és nióbiumból és cirkóniumból készített formadarabokat is kiállítottak. Feltűnően nagy és változatos volt az ajánlat reaktortisztaságú grafitból, amelyet általában moderátor-építőelemek alakjában állítottak ki.

* Kovács Bertalan, Vegyipari Tröszt.

* Bakos Miklós, Vegyipari Tröszt.

A vegyipar hírei

Miniszteri utasítás a vegyipari beruházások rendjéről

A nehézipari miniszter utasítást adott ki a vegyipari beruházások és felújítások rendjéről. Az utasítás célja, hogy megkönnyítse, meggyorsítsa, gazdaságosabbá tegye a vegyipar beruházásait, a régi üzemek korszerűsítését. A rendelkezés szerint az új állóeszközök után befizetett értékcsökkenési járulékot az első évben a régi állóeszközök korszerűsítésére kell fordítani. Az utasítás összefoglalja és megerősíti a vegyiüzemek szabadba telepítéséről korábban megjelent rendelkezést, ezenkívül törvényesíti és egyes esetekben kötelezően bevezeti a modell-tervezést, amely eddig kísérleti jellegű és szórványos volt. A modell-tervezéstől a tervszolgáltatás meggyorsulását, a beruházások kivitelezésének rövidülését várják.

Próbaüzem az első hazai benzinreformálóban

A Komáromi Kőolajipari Vállalat szőnyi gyáregységében a novemberben sikerrel megtartott üzemi próbák után december elején megkezdte a próbaüzemi termelést az első hazai benzinreformáló. A Hollandiából vásárolt, 180 millió forintos beruházással épült, korszerűen automatizált, nagytermelékenységű reformálóüzem magas oktánszámú benzint állít elő. Automatizáltságára jellemző, hogy az üzemet mindössze öt ember irányítja, berendezéseit két műszerész tartja karban. A benzinreformáló 1965 elején fejezi be próbaüzemét és előreláthatólag februárban kezdi meg az üzemszerű termelést, évi 150 000 tonna kapacitással.

Két új gyógyszercsarnok

A gyógyszeripar rekonstrukciója során november végén két új üzemet adtak át rendeltetésének.

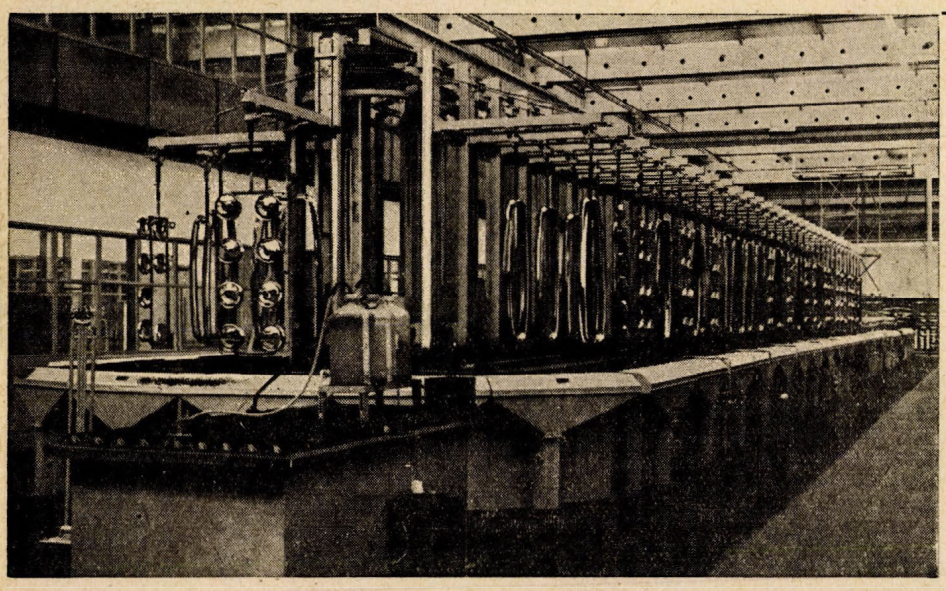
A Chinoin Gyógyszerárugyárban november 26-án ünnepélyesen felavatott AS-csarnokban a Kémia II. üzem kezdte meg a termelést. Az avatóünnepségen részt vettek a Nehézipari Minisztérium képviselői és a Gyógyszeripari Tröszt vezetői.

A Kőbányai Gyógyszerárugyárban 1962 nyarán kezdték meg építeni a Kémia I. üzem új otthonát, a négyemeletes III-as csarnokot. A 36 hónapi felépítésre tervezett üzem 28 hónap alatt készült el. Sikeres próbaüzemelés után november 27-én ünnepélyesen avatták fel.

Meggyorsítják a germániumdioxid kísérleteket

A dorogi Szénfeldolgozó Vegyipari Vállalatnál hosszabb ideje sikeresen kísérleteznek az első hazai germániumdioxid üzemben a félvezetők gyártásához szükséges germániumdioxid előállításával, a NEVIKI-ben kidolgozott gyártástechnológia szerint. Az eredeti terv szerint 1966 elején kellene megkezdeni az üzemszerű termelést. A dorogi üzem szakemberei azonban úgy határoztak: olyan ütemben folytatják a kísérleteket, hogy azokat már a jövő év közepére befejezhessék.

Sz. F.



A BLASBERG gyárt és szállít:

Nagy teljesítményü automata berendezéseket felület-nemesítő eljárások céljára
Speciális szennyvízsemlegesítő berendezéseket
Nagy teljesítményt biztosító vegyszereket és készítményeket fémek mindennemű galvanikus és kémiai felületi kezeléséhez

Különleges gyártmányai többek között:
— Programvezérlésü teljes automaták;
— Nagy teljesítményt biztosító fénynikkelfürdők, 16 A/dm² áramsűrűségig;
— Edzőfürdők;

Önszabályozó krómfürdő;
— "Chropromtekt" meggátolja az egészségre ártalmas krómfürdőgőzök keletkezését;

Nemesfémfürdők:
— "Helios" ZF—TR horganyfürdő;
— "Helios" ZF horganyfürdő;
— Savas és lugos rézfürdők;
Fénykadmium fürdők;
"Stannostar" fényónfürdő
— Fényeloxáló;
— Folyékony, csiszoló és polirozópaszták.

Díjtalan szaktanácsadás!

BLASBERG

Friedr. Blasberg, Solingen
G. m. b. H. & Co. KG
Spezialfabrik für Galvanotechnik
Telefon (02122) 78061 · 565 Solingen-Merscheid · FS 08514835

KŐBÁNYAI GYÓGYSZERÁRÚGYÁR

AZ ORSZÁG LEGRÉGIBB GYÓGYSZERGYÁRA

GYÁRTÁSI FELADATKÖRE:

NÖVÉNYKÉMIAI KÉSZÍTMÉNYEK
(DIGITALIS, ANYAROZS ALKALOIDOK)

ORGANOTERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK
(HEPARIN, MÁJKÉSZÍTMÉNYEK,
PROTEOHORMONOK)

SZINTETIKUS ÉS FÉLSZINTÉZISSEL
KÉSZÜLŐ KÉSZÍTMÉNYEK
(SZTEROID HORMONOK, ANTI-
REUMATIKUMOK, ALTATÓK,
ANTITUBERKULOTIKUMOK
ÉS ANTIHISZTAMINOK)

KGy

A „BERLIN-CHEMIE"

aminosavak és aminosavszármazékok széles skáláját állítja elő:

Szállítjuk többek között a következő termékeket:

β-alanin
α-amino-vajsav (DL, D, L)
triptofán (D, L)
glutaminsav (L)
izoleucin (D, L)
norvalin (DL, D, L)
α-aminofenil-ecetsav
fenilalanin (DL, D, L)
szarkozin
szerin (D, L)
valin (DL, D, L)

Továbbá:

Peptideket és peptidszármazékokat, aminosavakat szövettenyészetekhez, stabil izotópok által jelzett aminosavakat

Kérje gyártmányismertetésünket!

VEB BERLIN-CHEMIE
BERLIN-Adlershof
NDK

Exporttal kapcsolatos felvilágosítással szolgál:
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
BERLIN C-2, Georgenkirchplatz 6—12



A schkopaui polivinilacetát-diszperzió

sokféle feldolgozási és alkalmazási lehetőséget biztosít a legkülönbözőbb iparágak számára s ugyanakkor egy sereg előnye van.

Kötőanyag időjárásálló fa- és vakolatvédő bevonatokhoz, spatulyázó masszákhoz, kenőanyag papírbevonásra, nyersanyag ragasztók, különösen faragasztók készítéséhez.

