

CHEMIK

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
ORAZ POLSKIEJ IZBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK LIII

LUTY 2000

Nr 2

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Prof. dr inż. **Edward BUNTNER** (redaktor naczelny),
mgr inż. **Anna CZUMAK - BIENIECKA** (sekretarz
redakcji), dr hab. inż. **Marian GROBELNY**,
mgr inż. **Jerzy PAPROCKI**, dr **Danuta RÓŻYCKA**

RADA PROGRAMOWA

mgr inż. **Konstanty CHMIELEWSKI**, mgr inż.
Mieczysław FICEK, mgr inż. **Grzegorz GAWOR**,
mgr inż. **Krzysztof KACZOROWSKI**, mgr inż.
Jerzy KROPIWNICKI, prof. dr hab. inż. **Edwin**
MAKAREWICZ, mgr inż. **Jerzy PAPROCKI**,
prof. dr hab. inż. **Iwo POLLO**, dr inż. **Józef SAS**,
prof. dr hab. inż. **Józef SZARAWARA**, dr inż. **Ryszard**
ŚCIGAŁA, prof. dr hab. inż. **Jerzy WASILEWSKI**,
prof. dr hab. inż. **Stefan ZIELIŃSKI** (przewodniczący)

CHEMIK

czasopismo naukowo-techniczne –
publikujemy aktykuły problemowe,
naukowo-badawcze i przeglądowe,
recenzowane przez specjalistów w
poszczególnych dziedzinach.

CHEMIK

jest notowany przez Ośrodek Badań
Prasoznawczych Uniwersytetu
Jagiellońskiego w rankingu polskich
czasopism naukowo-technicznych
z liczbą punktów 14. Jest także
referowany przez *Chemical*
Abstract (USA), *Chemical*
Engineering and Biotechnology
Abstract (CEABA - Wielka Brytania) i
Referativnyj Zhurnal Khimiya
(Rosja)

Egzemplarze archiwalne „CHEMIKA”
oraz pojedyncze egzemplarze wydawane
na bieżąco można nabywać bezpośrednio
w redakcji.

Ogłoszenia przyjmuje redakcja czasopisma w Gliwicach
przy ul. Górnych Wałów 25, tel./fax (032) 231-61-35.
Za treść ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

ARDES REDAKCJI

44-100 Gliwice, skr. poczt. 46a,
ul. Górnych Wałów 25,
tel./fax (032) 231-61-35

ZW



CHEMPRESS

Treść

str.

MIROSŁAW MALINOWSKI, ZBIGNIEW SCHIMMELPFENNIG
– Potencjał polskiego przemysłu nawozowego 31

BRONISŁAW TREFLER – Sposób otrzymywania
kwasu fosforowego z zastosowaniem ozonu
do procesu ekstrakcji 35

EDWARD ŚMIESZEK – Przemysł farb
i lakierów w Polsce 38

JOLANTA TOMASZEWSKA, ANDRZEJ WĄSICKI
STANISŁAW ZAJCHOWSKI – Ocena wpływu żelowania
na właściwości fizykochemiczne plastyfikowanego
poli(chlorku winylu) 42

Polska Izba Przemysłu Chemicznego – Aktualności. 45

Polska Izba Przemysłu Chemicznego –
Najważniejsze wydarzenia 1999 roku 46

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ 47

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

Spotkanie w Institute of Occupational
Health University of Birmingham
w październiku 1999 r. – Ryszard Szozda 48

VII Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne
„Kataliza w Ochronie Środowiska”.
Poznań, 3 grudnia 1999 r. – Zenon Sorbak 48

VII Symposium „Zagrożenia zdrowotne
w środowisku pracy”. Wrocław, 4–6 listopada 1999 r.
– Ryszard Szozda 49

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE 50

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE 50

NOWINY TECHNOLOGICZNE 52

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ 56

ZE ŚWIATĄ NAUKI I TECHNIKI II okł.

Wydawanie czasopisma jest dofinansowane
przez Komitet Badań Naukowych

Druk ukończono w lutym 2000. Cena 1 egz. poza prenumeratą 15,00 zł

Malinowski M., Schimmelpfennig Z.: POTENCJAŁ POLSKIEGO PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO

Chemik 2000, 53, nr 2, s. 31

Przedstawiono firmy – głównych polskich producentów nawozów oraz konsumpcję nawozów w Polsce i stopień wykorzystania zdolności produkcyjnych. Zasygnalizowano zagadnienia restrukturyzacji: system dystrybucji nawozów, modernizację techniczną oraz problemy ekologii i organizacji. Omówiono perspektywy i prognozy przemysłu nawozowego w Polsce.

Trefler B.: SPOSÓB OTRZYMYWANIA KWASU FOSFOROWEGO Z ZASTOSOWANIEM OZONU DO PROCESU EKSTRAKCYJ

Chemik 2000, 53, nr 2, s. 35

Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych i przemysłowych nowego sposobu wytwarzania kwasu fosforowego metodą

dwuwodnianową z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji fosforatów. Wykazano, że zastosowanie ozonu poprawia reaktywność surowców fosforowych, obniża pienienie pulpy reakcyjnej, polepsza właściwości produkowanego kwasu fosforowego oraz, w przypadku gdy surowcem jest fosforyt Tunezja, zmniejsza uciążliwość produkcji kwasu dla otoczenia, w wyniku zmniejszenia, o ponad 70%, emisji substancji odorotwórczych.

Śmieszek E.: PRZEMYSŁ FARB I LAKIERÓW W POLSCE

Chemik 2000, 53, nr 2, s. 38

Przedstawiono rys historyczny fabryk farb i lakierów w Polsce oraz ich stan obecny, pokazując wielkość produkcji farb w Polsce, a także asortyment produkowanych wyrobów. Omówiono surowce do produkcji farb i stopień zaspokojenia potrzeb fabryk przez polski przemysł chemiczny.

Tomaszewska J., Wąsicki A., Zajchowski S.: OCENA WPLYWU STOPNIA ZŻELOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE PLASTYFIKOWANEGO POLI(CHLORKU WINYLU)

Chemik 2000, 53, nr 2, s. 42.

Podjęto próbę określenia wpływu przeszłości termicznej mieszanki z plastyfikowanego poli(chlorku winylu) na stopień jej żelowania i niektóre właściwości fizykochemiczne. Stopnie żelowania mieszanki oznaczono na podstawie pomiarów wskaźnika szybkości pływnięcia plastyfikatu. Badano ich wytrzymałość na zerwanie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu.

Ustalono, że identyczne stopnie żelowania można uzyskać w próbkach znacznie różniących się warunkami termicznymi otrzymywania. Stwierdzono także, że dobierając odpowiednią proporcję mieszaniny granulatu wytłaczanych w różnych temperaturach można uzyskać poprawę wydłużenia względnego otrzymywanego plastyfikatu.

Malinowski M., Schimmelpfennig Z.: POTENTIAL OF POLISH FERTILIZER INDUSTRY

Chemik 2000, 53, no 2, p.31

Enterprises – main Polish fertilizer producers and consumption of fertilizers in Poland as well as the operating rates are presented. Restructuring problems: fertilizers distribution system, technical modernization and issues involving ecology and organization are also touched. Outlook and prognoses for the fertilizer industry are discussed.

Trefler B.: A METHOD FOR THE MANUFACTURE OF PHOSPHORIC ACID USING OZONE IN THE DIGESTION STAGE

Chemik 2000, 53, no 2, p. 35

Results of the laboratory and industrial investigations on a novel process for the manufacture of phosphoric acid by dihydrate method using ozone in the

digestion stage are presented. It is found that the presence of ozone increases the reactivity of phosphatic raw materials, decreases foaming the reaction pulp, improves properties of phosphoric acid produced and – in the case of Tunis phosphate rock – reduces odours matters emission (being bundersome for the environment and resulting from acid production) by over 70%.

Śmieszek E.: PAINTS AND COATINGS INDUSTRY IN POLAND

Chemik 2000, 53, no 2, p. 38

A historical outline concerning the paints and coatings facilities in Poland as well as their current state, paints production volume and assortment of manufactured materials are presented. Raw materials for paints production and the problem of facilities demand covered by Polish chemical industry are also outlined.

Tomaszewska J., Wąsicki A., Zajchowski S.: ASSESSMENT OF THE EFFECT OF DEGREE OF GELATION ON PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF PLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE)

Chemik 2000, 53, no 2, p. 42

An attempt was made to determine the effect of thermal past of a mixture of plasticized poly(vinyl chloride) on its degree of gelation and some physicochemical preperates. Degrees of gelation of the mixture were determined on the basis of measurements of the plastificate flow index. They were tested on their ruptures and unit ultimate elongations. Identical degrees of gelation were found to give in samples differing considerably one another in thermal preparation conditions. Besides it was discovered that by selecting a suitable preparation of a mixture of granulates extruded at different temperatures, the ultimate elongation of the obtained plastificate may be improved.

PRENUMERATA 2000

Należność za prenumeratę na 2000 r. Prosimy przekazywać pod adresem:

CHEMPRESS ZW SITPChem
44-100 Gliwice, ul. Górnych Wałów 25
konto: PKO BP I O/Gliwice nr 10202401-363437-270-1

Na blankietach prosimy zaznaczyć liczbę zamawianych egzemplarzy, okres prenumeraty oraz własny adres.

Cena 1 egzemplarza miesięcznika CHEMIKA w 2000 r. wynosi:

w prenumeracie – rocznej – 120,00 zł
 – półrocznej – 60,00 zł

Cena 1 egzemplarza poza prenumeratą wynosi – 15,00 zł

Potencjał polskiego przemysłu nawozowego*

Mirostaw MALINOWSKI, Zbigniew SCHIMMELPFENNIG
Zakłady Azotowe „Puławy” SA

1. Główni producenci nawozów

- ♦ **ANWIL SA** (dawniej Zakłady Azotowe „Włocławek”) z jedną (z dwóch) zmodernizowaną linią amoniaku, to producent saletry amonowej. Rozpoczęto już budowę instalacji saletrzaku granulowanego mechanicznie, który zastąpi saletrę wieżową w 2000 roku.
 - ♦ **Zakłady Azotowe „KĘDZIERZYN” SA** uruchomiły nową instalację amoniaku pod koniec lat osiemdziesiątych. Następnie wybudowano nową syntezę azotanu amonu wraz z pierwszą w kraju instalacją granulacji mechanicznej saletrzaku. W połowie lat dziewięćdziesiątych przekazano do eksploatacji nową, średniociśnieniową instalację kwasu azotowego, a w 1998 r. kolejną mechaniczną instalację saletrzaku. Dziś jest to najnowszy kompleks produkcji nawozów azotowych w Europie. Dzięki granulacji mechanicznej opanowano technologię wprowadzania dodatkowych składników do Salmagu (saletrzak dolomitowy granulowany mechanicznie o zawartości azotu 27,5%). W ten sposób produkuje się Salmag z borem, siarką, potasem, a także saletrę amonową granulowaną mechanicznie o zawartości azotu do 32%.
 - ♦ **Zakłady Azotowe „PUŁAWY” SA** – jeden z największych producentów nawozów azotowych w Europie. Główny (ponad 50% rynku krajowego) dostawca saletry amonowej. Od dwóch lat produkuje wyłącznie saletrę amonową z dodatkiem magnezu, co znakomicie poprawia jej własności użytkowe. Znaczący w świecie producent roztworu saletrzano-mocznikowego, promujący ten efektywny nawóz w kraju. Dzięki uruchomionej, jednej z najnowszych na świecie, instalacji mocznika, strategiczny przyszłościowy dostawca tego produktu na rynek krajowy. Producent siarczanu amonu – nawozu azotowego z zawartością siarki, którego znaczenie rolnicze rośnie ze wzrostem deficytu siarki w glebach.
 - ♦ **Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA** – spadkobierca chlubnych tradycji polskiego przemysłu azotowego okresu międzywojennego – początki firmy sięgają 1927 roku. Aktualnie modernizuje produkcję amoniaku – 1 linia syntezy zastępująca 7 starych jednostek. W 1992 r. uruchomiono najnowocześniejszą w Polsce, odpowiadającą najwyższemu standardom światowemu, instalację kwasu azotowego. Producent saletry amonowej i saletrzaku granulowanych wieżowo. Największy krajowy wytwórca siarczanu amonu o doskonałych (dzięki nowej krystalizacji) parametrach użytkowych.
 - ♦ **Zakłady Chemiczne „POLICE” SA** – znaczący producent mocznika i główny krajowy dostawca nawozów fosforowych produkowanych na bazie własnego kwasu fosforowego. Od kilku lat systematycznie poszerza paletę produkowanych nawozów oferując poza licznymi formułami nawozów NP i NPK ich dodatkowe odmiany z siarką, magnezem, mikroelementami.
 - ♦ **Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych Sp. z o.o.** – wytwarzają na bazie własnego kwasu fosforowego superfosfat potrójny oraz całą gamę nawozów PK i NPK wzbogacanych siarką, magnezem, borem, mikroelementami. Z innymi partnerami rozwijają w kraju produkcję mieszanek nawozów w formułach odpowiadających indywidualnym potrzebom klienta, tzw. bulk-blending.
 - ♦ **Zakłady Chemiczne „LUBOŃ” SA** – producent superfosfatu prostego i na tej bazie licznych odmian nawozów granulowanych, głównie typu P, PK i NPK. Dostawca (poza nawozami ogólnego stosowania) licznych specjalistycznych typów nawozów pod szczególne uprawy, dla ogrodnictwa.
 - ♦ **Kopalnie i Zakłady Przetwórcze Siarki „SIARKOPOL”** – wytwarzają (na bazie własnego superfosfatu) wiele typów granulowanych nawozów P, PK i NPK. W pozostałych małych firmach fosforowych produkcja superfosfatu prostego została zaniechana (Wrocławskie Zakłady Nawozów Fosforowych, Polchem Toruń) lub jest szczątkowa (Szczecińskie Zakłady Nawozów Fosforowych „SUPERFOSFAT”, Fabryka Nawozów Fosforowych „UBOCZ”). Ta druga grupa zakładów, wykorzystując swoje instalacje granulacji, produkuje różne typy specjalistycznych nawozów formuł PK i NPK z różnymi dodatkami oraz podejmuje nową działalność w zakresie usług magazynowych, przeladunkowych, dystrybucyjnych.
- Dotychczas zagraniczne koncerny nawozowe nie podjęły w Polsce wytwarzania nawozów masowych lub półfabrykatów dla nawozów specjalistycznych. Groźną działalnością to dystrybucja nawozów importowanych z zagranicznych wytwórni. Norsk Hydro (na większą skalę) oraz Kemira (początki) angażują się w budowę mieszalni (bulk-blendingu).
- Inni polscy producenci nawozów to małe zakłady wykorzystujące ww. krajowe i/lub importowane nawozy masowe jako półfabrykaty do wytwarzania nawozów specjalistycznych.
- Wśród producentów nawozów należy jeszcze wymienić zakłady koksownicze, które produkują nieco

* Materiał jest skrótem wykładu prezentowanego przez Autorów podczas XXV Seminarium Naukowo-Technicznego z cyklu „Chemia dla rolnictwa” pt. „Stan i perspektywy rynku nawozów mineralnych i produkcji rolnej w Polsce”, które odbyło się w Puławach 29-30 czerwca 1999 r.

ponad 100 tys. ton siarczanu amonu sprzedawanego głównie na eksport oraz wykorzystywanego jako dodatek siarkonośny przez polskie wytwórnie nawozów wieloskładnikowych.

Od 1990 roku, po zmianach systemu makroekonomicznego kraju, zmieniły się warunki funkcjonowania przemysłu nawozowego. W przemyśle azotowym liczne projekty inwestycyjne, modernizacje, zmiany organizacyjne nie wpłynęły na redukcję całkowitej zdolności produkcyjnej polskich zakładów – wynosi ona nadal prawie 1700 tys. ton N. W tym samym czasie zakłady fosforowe, wobec priorytetowego nastawienia rolnictwa na azot, szczególnie dotkliwie odczuły załamanie popytu na nawozy. Aktualnie możliwe do eksploatacji zdolności produkcyjne przemysłu fosforowego szacowane są na 685 tys. ton P_2O_5 wobec ponad 1000 tys. ton P_2O_5 w 1989 roku.

Jak ocenić ten potencjał polskiego przemysłu nawozowego?

2. Tło międzynarodowe

Polska, jak pamiętamy, stanowi 0,6% ludności świata i nieco ponad 8% ludności Europy bez byłego Związku Radzieckiego.

Uwzględniając, że Polska należy do krajów rozwiniętych, z większą niż przeciętna dla świata konsumpcją żywności na obywatela, można by znaleźć uzasadnienie dla faktu, że udział nasz w światowej produkcji nawozów wynosi od 1,2% (dla mocznika) do 3,6% (dla saletry), a więc kilkakrotnie więcej niż wynika to z proporcji demograficznych.

Odniesienie do Europy Zachodniej, gdzie konsumpcja jest większa niż w Polsce, a system Wspólnej Polityki Rolnej (ang. Common Agriculture Policy – CAP) wspiera ekonomicznie rolnictwo, wskazuje, że prosta proporcja między ilością obywateli, poziomem konsumpcji i wielkością produkcji nawozów nie jest zasadna. Fakt, że zdolności produkcyjne polskich wytwórni nawozów odpowiadają od 13,5% (dla saletry) do 125% (dla TSP) potencjału producentów Europy Zachodniej musi wywołać refleksję na temat konieczności racjonalizacji tej produkcji w Polsce.

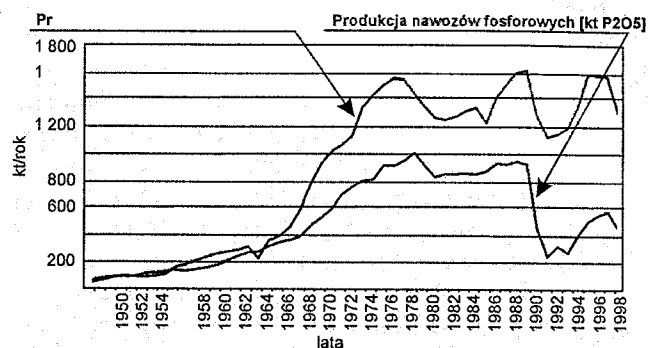
Jest to tym bardziej uzasadnione, że Polska, bardziej niż Europa Zachodnia uzależniona jest od importu surowców do produkcji nawozów: gazu ziemnego, fosforytów, soli potasowych.

Stopień wykorzystania zdolności produkcyjnych jest na średnim poziomie światowym, ale poniżej Europy Zachodniej, co dodatkowo wpływa na konkurencyjność kosztową. Polscy producenci, w dłuższej perspektywie, nie mogą więc uczestniczyć na dużą skalę w światowym eksporcie nawozów. Działalność ta pozostanie domeną innych krajów Europy Centralnej, gdzie koszty robocizny są ciągle niższe, a zwłaszcza krajów WNP, gdzie dodatkowo surowce mają wyjątkowo niskie, sztuczne ceny.

3. Restrukturyzacja

3.1. System dystrybucji

Historyczny obraz rozwoju produkcji nawozów mineralnych w Polsce przedstawiono na rysunku 1. Gwałtowne załamanie produkcji w 1990 r., po 40. latach stałego wzrostu, wskazuje na cezurę czasową wyznaczającą nowy etap funkcjonowania przemysłu nawozowego – erę gospodarki rynkowej.



Rys. 1. Produkcja nawozów azotowych i fosforowych w Polsce, w latach 1946 – 1998

W 1989 roku dotacje do nawozów stanowiły 53% ich wartości. Rok później zlikwidowano je całkowicie. W 1989 r. gaz kupowany był w ZSRR za ruble. Od 1990 roku przeszliśmy na wzajemne rozliczenia dolarowe. Spowodowało to 10-krotny wzrost ceny gazu. Urealnienie cen paliw spowodowało 4-krotny wzrost ceny energii elektrycznej. W wyniku likwidacji centralnej spółdzielczości rolniczej przestał istnieć centralny system dystrybucji nawozów zapewniający odbiór i magazynowanie przez cały rok, tj. pełne wykorzystanie zdolności produkcyjnych.

Sezon sprzedaży nawozów skrócił się do trzech miesięcy wysiewu na polu. Producenci sprzedawali produkty wszystkim kupcom, a ci wykorzystując nadmierny, skumulowany popyt, ustalali ceny rynkowe na dowolnym, wielokrotnie wyższym od cen zakupu w zakładach, poziomie.

Wywołało to spadek sprzedaży krajowej nawozów azotowych z poziomu 1450 tys. ton N do 650 tys. ton N, a fosforowych z 930 tys. ton P_2O_5 na 350 tys. P_2O_5 . Najpilniejszym zadaniem było stworzenie sieci dystrybucyjnej producentów. W wyniku doświadczeń handlowych wyłonieni zostali wiarygodni partnerzy, ze wszystkich sektorów własności, dysponujący odpowiednią bazą techniczną (magazyny, bocznice), z którymi wytwórcy zawierali umowy komisowe sprzedaży nawozów. Wprowadzono system sezonowości cen. Producenci rozwinęli promocję i reklamę. Zastosowano kredyt kupiecki dla dealerów oraz prowizje komisowe rosnące ze wzrostem sprzedaży. Podobne działania prowadzili wszyscy producenci. Powiązane z zakładami sieci sprzedaży powiększały się i umacniały.

Wzajemna konkurencja pomiędzy producentami zapewnia stałą optymalizację cenową. Taki wolnorynkowy system dystrybucji – spośród wszystkich krajów Europy Centralnej – powstał tylko w Polsce. I to jest zapewne wyjaśnieniem dlaczego u nas sprzedaż nawozów najwcześniej zaczęła wzrastać i dlaczego ta tendencja stale się utrzymuje.

Wraz z liberalizacją polskiego rynku, redukcją cel, zwłaszcza w stosunku do Unii Europejskiej, wzrostem zamożności społeczeństwa, wzrostem gospodarczym oraz wobec recesji światowej, rynek ten staje się atrakcyjny dla producentów nawozów z Zachodu jak i ze Wschodu, stąd znaczący udział importu w konsumpcji.