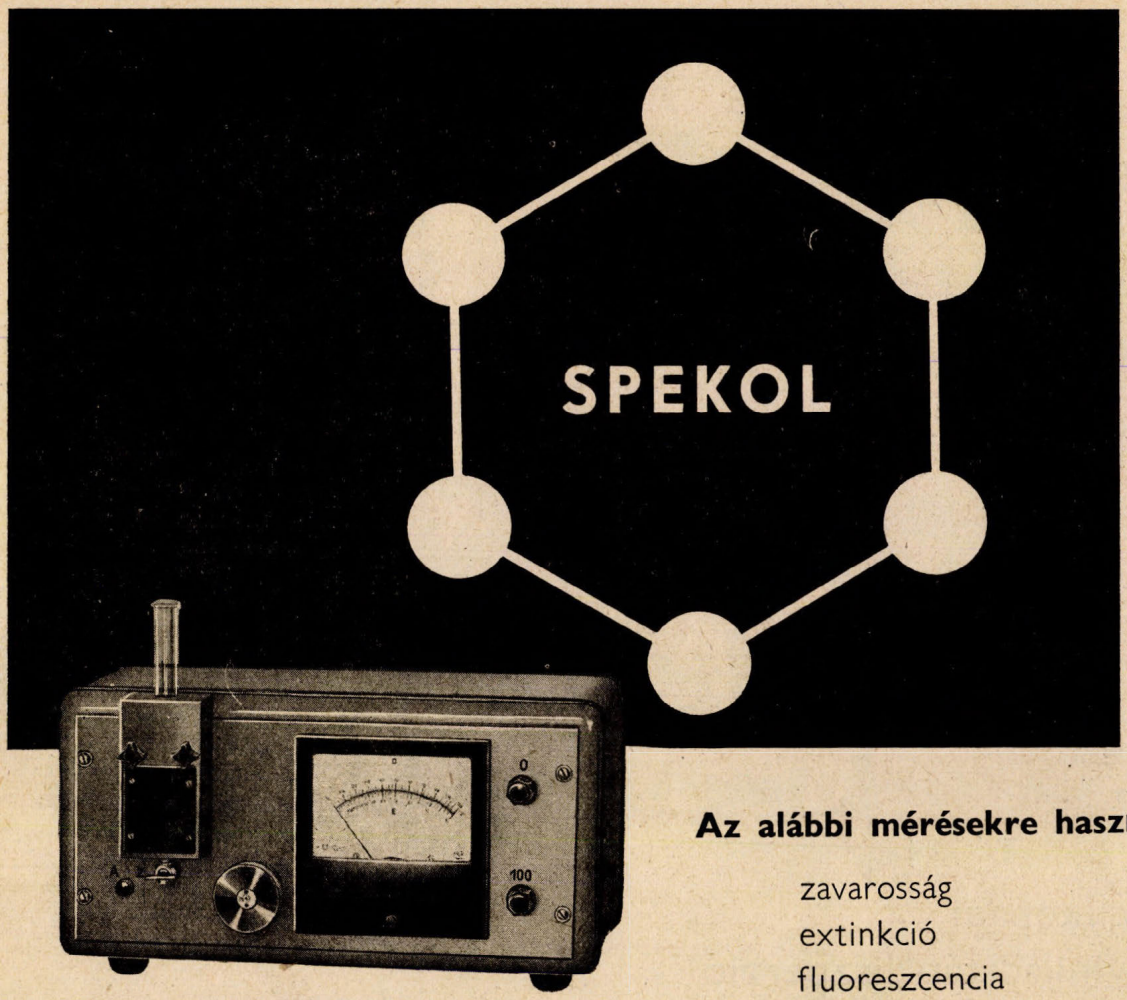
Kérjen felvilágosítást alkalmazástechnikai osztályunktól.

Export felvilágosítások:
Deutscher Innen- und Aussenhandel Chemie
Berlin C 2
Georgenkirchplatz 6 — 12.

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU ÜBER MERSEBURG

NÉMET DEMOKRATIKUS KÖZTÁRSASÁG



VEB Carl Zeiss JENA

Az alábbi mérésekre használható:

zavarosság
extinkció
fluoreszcencia
titrálás
remisszió 45/0
monokromatikus
fényforrás HQE 40

*

Tartozékok:

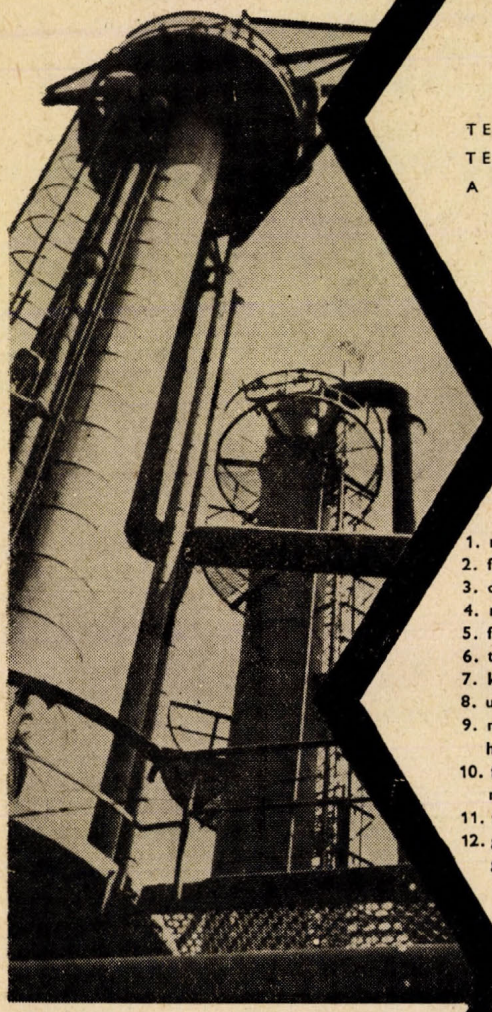
365—750 mm-es rácsmonokromátorok
kémcsövek
küvetták
tranzisztoros erősítők
ZV utóerősítők

Tulajdonságok:

egyszerű kezelhetőség
bővíthetőség
univerzális alkalmazás
széles körű felhasználási lehetőségek

CARL ZEISS JENA

a modern optika forrása és központja



POLIMEX

TERVEZ, SZÁLLÍT ÉS FELSZERELI TELJES IPARI LÉTESÍTMÉNYEKET A KÖVETKEZŐ VEGYI ANYAGOK GYÁRTÁSÁNAK CÉLJÁRA:

1. metanol
2. formalin
3. dicián-diamid
4. melamin
5. ftálsav-anhidrid
6. tiokarmabid
7. karbamid
8. urotropin
9. melamin-formaldehidgyanták
10. formaldehid-karbamid-ragasztószerek
11. fenolgyanták
12. gliptál- és ftalátgyanták
13. acetilén
14. acetaldehid
15. ecetsav
16. butanol
17. erjedési butanol
18. oktanol
19. triklóretilén
20. ciánhidrogén
21. ammónia
22. alumínium-szulfát
23. aktívkorom
24. zsírbontás
25. ecetsavas észter

Egyedüli exportáló:

POLIMEX

Lengyel Gépipari Külkereskedelmi Vállalat

Warszawa, Czackiego 7/9
Távirati cím: POLIMEX Warszawa
Tel.: 269491
Telex: 81271, 81274
Részletes tájékoztatást ad a
Lengyel Kereskedelmi Tanácsos
Budapest, XIV., Népstadion u. 65.

POLIMEX

EGYESÜLT VEGYIMŰVEK

KÖZPONT: Budapest, XVII., (Rákoskeresztúr) Cinkotai út 26. Telefon: 148-506, 341-500
TELEP: Budapest, IV., (Újpest) Váci út 71. Telefon: 292-910.

GYÁRTMÁNYAINK:
Textil-, bőr- és gumiipari vegyi segédanyagok, emulgátorok, felületaktív készítmények, optikai fehérítők, lakkipari oldószerek, műanyaglágyítók, szintetikus mosószeralapanyagok (zsíralkoholszulfátok, alkilszulfonát, alkilbenzolszulfonát).

Felhívjuk figyelmüket alábbi gyártmányainkra:

TEXTILIPARI VEGYI SEGÉDANYAGOK:

•EVEGAL
Indanthren színezékek szálaffin egalizálószere.

MAVEFOR BKA
lúgálló nedvesítő- és főzőszer. „Carrier"-tartalmú színezési segédanyag.

MELAFORM 150
melamin-alapú műgyanta előkondenzátum, nemes kikészítéshez.

OPTINOL BVS
kékesibolya árnyalatú, hideg vízben jól oldódó, fényálló optikai fehérítő.