Szczególnie aktualny kryzys światowy przemysłu azotowego (spadek cen na przestrzeni 12 miesięcy o 30 do 60%), wskazuje na konieczność redukcji kosztów produkcji nawozów. Podstawowe działania w tym obszarze to:

3.2. Modernizacja techniczna

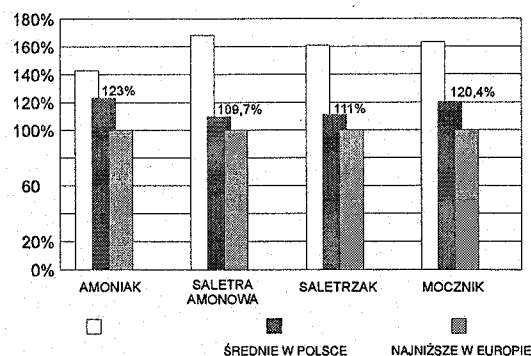
Głównym surowcem do produkcji amoniaku – podstawy nawozów azotowych – jest gaz ziemny. Gaz sprzedawany w Polsce pochodzi głównie z importu z Rosji. Udział gazu rosyjskiego będzie wzrastał. Wobec niekorzystnych relacji kształtowania ceny gazu w Polsce podstawowe znaczenie mają modernizacje instalacji amoniaku.

Uruchomiona w Kędzierzynie, na początku lat dziewięćdziesiątych instalacja amoniaku 1500 t/r, pod względem zużycia energii pierwotnej wynoszącym 7,6 Gcal/t NH_3 jest na najwyższym poziomie światowym. W Puławach, po szeregu modernizacjach instalacji Amoniak I osiągnięto zużycie gazu ziemnego 850 m^3 /tonę NH_3 , tj. jedno z najniższych w Europie. AN-WIL, po zmodernizowaniu jednej linii amoniaku zredukował zużycie gazu przez tą instalację o ponad 15%, tj. o 180 m^3 /tonę NH_3 . W Tarnowie uruchomiana jest zakupiona za granicą, używana i zmodernizowana synteza amoniaku, która zastąpi siedem starych jednostek. Spodziewane jest osiągnięcie zużycia energii na poziomie ok. 8 Gcal/t NH_3 . Police, dzięki modernizacjom przeprowadzonym z udziałem INS Puławy, obniżyły zużycie energii do 8,5 Gcal/t NH_3 .

Zmodernizowano również instalacje przetwórcze amoniaku. W Tarnowie w 1992 r. uruchomiono nową, dwuciśnieniową instalację kwasu azotowego. Zużywa ona ok. 280 kg NH_3 /t HNO_3 , daje kwas o stężeniu do 65% oraz emituje poniżej 100 ppm NO_x w gazach odlotowych. Są to najkorzystniejsze światowe parametry.

Pracująca w Kędzierzynie od 1986 r. instalacja syntezy azotanu amonu wykazuje wydajność azotową na najlepszym światowym poziomie. Uruchomione w latach dziewięćdziesiątych dwie instalacje granulacji mechanicznej saletraku (nazwa handlowa Salmag), dzięki wykorzystaniu stopu azotanu amonu o stężeniu 95%, zamiast 99,8% jak przy granulacji wieżowej, pozwalają znacznie ograniczyć zużycie energii cieplnej. W Puławach trwa doskonalenie eksploatacji jednej z najnowszych i największych (1700 t/d) na świecie in-

stalacji syntezy mocznika. Zastosowany proces IDR (podwójny stripping) zapewnić ma najniższe wskaźniki zużycia energii. Również w Policach i we Włocławku przeprowadzono szereg prac modernizacyjnych. Łącznie przemysł nawozowy osiągnął na przestrzeni ostatnich 8 lat ponad 20% redukcji zużycia energii do celów technologicznych. Porównanie kosztowe polskich nawozów azotowych z producentami z krajów z Unii Europejskiej przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Porównanie kosztów produkcji w Polsce z najwyższymi i najniższymi w Unii Europejskiej

Zakłady Chemiczne „Police” SA dysponują najnowocześniejszą w Europie, konkurencyjną kosztowo, wytwórnią nawozów fosforowych. Dzięki zastosowaniu technologii ekstrakcyjnego kwasu fosforowego uzyskano dużą elastyczność asortymentu produkowanych nawozów oraz najwyższą sprawność (wydajność azotowa w produkcji NP przekracza 99%, a wydajność fosforowa w NP 98%).

Pod względem technicznym i technologicznym główne polskie instalacje nawozowe są na wysokim europejskim poziomie. Wszyscy krajowi znaczący producenci legitymują się certyfikatami spełniania wymagań normy ISO 9002, co potwierdza wysoką, stabilną jakość polskich nawozów.

3.3. Ekologia

W Polsce, przynajmniej od roku 1990, standardy ekologiczne ustanawiane są na najwyższym światowym poziomie. Przykładem niech będzie fakt, że Polska to jedyny, oprócz Szwecji, kraj, gdzie już funkcjonuje opłata ekologiczna za emisję dwutlenku węgla. Wysokość opłat za gospodarce wykorzystanie środowiska jest wyższa niż w krajach UE. Kary za nieprzestrzeganie standardów ekologicznych są wyjątkowo restrykcyjne.

Wprowadzenie tak drastycznego systemu było konieczne, aby nadrobić często rażące zaniedbania z lat poprzednich. Aktualnie każda nowa inwestycja zawiera w sobie 30 + 40% kosztów przeznaczonych na funkcje proekologiczne. Wymiernie widać to w nowej wieży granulacyjnej mocznika w Puławach. Ze 130 m wysokości całkowitej 45 m zajmują urządzenia do oczyszczania powietrza chłodzącego demistry, zbiorniki, pompy cyrkulacyjne, itp. Wysiłek proekologiczne producentów przynoszą wymierne efekty. Nie posiadamy danych ilościowych o oddziaływaniu na środowisko poszczególnych zakładów. Można jednak stwierdzić,

że we wszystkich zakładach, mimo wzrostu produkcji, emisja zanieczyszczeń gazowych i zrzut ładunków ściekowych maleją. Potwierdza to również wartość opłat za gospodarcze wykorzystywanie środowiska. Mimo corocznego, ponadinflacyjnego wzrostu cen jednostkowych za emisję i ścieki, wartość opłat wnoszonych przez przedsiębiorstwa nawozowe maleje począwszy od 1997 r. Najlepszym potwierdzeniem jest natura otaczająca zakłady nawozowe. Od kilku lat stwierdza się poprawę drzewostanów w pobliżu fabryk, odbudowują się siedliska roślin, które wcześniej wyginęły, coraz liczniej powraca zwierzyna i ptactwo, a w wodach zrzutowych z powodzeniem rozmnażają się liczne gatunki ryb.

Wszyscy znaczący producenci nawozów w Polsce przystąpili do dobrowolnego, światowego programu przemysłu chemicznego Responsible Care (Odpowiedzialność i Troska) – troski o środowisko. Fakt, że przemysł nawozowy przewodzi polskiemu przemysłowi chemicznemu w działaniach proekologicznych jest uzasadniony. Producenci nawozów – ważnego środka produkcji rolnej – nie mogą przy jego wytwarzaniu negatywnie oddziaływać na swoje najbliższe otoczenie.

3.4. Organizacja

Przemysł nawozowy podobnie jak inne dziedziny podlega procesom zmian organizacyjnych, których celem jest uzyskanie przewagi konkurencyjnej w coraz bardziej globalnej gospodarce. Obniżkę kosztów jednostkowych uzyskuje się zwiększając wielkość poszczególnych instalacji. Dążność do specjalizacji powoduje przejmowanie słabszych firm przez mocniejsze, ograniczanie ilości konkurentów w danym sektorze produkcji.

Specyfiką Europy jest ciągle duży udział własności państwowej w tym przemyśle. Norsk Hydro – największy producent nawozów na świecie jest w 51% własnością rządu Norwegii. Kemira – drugi nawozowy koncern Europy – w 53% własność rządu Finlandii. Grande Paroisse – wpływ rządu Francji poprzez specyficzny system powoływania i funkcjonowania rad nadzorczych. IFI – w 100% własność rządu Irlandii. Dodatkowo w Unii Europejskiej działa system Wspólnej Polityki Rolnej (CAP) wspierający pośrednio przemysł nawozowy, poprzez olbrzymie środki (ponad 50% budżetu UE) przekazywane rolnictwu. Być może z tych powodów procesy dostosowawcze w przemyśle nawozowym UE przebiegają wolniej niż w USA, a producenci europejscy w okresach dekonjunkury chętnie sięgają po narzędzia protekcyjnego rynku.

W Polsce zauważalna jest tendencja wzrostu skali instalacji produkcyjnych: nowy amoniak w Kędzierzynie zamiast kilkunastu starych jednostek, nowa synteza amoniaku w Tarnowie zastępująca siedem starych, nowa instalacja mocznika w Puławach w miejsce trzech starych syntez i pięciu linii granulacji, w Kędzierzynie duże instalacje syntezy azotanu amonu i granulacji Salmagu zamiast wielu rozdrobnionych starych aparatów. W przemyśle fosforowym zauważalne są pierwsze symptomy racjonalizacji – wyłącznie nieefektywnych instalacji, zmiana wykorzystania na bardziej rentowne.

Konsolidacja dla sprostania konkurencji międzynarodowej jest ciągle przed nami. Zasoby finansowe Polski są zbyt skromne, aby Państwo mogło włączyć się w proces restrukturyzacji technicznej. Wola polityczna działań konsolidacyjnych osłabiana jest obawami społecznymi, racjonalizacja musiałaby również dotyczyć zatrudnienia. Stąd jedynym działaniem państwa jako właściciela jest uruchomienie procedur prywatyzacyjnych. Mniejsze przedsiębiorstwa zbywane mogą być w trybie prywatyzacji bezpośredniej, jak to miało miejsce w Gdańsku – zakup przez CIECH, Wrocławiu – zakup przez Police, czy Luboniu – zakup przez kierownictwo firmy, Szczecinie – zaproszenie do rokowań. W odniesieniu do dużych przedsiębiorstw Minister Skarbu Państwa zdecydował o ogłoszeniu konkursu na wybór doradcy/doradców prywatyzacyjnych dla Kędzierzyna, Polic, Puław i Tarnowa, który po wykonaniu analiz przedprywatyzacyjnych zaproponuje strategię prywatyzacji (z ewentualną wcześniejszą konsolidacją), a następnie przeprowadzi zbycie pierwszych pakietów (minimum 10% akcji). Realizacja tego programu umożliwi zakładom dostęp do środków na rozwój (zobowiązanie inwestycyjne przy zakupie przez inwestorów strategicznych lub przychody z podwyższania kapitału akcyjnego) oraz spowoduje wymuszone rynkowe działania racjonalizujące i konsolidacyjne. W procesach tych będzie też uczestniczył ANWIL, który obecnie w wyniku postępowania układowego posiada kilku właścicieli – wcześniejszych wierzycieli dążących do optymalizacji swoich portfeli inwestycyjnych.

4. Perspektywy

Przyszłość przemysłu nawozowego zależy od popytu na nawozy. Biorąc pod uwagę rosnącą liczbę mieszkańców Ziemi i coraz bardziej zauważalny problem żywienia tej rosnącej populacji należy oczekiwać wzrostu zapotrzebowania na nawozy – podstawowy czynnik plonotwórczy.

Generalnie oczekuje się wzrostu zużycia NPK o 15 mln ton w ciągu 5 lat, co odpowiada kilkudziesięciu mln ton produktu. Prognozy EFMA – European Fertilizer Manufacturers Association przewidują spadek zużycia w Europie Zachodniej o ok. 0,5 mln ton NPK w tym samym czasie. Jednocześnie zakłada się stopniową odbudowę spożycia nawozów w krajach Europy Centralnej oraz byłego ZSRR. Główny wzrost konsumpcji ma jednak nastąpić w krajach Azji i Afryki, które stanowią będą przyszłościowe rynki dla nawozów.

W Polsce powstało wiele prognoz mówiących o przyszłym zapotrzebowaniu na nawozy. Wiele z nich miało charakter życzeniowy, gdyż nie uwzględniało realiów ekonomicznych, a jedynie aspekt wzrostu planów jako reakcję na użycie nawozów przy założeniu autarkii żywnościowej kraju.

W 1994 roku Sejm przyjął „Założenia polityki społeczno-gospodarczej dla wsi, rolnictwa i gospodarki żywnościowej do roku 2000”, które były podstawą decyzji strategicznych producentów nawozów. Wobec przedstawionego zapotrzebowania na nawozy w ilości: 1 mln ton N, 500 tys. ton P₂O₅ i 700 tys. ton K₂O w roku 2000, przemysł podjął wcześniej omówione działania adaptacyjne. Ponieważ nie udało się wdrożyć wszystkich przewidywanych narzędzi realizacji ww. progra-

mu dla wsi, wzrost konsumpcji nawozów był mniejszy od zakładanego.

Przemysł nawozowy przygotował własną prognozę. Zakłada ona osiągnięcie w bieżącym roku rolnym 90 kg NPK/ha, w tym 60 kg N/ha. Po 2005 roku spodziewamy się szybkiego wzrostu zużycia nawozów w związku z wejściem Polski do UE i korzystania przez rolników z unijnych środków wspierania rolnictwa.

Prognoza ta wskazuje, że za 10 lat w Polsce zużywać będzie się ok. 1400 tys. ton N i 500 tys. ton P_2O_5 . Wobec dużych nadwyżek produkcyjnych w UE i WNP spodziewać się należy napływu nawozów importowanych. Już w 1998 r. sprowadzono do Polski z Zachodu Europy ponad 200 tys. ton saletrzaku, a w 1999 r. ponad 200 tys. ton saletry amonowej z Rosji. Nie posiadając własnej bazy surowcowej Polska nie będzie mogła być konkurencyjnym dostawcą nawozów w eksporcie.

Strategia przemysłu nawozowego to dalsze modernizacje dające przy małych nakładach duże oszczędności kosztowe, umacnianie sieci dystrybucji dla zablokowania importu oraz dalsze działania restrukturyzacyjne dla dopasowania wielkości produkcji do spodziewanego popytu. Pozwoli to, krajowym producentom pozostać niezawodnym dostawcą dobrych jakościowo i konkurencyjnych cenowo nawozów dla polskiego rolnictwa.

Streszczenie

Przedstawiono firmy – głównych polskich producentów nawozów i stopień wykorzystania zdolności produkcyjnych. Zasygnalizowano zagadnienia restrukturyzacji: system dystrybucji nawozów, modernizację techniczną oraz problemy ekologii i organizacji. Omówiono perspektywy i prognozy przemysłu nawozowego w Polsce.

Sposób otrzymywania kwasu fosforowego z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji

Dr hab. inż. Bronisław TREFLER
Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice

Podstawowym źródłem fosforu dla przemysłu chemicznego są fosforyty, których głównym składnikiem jest fluoroapatyt z domieszką innych minerałów oraz zmineralizowanych związków organicznych. Te mineralne i organiczne domieszki zanieczyszczające surowiec decydują o jego jakości, a w skrajnych przypadkach nawet o jego przydatności dla przetwórstwa chemicznego, szczególnie dla wytwarzania kwasu fosforowego metodami mokrymi.

Zanieczyszczenia organiczne w szczególności wpływają na proces ekstrakcji. Zawarte np. w fosforytach egipskich z zagłębia Abu Tartur obniżają o ok. 30% stopień przereagowania fosforytu, przy równoczesnym utworzeniu praktycznie niefiltrowanej pulpy.

Przykładem innego oddziaływania są zanieczyszczenia organiczne zawarte w fosforytach tunezyjskich. Choć nie wykazują tak silnego wpływu na reakcje fosforytu z kwasami, to jednak emitują do atmosfery substancje o intensywnym, nieprzyjemnym zapachu, uciążliwym dla mieszkańców osiedli odległych nawet o kilkadziesiąt kilometrów od wytwórni kwasu fosforowego.

Dotychczas jedynym, skutecznym sposobem eliminacji oddziaływania tych zanieczyszczeń na proces wytwarzania i jakość kwasu fosforowego była wstępna obróbka termiczna fosforytów w temp. ok. 900 °C. Jest to jednak sposób bardzo kosztowny i z tej racji rzadko stosowany. W praktyce najczęściej ogranicza się, a nawet całkowicie rezygnuje ze stosowania tego typu surowców, choć na ogół są one tanie i łatwo dostępne na rynkach światowych.

W 1995 roku Instytut Chemii Nieorganicznej podjął próby znalezienia innego, łatwiejszego i przede wszystkim tańszego sposobu niż wysokotemperaturowe prażenie, wyeliminowania wpływu zanieczyszczeń or-

ganicznych fosforytów na proces wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Inspiracją były doniesienia prasowe [1] o uciążliwości produkcji kwasu fosforowego w ZCh Police SA dla okolicznych osiedli mieszkaniowych, a nawet odległego Szczecina oraz zwrócenie się do IChN egipskiej firmy New Valey Phosphate Project z zapytaniem ofertowym na opracowanie sposobu zagospodarowania fosforytu Abu Tartur, powszechnie dotychczas ocenianego, w tym i przez nasz Instytut [2, 3] jako całkowicie nieprzydatny do produkcji kwasu fosforowego klasycznymi metodami mokrymi.

Opracowano koncepcję polegającą na prowadzeniu procesu ekstrakcji w środowisku utleniającym. Skuteczność tej koncepcji potwierdziły już próby wstępne, w których – spośród szeregu badanych utleniaczy – wybrano ozon, doprowadzany do ekstrakcji w miejsce pierwszego kontaktu fosforytu z kwasami [4].

Wyniki badań laboratoryjnych

Dezodoryzacja

Badania możliwości dezodoryzacji gazów odlotowych z procesu wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (EKF) przez doprowadzenie ozonu do ekstrakcji wykonano przy użyciu najbardziej odorotwórczego fosforytu, tj. fosforytu tunezyjskiego. Przy obciążeniu reaktora wynoszącym 600 g fosforytu/h, po ustaleniu się stanu równowagi w układzie (6 godz.) rozpoczęto dozowanie ozonu od dawki 5 mg O_3 /h, zwiększając ilość ozonu co 6 godz. o dalsze 5 mg, aż do całkowitego zaniku odoru (ocenianego organoleptycznie), co nastąpiło przy przepływie ok. 35 mg O_3 /h (58 g O_3 /1 t fosforytu).

Reaktywność

Reaktywność fosforytów opisuje się wskaźnikiem jako stopień rozkładu fosforytu po określonym czasie reakcji, przy utrzymaniu parametrów, identycznych jak w reaktorze przemysłowym (temperatura, stężenie, nadmiar H_2SO_4 , stosunek fazy stałej do fazy ciekłej, itp.). W oparciu o oznaczenia ilości nierozłożonych fosforanów, przeliczonych na P_2O_5 , zawartych w fosfogipsie obliczano stopień rozkładu fosforytu (WR) według wzoru:

$$WR[\%] = \left(1 - \frac{B \cdot LG}{A}\right) \cdot 100\%$$

w którym: A – zawartość P_2O_5 w fosforycie, %; B – zawartość P_2O_5 w fosfogipsie (nierozłożony fosforyt), %; LG – ilość fosfogipsu odpowiadająca jednostce masy fosforytu (liczba gipsowa).

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 1. Wskazują one, że stopień rozkładu najmniej reaktywnego fosforytu Abu-Tartur wzrasta z 74% do 91%, a więc osiąga poziom reaktywności przeciętnych fosforytów możliwych do akceptacji w praktyce przemysłowej.

Tablica 1

Wskaźniki reaktywności fosforytu Abu – Tartur w porównaniu z reaktywnością innych fosforytów, powszechnie znanych i stosowanych w przemyśle chemicznym

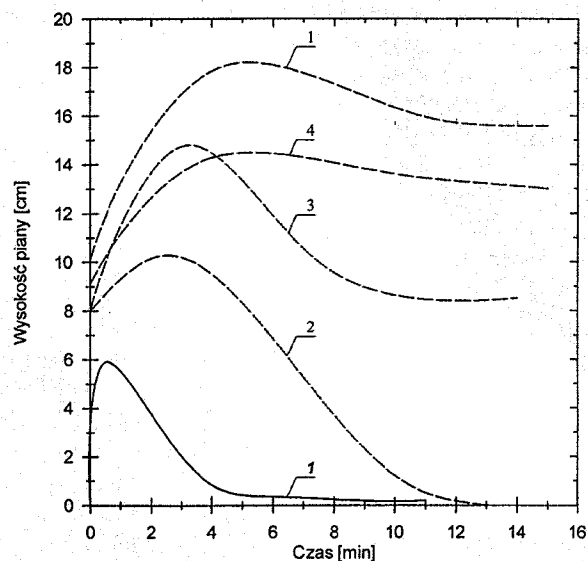
Rodzaj koncentratu	Uziarnienie, mm	Wskaźnik reaktywności, %	
		metoda klasyczna	z zastosowaniem ozonu do ekstrakcji
Fosforyt Abu-Tartur	0 + 0,15	74,2	91
Apatyt Kola	0 + 0,15	51,0	57
Fosforyt Maroko	0 + 0,15	93,0	96
Fosforyt Algier	0 + 0,15	84,7	92
Fosforyt Tunezja	0 + 0,15	82,6	87

Filtracja

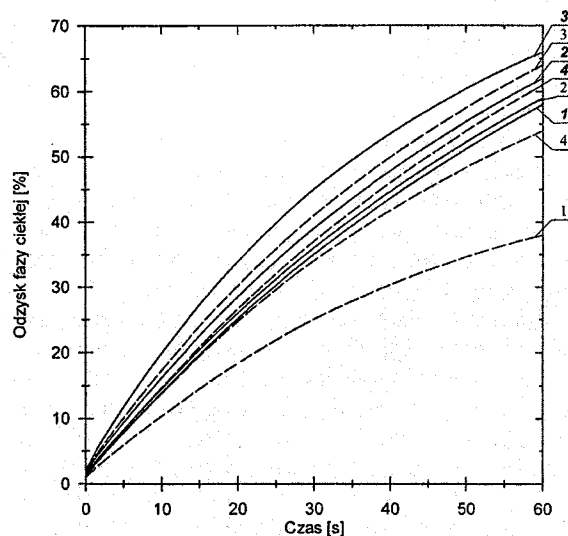
Badania filtrowalności pulpy wykonano na filtrze testowym, umożliwiającym wyznaczenie zmian wydajności filtracji i przemywania oraz wyznaczenie oporów filtracji placka i przegrody filtracyjnej. Wyniki pomiarów filtrowalności z zawiesin otrzymanych z fosforytu Abu-Tartur wg technologii klasycznej i z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji w porównaniu z analogicznie otrzymanymi zawiesinami z fosforytów Maroko, Tunezja i Algier przedstawiono na wykresie (rys. 1).

Pienienie

Wyniki pomiarów intensywności pienienia przedstawiono na wykresie (rys. 2). Najbardziej pianotwórczy fosforyt Abu – Tartur w procesie ekstrakcji prowadzonej w obecności ozonu wytwarza stosunkowo niewielką warstwę szybko gasnącej piany, co daje podstawę do pozytywnej oceny jego przydatności do wytwarzania kwasu fosforowego przy utrzymaniu zdolności przerobowej reaktora przemysłowego dorównującej zdolności osiąganego przy przerobie tak popularnych surowców jak np. fosforyty marokańskie.



Rys. 1. Krzywe pienia fosforytów
1 – Fosforyt ABU TARTUR (+ 70 gO₃/l t); 1 – Fosforyt ABU TARTUR (bez ozonu); 2 – Fosforyt ALGIER (bez ozonu); 3 – Fosforyt MAROKO (bez ozonu); 4 – Fosforyt TUNEZJA (bez ozonu)



Rys. 2. Filtrowalność zawiesin otrzymanych wg technologii klasycznej i z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji

Technologia klasyczna:
1 – Fosforyt ABU TARTUR; 2 – Fosforyt ALGIER;
3 – Fosforyt MAROKO; 4 – Fosforyt TUNEZJA
Technologia z zastosowaniem ozonu:
1 – Fosforyt ABU TARTUR; 2 – Fosforyt ALGIER;
3 – Fosforyt MAROKO; 4 – Fosforyt TUNEZJA

Badania na instalacji przemysłowej

Badania wykonano w ZCh Police SA na IV Wytwórni Kwasu Fosforowego (IV WKF). Celem badań było potwierdzenie efektów uzyskanych w badaniach laboratoryjnych, szczególnie w zakresie likwidacji uciążliwości zapachowej odgazów z procesu wytwarzania kwasu fosforowego z fosforytu tunezyjskiego.

Pomiary stężeń odorów wykonał zespół specjalistów z Politechniki Szczecińskiej. Natomiast zespół pracowników z IChN i ZCh Police prowadził pomiary pozwalające na ciągły bilans ozonu oraz na ocenę wpływu ozonu na kształtowanie się podstawowych parametrów charakteryzujących proces technologiczny.

Próby przeprowadzono przy ścisłym przestrzeganiu normalnie stosowanego reżimu technologicznego i typowym dla badanego surowca obciążeniu reaktora. Kontrolę produkcji i sterowanie jej przebiegiem realizowali pracownicy obsługi IV WKF.

Pracownicy IChN prowadzili wzmożoną kontrolę analityczną pozwalającą na wyznaczenie stopnia przereagowania surowca fosforowego, wydajności odzysku fosforanów, zbilansowanie ozonu oraz rozdział fluoru i zanieczyszczeń organicznych na poszczególne strumienie produktów ekstrakcji.

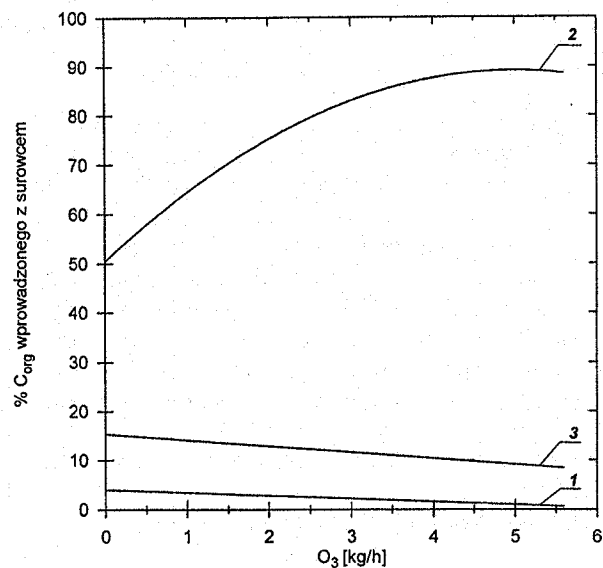
Stopień przereagowania ozonu oceniano na podstawie analitycznych oznaczeń zawartości ozonu w parogazie, nad pulpą w reaktorze, w pulpie pobieranej z reaktora, w gazach kominowych, w kwasie surowym i w fosfogipsie. W żadnym z produktów ekstrakcji nie stwierdzono nawet śladowych ilości ozonu. Świadczy to, że został on ilościowo zużyty do utleniania kationów metali i utlenił lub też został zużyty do przekształcenia prowadzanych z fosforytem związków organicznych, takich jak np. merkaptany, fosfiny, niektóre kwasy tłuszczowe itp.

Bilans zanieczyszczeń organicznych w przeliczeniu na C, wykonano przyjmując założenie, że różnica pomiędzy masą związków organicznych wprowadzanych z fosforytem i masami wprowadzonymi z kwasem fosforowym i fosfogipsem zawarta jest w odgazach z ekstrakcji fosforytu. Wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 3). Przedstawiona zależność wskazuje, że ozon w procesie ekstrakcji powoduje istotne przemiany związków organicznych wprowadzanych z fosforytami. W wyniku tych przemian są one znacznie mniej lotne, co powoduje, że maleje ich emisja do parogazu, maleje ich zawartość w surowym EKF i rośnie w fosfogipsie.

Badania rozkładu fluoru pomiędzy kwas surowy i przemyty fosfogips wykonano przy podobnym założeniu, że różnica pomiędzy masą wprowadzoną z fosforytem i wyprowadzoną z tymi produktami określa ilość odprowadzaną z parogazem. Uzyskane wyniki zilustrowano na wykresie (rys. 4).

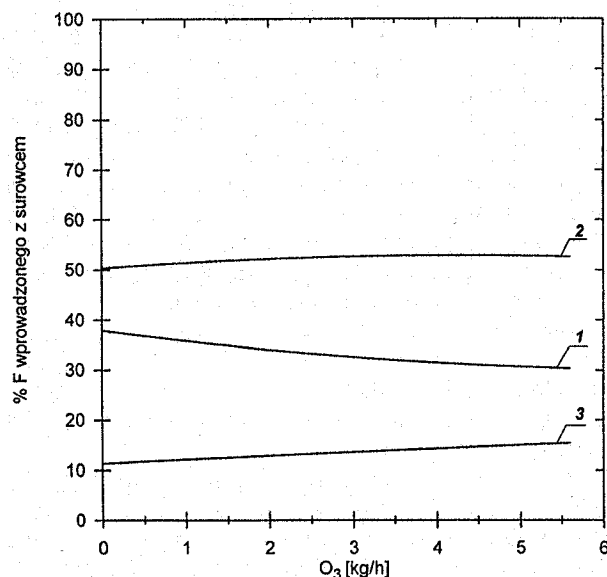
Z przedstawionych danych wynika, że w miarę wzrostu udziału ozonu w ekstrakcji maleje ilość fluoru przechodzącego do kwasu surowego i rośnie jego emisja z parogazem. Jest to logiczne następstwo przedmuchu pulpy rosnącą ilością powietrza wraz ze wzrostem ilości dozowanego ozonu. Równocześnie występuje niewielki, choć wyraźny, wzrost ilości fluoru wydzielanego z fosfogipsem jako efekt syntezy trudno rozpuszczalnych kompleksów powstających w reakcji HF i H_2SiF_6 z kationami utlenionymi ozonem. Taki mechanizm szybkiego wiązania, przez fluor, kationów w trudno rozpuszczalne związki kompleksowe potwierdza też inne, ważne spostrzeżenie, że kwasy fosforowe otrzymane z różnych surowców z zastosowaniem ozonu do ekstrakcji wydzielają znacznie mniej osadów wtórnych podczas magazynowania.

nego z fosfogipsem jako efekt syntezy trudno rozpuszczalnych kompleksów powstających w reakcji HF i H_2SiF_6 z kationami utlenionymi ozonem. Taki mechanizm szybkiego wiązania, przez fluor, kationów w trudno rozpuszczalne związki kompleksowe potwierdza też inne, ważne spostrzeżenie, że kwasy fosforowe otrzymane z różnych surowców z zastosowaniem ozonu do ekstrakcji wydzielają znacznie mniej osadów wtórnych podczas magazynowania.



Rys. 3. Rozdział C_{org} pomiędzy EKF surowy, fosfogips i parogaz w zależności od ilości ozonu doprowadzanego do ekstrakcji

1 - EKF surowy; 2 - Fosfogips; 3 - Parogaz z reaktora



Rys. 4. Rozdział fluoru pomiędzy EKF surowy, fosfogips i parogaz w zależności od ilości ozonu doprowadzanego do ekstrakcji

1 - EKF surowy, 2 - Fosfogips; 3 - Parogaz z reaktora

Jak już wspomniano, zespół pracowników Politechniki Szczecińskiej prowadził pomiary wpływu ilości ozonu wprowadzanego do ekstrakcji na poziom emisji odorów. Wykazały one, że przy obciążeniu reaktora IV WKF wynoszącego 65 t/h fosforytu tunezyjskiego i doprowadzeniu ok. 4 kg O₃/h (maksymalna wydajność generatora) skuteczność dezodoryzacji wynosi 70 – 75%. Nie osiągnięto więc całkowitej likwidacji odorów jak w badaniach laboratoryjnych, co najprawdopodobniej wynika z niedostatecznej ilości ozonu doprowadzanego do ekstrakcji fosforytów tunezyjskich.

Podsumowanie

Badania laboratoryjne procesu wytwarzania EKF metodą dwuwodnianową wykazały, że doprowadzenie ozonu do procesu ekstrakcji równocześnie z fosforytem stwarza możliwość efektywnego przerobu tanich i łatwo dostępnych fosforytów, np. fosforytu Abu-Tartur, dotychczas uznawanych jako całkowicie nieprzydatne do produkcji EKF. W odniesieniu do pozostałych badanych fosforytów, tj. algierskich i marokańskich, sposób ten pozwala na:

- ♦ wyeliminowanie odorów z procesów wytwarzania, magazynowania i przerobu EKF,
- ♦ ograniczenie pienienia pulpy w procesie rozkładu fosforytów,
- ♦ poprawę wydajności rozkładu fosforytów,

- ♦ poprawę wydajności filtracyjnych pulpy i wydajności odmycia kwasu fosforowego z fosfogipsu.

W badaniach na instalacji przemysłowej, ze względu na ograniczoną, zbyt małą wydajność generatora ozonu, uzyskano tylko nieco ponad 70% redukcję emisji odorów. Nie udało się natomiast w pełni potwierdzić poprawy efektów technologicznych uzyskiwanych w badaniach laboratoryjnych.

Literatura

1. Rzeczpospolita, Nauka i Technika, nr 30, 01.08.1995.
2. Badania fosforytów amerykańskich, egipskiego i izraelskiego. Sprawozdanie wewnętrzne IChN, nr ew. 1756/76.
3. Wstępna ocena przydatności rudy fosforonośnej z Egiptu (rejon wydobywczy Abu Tartur) do produkcji kwasu fosforowego. Sprawozdanie wewnętrzne IChN, nr ew. 3598/90.
4. Patent RP P-318706.

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych i przemysłowych nowego sposobu wytwarzania kwasu fosforowego metodą dwuwodnianową z zastosowaniem ozonu do procesu ekstrakcji fosforytów. Wykazano, że zastosowanie ozonu poprawia reaktywność surowców fosforowych, obniża pienienie pulpy reakcyjnej, polepsza właściwości produkowanego kwasu fosforowego oraz, w przypadku gdy surowcem jest fosforyt Tunezja, zmniejsza uciążliwość produkcji kwasu dla otoczenia, w wyniku zmniejszenia, o ponad 70%, emisji substancji odorotwórczych.

Przemysł farb i lakierów w Polsce

Mgr inż. Edward ŚMIESZEK

„Profarb – Inżynieria Chemiczna”, Sp. z o.o., Gliwice

1. Wprowadzenie

Przemysł farb i lakierów należy do nielicznych działów polskiego przemysłu chemicznego, który wykazuje stały wzrost produkcji od 1991 r. W 1998 r. wyprodukowano 367 tys. t wyrobów lakierowych, co stanowi wzrost o ponad 25% w porównaniu z rokiem 1997. Jest to jednak wciąż mniej niż produkcja w latach 1970 – 1975, która wynosiła blisko 500 tys. ton (rys. 1). Największy wzrost wykazuje produkcja farb dyspersyjnych do malowania wnętrza i fasad.

W ostatnich latach nastąpiły istotne zmiany własnościowe fabryk farb. Większość z nich, których właścicielem był Skarb Państwa zostały sprywatyzowane, a następnie ich akcje lub udziały wykupione przez znane firmy międzynarodowe.

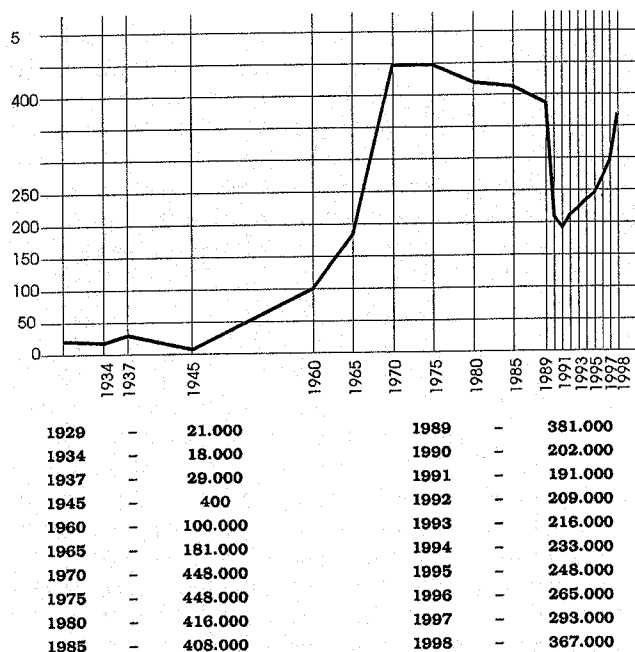
Powstały też nowe fabryki z kapitałem polskim lub zagranicznym, z których Fabryka Farb „Śnieżka” stała się w 1998 roku drugim największym producentem farb w Polsce, a „Anser” z Błonia wykazał jedną z najlepszych w chemii rentowność, bo ponad 18%.

Zużycie farb w Polsce ciągle jest małe i wynosi ok. 9 kg na 1 mieszkańca (w Niemczech ok. 19 kg), stąd można prognozować do 2002 r. dalszy wzrost zużycia o ok. 10%. Do Polski importuje się rocznie farb (łącznie z drukarskimi) za 250 – 300 mln USD, a eksport jest

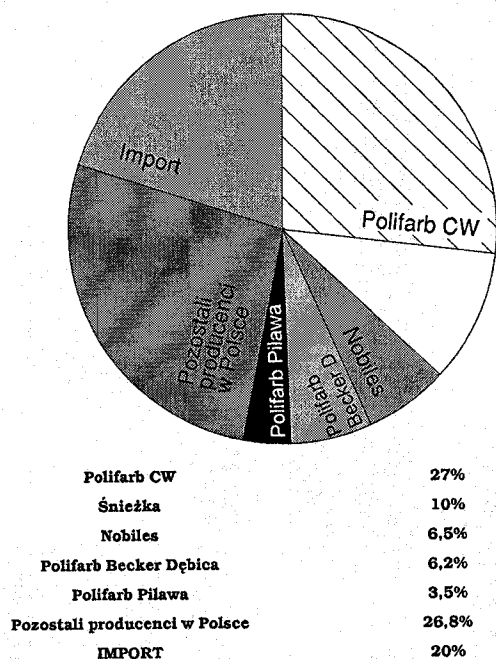
minimalny. 80% polskiego rynku farb przemysłowych objęły farby pochodzące z krajów Europy Zachodniej.

2. Rys historyczny

Pierwsze fabryki farb powstały w Polsce w 1820 r. – fabryka Steinkellera i Krausego w Warszawie produkowały farby olejne i asfaltowe. Od 1870 r. w Helenówku farby produkowała fabryka Lepperta – Karpińskiego, a w 1896 r. Józef Kochanowicz założył we Włocławku fabrykę „Nobiles”, która niedawno obchodziła jubileusz 100-lecia. W Krakowie w owych latach działała filia austriackiej firmy Lutz. Ultramarinę produkowała firma Setzer Werner (1872) i fabryka w Kaliszu (1872), farby suche fabryka w Końskich, a biel cynkową zaczęto produkować w Oławie w 1853 r. Pionierami technologii farb byli Józef Kochanowicz (Włocławek) dr Taniowski (Radom) oraz prof. prof. Pajewski i Klonowski. Po I Wojnie Światowej powstały m.in. fabryki farb Jega w Chorzowie, Blask w Poznaniu, Temperol w Warszawie. Na terenie Wolnego Miasta Gdańsk fabryki obsługujące przemysł okrętowy. W latach 1939 – 1945 w Cieszynie powstała filia niemieckiej fabryki Zoelner Werke. W latach 1945 – 1950 uprzemysłowiono fabryki lub przekształcono w spółdzielnie. Nadzorowaniem przemysłu farb zajmowało się Zjednoczenie Prze-



Rys. 1. Produkcja farb w Polsce w latach 1929 + 1998 w tys. ton. Ostatnie lata dane GUS dla SWW 1312-1318 (razem z rozcieńczalnikami, bez farb graficznych).



Rys. 1a. Rynek farb w Polsce w 1998 (ilościowo)
Zużycie - 366 tys. m³; produkcja 293 tys. m³

myślu Farb i Lakierów. Zbudowano nowe fabryki we Wrocławiu (1958), w Pilawie (1963), w Cieszynie (1966), we Włocławku (1970) i modernizowano wiele innych. W 1975 r. rozpoczęto budowę dużej fabryki farb okrętowych i przemysłowych w Gdyni, ale nie została ona ukończona. W 1976 r. nastąpił nieudany mariaż Zjednoczenia „Polifarb” z Zjednoczeniem Tworzyw Sztucznych „ERG”, który spowodował też łączenie fabryk o zupełnie odmiennych produkcjach, np. „Erg” w Pustkowie z Dębicką FFIL, „Pronit - Erg” w Pionkach

z Radomską FFIL. Rozłączenie nastąpiło w 1982 r., a relikdami tego okresu pozostały Zakłady Tworzyw i Farb w Złotym Stoku i Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb w Gliwicach.

Nowe warunki polityczne i gospodarcze spowodowały późniejszą powolną prywatyzację fabryk w Polsce, w tym dwie z nich Polifarb C-W i Polifarb Becker Dębica są spółkami giełdowymi.

3. Fabryki farb w Polsce – stan obecny

Większość fabryk w Polsce jest prywatnych i należy praktycznie do firm międzynarodowych. Jako jedną z pierwszych – fabrykę „Nobiles” wykupił „Akzo Nobel”. W odpowiedzi połączyły się dwie największe polskie fabryki „Polifarb” Cieszyn i „Polifarb” Wrocław, będące wtedy spółkami akcyjnymi, chcąc objąć większość rynku i stanowić przeciwwagę dla „Akzo Nobel Nobiles”. Nowa fabryka większość rynku objęła, ale ją samą wykupił najpierw brytyjski Kalon i po różnych wewnętrznych transakcjach między Total – Petrofina – Kalon – Sigma właścicielem największego producenta farb w Polsce jest francuski koncern TotalFina.

Kolejne fabryki „Polifarb” Dębica wykupił szwedzki Becker, „Polifarb” Pilawa – angielski ICI, „Baltcolr” w Szczecinie – fińska „Tikkurila”, a do kupienia (stan koniec sierpnia 1999 r.) jest jeszcze m.in. fabryka „Oliva” w Gdyni i Zakłady Chemiczne „Hajduki” w Chorzowie.

Sporą część polskiego rynku farb zdobyły nowe firmy prywatne. I tak np. „Śnieżka” SA – fabryka powstała z połączenia fabryk „Chemal” z produkcją ponad 58 tys. ton i przychodami 85 mln zł w 1998 r. stała się drugim największym polskim producentem farb pod względem ilości wyprodukowanych farb i piątą pod względem przychodów.

Innym przykładem jest fabryka „Lakma” w Cieszynie, w której co prawda produkcja farb stanowi tylko ok. 60% całości asortymentu, ale zysk tej fabryki wzrósł z 8,4 mln zł w 1997 r. do 11,2 mln zł w 1998 r.

Fabryka „Anser” przy przychodach 33 mln zł osiągnęła zysk netto 6,1 mln zł i przeznaczyła na inwestycje 2,7 mln zł. „Śnieżka” na inwestycje przeznaczyła 11 mln zł – jedną trzecią tego co największa fabryka „Polifarb” C-W (33 mln zł). „Lakma” ma zamiar zbudować nową fabrykę.