SOFTAMIN P 6
nem ionos textilipari lágyító- és emulgálószer.

•SOLOVET N
szulfoszukcinát-alapú gyorsnedvesítőszer.

STATINOL B
antisztatizálószer.

•SZULFAKTOL 25
újtípusú mercerező-nedvesítőszer.

ZSÍRALKOHOLSZULFÁT P
pálmamagolajból készült szintétikus mosószer-hatóanyag.

BŐRIPARI SEGÉDANYAGOK:

MAVEFOR BKA
mésztűrő, anionos áztató- és nedvesítőszer (savanyú fürdőben is használható).

SZULFOLIKKER SP
szulfonált spermolajalapú bőrzsírozószer.

LAKK- ÉS MŰANYAGIPARI LÁGYÍTÓK:

EPOXOL N
epoxidált napraforgóolaj.

•EPIMOL 3,2
epoxidált zsírsavbutilészter.

MAVEPLAST BB
dibutilftalát pótlására.

EGYÉB GYÁRTMÁNYAINK:

ALHIBIT K—175
járművek alvázának korrózió elleni védelmére.

MAVEBIT CCC
inhibitor tartalmú segédanyag fémfelületek savas kezeléssel történő rozsdátlanításánál és vízkőtelenítésénél.

•MAVEBIT AZP
fémfelület zsírtalanításához.

•MAVEBIT VAP
inhibitor tartalmú fémfelület alapozó segédanyag.

ULTRA MOSÓPASZTA (Arylan)
univerzális háztartási és ipari mosószer. Mindent mos.

ULTRA MOSOGATÓPOR
nagy felületaktivitású mosogatószer.

VITEMOL
szőlővessző, facsemete, gyümölcs, zöldség, paprika, stb. kiszáradását gátló emulzió.

•-gal megjelölt termékeknek ideiglenes ára van.

CHINOIN

A MUNKA VÖRÖS ZÁSZLÓ ÉRDEMRENDJÉVEL KITÜNTETETT

GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA
ALAPÍTÁSI ÉVE: 1910

Széles spektrumú antibiotikumok
Hormonok
Vitaminok
Cytostatikumok
Diuretikumok



ANALITIKAI KÖZLEMÉNYEK

Szerkeszti: MÁZOR LÁSZLÓ

Fenolanalízis

MENYHÁRT JÓZSEFNÉ, és DOMSA KÁROLY*

A gyakorlatban fenolanalízisen elsősorban az összfenoltartalom meghatározását értik. Annak megállapítása, hogy az összfenoltartalmat milyen arányban képviselik a fenol és az egyéb homológok, már inkább a kutatómunkát kiegészítő feladat. A szintetikus fenolelőállítás üzemmenetének követésénél azonban a fenol homológtartalmának ismerete feltétlenül szükséges.

Alábbiakban rövid értékelést szeretnénk adni az ismertebb analitikai módszerekről, alkalmazhatóságukról, pontosságukról, felhasználva az irodalom, az üzemi tapasztalat és saját munkánk eredményeit.

Modellanyagunk a Sajóbábonyban, benzolszulfosavból lúgos ömlesztéssel előállított nyers fenol volt, melynek összetételét desztillációval határozták meg:**

víz	18,0%
fenol	64,3%
homológ	14,0%
kátrány	3,5%
	99,8%

A nyers fenol *analitikai desztillációja* időigénye miatt nem lehet követője az üzemmenetnek. Folyamatos üzemű finom analitikai desztillációs kolonnán egy heti munka után kapható a fizikai vizsgálatokra (mólsúly, törésmutató, fagyáspont) alkalmas anyagmennyiség. Fenolokra megoldható az *Engler desztillációhoz* hasonló lepárlás is, de mindkét módszer megbízhatatlanságát növelik a melegítés hatására az anyagban bekövetkezhető változások.

A klasszikus fenolmeghatározási módszerek; a *Koppeschaar* [1], a különböző diazofesték-képzéssel egybekötött fotometria [2] és a konduktometria [3].

A *Koppeschaar-módszernek* — amely ugyan még igen elterjedt fenolmeghatározási eljárás — számos metodikai nehézsége van, mivel a gyűrű OH-csoportja által lazított helyeken kívül az oldalláncba is beépülhet a bróm.

Konduktometriával összaromás OH-tartalmat lehet csak meghatározni. A módszer szempontjából minden aromás OH egyenértékű.

A lúgos ömlesztéssel készült nyers fenol átlagmintájának fenoltartalma konduktometriás meghatározásunk szerint *71,9%*

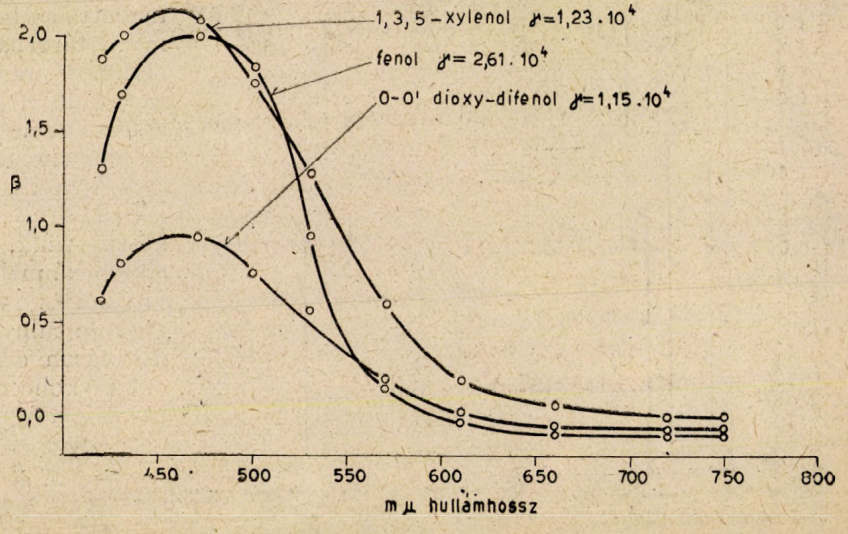
A mérést Radelkisz konduktométeren végezve a pontosság 0,30%

A diazo-festékképzéssel egybekötött fotometria tanulmányozására a Csandáné—Domsa által leírt, a fenolos oldatokra kidolgozott módszert [4] választottuk, ahol a diazo-festékképző komponens *p*-nitroanilin.

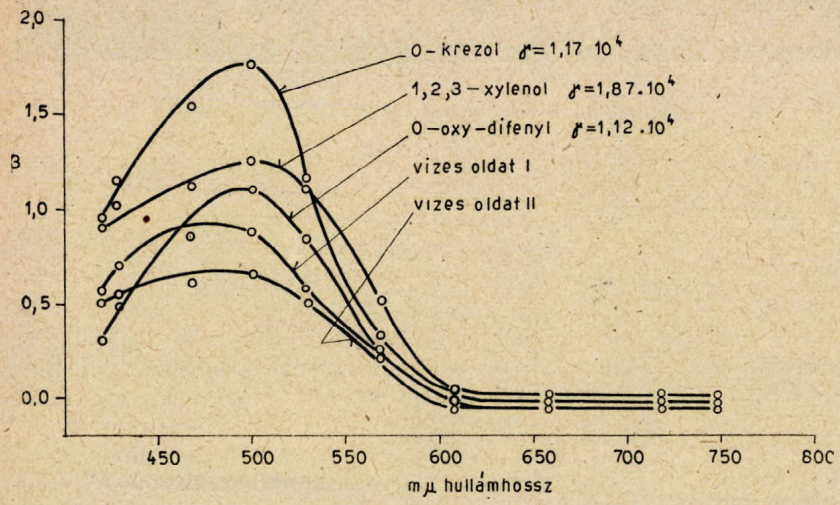
A fenollal képződő festék fényabszorpciós maximuma 470 mμ hullámhossz környezetében van, és extinkciója 0,5—5,0 g/l koncentráció intervallumban lineárisan változik a hígítással. A fenolhomológok zavaró hatásának megállapítása céljából kimértük azok fényabszorpciós maximumát (1., 2. ábra).

* MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézete, Budapest.

** A mérési adatok a Szerves Kémiai Kutató Intézet által közölt értékek.



1. ábra. Fenolhomológok fényabszorpciós maximuma



2. ábra. Fenolhomológok fényabszorpciós maximuma

Az 1. táblázat néhány fenolhomológ moláris extinkciós koefficiensét (γ) tartalmazza, amely értékeket méréseinkből számítás útján határoztuk meg.