W Polsce działa także fabryka z udziałem kapitału zagranicznego, np. „Farby Kabe” (50% Karl Bubenhofer AG, Szwajcaria), „Farby Maestrie” (90% Peintures Maestrie, Francja), „Feidal – Polska” (100% H.H. Stratenwerth, Niemcy), „Polifarb Cieszyn – Carboline” (43% Escete Holdings, Cypr).

W sumie w Polsce ok. 150 firm produkuje wyroby lakiernicze, z których 50 to firmy liczące się na rynku.

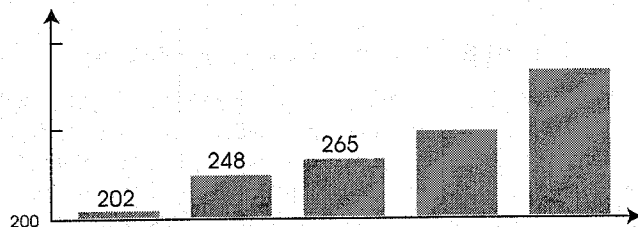
Powyżej 10 000 m³ farb produkuje w Polsce 5 fabryk (dane dla 1998 r.):

– Polifarb Cieszyn – Wrocław	100 000 m ³
– FFIL Śnieżka	45 000 m ³
– Nobiles Włocławek (Akzo Nobel)	24 000 m ³
– Polifarb Becker Dębica	23 000 m ³
– Polifarb Pilawa (ICI)	13 000 m ³

Pomiędzy 1 000 a 10 000 m³ produkuje w Polsce 15 – 20 fabryk, reszta to firmy małe o znaczeniu lokal-

nym, a niektóre sezonowe. Orientacyjny podział polskiego rynku farb przedstawiono na rysunku 2.

Fabryki farb w Polsce do 1998 roku prowadziły dosyć ożywioną działalność inwestycyjną. Przykładowo w 1998 r. Polifarb C-W wydał na ten cel 33 mln zł, Śnieżka 11 mln zł.



Rys. 2. Produkcja wyrobów lakterowych w Polsce w tys. ton

Prowadzeniem inwestycji zajmuje się w Polsce „Profarb” – Inżynieria Chemiczna Sp. z o.o.. Firma ta od 1987 r. działa w obszarze: analizy procesów realizacji podejmowanych zadań inwestycyjnych, opracowania dokumentacji projektowych, wykonawstwa aparatów i urządzeń (młyny perłkowe, disolwery, reaktory, instalacje do kolorowania itd.), montaż i rozruch instalacji. Prawie wszystkie fabryki farb i lakierów w Polsce są stałymi klientami „Profarbu”. „Profarb” kooperuje z renomowanymi firmami zachodnimi w zakresie budowy aparatury i realizacji inwestycji „pod klucz”.

4. Asortyment farb produkowanych w Polsce

Fabryki farb produkują wszystkie albo prawie wszystkie znane w Europie rodzaje farb. Są to albo opracowania własne fabryk lub polskich instytucji badawczych, albo wyroby produkowane na licencjach zagranicznych np. PPG (farby samochodowe), Herberts (farby do coil-coatingu), Carboline (farby antykorozyjne) albo farby według technologii przekazywanych przez nowych właścicieli, np. Bekersa czy Tikkurilla.

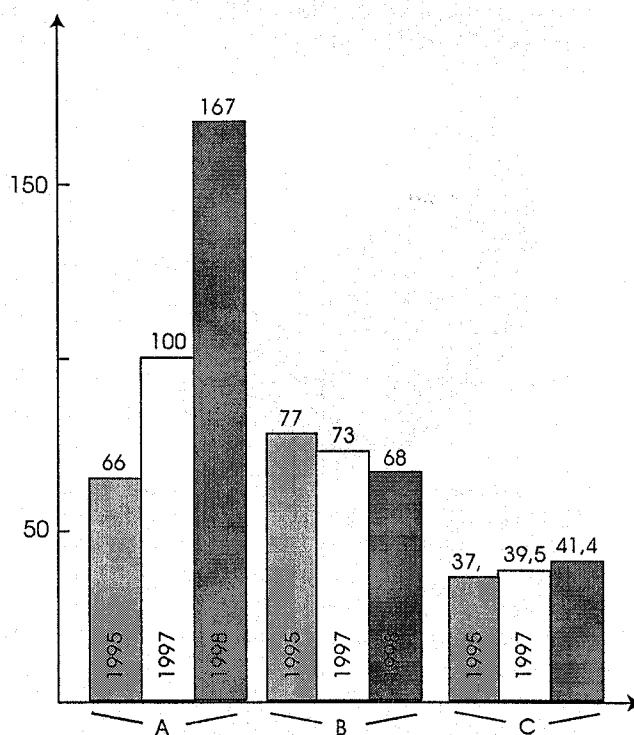
W ostatnich 3 latach nastąpił prawie trzykrotny wzrost produkcji farb dyspersyjnych dla budownictwa (potocznie nazywanych farbami emulsyjnymi), 10-procentowy spadek produkcji farb alkidowych (potocznie nazywanych ftalowymi) oraz niewielki wzrost produkcji farb akrylowych, epoksydowych, poliuretanowych itp. (rys. 3).

Największymi producentami farb dyspersyjnych do malowania wnętrz i fasad są w Polsce Polifarb Cieszyn – Wrocław – ok. 42 mln l i „Śnieżka” ok. 30 mln l. W ostatnich latach zaczęła się „wojna cenowa” pomiędzy producentami tanich farb dyspersyjnych do malowania wnętrz. W dużych magazynach handlowych (1999) można kupić 10 litrów takich farb za 29,90 zł (EKO – Śnieżka w Praktikerze), 31,90 zł (Cieszynka w Wohn u. Sparen), 25,85 zł (EKO – Nowinka w Makro) i 27, 44 zł (Jedynka w Makro). Takich tanich farb jest więcej, ale dotychczas żadna z organizacji konsumenckich nie

przedstawiła oceny ich jakości. Producenci prześcigają się też w kosztownych, a niekiedy dziwnych fachowców, reklamach telewizyjnych i prasowych jak np. „System aktywnej bieli”, czy „farba, którą można mieszać z zapnem”.

Farby dyspersyjne do malowania wnętrz i fasad, obok farb i impregnatów na drewno, stanowią ważną choć sezonową pozycję produkcyjną wielu fabryk i ich wzrost produkcji może zostać zahamowany jedynie pośrednimi regulacjami ogólnopństwowymi, jak np. zniesienie tzw. ulgi remontowej lub budowlanej.

Farby przemysłowe były jeszcze 10 lat temu ważną pozycją w asortymencie fabryk w Polsce, które zaopatrywał 80% rynku. W 1998 r. ten udział spadł do 20%, a rynek polski przejęły takie firmy jak Hempel, Glasurit, Sigma, Jotun, Permatex, PPG, Bergolin i wiele innych. Przyczyn tego stanu rzeczy jest wiele, np. zagraniczni producenci wyrobów w Polsce wybierają swojego tradycyjnego dostawcę farb (np. generalnym dostawcą farb dla Opla w Gliwicach jest PPG), zagraniczni zleceniodawcy budowy i remontów statków życzą sobie stosowania farb np. Hempla, International lub innych. Podobnie jest dla konstrukcji stalowych, okien, mebli i wielu innych wyrobów.



Rys. 3. Produkcja niektórych wyrobów lakterowych w Polsce w tys. ton

A – dyspersyjne farby dla budownictwa

B – alkidowe

C – akrylowe, epoksydowe, poliuretanowe, chlorokauczukowe, poliwinylowe, poliestrowe

Drugą przyczyną jest mała skuteczność polskich producentów farb w ich promowaniu odbiorcom przemysłowym, mimo że posiadają wyroby porównywalne jakościowo z zagranicznymi. Cena nie ma tu większego znaczenia, gdyż mimo ogólnego przekonania, ceny pol-

skich farb przemysłowych nie są niższe od zagranicznych. Taki stan rzeczy powoduje na przykład, że w Polsce wyprodukowano w 1998 r. jedynie 6 360 ton farb epoksydowych, prawie tyle ile w 1995 r., mimo że ich zużycie znacznie wzrosło.

W ostatnich latach oprócz farb „płynnych” (z rozpuszczalnikami organicznymi lub wodorozcieńczalnymi) szybko wzrasta zużycie farb proszkowych. W 1998 r. na świecie wyprodukowano 527 tys. ton takich farb o wartości 2,5 mld ECU, z czego połowę w Europie. Ich udział w farbach przemysłowych sięga 10%. Farby takie produkuje się w Polsce od połowy lat siedemdziesiątych. Wielkość produkcji w Polsce wynosi obecnie ok. 3 tys. ton. Drugie tyle pochodzi z importu.

Produkcja farb graficznych (drukarskich) w Polsce jest niewielka i wyniosła w 1998 r. nieco ponad 15 tys. ton. Większość polskiego rynku farb graficznych jest opanowana przez firmy zagraniczne jak Huber, Gebr. Schmidt, Siegwert, Sun Chemicals. W 1997 roku do Polski importowano farby drukarskie za ok. 40 mln USD.

Import innych farb wyniósł:

- ♦ wyroby lakierowe rozpuszczalnikowe 133,7 mln USD (najwięcej z Niemiec – za 56,6 mln USD, ale nawet z Estonii za 0,3 mln USD)
- ♦ wyroby lakierowe wodorozcieńczalne 62,7 mln USD (z Niemiec za 31 mln USD, Włoch 8,5 mln USD).

Po kryzysie w państwach WNP eksport farb załamał się i wyniósł wartościowo w 1997 r. 21,6 mln USD z czego do Rosji i Ukrainy po 5,8 mln USD.

Zużycie wyrobów lakierowych na 1 mieszkańca wynosi w Polsce ok. 9 kg, natomiast w Niemczech – 19, Belgii – 17, na Węgrzech – też ok. 9 kg. To jest podstawą prognoz wielu analityków (np. World Pain File 1998 – 2002), że wzrost roczny zużycia farb w Polsce do 2002 r. ma wynieść 9%, a w Hiszpanii – 3%, Niemczech – 2%, we Francji – 0,5%.

Ten wzrost jest realny pod warunkiem utrzymania obecnego (1998 r.) tempa wzrostu gospodarczego i utrzymania ulg podatkowych na remonty i budowy domów. Z ulg tych skorzystało w 1998 r. ok. 7 mln osób i z pewnością farby stanowiły niemały udział w kupowanych materiałach.

5. Surowce do produkcji farb

Polski przemysł chemiczny w niewielkim stopniu zaspokaja potrzeby fabryk w surowce.

Żywice alkidowe (ftalowe) są produkowane przez niektóre fabryki farb i w 1998 r. wytworzono ich ok. 4 500 t. Są one też importowane, m.in. ze Słowacji i Czech ze względu na niską cenę i dobrą jakość.

Żywice epoksydowe są produkowane w ZCh Sarzyna. Wyprodukowano ich w 1998 r. 6 256 t (nie wszystkie dla przemysłu farb, a część eksportowano). Import w 1997 r. wyniósł 4 168 ton.

Kopolimery octanu winylu do farb dyspersyjnych (emulsyjnych) są produkowane w Firmie Chemicznej Dwory. W 1998 r. wyprodukowano ich 13 333 t, o 13% mniej niż w 1997 r., a import w 1997 r. wyniósł 4 606 ton.

Kopolimery akrylowe do farb dyspersyjnych pochodzą głównie z importu, jedynie Polifarb C-W produkuje je dla własnych potrzeb.

Biel tytanowa jest produkowana w Polsce przez Zakłady Chemiczne Police. W 1998 r. wyprodukowano 37 442 ton, w 1997 r. 32 438 t. Około 30% bieli jest eksportowana, ale fabryki farb importują też biel tytanową z firm DuPont, Kronos, ICI, Millenium.

Wypełniacze, głównie do farb dyspersyjnych, są produkowane w Polsce m.in. przez firmy Piotrowice – Zawichost, Mikrogram Katowice i ZTF Złoty Stok. Spore ilości importuje się m.in. z firmy Omya i Solvay.

Fosforany – nietoksyczne pigmenty antykorozyjne zastępujące minię ołowianą i chromiany cynku – są produkowane przez ZTiF w Złotym Stoku i firmę Ekor w Gliwicach, zaspokajając praktycznie zapotrzebowanie.

Rozcieńczalniki do wyrobów lakierowych pochodzą zarówno z produkcji krajowej jak i z importu. Oprócz dużych ilości benzyny lakierniczej i ksylenu w 1997 r. zużyto m.in. 6 000 t octanu n-butylu, 4 500 t n-butanolu i 1 000 t octanu metoksypropylu.

Importuje się też pewne ilości sykatyw i środków pomocniczych polepszających właściwości farb i powłok.

6. Podsumowanie

Przemysł farb i lakierów w Polsce wykazuje w ostatnich latach rozwój produkcyjny. Wzrost o 25% ilości wyprodukowanych farb w 1998 r. w stosunku do 1997 r. pozwala na optymistyczne prognozy rozwoju w dalszych latach. Przekształcenia własnościowe i przejęcie największych fabryk przez kapitał międzynarodowy stanowi istotne zmiany pozycji fabryk w Polsce i od strategii właścicieli będzie zależało, czy nastąpi w nich rozwój produkcji, czy będą sprzedawane farby z fabryk zagranicznych właścicieli. Surowce do produkcji farb pochodzą tylko w części z polskich fabryk przemysłu chemicznego, a duży import będzie wzrastał wraz z produkcją farb.

Od Autora

W opracowaniu wykorzystano informacje o wielkości produkcji publikowane w różnych wydawnictwach Głównego Urzędu Statystycznego, w prasie codziennej, w opracowaniach „Branża Farb i Lakierów” wyd. BOSS Warszawa, 1998, „Polski Sektor Farb i Lakierów”, wyd. 2, wyd. Red Square Publishing, Tarnów, 1988, „Polen – Farben und Lacke” wyd. Bundestelle für Aussenhandelsinformation, Köln 1998, w artykule *J. Brzeziński i E. Śmieszek* „Coatings in Poland – Progress and Potential” *European Coatings Journal*, nr 4, 1998.

Autor zwraca też uwagę, że GUS podaje dwie różne wielkości produkcji farb: raz dla przedsiębiorstw zatrudniających więcej niż 50 osób, raz dla wszystkich producentów. W wielu polskich i zagranicznych publikacjach omyłkowo porównuje się te wielkości z różnymi latami.

Streszczenie

Przedstawiono rys historyczny fabryk farb i lakierów w Polsce oraz ich stan obecny, pokazując wielkość produkcji farb w Polsce, a także asortyment produkowanych wyrobów. Omówiono surowce do produkcji farb i stopień zaspokojenia potrzeb fabryk przez polski przemysł chemiczny.

Ocena wpływu stopnia żelowania na właściwości fizykochemiczne plastyfikowanego poli(chlorku winylu)

Jolanta TOMASZEWSKA, Andrzej WĄSICKI, Stanisław ZAJCHOWSKI
Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy
Katedra Chemii i Technologii Polimerów

1. Wstęp

Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań stwierdzono, że znajomość wpływu struktury morfologicznej poli(chlorku winylu) (PVC) na właściwości fizykochemiczne pozwala na optymalizację parametrów przetwórstwa pod kątem oczekiwanych właściwości użytkowych gotowych wyrobów z tego polimeru [1]. Parametrem umożliwiającym ocenę zmian strukturalnych w mieszkach PVC zawierających plastyfikator, jak i bez plastyfikatora, jest stopień żelowania, który ilościowo oznaczyć można za pomocą plastometru kapilarnego [2, 3]. W niniejszej pracy metodę tę wykorzystano do oceny stopnia żelowania mieszanek plastyfikowanego PVC wytłaczanych wstępnie w temperaturze 139°C i niezależnie w 180°C. Podjęto próbę określenia wpływu przeszłości termicznej tych mieszanek na stopień żelowania, a następnie na ich właściwości fizykochemiczne. Celem badań było także określenie takiego optymalnego składu mieszaniny granulatu o różnych stopniach żelowania, której wytlóczenie zapewniłoby osiągnięcie pożądanych właściwości użytkowych.

2. Metodyka badań

Do badań użyto mieszanek na bazie suspensyjnego poli(chlorku winylu) z dodatkiem plastyfikatora, którą sporządzono w warunkach laboratoryjnych. Pierwszą porcję mieszanki przygotowano w mieszalniku wolnoobrotowym ML 200, natomiast drugą porcję w mieszalniku fluidalnym 02 MAO. Obydwie porcje mieszaniny wprowadzając kolejno: 100 cz. wag. PVC S-68, 2,66 cz. wag. stabilizatora BMK-2, 0,37 cz. wag. wosku WP-2, 62,98 cz. wag. ftalanu dioktylu (DOF), 0,31 cz. wag. epoksydowanego oleju rzepakowego i 19,74 cz. wag. kredy. Mieszanekę przygotowaną w mieszalniku wolnoobrotowym żelowano w komorze plastografu *Brabendera* w zakresie temperatur 130–190°C, do momentu ustalenia się stanu równowagi [4]. Po rozdrobnieniu, próbki poddano badaniu wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), plastometrem kapilarnym typu IIRT, stosując standardową kapilarę o $L/D = 8/2$ mm, temperaturę cylindra pomiarowego 130°C i obciążenie tłoka 400 N.

Mieszanekę przygotowaną w mieszalniku fluidalnym podzielono na dwie części. Jedną część wytłoczono w temperaturze 130°C, drugą w temp. 180°C. Stosowano wytłaczarkę jednoślismakową W-32 o średnicy

ślismaka $D = 32$ mm i długości $L = 27D$, wyposażoną w głowicę z ustnikiem okrągłym o średnicy 1,5 mm. Wytłaczanie prowadzono przy stałych obrotach ślimaka wynoszących 35 obr./min.

Wytłoczone profile, po oziębieniu, pocięto granulatorem nożowym, otrzymując 2 typy granulatu: A (wytłoczony w temp. 130°C) i B (wytłoczony w temp. 180°C). Każdy z nich wytłoczono powtórnie, stosując tym razem głowicę z ustnikiem prostokątnym o wymiarach 2×20 mm, umożliwiającym formowanie plastyfikatu w postaci paska. Temperaturę wytłaczanej masy zmieniano kolejno co 10°C, w zakresie 130°C–180°C. Dodatkowo w temperaturze równej 167°C wytłoczono także wyjściowe granulaty A i B oraz ich mieszaniny o różnym udziale procentowym składnika A, wynoszącym: 25%, 50% i 75%.

Z części wytłoczonych pasków wykrojono kształtki wiórkowe do badań wytrzymałościowych, a część rozdrobniono i przeznaczono do badań plastyfikatorem kapilarnym. Na podstawie otrzymanych wartości MFR obliczono stopień żelowania G plastyfikatorów PVC wg wzoru [1, 5, 6]:

$$G(\%) = \frac{MFR_{\max} - MFR_x}{MFR_{\max} - MFR_{\min}} \cdot 100(\%)$$

gdzie: MFR_{\max} – MFR mieszanki wytłaczanej w najniższej temperaturze, MFR_{\min} – MFR mieszanki wytłaczanej w najwyższej temperaturze, MFR_x – MFR mieszanki wytłaczanej w temperaturze pośredniej.

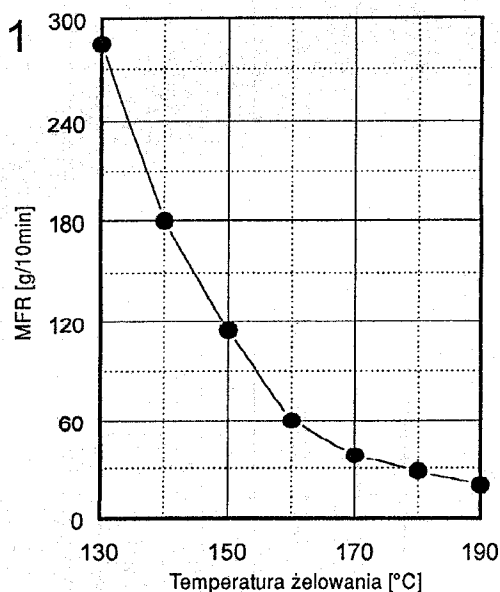
Naprężenie zrywające – σ_r i wydłużenie względne przy zerwaniu – ϵ_r oznaczono za pomocą maszyny wytrzymałościowej TIRA Test 2200, stosując szybkość rozciągania 140 mm/min.

3. Omówienie wyników badań

W oparciu o krzywą płynięcia mieszanki PVC żelowanej w komorze plastografu *Brabendera* wybrano dwie temperatury: 130°C i 190°C, w których mieszanika ta charakteryzuje się najbardziej odległymi wartościami MFR (rys. 1). Wynoszą one odpowiednio: 285 i 19,5 g/10 min. Uznano, że wstępne wytłoczenie mieszanki w temperaturze 130°C i 189°C (drugą z temperatur obniżono o 10°C, aby zapobiec ewentualnemu rozkładowi) zapewni możliwość występowania w tak żelowanych plastyfikatach skrajnie różnych stopni żelowania charakterystycznych dla plastyfikowanego PVC.

Sypkie mieszanki po wytłoczeniu w temp. 130 lub w 180°C miały niższe wartości MFR w stosunku do prób żelowanych w plastografie *Brabendera*. Różnice konstrukcyjne obu urządzeń, a w związku z tym różne siły ścinające powodują, że dla granulatu A wartość MFR jest o połowę mniejsza i wynosi 122,4 g/10 min., natomiast dla granulatu B – 12 g/10 min. (rys. 2a).