1. táblázat

Fenolhomológok moláris extinkciós koefficiense

Anyag	γ (470 mμ hullámhosszon)	Anyag	γ (500 mμ hullámhosszon)
Fenol	$2{,}61 \cdot 10^4$	*o*-oxi-difenil	$1{,}12 \cdot 10^4$
1, 3, 5 xilenol	$1{,}23 \cdot 10^4$	*o*-krezol	$1{,}17 \cdot 10^4$
p-o'dioxi-difenil	$1{,}15 \cdot 10^4$	1, 2, 3 xilenol	$1{,}87 \cdot 10^4$

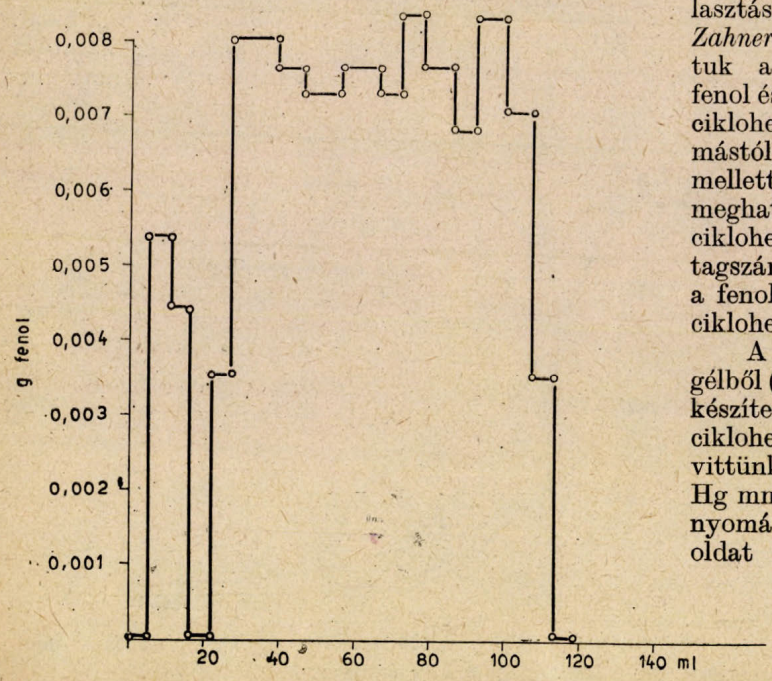
Ismeretes, hogy *p*-nitroanilines diazofesték formájában minden olyan fenol, amely parahelyzetben nem szubsztituált, együttesen határozható meg. Mivel a szennyezők egyrészénél a fényabszorpciós maximum a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el (1., 2. ábra) az általunk az UVIFOT fotométeren 546 mμ hullámhosszon mért tiszta fenol fajlagos extinkcióját ezek jelenléte, nagyobb fényelnyelő képességük miatt a ténylegesnél jobban torzítja. Így a koncentráció-görbén a valódinál nagyobb koncentráció értékeket kapunk — fenolmólsúlyban kifejezve. A lúgos ömlesztéssel készült nyersfenol átlagmintájának fenoltartalma fotometriásan mérve 72,8%

Különböző fenolhomológok mellett tehát fotometriásan a fenolt csak előzetes elkülönítés után lehet meghatározni. Ennek megfelelően a vizsgálandó anyag sajátságaitól függően az alapmódszerek számos változata alakult ki [5, 6, 7, 8].

Végül mind szélesebb körben alkalmazzák a nyersanyagból, illetve kémiailag átalakított — tehát bizonyos fokig szelektált — anyagcsoportokból a kromatográfiás úton történő fenol, illetve fenolhomológ meghatározást [9, 10, 11, 12] akár oszlop, akár papír adszorbensen [13, 14].

A számos kromatográfiás módszer közül, amelyek a fenol, illetve homológjainak szétválasztására ismeretesek, *oszlopkromatográfiában* a *Zahner* és *Schwann* [10] által leírt módszert találtuk a legmegfelelőbbnek. Méréseink szerint a fenol és homológjainak megoszlási hányadosa víz—ciklohexán-rendszerben annyira különböznek egymástól, hogy megoszlási kromatográfiával fenol mellett a homológok mennyisége kvantitatíve meghatározható. Mivel a megoszlási hányados a ciklohexánra nézve annál nagyobb, minél nagyobb tagszámú homológot vizsgálunk, így feltehetően a fenol szennyezései jönnek le először az oszlopról, ciklohexánnal mosva.

A meghatározás mikromódszer, 60 g szilikagélből (40 szemcse 1 cm^3-ben) 30 cm magas oszlopot készítettünk, vízzel megnedvesítettük, majd 40 ml ciklohexánnal egyszerre mintegy 0,14 g anyagot vittünk az oszlopra úgy, hogy azon állandóan 250 Hg mm túlnyomás volt. A továbbiakban ezen a nyomáson ciklohexánnal eluáltunk, és a lejövő oldat koncentrációját diazo-festékképzés után



3. ábra. Nyers fenol kromatográfiás szétválasztása Zahner és Schwann szerint

fotometriásan határoztuk meg 546 mμ hullámhosszon. 130 ml/h eluálási sebességet biztosítva, a meghatározás ideje mintegy 1½ óra (3. ábra).

A nyers fenol monofenoltartalma kromatográfiás szétválasztással, 63,8%
homológtartalma 7,3%
össz. fenol tartalom 71,1%

A kromatográfiás szétválasztás ±0,2% hibával reprodukálható; ha a szétválasztás körülményeinek (hőmérséklet, nyomás, adszorbens) azonosságát biztosítjuk.

A nyers fenol kvantitatív szétválasztását megkíséreltük papírkromatográfiával is.

A *papírkromatográfiás* meghatározásoknál a fenolhomológokból kiinduló szétválasztást nagymértékben befolyásolja a futtató anyag összetétele, így pl. a butanol + benzol futtatóanyag keveréknél legnagyobb *Rf* értéke a fenolnak van; ciklohexán + kloroform + etanolban a legkisebb *Rf* érték a fenolé.

Többfajta, irodalomból ismert oldószerkeverékkel végeztünk kísérleteket [14], tanulmányozva az elválasztás mértékét. Nyers fenolra azonban egy esetben sem kaptunk kiértékelhető eredményeket. Ennek oka a fenolos komponensen kívül mindenkor jelenlevő kátrányos jellegű szennyezések zavaró hatásában kereshető.

Az előhívó anyagok közül a p-nitroanilines diazotálást találtuk a legérzékenyebbnek, hátránya viszont, hogy minden fenollal közel azonos színt ad.

A diazotált szulfanilsavas festékképzéssel történő előhívás kevésbé érzékeny, néhány fenolt azonban jellemző színfolttal jelez.

Eddigi méréseink nem tisztázták azt, hogy a nyers fenolban mennyi és milyen szennyezők kísérik a fenolt, ezért a tiszta fenol és kísérő homológjainak elkülönítésére kerestünk lehetőséget. *E. Terres* [15] és munkatársai a fenol-víz illetve fenolhomológ-víz biner rendszereket tanulmányozva megállapították, hogy annak ellenére, hogy a fenol és a krezolok dipólus momentuma és dielektromos állandója közel azonos, vízben mégis jelentékeny oldódókészség különbség észlelhető. Így a krezolok oldáskészsége már csak 1/5-e a fenolénak szobahőmérsékleten, az ennél magasabb homológoknál pedig gyakorlatilag mérhetetlenül kicsi.

Hasonló megállapításokat tettek más szerzők [16] a fenol és homológjainak vízoldhatóságára, kiterjesztvén vizsgálataikat alacsonyabb hőmérséletek felé (2. táblázat).

2. táblázat

Fenolhomológok vízoldhatósága különböző hőmérsékleten

Anyag	Hőmérséklet, C°	Oldékonyság, %	Hőmérséklet, C°	Oldékonyság, %
Fenol	0	7,3	20	7,9
p-krezol	0	1,0	20	1,7
m-krezol	0	2,0	20	2,2
o-krezol	0	2,2	20	2,5
1, 3, 5 xilenol	0	0,0	20	0,42

Ezek után várható volt, hogy a nyers fenol fenoltartalma vízzel kivonható szobahőmérsékleten úgy, hogy csak a krezolok kísérik szennyezésként.

Ennek tisztázására — a nyers fenolból mintegy 5 g-os bemérést alkalmazva — 100-szoros térfogatú desztillált vízzel rázva kívántuk a fenolt elkülöníteni. Az így keletkező, erősen emulziós oldatból a visszamaradó olajos részt papíron, üvegszűrőn + vattarétegen nem lehetett kiszűrni. Amennyiben a szűrést G 2-es üvegszűrőre 2—4 centiméter vastagon rétegezett, 0,2—0,5 mm szemcsenagyságú szilikagéllel végeztük, teljesen átlátszó, víztiszta oldatot nyertünk, és a szilikagél vízzel fenolmentesre mosható volt. Az összegyűjtött szűrletet ismert térfogatra töltve fel, meghatároztuk a fenololdat koncentrációját.

A szilikagél szűrőrétegen visszamaradó olajos anyag acetonnal lemosható, majd infralámpa segítségével a víz és az aceton elpárologtatható volt. A visszamaradó kenőcsszerű anyagot lemérve,

a nyers fenol vízoldhatatlan tartalma 12,5%,
míg a vízoldható fenoltartalom a vizsgálati módszertől függően
konduktometriásan 67,8%
fotometriásan 70,1%
volt.

A vizes oldatban szennyező komponens marad, amit a $FeCl_3$-os színreakció is igazol.

A $FeCl_3$ ui. monofenollal ibolya
o-krezollal sárgászöld
xilenolokkal kékeszöld
o-oxi-difenillel zöldessárga
o-o'-dioxi-difenillel zöldesbarna
színreakciót ad.

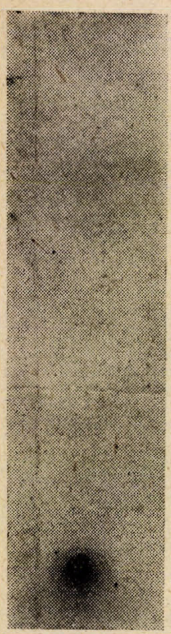
Ha a vizes híg oldathoz $FeCl_3$ oldatot adtunk, intenzív ibolyaszínű lett az oldat, majd néhány másodperc múlva nagyon halvány piszkoszöld árnyalatot kapott, ami tehát szennyező fenol jelenlétére utalt.

A vizes oldat kvalitatív jellemzésére papírkromatográfiás viszgálatokhoz a *Cramer F.* [13] által ajánlott oldószer keverék: (27 rész ciklohexán + 3 rész kloroform + 0,6 rész 96%-os etanol) a várható *Rf* értékek alapján jó elválasztást igért (3. táblázat). Összehasonlítás céljából a fenol (4. ábra), o-krezol, 50% fenol + 50% o-krezol, 3 izomer xilenol (5. ábra) kb. azonos mennyiségét vittük fel a papír megjelölt pontjaira, majd a fent leírt oldószer eleggyel futtatunk.

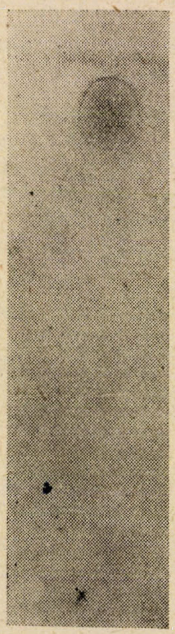
3. táblázat

Fenolhomológok R_f-értékei Cramer szerint

Anyag	*Rf*-érték
Fenol	0,26
p-krezol	0,38
m-krezol	0,42
1, 3, 4 xilenol	0,45
1, 3, 5 xilenol	0,49
1, 2, 3 xilenol	0,58
o-krezol	0,61
1, 3, 5 xilenol	0,63
2, 3, 6 xilenol	0,80



4. ábra

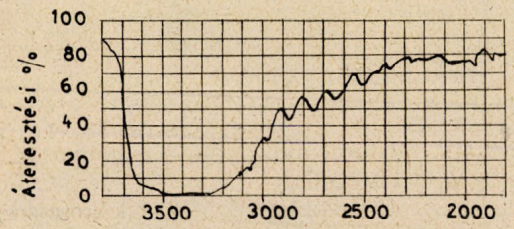


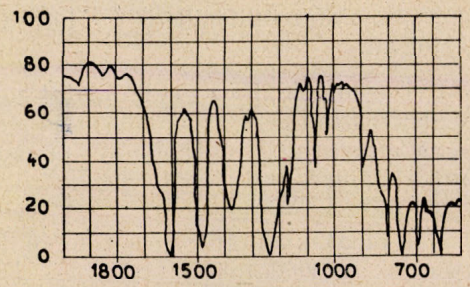
5. ábra



6. ábra

Fenol, xilenolok és a vizsgálandó fenololdat papírkromatogramja





7. ábra. *P.a. fenol infravörös abszorpciós spektruma*

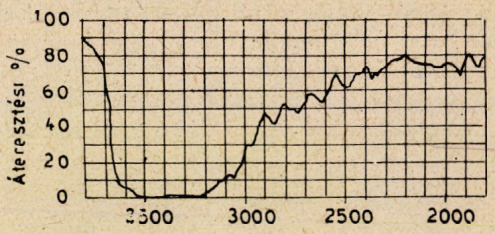
A kromatogrammokból látható, hogy a fenol a helyén marad, a krezol az alapkörből kimegy és az előhívó áramlásának irányában elmosódik, míg a xilenolok jól definált foltot adnak az oldószer fronton belül.

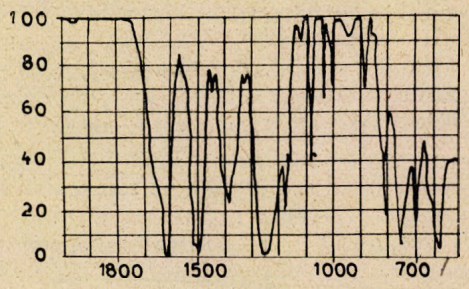
A vizsgálandó oldatunk kromatogrammján (6. ábra) jól helyén maradó fenolfolt látható, de felette megjelenik a szennyezést (fenolhomológot) jelző elhúzódó folt is, melynek *Rf* értéke diffúz jellege miatt nem határozható meg.

A szennyezők a papírcsíkról leoldhatók de, a módszer potossága nem jobb, mint ± 1 % az összes fenolra vonatkoztatva.

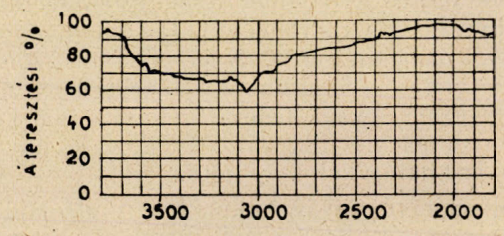
A fenol *infravörös spektroszkópiája**. A tiszta fenolok infravörös spektroszkópiával történő kvantitatív meghatározásánál az a kérdés, hogy a

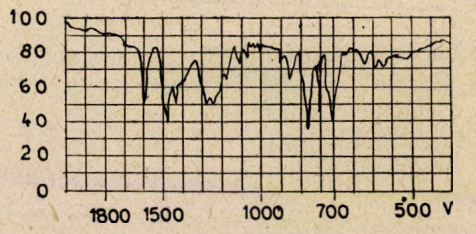
* A méréseket a MTA Központi Fizikai Kutató Intézetben végezték el.





8. ábra. *A nyers fenol infravörös abszorpciós spektuma*





9. ábra. *A nyers fenolból kromatográfiás úton elválasztott fenolhomológok abszorpciós spektruma*

tiszta fenol infravörös fényelnyelési sávjait — amelyek az aromás OH-csoportokra jellemzőek — mennyiben zavarja a homológok és a 18%-nyi víz jelenléte.

Felvettük a tiszta fenol (pro. anal) (7. ábra), és az üzemi termékként kapott nyers fenol infravörös abszorpciós spektrumát (8. ábra). A felvételeket vizes oldatban készítettük, tehát a nyers fenol víztartalma a kiértékelést nem zavarja.

Az abszorpciós spektrumban 700 és 760 cm^{-1}-nél jelentkezik a monoszubsztituált benzol sávja, ezt választhatjuk a fenol mennyiségi meghatározásánál alap hullámhosznak.

Tehát a fenti hullámhosszak egyikén felvéve egy ismert koncentrációju fenololdat sorozat elnyelési görbéjét, ezen un. kalibrációs görbe alapján gyors méréssel megállapítható a nyers fenol fenoltartalma ± 1 absz.% pontossággal.

A nyers fenol színképét összehasonlítva a tiszta fenol színképével pl. 1140 cm^{-1}-nél új sáv jelentkezését észlelhetjük. A megjelenő új sáv a nyers fenol homológjaira lehet jellemző.

Kromatográfiás úton szétválasztottuk a homológokat a monofenoltól és felvettük azok infravörös abszorbciós spektrumát (9. ábra).

A kapott spektrum alapján megállapítottuk, hogy a nyers fenol szennyezőinek jelentős része kétgyűrűs vegyület, melynek keletkezésére meg van a lehetőség a benzolszulfonsav alkáli ömlesztésekor.