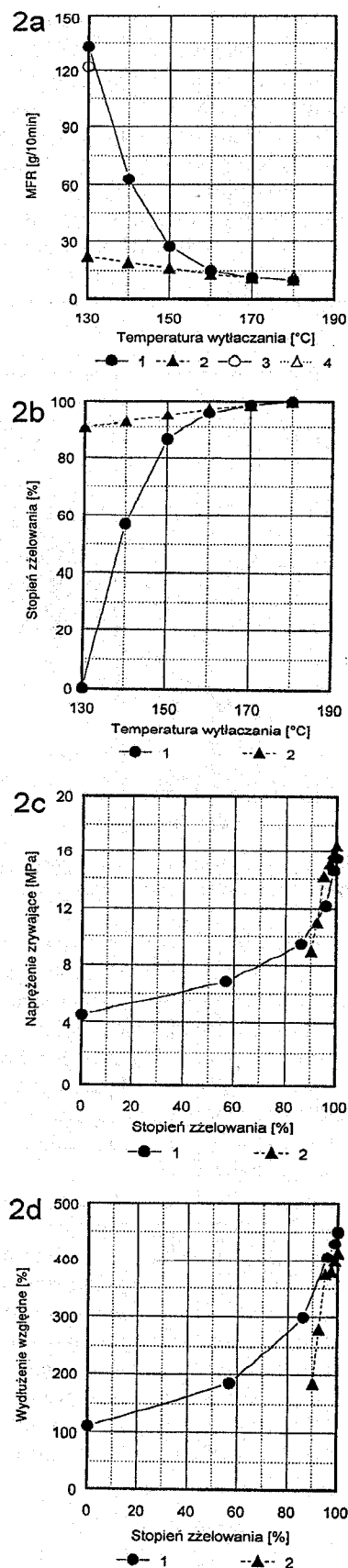
Powtórne wytłoczenie spowodowało podwyższenie MFR obu granulatów o około 10 jednostek (dla temperatury wytłaczania 130°C), prawdopodobnie na skutek lepszego rozrarcia PVC w wytłaczarce. Porównując wyniki oznaczeń MFR dla granulatów A i B stwierdzono, że największe ich zmiany występują w przedziale temperatur wytłaczania 130–140°C. W zakresie temperatur 150–160°C różnice te stopniowo maleją, natomiast w temp. 170 i 180°C wartości MFR dla obu granulatów są identyczne.



Rys. 1. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia mieszanki plastyfikowanego PVC od jej temperatury żelowania w plastografie *Brabendera*

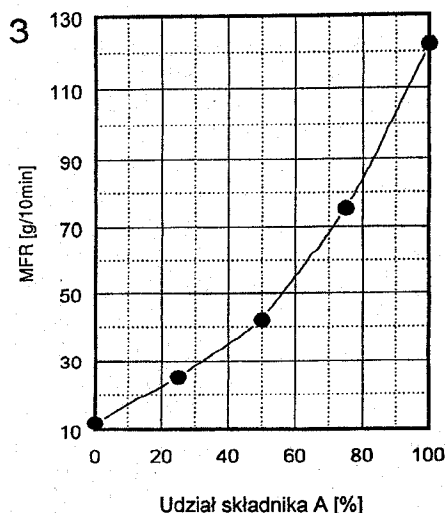
Podobny przebieg wykazuje zależność stopnia żelowania od temperatury wytłaczania (rys. 2b). W przypadku granulatu A największy przyrost stopnia żelowania (0 – 95,5%) obserwuje się dla temperatur wytłaczania od 130 do 160°C. W temperaturach wyższych przyrost ten jest bardzo łagodny. Granulat B charakteryzuje się wysokimi stopniami żelowania od 90,2 do 100% w całym stosowanym w badaniach przedziale temperatur wytłaczania.

Osiągnięty stopień plastyfikatorów wpływa na ich właściwości wytrzymałościowe. Granulat wytłoczony pierwotnie w temp. 180°C wykazuje początkowo wyższą wartość wydłużenia względnego przy zerowaniu (rys. 2d) niż granulat wytłoczony wstępnie w temp. 130°C. Po osiągnięciu 95% stopnia żelowania wartości wydłużenia dla obu granulatów zbliżają się do maksimum, przy czym dla granulatu A, wartość ϵ_r jest wyższa i wynosi 450%.



Rys. 2. Wpływ warunków żelowania mieszanki na właściwości plastyfikatora
2a – wskaźnik szybkości płynięcia,
2b – stopień żelowania,
2c – naprężenie zrywające,
2d – wydłużenie względne przy zerowaniu

Podobną zależność obserwuje się w przypadku badania naprężenia zrywającego w funkcji stopnia żelowania (rys. 2c). Początkowa różnica wielkości σ , zanika, po osiągnięciu przez próbki stopnia żelowania ok. 90%. Maksymalne wartości naprężenia zrywającego wynoszą ok. 16 MPa i odpowiadają 100% stopnia żelowania. Z powyższego wynika, że optymalny stopień żelowania, przy którym plastyfikatory charakteryzują się najlepszymi właściwościami mechanicznymi leży w zakresie 90 – 100%, a osiągnięcie tych właściwości nie zależy od przeszłości termicznej plastyfikatorów.



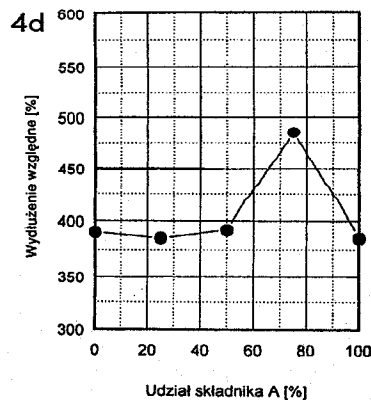
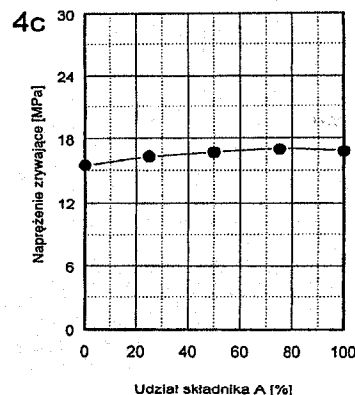
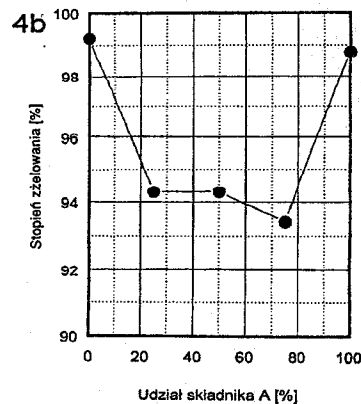
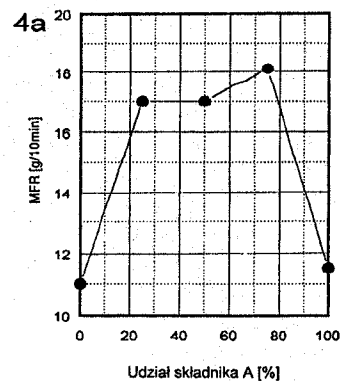
Rys. 3. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od udziału wagowego granulatu A w mieszaninie z granulatem B

W rezultacie badań plastomerycznych mieszaniny granulatu A i B wytłoczonych w różnych proporcjach wagowych otrzymano krzywą przedstawioną na rysunku 4a. Najłatwiej płynie mieszanina zawierająca 75% granulatu A i 25% granulatu B. MFR dla tej mieszaniny wynosi 18,1 g/10 min. i jest wyższy niż czystych składników otrzymanych w tej samej temperaturze wytłaczania. Osiągnięte stopnie żelowania próbek przedstawiono na rysunku 4b.

Z badań nad zależnością wydłużenia względnego przy zerwaniu od udziału procentowego składników mieszaniny (rys. 4d) wynika, że maksymalną wartość ϵ charakteryzuje się wytłoczony plastyfikator o zawartości 75% składnika A i 25% składnika B. Wartość wydłużenia dla mieszaniny o tym składzie jest wyższa od wartości uzyskanych dla składników A i B (rys. 4d). Wzrost naprężenia zrywającego dla mieszaniny granulatu B jest nieznaczny, maksimum tej właściwości obserwuje się dla składu 75% granulatu B i 25% granulatu A (rys. 4c).

4. Wnioski

Identyczne stopnie żelowania uzyskano w próbkach znacznie różniących się sposobami otrzymywania. Takie same stopnie żelowania (98,8%) mają próby, które były wytłaczane wstępnie w temperaturze 130°C lub 180°C i powtórnie 170°C. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku próbek wytłaczanych



Rys. 4. Wpływ udziału wagowego mieszanki wytłaczanej pierwotnie w temp. 130°C na właściwości mieszanin granulatu wytłaczanych powtórnie w temp. 167°C
4a – wskaźnik szybkości płynięcia,
4b – stopień żelowania,
4c – naprężenie zrywające,
4d – wydłużenie względne przy zerwaniu

w temperaturze 130 lub 180°C oraz powtórnie 180°C (G = 100%).

Po zastosowaniu odpowiednio wysokiej temperatury powtórnego przetworstwa (powyżej temperatury płynięcia) przeszłość termiczna mieszanek plastyfikowanego PVC nie ma wpływu na osiągnięty przez nie końcowy stopień żelowania.

Wstępne żelowanie mieszanki w temp. 180°C nie przyczynia się do poprawy właściwości powtórnego przetwarzanego plastyfikatu, może natomiast stwarzać zagrożenie zapoczątkowania procesu termicznego rozkładu PVC.

Dobierając odpowiednią proporcję mieszaniny granulatu wytłaczanych w różnych temperaturach, można wpływać na poprawę niektórych właściwości otrzymanywanych plastyfikatów.

Streszczenie

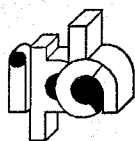
Podjęto próbę określenia wpływu przeszłości termicznej mieszanki z plastyfikowanego poli(chloroku winylu) na stopień jej żelowania i niektóre właściwości fizykomechaniczne. Stopnie żelowania mieszanki oz-

naczono na podstawie pomiarów wskaźnika szybkości płynięcia plastyfikatu. Badano ich wytrzymałość na zerwanie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu.

Ustalono, że identyczne stopnie żelowania można uzyskać w próbkach znacznie różniących się warunkami termicznymi otrzymywania. Stwierdzono także, że dobierając odpowiednią proporcję mieszaniny granulatu wytłaczanych w różnych temperaturach można uzyskać poprawę wydłużenia względnego otrzymanywanego plastyfikatu.

Literatura

1. Tomaszewska J., Wąsicki A., Zajchowski St.: Materiały VIII Seminarium „Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn”, Kraków 2 – 4 października 1997, s. 477.
2. Parey J., Zajchowski St.: *Plastverarbeiter* 1981, **32**, 724.
3. Zajchowski St., Piszczek K., Skarga J.: *Przemysł Chemiczny* 1987, **66**, 361.
4. Zajchowski St.: *Zeszyty Naukowe AT-R nr 166*, Chemia i Technologia Chemiczna nr 9, 1989, s. 39.
5. Tomaszewska J., Wąsicki A., Zajchowski St.: Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji: „Kompozyty i Kompozycje Polimerowe”, Szczecin – Świnoujście, 16 – 18 czerwca 1997, s. 265.
6. Skarga J., Wąsicki A., Piszczek K., Zajchowski St., Gruszka R., Tomaszewska J.: *Polimery* 1999, **44**, s. 138.



Polska Izba Przemysłu Chemicznego Aktualności

Z prac Zarządu PIPC

3 grudnia 1999 r. w siedzibie „Prochem” SA odbyło się kolejne posiedzenie Zarządu PIPC. Pan Dyrektor Czesław Bugaj przedstawił w imieniu Pana A. Modrzejewskiego, Prezesa Zarządu Polskiego Koncernu Naftowego SA obszerną informację na temat programu rozwoju Koncernu. Zarząd zatwierdził składy Zespołów i Komisji Branżowych. Pan K. Chmielewski przedstawił informację o wynikach konferencji w Ministerstwie Gospodarki w sprawie cen gazu dla przemysłu nawozowego. Pan Z. Ingielewicz, Prezes Zarządu FCh Dwory SA, przedstawił sprawozdanie z obrad Konferencji Ekonomicznej CEFIC w Brukseli w listopadzie 1999 r.

Ochrona środowiska

W dniach 9 – 19 grudnia 1999 r. w Wikaryjce k. Włocławka odbyło się posiedzenie Kapituły Programu „Odpowiedzialność i Troska” z udziałem przedsiębiorstw realizujących ten Program, podsumowujące osiągnięcia tych przedsiębiorstw o-

raz działalność Sekretariatu w 1999 r.

Informacje statystyczne

- ♦ Zgodnie z informacjami GUS, wartość produkcji sprzedanej chemikali i wyrobów chemicznych za 11 miesięcy 1999 r. wyniosła 21,372,6 mln co stanowi 6,8% udziału w wartości produkcji sprzedanej przemysłu przetwórczego ogółem i spadła w porównaniu do poziomu 1998 r. o 2,2%.
- ♦ Wartość produkcji sprzedanej wyrobów z gumy i tworzyw wyniosła 13,968,1 mln zł (wzrost o 16,0% w porównaniu do poziomu 1998 r.).
- ♦ Porównując produkcję ważniejszych wyrobów chemicznych (ilościowo) za 11 miesięcy 1999 r. w stosunku do analogicznego okresu 1998 r. wzrost produkcji obserwuje się tylko dla: pestycydów (+3,5%), tworzyw sztucznych (+1,7%) i kauczuków syntetycznych (+0,4%). Najbardziej spadła produkcja polietyle-

nu (-24,2%), środków do prania i mycia (-12,8%) oraz włókien chemicznych (-11,5%).

- ♦ Rentowność obrotu netto za 9 miesięcy 1999 r. była dla produkcji chemikaliów i wyrobów chemicznych wyższa niż dla działalności produkcyjnej ogółem (odpowiednio +21,9% i +0,7%), jednakże niższa niż w roku ubiegłym (+3,3%). Wskaźnik ten obniżył się również dla produkcji wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych (+5,6% w 1999 r., +6,5% w 1998 r.).
- ♦ Wskaźnik poziomu kosztów był dla wszystkich chemikaliów i wyrobów chemicznych wyższy niż w analogicznym okresie roku poprzedniego (odpowiednio: 95,1% i 94,5%) a dla wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych utrzymał się na poziomie 1998 r. (91,9%). Dla obu tych branż wskaźnik ten był niższy niż dla działalności produkcyjnej ogółem (97,9%).

(opr. na podstawie Aktualności PIPChem nr 12/99 z grudnia 1999 r.)

Polska Izba Przemysłu Chemicznego

Najważniejsze wydarzenia 1999 roku

- ◆ marzec 1999 r. – przeniesienie Sekretariatu Programu „Odpowiedzialność i Troska” do „Chemeko” Sp. z o.o. (Uchwała Zarządu PIPC Nr 5/98 z 17 grudnia 1998 r.).
- ◆ 16 marca 1999 r., siedziba Zarządu Petrochemia Plock SA – spotkanie konsultacyjne z Niemieckim Związkiem Pracodawców Przemysłu Chemicznego z udziałem 20 osób reprezentujących 11 dużych przedsiębiorstw przemysłu chemicznego stowarzyszonych w PIPC i ZPPC.
- ◆ 24 – 26 marca 1999 r., Cléchocinek – V Sympozjum „Chemia '99”.
- ◆ 12 – 14 maja 1999 r., Krymka – Seminarium zorganizowane przez PIPC „Trendy ekorozwoju. Nowa polityka ekologiczna i przemysłowa a polska chemia”.
- ◆ 20 – 21 maja 1999 r., Bruksela – Seminarium na temat dostosowania przepisów prawnych w przemyśle chemicznym do przepisów obowiązujących w krajach Unii Europejskiej zorganizowane przez TAIEX (Biuro Pomocy Technicznej i Wymiany Informacji Komisji Europejskiej). Stan przygotowań w polskim przemyśle chemicznym przedstawił Pan *Wojciech Lubiewa-Wielżyński*, który z ramienia PIPC zajmuje się koordynacją działań w tym zakresie.
- ◆ 19 – 20 maja 1999 r., Kielce – III Międzynarodowe Targi Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „Plastopol'99”, zorganizowane przez Centrum Targowe Kielce.
- ◆ maj 1999 r. – opublikowanie raportu rocznego PIPC za rok 1998 „Przemysł chemiczny w Polsce”, opracowanego przez Instytut Ekonomiki Przemysłu Chemicznego.
- ◆ 21 maja 1999 r. w wyniku połączenia CPN SA z Petrochemią Plock SA utworzony został Polski Koncern Naftowy SA z siedzibą w Plocku.
- ◆ 16 maja 1999 r. – Ogólne Zgromadzenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego. Zgromadzenie odbyło się na zaproszenie Pana *Mirostawa Malinowskiego*, Prezesa Zarządu Zakładów Azotowych „Puławy” SA w siedzibie Zarządu Zakładów w Puławach.
- ◆ 10 – 11 czerwca 1999 r., Madryt – kolejne Zgromadzenie Ogólne CEFIC oraz posiedzenie AFEM, w którym wzięła udział delegacja polska pod przewodnictwem p. *K. Chmielewskiego*.
- ◆ 15 – 16 czerwca 1999 r., Poznań – sesja sektorowa poświęcona chemii w ramach Dni Europejskich na Międzynarodowych Targach Poznańskich z udziałem prelegentów krajowych i zagranicznych.
- ◆ Czerwiec 1999 r. – 80-lecie Zakładów Chemicznych „Luboń” SA, 30-lecie Zakładów Chemicznych „Police” SA oraz 25-lecie Instytutu Ekonomiki Przemysłu Chemicznego, lipiec 1999 r. – wydanie kolejnej edycji Raportu Środowiska PIPC opracowanego przez Zespół d/s Ekologii n/Izby pod kierownictwem Pana dr *Ryszarda Ścigły*.
- ◆ 14 – 15 października 1999 r., Toruń – II Ogólnopolska Konferencja „Proekologiczne osiągnięcia przemysłu chemicznego” pod patronatem Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa. W trakcie Konferencji wręczono certyfikaty realizatora programu „Odpowiedzialność i Troska”. Certyfikaty uzyskały ZCh Organika-Zachem, ZA w Tarnowie-Mościcach SA, Anwil SA, ZA Puławy SA, ZCh Organika-Sarzyna, ZCh Rokita SA, ZCh Police SA, „Boryszew” SA oraz Polski Koncern Naftowy SA.
- ◆ W październiku pożegnaliśmy zmarłego dnia 18 października br. Pana Prezesa *Zbysława Kostńskiego*, zasłużonego pracownika farb i lakierów, współzałożyciela i wieloletniego członka Zarządu Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego. Cześć Jego Pamięci!
- ◆ 25 listopada 1999 r., Bruksela – doroczna Konferencja Ekonomiczna CEFIC z udziałem dwóch członków Zarządu PIPC: Pana *Zdzisława Ingielewicza*, który wygłosił referat poświęcony sytuacji polskiego przemysłu chemicznego w aspekcie przyszłego członkostwa w Unii Europejskiej, oraz Pana *Wojciecha Lubiewy-Wielżyńskiego*.
- ◆ W 1999 r. do PIPC przystąpili trzej nowi członkowie: Przedsiębiorstwo Obrotu Chemikaliami „CHEMIA” z Warszawy, Przedsiębiorstwo Usług Specjalistycznych i Projektowych „CHEMEKO” Sp. z o.o. i Przedsiębiorstwo Projektowania, Modernizacji i Rozwoju ZA Puławy SA „PROZAP” Sp. z o.o.

Z PÓLKI KSIĘGARSKIEJ

**Klaus Hoffmann: J. ROBERT OPPENHEIMER
TWÓRCA PIERWSZEJ BOMBY ATOMOWEJ**
Z niemieckiego przełożył **Krzysztof Żak**
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa 1999.
Wydanie I. Stron 324. Cena 45,00 PLN.
ISBN 83-204-2283-3

Jest to historia życia, pracy naukowej i działalności politycznej uczonego, czołowego fizyka teoretycznego, uznanego za „ojca” bomby atomowej, jednego z najwybitniejszych ludzi XX wieku. Jego kariera obfitowała w liczne i dramatyczne wydarzenia, a działalność naukowa istotnie wpłynęła na historię ostatniego pięćdziesięciolecia. Na tle wszechstronnie ujętej biografii *Oppenheimera* autor opisuje kulisy przełomowych osiągnięć z dziedziny nauk przyrodniczych i ich związek z ówczesną sytuacją polityczną, a także przytacza wiele nieznanych faktów z prywatnego życia bohatera i jego współczesnych. Książka jest adresowana do wszystkich, których interesuje rozwój nauk ścisłych i losy ich twórców w naszym stuleciu, do nauczycieli, studentów, uczniów starszych klas szkół średnich, miłośników literatury popularnonaukowej.

Andrzej Cygański: CHEMICZNE METODY ANALIZY ILOŚCIOWEJ
WYDAWNICTWA Naukowo-Techniczne. Warszawa 1999. Wydanie V. Stron 552. Cena 39,00 PLN.
ISBN 83-204-2410-0

W książce omówiono zagadnienia ogólnoanalityczne dotyczące metod chemicznych i instrumentalnych, teorię i praktykę analizy wagowej i miareczkowej oraz metody rozdzielania i zagęszczania.

W każdym rozdziale zamieszczono podstawy teoretyczne metody, opisy wykonania najczęściej stosowanych ćwiczeń laboratoryjnych, ćwiczenia rachunkowe przeznaczone do samodzielnego rozwiązania oraz pytania kontrolne. Na końcu książki podano wyniki ćwiczeń rachunkowych.

Nowe wydanie wzbogacono obszernym opisem podstawowych metod rozdzielania, do których należą ekstrakcja i wymiana jonowa. Przedstawione sposoby rozdzielania uzupełniono przykładami.

Podręcznik jest przeznaczony dla studentów wydziałów chemii, farmacji i medycyny. Mogą z niego także korzystać uczniowie szkół technicznych o profilu chemicznym.

Waldemar Ufnalski: PODSTAWY OBLICZEŃ CHEMICZNYCH Z PROGRAMAMI KOMPUTEROWYMI
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa 1999.
Wydanie I. Stron 488. cena 32,50 PLN.
ISBN 83-204-2310-4

W podręczniku zestawiono obliczenia obejmujące wszystkie podstawowe działy chemii. Omówiono najważniejsze pojęcia chemiczne, podano przykłady zadań z rozwiązaniami, zamieszczono zadania do rozwiązania. Nowością w tego rodzaju książce jest dyskietka z programami komputerowymi dołączona jako narzędzie do rozwiązywania zadań, choć można obliczenia przeprowadzić sposobem tradycyjnym. Ze względu na różny stopień trudności zadań podręcznik będzie służył studentom różnych kierunków studiów, którzy mają chemię w programie nauczania, uczniom szkół średnich, pracownikom laboratoriów chemicznych.

Podręcznik akademicki dotowany przez Ministerstwo Edukacji Narodowej

Andrzej Cygański: PODSTAWY METOD ELEKTROANALITYCZNYCH
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne. Warszawa 1999. Wydanie III. Stron 560. Cena 35,50 PLN.
ISBN 83-204-2378-3

W podręczniku z serii poświęconej analizie ilościowej omówiono podstawowe metody elektroanalityczne, takie jak: konduktometria, oscylometria, potencjometria, elektroważymetria, elektrografia, polarografia (stała- i zmiennoprądowa, pulsowa), oscylopolarografia, woltamperometria inwersyjna, amperometria. Podano podstawy teoretyczne każdej metody, zasady działania aparatury i przykłady obliczeń. W każdym rozdziale zamieszczono ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe oraz pytania kontrolne. To, trzecie już, wydanie podręcznika poszerzono o nowy rozdział dotyczący zastosowań metod elektroanalitycznych w automatyzacji analizy chemicznej.

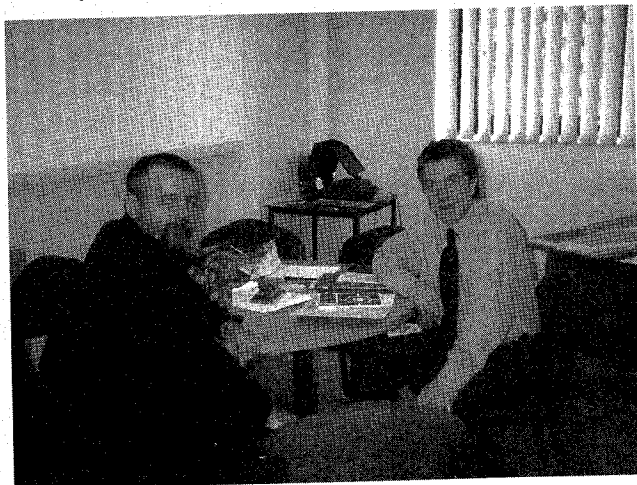
Podręcznik jest przeznaczony dla studentów wydziałów chemicznych wyższych uczelni i odpowiednich wydziałów akademii medycznych. Może być pomocny uczniom szkół średnich o profilu chemicznym i pracownikom laboratoriów kontrolno-analitycznych.

Podręcznik akademicki dotowany przez Ministerstwo Edukacji Narodowej

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

Spotkanie w Institute of Occupational Health Univeristy of Birmingham w październiku 1999 r.

Instytut Medycyny Pracy Uniwersytetu w Birmingham jest jedynym z centrów medycyny pracy w Wielkiej Brytani. Organizacyjnie wchodzi w skład Uniwersytetu, zajmuje się kształceniem przeddyplomowym oraz podyplomowym z zakresu medycyny pracy oraz higieny pracy. W Instytucie prowadzone są liczne prace kończące się uzyskaniem stopnia naukowego doktora.



Prof. Malcolm Harrington - Dyrektor Instytutu Medycyny Pracy Uniwersytetu W Birmingham i autor

Jednym z głównych tematów realizowanych w tej placówce jest wpływ sadzy technicznej na stan zdrowia zatrudnionych w procesie jej produkcji.

Dyrektorem Instytutu jest Prof. Malcolm Harrington.

Na zaproszenie Dyrektora w październiku 1999 r. wygłosiłem w Birmingham wykład dotyczący badań własnych nad wpływem sadzy technicznej na stan zdrowia zatrudnionych przy produkcji sadz technicznych w Gliwickich Zakładach Chemicznych „CARBOCHEM”.

W wielkim skrócie należy powiedzieć, iż wpływ sadz na stan zdrowia zatrudnionych dotyczy układu oddechowego (pylice płuc i zaburzenia wentylacji) oraz krążenia (częstsze niż w populacji ogólnej występowanie nadciśnienia tętniczego) przy czym palenie tytoniu jest niewątpliwie znaczącym czynnikiem wspomagającym występowanie tych zmian. Z moich badań wynika, iż sadza techniczna nie ma wpływu kancerogennego, co jest zgodne z aktualnym prawodawstwem obowiązującym w Polsce. W tym miejscu należy dodać, że poglądy na kancerogenny wpływ sadz zmieniały się wielokrotnie z tym, że za każdym razem przy zmianie poglądów na ten temat dodaje się, iż badania muszą być kontynuowane.

Oprócz wygłoszenia wykładu miałem możliwość zapoznania się z pracami instytutu, odwiedzenia Uniwersytetu w Oxfordzie oraz zwiedzenia centrum Birmingham. Zgodnie z sugestiami dyrektora Instytutu moja wizyta powinna zaowocować wspólnymi pracami dotyczącymi zarówno sadz technicznych jak innych istotnych problemów medycyny pracy.

Dr n. med. Ryszard Szozda
GZCh „CARBOCHEM”

VII Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne „Kataliza w Ochronie Środowiska” (Poznań, 3 grudnia 1999 r.)

3 grudnia 1999 r. odbyło się w Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu Mikrosymposium, zorganizowane przez Wydział Chemii UAM i Polski Klub Katalizy. Wzięło w nim udział 51 osób. Zaproszeni specjaliści wygłosili 7 wykładów oraz 9 komunikatów, które dotyczyły „zielonej katalizy”, tzn. katalizy i procesów katalitycznych, które są kluczowymi czynnikami w ochronie i kontroli zanieczyszczenia środowisk.

Najwięcej wystąpień dotyczyło: katalitycznego usuwania tlenków azotu i tlenków siarki z gazów odlotowych, które prezentowali: M. Wojciechowska – UAM, D.

Nazimek – UMCS, T. Łojewski – UJ, S. Witkowski – UJ i IK i FP-PAN, E. Jagielska – IChP, T. Grzybek – AGH.

Na uwagę uczestników mikrosymposium zasłużyły wykłady związane z zastępowaniem ciekłych kwasów stałymi: A. Bielańskiego – UJ, M. Marczewskiego – Politechnika Warszawska i komunikat T. Jareckiej – Politechnika Warszawska – filia Płock.

Bardzo interesujące podejście związane z dehalogacją freonów oraz chloropochodnych C₂ zaprezentował w wykładzie Z. Karpiński – IChF PAN oraz w komunikacie J. Oszcudłowski – WSzP – Kielce.

Ponadto wygłoszono interesujący wykład o przetwarzaniu oleju rzepakowego i odpadowych olejów roślinnych na ekologiczne paliwo silnikowe (W. Kotowski – Politechnika Opolska) oraz prezentowano wyniki badań nad ketonizacją tłuszczów odpadowych (R. Klimkiewicz – INT i BS PAN).

Uczestnicy spotkania z wielką uwagą wysłuchali wykładu o nowych zagrożeniach dla czystości atmosfery (J. Zabrzecki – Politechnika Wroclawska) oraz komunikatu dotyczącego emisji SO₂ z fabryk kwasu siarkowego zależnej od zmian składu fazy aktywnej katalizatorów wanadowych (P. Grzesiak – IChN).

Na szczególne podkreślenie zasługuje udział emery-

owanego profesora Uniwersytetu Jagiellońskiego *Adama Bielańskiego* – nestora katalizy w Polsce, autora niezmiennie popularnego podręcznika „Chemia Ogólna”, który przez cały czas brał bardzo aktywny udział w obradach.

Symposium mogło odbyć się dzięki sponsorom, takim jak: Polski Koncern Naftowy z Płocka, Zakład Projektowo-Produkcyjno-Handlowy z Czerwonki oraz Fabryka Urządzeń Laboratoryjno-Medycznych POLON-Poznań.

Prof. UAM, dr hab. *Zenon Sorbak*
Wydział Chemii

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

VII SYMPOZJUM

„Zagrożenia zdrowotne w środowisku pracy”

(Wrocław, 4 – 6 listopada 1999 r.)

Organizatorami imprezy byli: Katedra i Klinika Chorób Wewnętrznych i Zawodowych AM we Wrocławiu, Ośrodek Szkolenia Państwowej Inspekcji Pracy, Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna we Wrocławiu i Polskie Towarzystwo Higienistów Przemysłowych. Głównym sponsorem była firma MERC SHARP & DOHME INC.

W symposium udział wzięło kilkuset uczestników z Polski oraz zaproszeni goście z USA i Niemiec. Uroczyste otwarcie nastąpiło w Auli Leopoldinum Uniwersytetu Wrocławskiego. Zebrani minutą ciszy uczcili pamięć zmarłego profesora *Janusza Indulskiego*, dyrektora Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi.

Na program symposium złożyły się referaty kluczowe wygłoszone w Auli Leopoldinum oraz 93 referaty przedstawione na 11 sesjach tematycznych.

Referaty kluczowe:

- ◆ Ochrona zdrowia pracujących – stabilizacja modelu czy kolejna reforma (L. Dawydzik)
- ◆ Problemy higieny i medycyny pracy (R. Andrzejak)
- ◆ Struktura chorób zawodowych w Polsce i przewidywane trendy jej kształtowania perspektywicznego (J. Iżycki)
- ◆ The occupational health and safety law in the USA – models in Central and Eastern Europe (R. McCully)
- ◆ Fizjologia pracy na progu XXI wieku (L. Borodulin-Nadzieja)
- ◆ Zagrożenia zdrowotne w transporcie – potrzeba kształcenia lekarzy nowej specjalności (W. Renke)
- ◆ Dermal pesticide exposure assessment using a novel fluorescent dye/video imaging (S. Reynolds)
- ◆ Aktualne poglądy na molekularne mechanizmy kancerogennego działania metali (H. Kozłowski, W. Bał)

W sesjach tematycznych wygłoszono 93 referaty dotyczące normatywów higienicznych, problemów medycyny i higieny pracy w środowisku wiejskim, alerge-

nów w środowisku pracy, hałasu, wibracji, oceny narażenia na promieniowanie, problematyki chorób zawodowych i współpracy z innymi specjalnościami, oceny ryzyka zawodowego, oznaczania substancji chemicznych w powietrzu środowiska pracy, zagrożenia zdrowia narażonych na różne substancje chemiczne, narażenia na pyły, problemów medycyny morskiej.

W ostatnim dniu symposium odbyło się posiedzenie Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Higienistów Przemysłowych. W części zamkniętej członkowie Zarządu dyskutowali na aktualne tematy higieny i kierunku działania Towarzystwa, a w części otwartej przedstawiono referat „Perspektywy rozwoju higieny pracy w XXI wieku” oraz przedyskutowano tezy zawarte w referacie.

Dr n. med. *Ryszard Szozda*
Gliwickie Zakłady Chemiczne „CARBOCHEM”

Seminarium Normy ISO 9001 - 2000

23 – 24 marca 2000 r.
Łąków Lubuski

Informacje:

P. Zbigniew Demaniuk
FSNT NOT Zielona Góra
Al. Niepodległości 22,
64-048 Zielona Góra
tel. (068) 325 3833, fax. (068) 327 2258

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

Kontrola metodą potencjometryczną zawartości platyny i palladu w blokowych katalizatorach

W artykule rozpatruje się problem oznaczania platyny i palladu występujących wspólnie w tzw. blokowych katalizatorach (stosowanych w ochronie środowiska przed zanieczyszczeniami przemysłowymi, energetyki i transportu) metodą potencjometrycznego miareczkowania.

Ustalono optymalne warunki miareczkowania z zastosowaniem różnych roztworów, ustalając sposób wspólnego miareczkowania Pt i Pd z jednej części roztworu.

Sprawdzono wpływ pierwiastków przeszkadzających w oznaczaniu a także wpływ kwasu azotowego i solnego na wielkość skoku potencjału elektrody wskaźnikowej.

Zaw. Lab. 1999, 65, nr 6, s. 5

Woltamperometryczne oznaczanie cukru w winach i winopochodnych materiałach na elektrodach miedzianych

Przedstawiono wyniki woltamperometrycznego oznaczania sacharozy w winie i materiałach winopochodnych na miedzianej elektrodzie z zastosowaniem jako elektrolitu 0,5M roztwór NaOH. Istotą metody jest wstępna inwersja sacharozy i następnie rejestracji wysokości fal utleniania glukozy i fruktozy.

Metoda zapewnia wysoką reproduktowność oznaczeń ($S_p \leq 0,04$) i znaczące skrócenie czasu analizy.

Zaw. Lab. 1999, 65, nr 6, s. 8

Ekstrakcyjno-potencjometryczne oznaczanie fenolu i krezoli w ekstraktach butanolowych

Opracowano sposób rozdzielnego potencjometrycznego oznaczania fenolu i krezoli (o, m, p) w ekstraktach uzyskiwanych przy zastosowaniu alkoholi (n, izo i tert-) butylowych w obecności siarczanu litu przy stosunku objętości faz 10:1. Stosowano elektrody: Pt jako wskaźnikową i AgCl jako odniesienia. Przedstawiono także sposób potencjometrycznego oznaczania w niewodnym ekstrakcie.

Zaw. Lab. 1999, 65, nr 6, s. 3

Sorbcyjno-atomowo-absorbcyjne oznaczanie Ag, Au, Pd i Pt w miedzi, rudach miedzianych i koncentratkach

Opisano kombinowaną metodę obejmującą sorbcyjne wydzielanie metali szlachetnych, eluowanie i następnie oznaczenie metodą absorpcji atomowej.

Dla sorbcyjnego wydzielania, koncentracji i oddzielania metali szlachetnych od kolorowych z roztworów po kwaśnym rozkładzie próbek zastosowano krzemionkę modyfikowaną chemicznie N-allilo-N-propyloctamocniakiem.

Zaw. Lab. 1999, 65, nr 6, s. 14

Oznaczanie fosfomycyny metodą pośredniej spektrofotometrii

Zaproponowano prostą, dającą powtarzalne wyniki, metodę przydatną do analizy fosfomycyny w przemyśle farmaceutycznym. Metoda wykorzystuje 2-(5-bromo-2-pirydylazolo)-5 dietyloamino-1-fenol jako czuły reagent fotometryczny do oznaczania cyrkonu. Jeśli stosuje się dodawa-

nie fosfomycyny, zamienia ona ilościowo wymieniony reagent w kompleksie cyrkonowym (wymiana ligandu) Podano fizykochemiczne wielkości charakteryzujące metodę.

Talanta, 1999, 49, str. 47 - 52

Niedrogie moniformowanie in-situ zawartości borowodoru

Opisano szybką niezawodną elektrochemiczną metodę ilościowego oznaczania relatywnie niskich (10^{-3} do 10^{-4} M) zawartości jonów BH_4^- w alkalicznych wodnych roztworach zawierających borany.

Talanta, 1999, 49, str. 267 - 270

Oznaczanie węgla węglkowego w stali

Opisano próby mające na celu opracowanie prostej procedury analitycznej nadającej się do zastosowania w laboratorium przemysłowym dla wyizolowania i ilościowego oznaczenia węgla w próbkach stali.

Przedstawiono także pozytywny rezultat próby porównania czynników uzyskanych za pomocą techniki laboratoryjnej i skalkulowanych termodynamicznie

Talanta 1999, 49, str. 41 - 45

Postępy dokonane w oznaczaniu platynowców i złota

Przedstawiono przegląd literatury z okresu 1990 - 1998 obejmujący przyczynki badawcze w zakresie przygotowania próbki oraz wstępnej koncentracji pierwiastków wymienionych w tytule grupy. Dokonano przeglądu różnych instrumentalnych metod oznaczania.

Talanta 1999, 49, str. 1 - 14

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Otoczkowany folią nawóz z ukierunkowanym uwalnianiem składników odżywczych

Ujawniono otoczkowany folią nawóz, zawierający jedną lub więcej pojedynczo otoczkowanych objętości co najmniej jednej substancji, zawierają-

cej składniki odżywcze, przy czym folia, otoczkująca objętości co najmniej jednej substancji zawierającej składniki odżywcze, zawiera polimer przepuszczający wodę, materiał zawierający celulozę, materiał tekstylny, materiał lignocelulozowy albo kombinację

dwóch albo więcej z nich oraz sposób jego wytwarzania i sposób nawożenia, w którym stosuje się otoczkowany folią nawóz. (10 zastrzeżeń).

A1(21) 332459 (22) 97 09 29
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE

Zastosowanie wodnej dyspersji biologicznie rozkładalnego poliestru do otoczkowania granulatów nawozowych

Przedmiotem zgłoszenia jest zastosowanie do otoczkowania granulatów nawozowych dyspersji poliestru, zawierającej wodę i biologicznie rozkładalny kopolioester, który zawiera jednostki monomeryczne pochodzące zarówno od alifatycznych, jak też aromatycznych (pochodnych) kwasów karboksylowych. Poza tym przedmiotem zgłoszenia jest wytworzony z zastosowaniem tej dyspersji poliestru otoczkowany granulát nawozowy jako taki, jak również sposób jego wytwarzania i sposób nawożenia, w którym znajduje zastosowanie zgodny z wynalazkiem otoczkowany granulát nawozowy. (10 zastrzeżeń)

AI(21) 332500 (22) 97 09 29

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE

Sposób hydroksyalkilowania fenoli

Ujawniono sposób wytwarzania hydroksyalkilowanego związku fenolowego lub hydroksyalkilowanego związku tiofenolowego. Sposób obejmuje dostarczenie związku fenolowego lub tiofenolowego, cyklicznego węglanu organicznego i katalizatora wybranego z grupy składającej się z metali alkalicznych, soli alkoholi z metalami alkalicznymi i ich mieszanin oraz reakcję związku fenolowego lub tiofenolowego z cyklicznym węglanem organicznym w obecności katalizatora, z utworzeniem hydroksyalkilowanego związku fenolowego lub hydroksyalkilowanego związku tiofenolowego. Korzystnie jako katalizator stosuje się metal alkaliczny wybrany z sodu, potasu lub litu. (12 zastrzeżeń)

AI(21) 332511 (22) 97 07 31

REICHHOLD CHEMICALS, INC.,
Durham, US

Nowe związki benzocyklobutanu, sposób ich wytwarzania i kompozycje farmaceutyczne zawierające te związki

Ujawniono związki o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, grupę $S(O)_n$, $-(CH_2)_n$ lub $-CH_2-Y-CH_2-$, A oznacza grupę o wzorze 15 lub grupę o wzorze 16, ich izomery i ich sole adycyjne z kwasem akceptowalnym farmaceutycznie. Ww. związki działają jako mocne inhibitory ponownego wychwyty serotoniny i inhibitory ponownego wychwyty noradrenaliny. (11 zastrzeżeń)

AI(21) 331729 (22) 99 03 03

ADIR ET COMPAGNIE,
Courbevoie Cedex, FR

Mieszanki żywic epoksydowych

Mieszanki żywic epoksydowych, które są odpowiednie do wytwarzania, niepodtrzymujących palenia, bezchlorowcowych tworzyw wielowarstwowych, zawierają następujące składniki: (A) bezfosforową alifatyczną i/lub aromatyczną i/lub heterocykliczną żywicę epoksydową; (B) zawierający grupy epoksydowe związek fosforowy; (C) zmodyfikowaną fosforem żywicę epoksydową o równoważniku epoksydowym 0,02 – 1 mol/100 g, otrzymaną na drodze reakcji wieloepoksydowych związków o co najmniej dwóch grupach epoksydowych w cząsteczce z bezwodnikami kwasu fosfinowego i/lub kwasu fosfonowego lub z monoestrami kwasu fosfonowego i następnego termicznego odszczerpienia alkoholu; (D) co najmniej jedną pierwszorzędową lub drugorzędową alifatyczną wieloaminę, wykazującą grupy $-NH$ i/lub $-NH_2$ (jako utwardzacz); (E) ewentualnie zwykle dodatki. (12 zastrzeżeń)

AI(21) 332369 (22) 97 09 10

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT,
München, DE

Sposób wytwarzania produktów estryfikacji

Ujawniono sposób wytwarzania produktu estryfikacji, który obejmuje dostarczenie polifunkcyjnego kwasu lub bezwodnika organicznego, cyklicznego węglanu organicznego i katalizatora wybranego z grupy obejmującej metal alkaliczny, sól alkoholu z metalem alkalicznym i ich mieszaniny i reakcję polifunkcyjnego kwasu lub bezwodnika organicznego i cyklicznego węglanu organicznego w obecności katalizatora z wytworzeniem produktu estryfikacji. Produkt można dalej poddać reakcji z kwasami karboksylowymi lub ich bezwodnikami i ewentualnie z hydroksy związkami, uzyskując poliester. Opisano również sposób wytwarzania żywicy poliestrowej. (16 zastrzeżeń)

AI(21) 332456 (22) 97 07 31

REICHHOLD CHEMICALS, INC.,
Research Triangle Park, US

Sposób ciągłego wytwarzania sieciujących z wilgocią mas organopolisiloksanowych

W trój etapowym sposobie ciągłego wytwarzania mas RTV-1, w pierwszym etapie wytwarza się surową mieszaninę, składającą się z α , ω -dihydroksypolidiorganosiloksanu, wypełniacza i ewentualnie dalszych składników, w drugim etapie surową mieszaninę uwalnia się pod zmniejszonym ciśnieniem z włączeń gazowych i ewentualnie miesza się ją z dalszymi składnikami, a w trzecim etapie odgazowaną mieszaninę miesza się z niedodawanymi w pierwszym ani drugim etapie środkami sieciującymi, katalizatorem kondensacji i ewentualnie dodatkowymi składnikami. (4 zastrzeżenia)

szonym ciśnieniem z włączeń gazowych i ewentualnie miesza się ją z dalszymi składnikami, a w trzecim etapie odgazowaną mieszaninę miesza się z niedodawanymi w pierwszym ani drugim etapie środkami sieciującymi, katalizatorem kondensacji i ewentualnie dodatkowymi składnikami. (4 zastrzeżenia)

AI(21) 331757 (22) 99 03 04

WACKER-CHEMIE GMBH,
Monachium, DE

Emulsyjny kauczuk styrenowo-butadienowy

Wynalazek ujawnia emulsyjny kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR), który można stosować do wytwarzania kompozycji bieżników opon, które wykazują odporność na toczenie i charakterystykę zużycia bieżnika podobną do charakterystyki opon wytworzonych z roztworowego SBR, lecz z polepszoną charakterystyką trakcyjną. Tak więc emulsyjny SBR według wynalazku jest lepszy z wielu powodów do stosowania w mieszankach na bieżniki opon względem konwencjonalnego roztworowego SBR i konwencjonalnego emulsyjnego SBR.