Végül hasonlítsuk össze a nyersfenol különböző módszerekkel végzett elemzéseinek eredményeit (4, 5. táblázat)

4. táblázat

Összehasonlító táblázat a különböző módszerekkel meghatározott nyersfenol fenol tartalmáról

Vizsgálandó fenolminta	Konduktometria	Fotometria	Kromatográfia
Összes fenoltartalom	71,9	72,8	71,15%
Vízoldható fenol	67,8	70,1	
Vízoldhatatlan fenol	2,75	2,75	

5. táblázat

A nyers fenol összetétele desztillációval és kromatográfiával meghatározva

Anyag	Desztilláció	Kromatográfia
Egyértékű fenol	64,3%	63,8%
Fenolhomológ, ...	17,5%	7,35%
Egyéb szénhidrogén, ...		9,75%*
Víz	18,0%	18,6%
Összesen	99,8%	99,5%

* Lúgos közegből vízgőzdesztillációval meghatározva.

A táblázatok adatai szerint összfenol-tartalmat konduktometriával és oszlop-kromatográfiával lehet megbízhatóan meghatározni.

A fotometriás módszerrel kapott 72,8% érték kb. 1%-os eltérését az extinkciós értékeknek csak a 2. ábrával kapcsolatban említett torzítása okozhatja.

Az oszlop-kromatográfiával nyert értékek jó egyezést mutatnak a Szerves Vegyipari Kutató Intézet desztillációs adataival.

IRODALOM

[1] *Erdey L.,:* Bevezetés a kémiai analízisbe II. rész. 236. (1956) Tankönyvk. Bp.

[2] *Hinden:* Brennstoff Chemie *4* 148. (1935)

[3] *Erdey L.—Proszt J.:* Fizikai kémiai praktikum. Akad. Kiadó. Bp. 310. old. (1955)

[4] *Csanda E.-né—Domsa K.:* Fenolmeghatározás anol-anon rendszerben. Debreceni Vegyészkonferencia 1961.

[5] *Ulrich F.—Kother K.:* Fenol gázvízből. Pécsi Kokszmű jelentése.

[6] *Hinden:* Víz fenoltartalma. Pécsi Kokszmű jelentése (kézirat).

[7] *Miklesewskaja W.:* (Oxidáció után konduktometria.) Brennstoff Chemie *5* 553. (1936)

[8] *Paris R. A.—Vial J.:* (Brómozás után konduktometria.) Chim. Analytique *34* 3. (1952)

[9] *Bielenberg W.—Goldhahn H.:* Brennstoff Chemie *21, 22, 23,* 236, 278, 283. (1940—42)

[10] *Zahner R. J.—Schwann W. B.:* Analytic. Chem. *23.* 1093. (1951)

[11] *Soltenberg H.:* Z. Anal. Chem. 181/190. *146.* (1955)

[12] *Oberkobusch R.:* Brennstoff Chemie *32.* 111. (1951)

[13] *Cramer F.:* Papierchromatographie III. kiad. 91. Weinheim/Bergstr.

[14] *Hais I. M.—Macek K.:* A papírkromatográfia kézikönyve. A. K. Bpest, 333.

[15] *Terres E., Gebert F., Hülzemann H., Petereit H., Toepsch H., Ruppert W.:* Brennstoff Chemie, *36* (1955) 289. old.

[16] *Erichsen L., Dobbert E., :* Brennstoff Chemie, *36* (1955) 338. old.

Beszámoló az 1964. évi Vegyészkonferenciáról

A Magyar Kémikusok Egyesülete 1964. évi Vegyészkonferenciáját augusztus 27—29. között Pécsett rendezte. Az Egyesület Elnökségének határozata szerint a Konferencia tárgya analitikai kémia és alkalmazott fizikai kémia volt. Több mint száz elméleti fizikai kémiai tárgyú valamint technológiai jellegű előadás bejelentésre a rendezőség azt a javaslatot tette, hogy azok részben az ősszel rendezendő „Fizikai-Kémiai Napok"-on, részben más technológiai profilú rendezvényen kerüljenek előadásra.

A Konferencián megtartott 122 előadás túlnyomó része fizikai-kémiai jellegű volt, ami arra mutat, hogy az analitikai kémiai kutatás területén az elmúlt években az empíria nagymértékben visszaszorult és a rendszerint korszerű műszerekkel végzett új elemző eljárások egzakt fizikai vagy fizikai-kémiai alapokra épülnek.

A Konferenciát a Pécsi Orvostudományi Egyetem aulájában *dr. Cholnoky László* akadémikus, egyetemi tanár nyitotta meg, aki egyben az Egyesület pécsi csoportjának is elnöke. Az elnökségben helyet foglaltak még *dr. Schay Géza* egyetemi tanár, akadémikus, a MKE-nek elnöke, *dr. Lengyel Béla* egyetemi tanár, akadémikus a MTA Vegyészosztályának titkára és *dr. Erdey László* egyetemi tanár, akadémikus, a Konferencia plenáris előadója.

Dr. Cholnoky László az üdvözlés után méltatta a Konferencia jelentőségét és az analitikai, valamint a fizikai-kémia nagy szerepét és nélkülözhetetlenségét minden természettudományos kutatásban.

Dr. Erdey László a „Derivatográfia újabb eredményei" című plenáris előadásában ismertette ennek a nagy jelentőségű új anyagvizsgáló módszernek újabb fejlődését. Így a nagyfelületű mintatartó alkalmazása, vagy a méréseknek alkalmas gáztérben való végezhetősége lényegesen finomítja a vizsgálati módszert, a készülék alkalmassá tétele a szedimentációs folyamatok deriváltjának felvételére vagy a dilatáció együttes mérésére olyan vizsgálatok számára nyitott lehetőséget, amelyekre eddig nem volt mód. A derivatográfia — (ez az anyagok súly- és hőtartalom változásának regisztrálható mérésére alkalmas módszer, amelyet *dr. Erdey László, Paulik Ferenc és Paulik Jenő* munkatársaival együtt dolgozott ki) — alkalmazása az ásvány- és ércbányászat, timföldgyártás, műanyag-, és gyógyszeripar stb. területén kutatási és üzemellenőrzési célra egyaránt, olyan mértékben fejlődött, hogy az anyagi és szellemi haszon szinte felmérhetetlen. Emellett a módszer lehetőségei még korántsincsenek kimerítve, alkalmazásának szinte még csak kezdeti szakaszában járunk.

Augusztus 27-én délutántól kezdve négy félnapon át, három előadóteremben, összesen hét szekcióban folytak a Konferencia előadásai.

Előbb a „Kémiai analízis elvi és módszertani kérdései", a „Kromatográfia és rokon módszerek" és az „Elektrokémia, elektroanalízis" című szekciók előadásai kezdődtek, majd követték ezeket a „Termikus analízis", „Radiokémia és radiokémiai analízis", valamint az „Egyéb analitikai módszerek" című szekciók előadásai.

Az elhangzott 122 előadás címének, előadóinak és közel 150 társszerző nevének felsorolása meghaladná e beszámoló kereteit, bár indokolt lenne, mert csaknem valamennyi előadó igen értékes és önálló kutatási eredményeket ismertetett.

A hét szekció közül az előadások színvonala talán a „Kémiai analízis elvi és módszertani kérdései", a „Termikus analízis" és a „Radiokémia és radiokémiai analízis" című szekciókban volt a legmagasabb. De az előadások a gyakorlattal is szoros kapcsolatban voltak, így a kémiai analízis módszereit közvetlenül felhasználó ipari és kutatóintézeti analitikusok is jól hasznosíthatják a hallottakat.

Számos értékes hozzászólás hangzott el az egyes előadásokhoz, bár élénk vita ritkán indult. Az előadók és hallgatók között szakmai tárgyú beszélgetés inkább a Konferencia szüneteiben és esténként a fehér asztal mellett folyt.

Nem utolsósorban emlékezünk meg a Konferencia kitűnő technikai előkészítéséről, ami *dr. Szabó Dezső* docens, rektorhelyettes érdeme. Gondos előkészítő munkájának köszönhettük, hogy a tudományos rendezvényeken olyan gyakori, apró, de bosszantó, kellemetlenségek nem mutatkoztak. A Konferencia előzetes szervezése Budapesten, és a Kongresszusi iroda élénk tevékenysége az Egyesület Titkárságának jó munkáját dicséri.

Mázor L.