Wynalazek ujawnia w szczególności kompozycję kauczuku styrenowo-butadienowego, złożonego z powtarzalnych jednostek pochodzących ze styrenu i 1,3-butadienu, gdzie kompozycja kauczuku styrenowo-butadienowego ma średnią liczbowo masę cząsteczkową określoną przez frakcjonowanie przepływowe w polu cieplnym w zakresie od około 50000 do 150000 i gdzie kauczuk styrenowo-butadienowy wykazuje stosunek współczynnika rozpraszania światła do załamania światła w zakresie od 1,8 do 3,9. Wynalazek ujawnia ponadto m. in. kompozycję kauczuku styrenowo-butadienowego złożonego z powtarzalnych jednostek pochodzących ze styrenu i 1,3-butadienu, gdzie wykres logarytmu częstotliwości względem składowej rzeczywistej modułu zespolonego, kompozycji kauczuku styrenowo-butadienowego przecina wykres logarytmu częstotliwości względem modułu stratności kompozycji kauczuku do styrenowo-butadienowego przy logarytmie częstotliwości w zakresie od 0,001 radianów na sekundę do 100 radianów na sekundę przy testowaniu w temperaturze 90°C do 120°C z użyciem układu równoległych płyt przy dynamicznym oscylacyjnym przemianowaniu częstotliwością kauczuku styrenowo-butadienowego. (265 zastrzeżeń)

AI(21) 331917 (22) 99 03 11

The Goodyear Tire & Rubber Company,
Akron, US

NOWINY TECHNOLOGICZNE

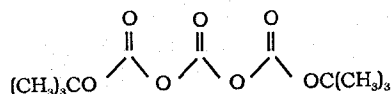
Tworzywa sztuczne

Poliuretany otrzymywane z jednego materiału wyjściowego

W Uniwersytecie Technologicznym Eindhoven (Holandia) opracowano metodę syntezy poliuretanów przez kondensację identycznych bloków strukturalnych. Metodę charakteryzuje łatwe wytwarzanie monomerów α , ω -izocyjanianoalkoholi $[\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{NCO}]$ z α , ω -aminoalkoholi $[\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2]$, $x = 4 - 12$.

Na ogół poliuretany otrzymuje się z dwóch bloków strukturalnych: związku dihydroksylowego i diizocyjanianu. Każdy z nich dostarcza jednej z dwóch grup reaktywnych biorących udział w kondensacji. Do wytwarzania homopolimerów potrzebne są związki posiadające w tej samej cząsteczce zarówno grupę hydroksylową, jak i izocyjanianową, ale są one trudne do otrzymywania.

Większość metod wytwarzania monomerów α , ω -izocyjanianoalkoholi nie przebiega w warunkach na tyle łagodnych, aby ograniczyć reaktywność między alkoholem a izocyjanianem i dlatego powstaje wiele produktów ubocznych typu moczników. Jednak stosując reagent pn. di-*tert*-butylotriwęglan:



udało się efektywnie skonwertować aminoalkohole do izocyjanianoalkoholi w łagodnych warunkach. Polimeryzacja zachodzi po dodaniu katalizatora cyrkonowego do tego samego reaktora, w którym wytwarzane są monomery.

Jakkolwiek otrzymywanie w ten sposób polimerów może być niemożliwe do realizacji w skali przemysłowej z powodu wysokiej ceny monomeru i stosunkowo niskiej temperatury topnienia polimerów, metoda ma znaczenie poznawcze, reprezentuje bowiem nowy chemizm. Nie przypuszczano bowiem, że triwęglan można wykorzystać do otrzymywania dającego się polimeryzować α , ω -izocyjanianoalkoholu.

Nasuwa się tu interesujące porównanie nowych polimerów z nylonem 6. Podobnie jak poliuretany, nylony można otrzymywać przez kondensację dwóch bloków strukturalnych: diaminy i dikwasu. Jednak już wkrótce po opisanie tej metody szybko opracowano syntezę nylonów z pojedynczych bloków strukturalnych zawierających zarówno grupę aminową, jak i kwasową. Dla poliuretanów trzeba było ponad 50 lat, aby dojść do tego samego.

Di-*tert*-butylowęglan konwertuje aminy do izocyjanianów w bardzo łagodnych warunkach, a także ami-

noalkohole do izocyjanoalkoholi bez niepotrzebnych reakcji ubocznych. Wadą metody jest jednak niestabilność di-*tert*-butylowęglanu. Trzeba go przechowywać w temperaturze poniżej 4°C i nie jest on produktem handlowym mimo łatwości otrzymywania go z fosgenem, *tert*-butyloalkoholem i ditlenkiem węgla. (DR)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 41, 92

Fluoropolimerowe powłoki na szkło

Popularne powłoki z polimerów fluorowych, które nadają naczyniom kuchennym nieprzyczepność, mogą też być przydatne w wielu innych zastosowaniach, takich jak np. materiały odporne na zarastanie lub nieprzepuszczalne dla wody. Jednak w odróżnieniu od metali, z których wykonuje się garnki i folie piekarnicze, tlenki ceramiczne (szkło) trudno jest powlekać polimerami fluorowymi: chodzi tu bowiem o nakładanie hydrofobowego polimeru na powierzchnię hydrofilową.

Prof. A. E. Stiegman i jego zespół z Uniwersytetu Stanu Floryda (Tallahassee) opanował tę trudność przez wprowadzanie polimerów fluorowych do porowatych powłok nieorganicznych, otrzymywanych w procesie zol-żel, pozwalającym na wytwarzanie twardych i porowatych kserożeli. W FSU badano porowate kserożele krzemionkowe impregnowane tlenkiem wanadu (V_2O_5), który działa jako katalizator fotopolimeryzacji.

Do wytworzenia powłok wykorzystano zarówno przyczepność krzemionki do szkła, jak i katalityczne zdolności tlenku wanadu. Na powierzchnię kwarcu nanoszono najpierw cienki film zolu, który pokrywano cienką warstwą ciekłego difluoroetyleny i bombardowano światłem ultrafioletowym, co powodowało, że tlenek wanadu katalizował reakcję polimeryzacji difluoroetyleny. Prawdopodobnie polimeryzacja zachodzi w porach kserożelu: tlenek wanadu - krzemionka. Pory te wypełniają się polimerem, który w końcu wypelza z kanałów i rozprzestrzenia się na powierzchni w postaci warstewki. Tworzy się wówczas mocna nanokompozytowa powłoka z polifluorku winylidenu i krzemionki.

Prof. Patricia A. Bianconi z University of Massachusetts, która również pracuje w tej dziedzinie, uważa to za pierwszą metodę uzyskiwania bardzo dobrej adhezji powłoki z fluoropolimeru na ceramice tlenkowej. Metodę będzie można prawdopodobnie rozszerzyć na wiele innych materiałów, m. in. do zastosowań w fotolito grafii.

Trzeba jednak wykonać jeszcze wiele pracy zanim opracowana metoda stanie się technologią. Konieczne są m. in. długotrwałe testy stabilności w różnych środowiskach. (DR)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 43, 10 - 11

Poliwęglany odporne na działania lipidów

Firma Bayer lansuje poliwęglany Makrolon Rx-1805, opracowane specjalnie do zastosowań infuzyjnych. Nowy przezroczysty materiał jest odporny na pęknięcia naprężeniowe w kontakcie z emulsjami lipidowymi, które są coraz częściej używane razem z nierozpuszczalnymi w wodzie lekami, wprowadzanymi dożylnie. Ma on też dużą odporność na działanie ciepła i wykonane z niego komponenty mogą być sterylizowane parą wodną o temperaturze 121°C lub gazowym tlenkiem etylenu albo promieniami gamma. Nadaje się do wyrobu złązek rurowych, łączników Luera, kurków odcinających i otworów przelotowych w dozownikach na leki. Można go łączyć z węzami PVC w sposób niezawodny. (DR)

Europ Chem. News 1999, 71, nr 1872, 29

Nowy proces recyklingu PVC

Recykling czystego polichloroku winylu (PVC) jest łatwy, ale odzyskiwanie go z materiałów kompozytowych stanowi problem. Firma Solvay SA (Bruksela) opracowała bezściekowy proces recyklingu kompozytów na podstawie PVC, dający regenerowaną żywicę PVC o jakości porównywalnej do produktu oryginalnego.

W procesie Vinyloop materiał kompozytowy najpierw rozdrabnia się, a następnie rozpuszcza selektywnie PVC w zastrzeżonym firmowo rozpuszczalniku w temp. 70 – 80°C pod niskim ciśnieniem. Rozpuszczony PVC oddziela się od stałych komponentów. Do roztworu wprowadza się zastrzeżone firmowo dodatki w celu wytrącenia PVC w postaci jednorodnych wy-

miarowo granulek. Rozpuszczalnik wykorzystywany jest ponownie.

Proces Vinyloop został wypróbowany w instalacji pilotowej na materiałach zawierających PVC, takich jak brezent impregnowany, wykładziny podłogowe, kable, farmaceutyczne opakowania konturowe i samochodowe deski rozdzielcze. Planuje się, że pierwsze zastosowanie procesu w skali przemysłowej rozpocznie się w 2001 roku we Francji, w instalacji na 5000 t/r do odzyskiwania PVC i poliestrów z brezentu budowlanego. Koszt regenerowanego PVC szacuje się na 2/3 kosztów żywicy fabrycznie nowej. (DR)

Chem. Eng. 1999, 106, nr 9, 17

„Czystsza” metoda otrzymywania żywicy poliwęglanowej

Mitsubishi Engineering Plastics Corp. (Tokio) opracowała bardziej przyjazny środowisku proces otrzymywania żywicy poliwęglanowej (PC) i zamierza zastosować go w wytwórni o zdolności produkcyjnej 20 tys. t/r, jaka ma być uruchomiona w Kurosaki w 2000 roku. Nakłady inwestycyjne wyniosą około 42 mln USD. Proces eliminuje stosowanie chlorku metylu, który służy jako rozpuszczalnik w polimeryzacji bisfenolu A i fosgeny – czyli w konwencjonalnej metodzie wytwarzania żywicy PC.

W nowej metodzie synteza żywic PC ze stopionego węglanu difenyli i bisfenolu A przebiega na drodze polimeryzacji z wymianą estrową w temp. około 200°C pod ciśnieniem 0,02 – 0,05 barów (2 – 5 kPa). (DR)

Chem. Eng. 1999, 106, nr 9, 21

Produkty nieorganiczne

Krzem dla ogniw słonecznych

Krzem stosowany do wyrobu ogniw słonecznych otrzymuje się przez zwykle przetapianie pozostałości z produkcji półprzewodników. Wzrost zapotrzebowania na ogniwa słoneczne spowodował jednak deficyt surowca z tego źródła. Przy współpracy z New Energy Industrial Technology Development Organization, stowarzyszenie Solar Grade Silicone Research Asscn. (SOG w Tokio) opracowało sposób oczyszczania surowego Si dla potrzeb ogniw słonecznych.

Proces SOG rozpoczyna się od surowego krzemu (95% Si, resztką to fosfor, węgiel i metale). Surowy krzem wytapia się w temp. 1500°C pod próżnią, przy czym wiązka elektronów o mocy 750 kW powoduje odparowanie fosforu. Do oddzielania metali takich jak żelazo, glin i tantal służy anizotropowe zestalanie, które uporządkowuje kryształy Si w jednym kierunku za pomocą kontrolowanego przepływu termicznego. Bor i węgiel są następnie usuwane przez topienie plazmowe i utlenianie, po czym drugi etap zestalania anizotropowego usuwa śladowe ilości metali. Na końcu, o-

czyszczony krzem przetapia się i zestala na bloki przez odlewanie elektromagnetyczne, które zapobiega kontaktowaniu się Si ze ścianami tygla.

Dla skali 1000 t rocznie nowy proces zmniejsza koszty surowca dla Si w gatunku ogniw słonecznych prawie o 1/2 do 1/3, w porównaniu do kosztów procesu konwencjonalnego. Nowa technologia pozwoli na otrzymywanie krzemu dla ogniw słonecznych w sposób niezależny od produkcji półprzewodników. SOG spodziewa się, że zawartość zanieczyszczeń w krzemie uda się obniżyć do następującego poziomu: P, Fe, Al i Ta – poniżej 0,1 ppm; C poniżej 5 ppm i B około 0,1 ppm. Po zakończeniu w 2000 roku prób w instalacji pilotowej o wydajności 60 t/r, firma Kawasaki Steel Corp z Tokio planuje komercjalizację procesu. (DR)

Chem. Eng. 1999, 106, nr 8, 19

Sposób wytwarzania siarczku sodu w układzie zamkniętym

W Industriechemikalien Schwefelnatrium (ICS) w Bitterdeld-Wolfen budowana jest instalacja do produkcji siarczku sodu w układzie zamkniętym, zamiast stosowania ogrzewanej bezpośrednio wyparki otwartej. Instalacja o wydajności 40 t/d, dostarczona przez Bertrams z Muttenz (Szwajcaria), ma być uruchomiona wiosną 2000 roku. Pozwoli ona zmniejszyć emisję i zwiększyć wydajność. Koszt wyparki wynosi około 1,6 mln USD.

Jednostopniowa wyparka z wymuszoną cyrkulacją będzie zatężalała roztwory Na_2S z 30 do 62%. Została ona zaprojektowana tak, aby zminimalizować tworzenie

się narostów Na_2S w rurkach, a tym samym wydłużyć cykle produkcyjne. Zateżnianie roztworów siarczku sodu przebiega w temp. około 130°C. Z chwilą rozpoczęcia krystalizacji 62-procentowego koncentratu, przeprowadza się go w płatki. Na chłodzonej wodą, wolno obracającym się bębnie płatkownicy tworzy się w 50°C warstewka grubości 1 mm, którą zgarnia się łopatkami. Zamknięty obwód wyparki jest zabezpieczony zbiornikiem przelewowym, ogrzewanym parą wodną, aby zapobiec zestalaniu się Na_2S .

Nowa instalacja posiada system oczyszczania powietrza odlotowego i ścieków oraz recykling dla spełnienia obowiązujących w Niemczech wymagań dotyczących czystości powietrza. (DR)

Europ. Chem. News 1999, 71, nr 1874, 26

Produkty organiczne

Nowe, obiecujące metody konwersji alkanów

Podczas ubiegłych 5 lat udzielono w USA ponad 270 patentów dotyczących konwersji alkanów C1-C4 na chemikalia handlowe. Alkany takie jak etan i metan występują w gazach odlotowych z rafinerii i są tańsze od konwencjonalnych alkenów i aromatyków stosowanych jako surowiec. Problem w tym, że przez całe lata konwersja taka była bardzo trudna zarówno ze względu na małą selektywność i dużą ilość produktów ubocznych.

Opracowane przez Chem Systems studium pt.: „Alkane Activation: Petrochemical Feedstocks of the Future” analizuje 75 spośród opatentowanych metod, pod kątem ich technologicznej i ekonomicznej wykonalności, wyróżniając szczególnie 11 metod uznanych za najbardziej obiecujące. Kilka takich procesów opisano szczegółowo, przy czym oksychlorowanie metanu do monomeru chlorku winylu jest już prawie skomercjalizowane. Do 11 wybranych metod należy też amonooksydacja propanu do akrylonitrylu i utlenianie metanu do kwasu octowego.

Oceniano poziom techniczny wszystkich procesów oraz koszty produkcji w porównaniu do technologii konwencjonalnych. Następnie zwrócono się do właścicieli i autorów patentów w celu omówienia z nimi ewentualnych ulepszeń, jakich można by jeszcze dokonać. Na końcu nawiązano kontakt z przemysłem, ponieważ wielu producentów jest zainteresowanych uzyskaniem nowych technologii. (DR)

Chem. Market. Reporter 1999, 256, nr 7, 30

Nanomembrany węglowe do rozdzielania gazów

Prof. H. C. Foley z University of Delaware (Newark) i M. B. Shiflett z DuPont Central R&D (Wilmington) otrzymali membranę z nanoporowatego węgla, która przepuszcza molekuly tlenu 30 razy szybciej niż azotu, co oznacza dużą selektywność.

Przewiduje się, że takie membrany ceramiczne – po dalszym dopracowaniu – będą się nadawały do rozdzielania gazów przemysłowych i wzbogacania pożywki proteinowej, a także w katalizie i ogniwach paliwo-

wych. Mogą one umożliwić oddzielanie azotu od tlenu w sposób tańszy niż np. destylacja kriogeniczna.

W doświadczeniach stwierdzono, że powietrze przepuszczane przez membranę węglową wzbogaca się w tlen dwukrotnie: od 21 do 44%. Selektywność nowych membran węglowych jest porównywalna lub nawet lepsza od selektywności konwencjonalnych membran polimerowych, stosowanych do rozdzielania powietrza na azot i tlen. Zainteresowanie tego rodzaju membranami ceramicznymi jest duże, ponieważ mogą one tolerować bardziej gorące i agresywne środowiska niż membrany polimerowe, a ponadto są bardziej trwałe i powinny być tańsze.

Nanomembrany węglowe otrzymano przez ultradźwiękowe dyspergowanie polialkoholu furfurylowego na malutkie kropelki, które osadzały się w postaci cieniutkiej powłoki na porowatych rurkach ze stali nierdzewnej. Powlekanie rurki poddawano następnie pirolizie w temp. 450°C otrzymując cienką warstewkę o grubości 15 – 20 μm , złożoną z chaotycznego zestawu połączonych ze sobą skorupki fullerenowych. Materiał ma wąski rozkład wielkości porów, około 5 Angstromów (0,5 nm). Pod względem struktury porów przypomina on w zasadzie zeolit, mimo że jest niekryształiczny.

Wcześniejsze próby otrzymywania nanoporowatych membran węglowych kończyły się niepowodzeniem z powodu ich pęknięcia, co czyniło materiał bezużytecznym. Aby zapobiec pęknięciom, zastosowano staranną kontrolę grubości membrany. Prof. H. C. Foley chciałby mieć membrany cieńsze, aby 10-krotnie zwiększyć ich zdolność przepustową przy zachowaniu tej samej selektywności. Otworzyłyby to drogę do szybkiej komercjalizacji. Jak na razie, najważniejszą przeszkodą są trudności w znalezieniu sposobu wytwarzania takich membran w skali przemysłowej. (DR)

Chem. Eng. News 1999, 76, nr 38, 11

Zwiększenie wydajności otrzymywania bezwodnika maleinowego

Firmy: Mitsubishi Chemical Corp. (Tokio) i BOC Gases (Murray Hill, NJ) opracowały i sprawdziły w dużej instalacji pilotowej ulepszony proces wytwarzania bez-

wodnika maleinowego przez utlenianie butanu. Mitsubishi zamierza wybudować instalację przemysłową, a dwie firmy również oferują proces za licencją.

Procesem wytwarzania bezwodnika maleinowego z butanu Mitsubishi dysponuje już od kilku lat. Jednak podobnie jak w innych procesach tego typu, do utleniania służy powietrze w wersji z jednym przejściem. W procesach stosujących powietrze konwersja jest na poziomie około 80%, a sumaryczna wydajność bezwodnika maleinowego około 50%. W nowej technologii, stosującej czysty tlen zamiast powietrza, stopień konwersji na jedno przejście jest mniejszy, ale stosuje się w nim zawrót nieprzereagowanego butanu uzyskując konwersję całkowitą zbliżoną do 100%. Dzięki prowadzeniu procesu przy mniejszej konwersji na jedno

przejście, selektywność jest większa o około 20%.

Nowy proces przebiega w podobnych warunkach i z tym samym katalizatorem jak w obecnej metodzie Mitsubishi, ale wykorzystuje on opracowany przez BOC sposób recyklu nieprzereagowanego butanu. W systemie adsorpcyjnej separacji odzyskuje się prawie 100% nieprzereagowanego butanu, z odrzuceniem substancji inertnych i tlenków węgla. W przypadku powietrza recykling jest nieopłacalny ze względu na dużą objętość gazów i substancji inertnych. W porównaniu do procesu konwencjonalnego, w nowym procesie nakłady inwestycyjne są mniejsze o około 10%, a koszty surowców – o ok. 20%. (DR)

Chem. Eng. 1999, 106, nr 9, 19

Europ. Chem. News 1999, 71, nr 1876, 41

Ochrona środowiska

Źródło jasnego światła monitoruje bakteryjną redukcję chromu(VI)

Sześciowartościowy chrom jest szeroko stosowany jako środek do konserwacji drewna oraz inhibitor korozji. Cr(VI) jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, mobilny i toksyczny. Natomiast Cr(III) jest trudno rozpuszczalny, immobilny i mniej szkodliwy dla środowiska. Dlatego istnieje duże zainteresowanie metodami redukcji Cr(VI) do Cr(III). Wiadomo, że niektóre naturalne tlenki metali i molekuly organiczne mogą wykonywać to zadanie w warunkach geologicznych. Ponadto, pewne bakterie mogą się nie tylko dobrze rozwijać w toksycznym środowisku Cr(VI), ale i redukować go na postać mniej szkodliwą.