Technikai kalcium-malonát analitikai vizsgálata

GÖRÖG SÁNDOR*

A malonsav-dietilészter egyike a szerves vegyipar kulcsvegyületeinek. Előállításának gazdaságos megoldása tehát igen fontos kérdés. A szintézis csak úgy valósítható meg gazdaságosan, ha jól ismerjük a szintézis egyes részfolyamatait, illetve az intermedierek analitikai jellemzőit.

A monoklór-ecetsavból kiinduló hazai malonészter-gyártás egyetlen izolált fázisterméke a kalcium-malonát. Az előzőek értelmében tehát fontos, hogy ismerjük a malonészter gyártása során intermedierként jelentkező egyes kalcium-malonát tételek pontos kalcium-malonát tartalmát. A technikai kalcium-malonát ui. mindig tartalmaz kalcium-karbonátot és igen változatos mennyiségű kristályvizet [1].

A kalcium-malonátnak malonát alapon való meghatározására az irodalomban malonsavra, illetve sóira leírt módszereket nem találtuk megfelelőnek. Az oxidálószerrel való kezelésen, s a elreagálatlan $KMnO_4$ [2,3], $(Ce(SO_4)_2$ [4,5], $K_2Cr_2O_7$ [6], I_2 [7] visszamérésén alapuló módszerek egyáltalán nem jellemzőek és szelektívek, sok esetben nem is sztöchiometrikusak. A vízben önmagában is rosszul oldódó só gravimetriás meghatározása bárium-malonát alakban [8] nehéz. A malonsavból ecetsav-anhidrid hatására keletkező, definiálatlan összetételű polimer spektrofotometriás mérése [9] túl bonyolult és nem eléggé pontos gyakorlati célokra. Nem alkalmazhatók természetesen kalcium-malonátra a vízmentes közegben malonsavra kidolgozott konduktometriás módszerek sem [10, 11].

A meghatározás elve

A malonsav disszociációs állandói: $pK_1 = 2{,}85$; $pK_2 = 6{,}10$ [12]. A köztük levő több mint három nagyságrend különbség következtében vizes közegben nátrium-hidroxiddal potenciometrikusan titrálva a két különböző aciditású karboxil-csoport semlegesítése külön lépcsőben jelentkezik [13, 14].

A kalcium-malonát híg sósavban feloldódik és malonsav szabadul fel:

$$\begin{array}{l} COO \\ | \quad \diagdown \\ CH_2 \quad Ca \\ | \quad \diagup \\ COO \end{array} + 2HCl = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + CaCl_2$$

Ha a fölös sósavban feloldott mintát 0,1 *n* NaOH-dal titráljuk, a malonsav első disszociációjának megfelelő lépcső beleolvad a fölös sósav semlegesítésébe (első inflexió), a második disszociációnak megfelelő lépcső azonban zavartalanul jelentkezik (második inflexió) (1. ábra).

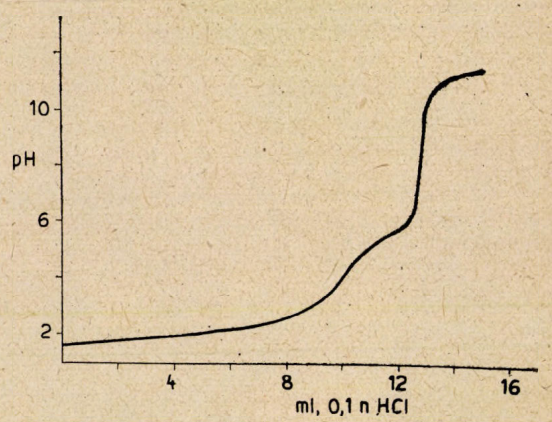
Mivel a jelenlevő NaCl és $CaCl_2$ a titrálást nem zavarja, a két pH-ugráshoz tartozó fogyások különbségéből a kalcium-malonát tartalom kiszámítható.

Az első pH-ugrás kevéssé meredek; mérésének jósága határozza meg a módszer pontosságát; a második már igen meredek, pontosan mérhető. Sorozatméréseknél — időkímélés céljából — célszerű az első 2—3 titrálás görbéjéből megállapítani az első inflexiós pont pH-ját (kb. pH 4), s a további titrálásoknál az első átcsapást erre a pH-ra való titrálással megállapítani. A második átcsapást (kb. pH 8,5) fenolftaleines indikációval is észlelhetjük.

A technikai kalcium-malonátban mindig jelenlevő kalcium-karbonát zavaró hatását úgy lehet kiküszöbölni, hogy a sósavas oldás után a keletkező szén-dioxidot az oldatból kiforraljuk. Így nemcsak a zavaró hatást lehet kiküszöbölni, hanem a titrálási adatokból a kalcium-karbonát mennyisége is kiszámítható. A bevitt sósavra — vizsgálandó minta hozzáadása nélkül — mért nátrium-hidroxid fogyás (vakpróba) és a kalcium-malonátot tartalmazó próbánál észlelt második átcsapás különbsége ui. a kalcium-karbonát tartalomra jellemző. Az így kapott eredmények realitását számos modellkísérlettel igazoltuk: módszerünkkel a direkt bevitt kalcium-karbonátot is kielégítő pontossággal mértük.

Kimutattuk, hogy a néhány perces híg sósavas forralás a kalcium-malonátot nem károsítja: nincs dekarboxilezés.

A technikai kalcium-malonát egyértelmű jellemzéséhez szükség van még a minta víztartalmának ismeretére is. Megállapítottuk, hogy összes kristályvizét 180 C°-on 4 órás szárításra veszti el. Az anyag a szárítás körülményei közt nem szenved bomlást.



1. ábra. Potenciometrikus titrálási görbe. Sósav-fölöslegben oldott kalcium-malonát titrálása 0,1 n nátrium-hidroxiddal

* Kőbányai Gyógyszerárugyár.

Az eljárás leírása

150 ml-es főzőpohárba bemérünk kb. 0,12—0,15 g vizsgálandó anyagot. 20,00 ml 0,1 *n* sósavat adunk hozzá, melegítve oldjuk, majd két percig forraljuk. A lehűtött oldathoz 30 ml vizet adunk, és 0,1 *n* nátrium-hidroxiddal titráljuk.

A számolás alapjául szolgáló fogyásokat vagy a teljes titrálási görbe analíziséből állapíthatjuk meg vagy — az előzőekben leírt módon — az első átcsapást pH-ra titrálással, a másodikat pedig fenolftaleines indikációval határozzuk meg.

Vakpróbát is vizsgálunk: 20,00 ml 0,1 *n* sósavat fenolftalein jelenlétében 0,1 *n* NaOH-dal titrálunk.

A két átcsapás különbségéből a kalcium-malonát tartalom számítható ki. Egyenértéksúly egyenlő a molekulasúllyal. A vakpróbánál mért fogyás és a második átcsapás különbsége a kalcium-karbonát tartalomra jellemző. Egyenértéksúly itt a molekulasúly fele.

1 ml 0,1 *n* NaOH 14,21 mg vízmentes kalcium-malonátot mér.

1 ml 0,1 *n* NaOH 5,00 mg kalcium-karbonátot mér.

A potenciometrikus titrálási görbéket RADELKISZ OP 401/1 pH-titriméteren vettük fel üveg—kalomel kombinált elektród alkalmazásával.

Eredmények

A vizsgált számos minta közül néhány vizsgálatának eredményeit a következőkben közöljük.

Minta száma	Kalcium-malonát, %	Kalcium-karbonát, %	Nedvesség, %
1.	72	7,6	22,1
2.	68	8,3	23,2
3.	65	8,9	23,3
4.	73,5	7,8	19,2

A megadott értékek 3—3 párhuzamos mérés középértékei.

Megállapítottuk, hogy a titrálások során a kalcium-malonát tartalmak 3%-on belül a kalcium-karbonát tartalmak pedig 5%-on belül reprodukálhatók. Mivel kvalitatív vizsgálatok szerint a megadott három anyagon kívül más nincs jelen számottevő mennyiségben, az eredmények realitását az is alátámasztja, hogy a különböző mintákban a mért három alkotó összege jó közelítésben mindig 100%-nak adódott.

Kapás Mária vegyésztechnikusnak a vizsgálatokban való értékes közreműködéséért ezúton mondunk köszönetet.