Zespół naukowców z Lawrence Berkeley National Laboratory (Kalifornia) zaprezentował nowy wgląd w zdolności redukcyjne tych bakterii. Wykorzystując opracowane przez siebie nowoczesne źródło światła (Advanced Light Source, ALS) monitorowano zachowanie się bakterii i zanikanie Cr(VI) oraz pojawianie się Cr(III).

Zdaniem LBNL, ten bakteryjny proces jest najważniejszą drogą wiodącą do redukcji Cr(VI) w materiałach geologicznych. Dzięki bezprecedensowej rozdzielczości przestrzennej 10 μm , zapewnionej przez luminację światła IR otrzymanego z ALS, uzyskano spektroskopowe „obrazy”, których piki i doliny pokazywały miejsce działania. Przypadkowo, proteina w bakterii, specjacje chromu i toluen – mają dobrze zdefiniowane pasma absorpcyjne IR. Co ważniejsze, światło IR nie niszczy bakterii, w przeciwieństwie do wielu innych technik analitycznych stosowanych do badania tego typu układów.

Po 5 dniach koegzystencji z roztworem chromianu na gładkim kawałku magnetytu (mieszanina tlenków żelaza), próbka bakterii *Arthrobacter oxydans* zredukowała znaczną część chromu (VI). Natomiast kontrolna próbka magnetytowa bez bakterii miała niewielki wpływ na Cr(VI), a próbka bakterii, do której dodano toluen, zredukowała jeszcze więcej Cr(VI). Przypuszczalnie toluen stanowi pożywkę dla bakterii, a ponadto bakteria rozkłada toluen z wytworzeniem katecholu i innych małych molekuł będących reduktorami. Tajemnicze nowe piki powstające w widmie pochodzący

prawdopodobnie od Cr(V) – półproduktu obserwowanego dawniej tylko w laboratoryjnych układach mikrobiowych.

Naturalne kolonie bakteryjne poddawano też działaniu roztworu chromianu na chropowatych powierzchniach kolumbijskiego bazaltu, pobranego z obrzeży zanieczyszczonego terenu. Po 4 miesiącach stwierdzono, że niektóre kolonie dobrze prosperowały w środowisku związków Cr(III), podczas gdy Cr(VI) zanikał.

Prezentowana praca stanowi pierwszy krok ku stosowaniu nowych technik analitycznych, wykorzystujących chemizm powierzchni do badania środowiskowych procesów mikrobiologicznych. Przewiduje się, że w najbliższych latach będzie to ważna dziedzina mikrobiologii środowiskowej. (DR)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 35, 12 - 13

Odzyskiwanie metali ze zużytych roztworów kwaśnych

W procesie Mars Technologies, Inc., mieszane metale można selektywnie odzyskiwać z zużytego kwasu solnego i kierować je do ponownego użytku. Jest to alternatywa metody zagospodarowania polegającej na odprowadzaniu odpadowych cieczy do odwiertów.

Chlorki metali adsorbowane są na standardowej żywicy jonowymiennej w kolumnie, a następnie selektywnie desorbowane według opatentowanej metody. Do tego celu służy zwykła woda, ale cały trik polega na kontrolowaniu prędkości przepływu. Są to bowiem kompleksy chlorkowe, których względna trwałość zależy od reakcji chemicznych z wodą.

W pierwszej próbie przemysłowej odzyskiwano cynk i chlorek żelaza z cieczy potrawiennej w skali 140 ton na miesiąc. Cynk i niewielka ilość chlorku żelaza(III) są najpierw adsorbowane, a następnie odzyskiwane. Chlorek żelaza(II) przechodzi przez kolumnę w postaci roztworu, który można następnie zateżać i sprzedawać. W przeprowadzonych testach firma Mars odzyskiwała także cynę, ołów, miedź, żelazo, antymon, nikiel i chrom. Zdaniem firmy, instalacja do przerobu 1000 ton na miesiąc odpadowego kwasu powinna kosztować około 2,5 mln USD. (DR)

Chem. Eng. 1999, 106, nr 9, 17

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ

USA: wytwórnia monomeru chlorku winylu z etanu

Firma EVC rozpoczęła projektowanie pierwszej w świecie przemysłowej wytwórni monomeru chlorku (VCM) winylu z etanu, według technologii opracowanej w instalacji pokazowej w Wilhelmshaven (Niemcy). Wytwórnia zostanie prawdopodobnie zlokalizowana nad Zatoką Meksykańską, gdzie dostępne są duże ilości etanu. Nie sprecyzowano jeszcze zdolności produkcyjnej VCM, ale będą to przypuszczalnie dwie linie, po 150 tys. t/r każda. Prace projektowe mają być zakończone w drugiej połowie 2001 roku, a uruchomienie – około roku 2003.

Badania laboratoryjne i obiecujące wyniki z instalacji na 1000 t/r w Wilhelmshaven potwierdziły realność procesu, jakkolwiek szereg aspektów technicznych wymaga jeszcze sprawdzenia. W pracującej ponad rok instalacji katalizator wykazał doskonałą żywotność i nie było żadnych oznak korozji.

W opatentowanym procesie etan i chlor konwertowane są do VCM w jednym etapie. Uniezależnia to produkcję VCM/PVC od krakera etylenu i eliminuje produkt pośredni, jakim jest dichlorek etylenu. Proces przebiega poniżej 500°C, co zmniejsza korozję i wydłuża czas pracy zastrzeżonego firmowo katalizatora. We wcześniejszych próbach opracowania technologii VCM na podstawie etanu nie udało się rozwiązać problemów związanych z wysoką temperaturą reakcji.

Proces EVC pozwala na zmniejszenie kosztów produkcji PVC o 20 – 30%. Stopień wykorzystania surowców zmaksymalizowano przez recykl całego chloru, przy czym ponad 90% etanu ulega konwersji do VCM. (DR)

Europ. Chem. News 1999, 71, nr 1875, 37

Produkcja kwasu fluorowodorowego

Całkowite zdolności produkcyjne Ameryki Północnej w zakresie kwasu fluorowodorowego i bezwodnego fluorowodoru wynoszą około 380 tys. ton rocznie. Najwięksi producenci to AlliedSignal, DuPont i Quimica Fluor. Ponadto, Alcoa i Alcan Smelting Corp. (Kanada) produkują 75 tys. t/r bezwodnego fluorowodoru, przetwarzanego na fluorek glinu. Industrias Quimicas de Mexico produkuje i zużywa na miejscu 30 tys. t/r bezwodnego HF do tych samych celów.

W 1998 roku zapotrzebowanie wynosiło 375 tys. ton; na rok 2002 przewiduje się 430 tys. ton, a na rok 2004 – 475 tys. ton. Przed rokiem 1996 produkcja spadała o 2% rocznie, obecnie (1996 – 1999) rośnie o 3 – 4%, a po roku 2000 przewiduje się wzrost o 4 – 5% rocznie.

Struktura zużycia: związki fluorowęglowe 60%, inne związki fluoru 18%, produkcja aluminium 6%, trawienie stali nierdzewnej 5%, katalizatory alkilowania

benzyny 4%, produkcja związków uranu 3%, różne (trawienie szkła, herbicydy i metale rzadkie) 4%.

Zapotrzebowanie na kwas fluorowodorowy wciąż rośnie i jest stymulowane głównie przez fluoropochodne organiczne, szeroko stosowane jako chłodziwa. Wzrasta zapotrzebowanie na fluorowęglowodory (HFC) jako bezchlorowe alternatywy niszczących ozon chlorofluoropochodnych (CFC). Nielegalny import CFC-12 został w dużym stopniu poddany kontroli i nasiliły się tendencje przechodzenia na HFC. Poza tym, udział HF w produkcji HFC jest większy niż w produkcji CFC (przy otrzymywaniu HFC-134a zużywa się 4 razy więcej niż przy CFC-12). Większość rynków HF nie zmieniła się, z wyjątkiem fluoropolimerów i alternatyw CFC. Chociaż oskarżenie o niszczenie warstwy ozonowej zostało wycofane, związkom HFC zarzuca się udział w globalnym efekcie cieplarnianym.

Minione 5 lat było okresem wielkich zmian w przemyśle fluoropochodnych. Wyeliminowano całą serię produktów. Obecnie rynek HF jest zrównoważony i rozwija się normalnie. (DR)

Chem. Market. Reporter 1999, 256, nr 16, 33

Ameryka Północna: sytuacja rynkowa związków fluorowęglowych

Całkowite zdolności produkcyjne w zakresie związków fluorowęglowych wynoszą w Ameryce Północnej około 425 tys. ton rocznie. Najwięksi producenci to DuPont, Elf Atochem i AlliedSignal.

Zapotrzebowanie roczne szacuje się na około 363 tys. ton, ale dokładne liczby nie są dostępne. Handel między USA i Europą sprowadza się głównie do eksportu HFC-134a do Europy oraz importu HCFC-22 i HCFC-141b z Europy. Niektóre produkty przewożone są przez granicę między USA i Meksykiem w obu kierunkach.

Rozwój produkcji: w latach 1990 – 1997 – zerowy, w latach 1998 – 2002 – wzrost o 3 – 5% rocznie. Na okres 1998 – 2002 sumaryczny średni wzrost roczny o 4% przewiduje się dla głównych fluoropochodnych: HCFC-22, HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-142b, HFC-134a, HFC-143a i HFC-152a. Jednakże HCFC-141b zostanie wycofany do roku 2003, a HCFC-22 będzie w 2010 roku poważnie ograniczony.

Struktura zużycia: chłodnictwo i klimatyzacja powietrza 46%, prekursorzy polimerów fluorowych 28%, porofory 20%, rozpuszczalniki do czyszczenia 3%, różne (propelenty aerozolowe, sterylizacja sprzętu medycznego, zamrażarki artykułów spożywczych i wytwarzanie halonów) 3%.

Jednak zarówno chlorowane jak i fluorowane rozpuszczalniki są coraz częściej zastępowane przez układy wodne. Dodatkowo eliminowanie produktów fluorowych nastąpi w 2003 roku. W tym czasie, HCFC bę-

dą zakazane jako pianofory. Chociaż HFC są atrakcyjnymi substytutami CFC, ponieważ nie niszczą warstwy ozonowej, należą one jednak do 6 gazów wymienionych w Protokole z Kyoto jako związane z globalnym ociepleniem. Unia Europejska wyraziła już zgodę na zmniejszenie emisji tych gazów do roku 2010, a niektóre kraje mogą również wprowadzić zakaz stosowania HFC.

Perspektywy na przyszłość. Na początku lat 90. DuPont i AlliedSignal zamknęły kilka wytwórni z powodu nadprodukcji i niepewnej przyszłości. Obecnie rynek jest mocny i trzech producentów zapowiedziało wzrost zdolności produkcyjnych w mniejszych wytwórniach. Zima jest zwykle słabym okresem dla chłodziw fluorowych, ale np. zimą 1998/1999 nie było sezonowego zastojów. Analitycy rynku przypisują to przesunięciom od CFC ku HFC i rozwojowi polimerów fluorowych. Oceny są trudne, ponieważ w tym przemyśle odbywa się bezprecedensowe wycofywanie całej serii produktów. Mocna pozycja niektórych pochodnych (fluorowane polimery i chłodziwa) jest niwelowana słabą pozycją innych (rozpuszczalniki i aerozole), będących pod presją ekologów i przesunięciami asortymentowymi. Producenci patrzą jednak optymistycznie w przyszłość. (DR)

Chem. Market. Reporter 1999, 256, nr 15, 45

Sytuacja rynkowa w zakresie bromu

Występowanie. Zasoby naturalne bromu są ogromne; występuje on głównie w wodzie morskiej, z której można go odzyskiwać w postaci NaBr. Większość bromu otrzymuje się jednak z solanek Ameryki Północnej i z Morza Martwego. Zawartość Br w różnych jego źródłach przedstawia się następująco:

Lokalizacja	Stężenie Br, ppm
Arkansas, solanki z odwiertów naftowych	5000
Michigan, solanki podziemne	1300 ÷ 2500
Morze Martwe	5000 ÷ 10000
odpadowe solanki potasowe z Morza Martwego	12000 ÷ 13000
woda morska	60 ÷ 65

Wielkość produkcji i główni dostawcy. Światowa produkcja bromu wynosi około 500 tys. t/r o wartości ~ 800 mln USD. Połowa tej ilości (51%) przypada na USA, 30% na Izrael, a resztę dostarczają Chiny (7%), UK (6%), Japonia (4%) i in. Aktualne zdolności produkcyjne są zbliżone do 700 tys. t/r. Proces wytwarzania polega na ogrzewaniu solanki do ~90°C i działaniu na nią chlorem w celu utlenienia jonów Br do bromu elementarnego, który wydziela się za pomocą pary wodnej lub powietrza.

Ponad 80% światowej produkcji bromu dostarczają trzy firmy: Great Lakes Chemical Corp. i Albemarle

Corp. z USA oraz Dead Sea Bromine Group (DSBG) z Izraela. Great Lakes Chemical ma trzy instalacje w Arkansas o łącznej zdolności produkcyjnej 152 tys. t/r oraz jedną w UK (Associated Octel Co. Ltd.) na ~30 tys. t/r. Całkowite zdolności produkcyjne Albemarle wynoszą 140 tys. t/r; firma prowadzi też wytwórnię pochodnych bromowych we Francji. W 1998 r. Ambar Inc. uruchomiła wytwórnię w Michigan (9 tys. t/r Br), a DSBG rozszerzyła swoje zdolności produkcyjne bromu z 200 do 250 tys. t/r. DSBG wytwarza szeroki asortyment związków bromu. W Japonii Toyo Soda Manufacturing produkuje ~20 tys. t/r bromu z wody morskiej.

Rynki i zastosowania. Brom i jego związki mają różnorodne zastosowania. Najważniejsze z nich to:

- ♦ bromowane opóźniacze palenia (BFR), zwłaszcza tetrabromobisfenol A (TBBPA);
- ♦ organiczne związki bromu (biocydy) do niszczenia insektów, chwastów i gryzoni;
- ♦ dodatki przeciwstukowe, których zużycie od 25 lat systematycznie spada z powodu wycofywania ołowiu z benzyny samochodowej;
- ♦ preparaty sanitarne do uzdatniania wody: NaBr wprowadzany do krytych basenów pływackich działa skuteczniej niż inne biocydy;
- ♦ płyny wiertnicze dla odwiertów naftowych.

Dalsze zastosowania to farmaceutyki, barwniki i farby drukarskie, wywoływacze fotograficzne i cały szereg innych.

Perspektywy na przyszłość. Przewiduje się zwiększenie zdolności produkcyjnych wobec dużego wzrostu zapotrzebowania na bromowane opóźniacze palenia. Produkcja będzie się przemieszczała w kierunku Morza Martwego, gdzie ekstrakcja bromu jest łatwiejsza niż z wody morskiej lub solanek podziemnych, a także ze względu na bliskość rozwijających się rynków azjatyckich. Pod koniec 1998 roku Albemarle zawarła umowę z Arab Potash Co. i Jordan Dead Sea Industries, dotyczącą budowy nowego kompleksu bromu i jego pochodnych w Jordani. Jego uruchomienie ma nastąpić w roku 2002; będzie on dostarczał 50 tys. t/r bromu, 35 tys. t/r bromku wapnia i 50 tys. t/r TBBPA. Mimo zastrzeżeń środowiskowych, siłą napędową tego przemysłu będą nadal bromowane opóźniacze palenia. Trwają badania nad definitywnym ustaleniem czy rzeczywiście stwarzają one zagrożenie środowiskowe i zdrowotne.

Najnowsze rozeznania wykazały, że w USA co roku 630 – 930 osób zawdzięcza życie bromowanym opóźniaczom palenia. Mimo to czołowi producenci zaczęli inwestować w alternatywne preparaty na podstawie fosforu. Inną dziedziną wzrostu jest sektor chemikaliów do uzdatniania wody. Maleje natomiast rynek dodatków przeciwstukowych do benzyny wraz z wycofywaniem z niej ołowiu, zarówno w Europie jak i USA.

Reasumując przewiduje się, że w okresie najbliższych kilku lat przemysł bromu powinien się rozwijać o 3 ÷ 5% rocznie. (DR)

Industr. Minerals 1999, nr 383, 21

Chem. Market. Reporter 1999, 256, nr 8, 37

Dowód na drogę od supernowej do czarnej dziury

Wysokie stężenia niektórych pierwiastków w atmosferze systemu „gwiazda plus czarna dziura”, znanego jako Nova Scorpii 1994, wskazują na eksplozowanie supernowej jako początek tej czarnej dziury systemu. Współczesne teorie sugerują, że czarne dziury – niewidoczne pozostałości masywnych wypalonych gwiazd, powstają według jednego z dwóch procesów. Według jednego scenariusza, wielkie gwiazdy, którym zabrakło paliwa nuklearnego, zapadają się w czarne dziury pod wpływem ogromnej siły własnej grawitacji. W innym postulowanym procesie, wielkie gwiazdy tworzą eksplodujące supernowe, które pozostawiają za sobą ultragęste gwiazdy neutronowe, zapadające się z wytworzeniem czarnych dziur. Dla dokonania wyboru między tymi dwoma możliwymi procesami narodzin, naukowcy z Astrophysics Institute of Canarias (Tenerife, Hiszpania) dokonali pomiarów i analizy widma w widzialnym zakresie ultrafioletu atmosfery gwiazdy Nova Scorpii. Stwierdzono, że tlen, magnez, krzem i siarka są tam 6 do 10 razy bardziej liczne aniżeli w słońcu. A ponieważ gwiazda ta nie jest na tyle masywna, aby wytworzyć wymienione pierwiastki w tak dużych ilościach w swoim wnętrzu, badacze dochodzą do wniosku, że zostały one zsyntetyzowane u bardziej masywnego sąsiada, który eksplodował jako supernowa (na drodze stawania się czarną dziurą) i pozostawił część tego materiału w atmosferze mniejszego towarzysza. (MG)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 37, 24

Aktywowanie enzymów w środowiskach niewodnych

Enzymy można by szerzej stosować w rozpuszczalnikach organicznych, gdyby ich aktywność nie ulegała tak drastycznemu obniżeniu. Pobudziło to badaczy z Massachusetts Institute of Technology do poszukiwania dróg wzmożenia aktywności niektórych enzymów w środowiskach niewodnych. Stwierdzono, że cztery liofilizowane enzymy tlenowe – peroksydaza chrzanowa, peroksydaza sojowa, chloroperoksydaza *Caldariomyces fumago* oraz polifenolowa peroksydaza grzybowa – działają lepiej w środowiskach niewodnych, jeżeli wprowadza się je najpierw przez rozpuszczenie w wodzie, a następnie przez rozcieńczenie roztworu rozpuszczalnikami bezwodnymi. Enzymy denaturowane wykazują podczas liofilizacji bardzo małą aktywność, gdy zawieszają się bezpośrednio w medium niewodnym. Odzyskują jednak aktywność jeżeli najpierw rozpuści się je w wodzie. Zaproponowano dwa komplementarne sposoby minimalizowania lub eliminowania pozbawiania aktywności enzymu w wyniku liofilizacji: użycie substratu fenolowego i anilinowego do ochrony niszy hydrofobowej miejsca aktywnego

i zapobieżenia jej zapadnięciu się oraz użycie środków ochronnych takich jak poliolo i glikol polietylenowy dla zachowania całej struktury enzymu. (MG)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 35, 52

Nanoporowate złoto świeci jak tęcza

Przy użyciu mikrokuleczek lateksu polistyrenowego jako koloidalnych szkieletów krystalicznych, naukowcy z Uniwersytetu Deleware wytworzyli płatki złota podziurawione regularnymi szeregami nanoporów. Porowata unikalna struktura złota i jej optyczne właściwości może być wykorzystana w urządzeniach elektrooptycznych lub katalizie. Modyfikując tę technikę, opracowano sposób otrzymywania nieorganicznych tlenków, które łapią kuleczki lateksowe o średnicy od 300 nm do 1 µm w postaci gęsto upakowanych warstewek na membranie poliwęglanowej. Następnie w pustych miejscach między kulkami osadza się koloidalne cząstki złota o rozmiarach 15 – 25 nm. Ogrzewanie takiego kompozytu w 300°C prowadzi do usunięcia lateksu i wytworzenia płatków złota metalicznego, które zawierają uporządkowane pory o mniej więcej tej samej wielkości co mikrokuleczki i które lśnią z odbłyśkami tęczy. Alternatywnie, rozpuszczanie lub utlenianie lateksu prowadzi do nanoporowatej struktury złota z hierarchią zarówno dużych jak i małych porów. (MG)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 41, 81

Woń krokodyla

Sądzi się, że w gruczołach skórnych krokodyla kryją się zjawiska odgrywające pewną rolę w gniazdowaniu lub kojarzeniu się. W celu zidentyfikowania związków chemicznych, które mogłyby mieć wpływ na tego rodzaju zachowania, badacze z Cornell University zanalizowali wydzieliny gruczołów skórnych krokodyla. Wyodrębniono pewien lotny nonanon oraz 10 steroidnych estrów, które wydają się być jego prekursorami. Krokodyle i aligatory są jedynymi pozostałymi zwierzętami, ściśle spokrewnionymi z dinozaurami i niewiele wiadomo na temat chemii ich wzajemnego komunikowania się. Wymieniony nonanon, nazwany dianeackernonem na cześć *Diany Ackerman* za jej wkład autorski w zakresie historii naturalnej, występuje w postaci dwóch stereoizomerów. Niedojrzałe krokodyle nie wydzielają tego związku, co sugeruje, że powstaje on po rozwinięciu przez nich mechanizmów komunikacyjnych. Zespół badawczy zsyntezował dianeackernon i główne związki steroidowe dla udostępnienia ich innym zainteresowanym badaniami wpływu tych związków na zachowanie się krokodyli. (MG)

Chem. Eng. News 1999, 77, nr 44, 26