IRODALOM

[1] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie II. 570, Springer (1920).
[2] *Durand, E.:* Ann. Chim. Anal.: *8* 330 (1903).
[3] *Cameron, A. T., Mc Evan, B. C.:* Proc. Chem. Soc. *26* 144 (1910).
[4] *Willard, H. H., Young, P.:* J. Am. Chem. Soc. *52* 132 (1930).
[5] *Sharma, N. N., Mehrotra, R. C.:* Anal. Chim. Acta. *11* 417 (1954).
[6] *Launer, H. F., Tomimatsu, Y.:* Anal. Chem. *25* 1767 (1953).
[7] *Verma, R. M., Bose, S.:* J. Ind. Chem. Soc. *38* 899 (1961).
[8] *Coutelle, C.:* J. prakt. Chem. *73* 49 (1906).
[9] *Jart, A.:* Acta Chem. Scand. *12* 1437 (1958).
[10] *van Meurs, N., Dahmen, E. A.:* Anal. Chim. Acta *21* 10 (1959).
[11] *Kreskov, A. P., Mkitarjan, N. A.:* Zsurn. Anal. Himii *14* 529 (1959).
[12] *Lange, N. A.:* Handbook of Chemistry 1200, Mc Graw-Hill (1961).
[13] *Klit, A.:* Z. Phys. Chem. *131* 61 (1928).
[14] *Tourky, A. R., Issa, I. M., Awad, S. A.:* Chim. Anal. *37* 367 (1955).

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

A párolgáshő meghatározása nomogrammal

Az F-035 nomogram segítségével a párolgáshő határozható meg.

A nomogram használata:

A redukált gőznyomás skáláján (a) felkeressük a számított értéket és összekötjük a redukált hőmérséklet skálán (c) felkeresett értékkel és metsszük a redukált párolgáshő skáláját (b), ahol leolvasható a keresett érték. A nomogram csak a 0,45...1,0 redukált hőmérséklet-intervallumban érvényes.

Jelölések:

ΔH_p a párolgáshő, cal/mól;
p_r a redukált nyomás;
T az abszolút hőmérséklet, K°;
T_{kr} a kritikus hőmérséklet, K°;
T_r a redukált hőmérséklet.

Példa:

Kiszámítandó a benzol párolgáshője. A benzol normál forráspontja 80,2 C°, kritikus hőmérséklete 289 C° és a kritikus nyomás 48,6 ata.

A redukált hőmérséklet:

$$T_r = \frac{273 + 80{,}2}{273 + 289} = \frac{353{,}2}{562} = 0{,}628.$$

A redukált nyomás:

$$p_r = \frac{1}{48{,}6} = 0{,}0206.$$

A fenti értékeket a nomogramba felvive kapjuk a keresett értéket.

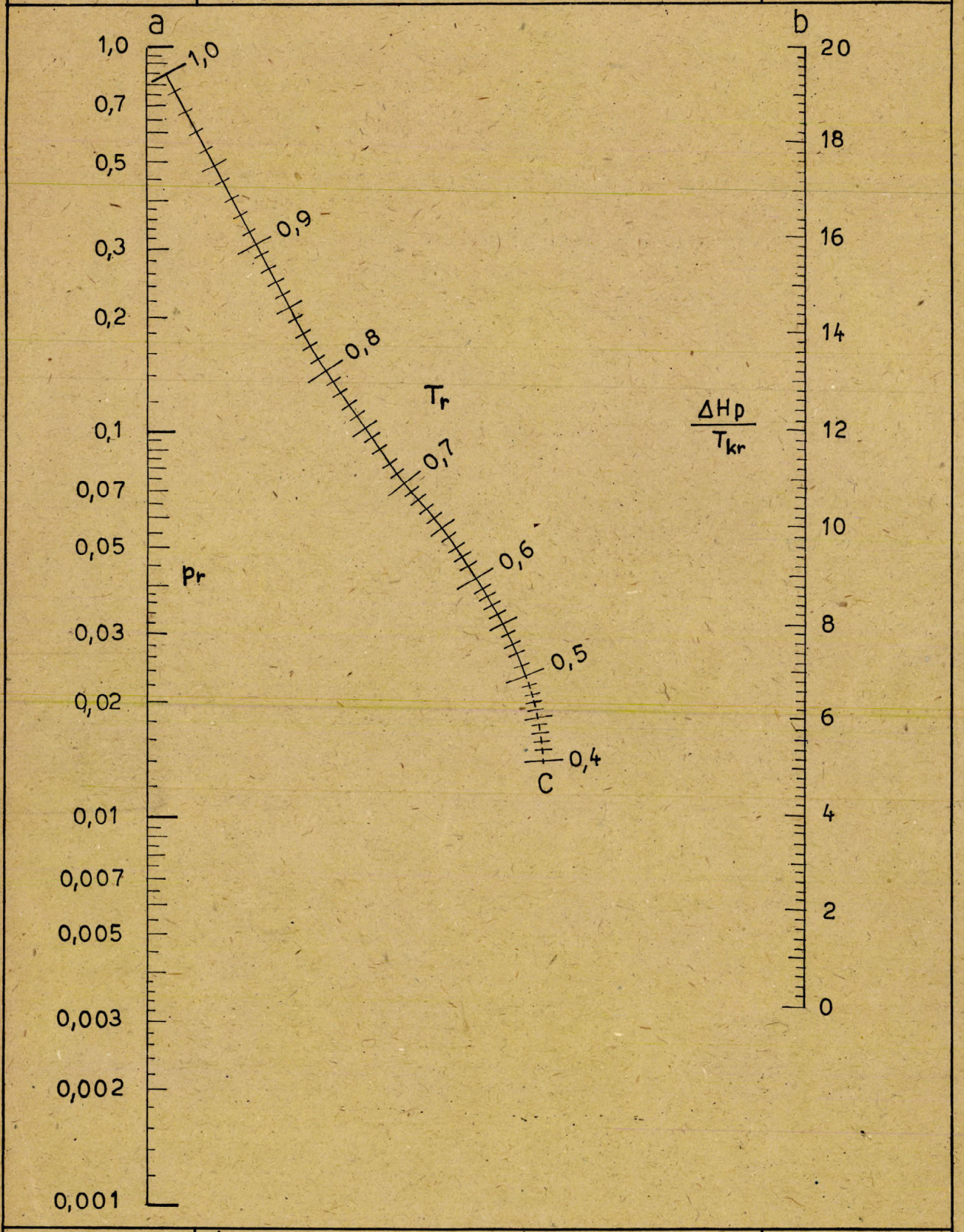
$$\frac{\Delta H_p}{T_{kr}} = 12{,}9$$

tehát a

$$\Delta H_p = 12{,}9 \cdot 562 = 7250 \text{ cal/mól.}$$

E-67

M. K. E., vegyipari gépészeti szakoszt.	Párolgáshő meghatározása	F-035



1964.	Átszerkesztette: Jakabos Áron.	

A Nehézipari Minisztérium 486/1964 számú határozatával a „Hungária" Műanyag- és Gumiárugyárat, valamint a Hajdú-Bihar megyei Mechanikai és Műanyaggyártó Vállalatot (Debrecen)

„HUNGÁRIA"

Műanyagfeldolgozó Vállalat

néven egy vállalattá vonta össze

A vállalat igazgatósága és központja: Budapest, XXII., Nagytétényi út 216.
Telefon: 469-910

A vállalat hőre lágyuló műanyagokból az alábbi termékek előállításával foglalkozik:

POLI-(VINIL-KLORID)-BÓL

Lágyítómentes csövek és kötőidomok, építőipari, mezőgazdasági célokra
Lágy csövek különféle műszaki felhasználásra
Építőipari profillok
Padlóburkoló lemezek
Granulátumok
Keménylemezek préselt és extrudált kivitelben
Fóliák transzparens és fedett kivitelben

POLIETILÉNBŐL

Fóliák csomagolási és szigetelési célra
Lemezek vákuumformázásra, bélelésre
Csövek ipari és mezőgazdasági célra
Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
Bányászati védőfelszerelések

POLISZTIROLBÓL

Ipari és háztartási fröccsöntött cikkek
„Hungarocell" hang- és hőszigetelő hab

Gyárt továbbá vizes diszperziós alapú műanyag ragasztókat

Felhasználásra vonatkozó szaktanácsadással Műszaki Tanácsadó Szolgálatunk az érdeklődők rendelkezésére áll

NOVOMALT

ÁLTALÁNOS ERŐSÍTŐ TÁPSZER

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

EGYT

EGYESÜLT GYÓGYSZER- ÉS TÁPSZERGYÁR BUDAPEST

Példányonkénti eladási ára : 7,— Ft

B

reanal

Anorganikus és organikus reagensek

Garantált tisztaságú vegyszerek

analitikai, kutatási és ipari felhasználásra

Indikátorok

„Selekton"-ok

Biokémiai készítmények:

Amino-savak 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

Kígyómérgek

Fotovegyszerek

Radioaktív vegyszerek:

^{14}C-el, ^{32}P-vel, ^{131}I-el jelzett preparátumok

„REANAL"

FINOMVEGYSZERGYÁR

Budapest XIV., Telepes u. 53.